BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Valladolid

Teoría y aplicaciones de la respuesta lineal con polarización de spin en sistemas finitos de electrones

María Begoña Torres Cabrera

Tesis de Doctorado

Facultad: Ciencias

Director: Dr. Luis Carlos Balbás Ruesgas

1997

Departamento de Física Teórica y
Física Atómica, Molecular y Nuclear

Teoría y aplicaciones de la respuesta lineal con polarización de spin en sistemas finitos de electrones

Memoria presentada por
María Begoña Torres Cabrera
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Valladolid, 19 de Septiembre de 1997

D. LUIS CARLOS BALBÁS RUESGAS, Catedrático de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Valladolid

CERTIFICA

que la presente memoria, titulada *TEORIA Y APLICACIONES DE LA RESPUESTA LINEAL CON POLARIZACIÓN DE SPIN EN SISTEMAS FINITOS DE ELECTRONES* ha sido realizada bajo su supervisión por Doña MARIA BEGOÑA TORRES CABRERA y constituye la Tesis Doctoral de la interesada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste en cumplimiento de la Ley vigente, presenta ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Valladolid la referida Tesis, firmando el presente certificado,

en Valladolid, a 1 de Septiembre de 1997

L.C. Balbás

Agradecimientos

Después de haber leido un montón de artículos, realizado un montón de cálculos y escrito todas las páginas de esta tesis, ahora, es el momento de escribir esta hoja, la hoja de agradecimientos, quizá la más sencilla de escribir, porque a estas alturas tengo muy claro quienes han sido las personas que realmente me han ayudado, me han enseñado y me han dado un gran apoyo y sin las cuales nunca hubiera finalizado esta tesis.

A todas ellas las dedico con una gran admiración y cariño esta página, la página más sencilla de esta tesis.

En primer lugar agradezco a mi director Luis Carlos Balbás Ruesgas todo lo que he aprendido junto a él y todas sus discusiones sobre diversos temas de este trabajo. Pero, creo, que lo que más le agradezco es su gran lado humano y sencillez, cualidades que a cualquier estudiante de doctorado le ayudan en los momentos más difíciles.

Quiero hacer un agradecimiento muy especial al Prof. J.M. Pacheco por todas sus discusiones en los temas relacionados con la respuesta en los clusters, así como su constante apoyo, a lo largo de mi trabajo y a lo largo de la escritura de esta tesis, que ha sido muy grande.

Agradezco al Prof. C. Fiolhais su hospitalidad durante mi estancia en Coimbra y sus discusiones acerca de los modelos SJM y SAPS.

Al Dr. Armando Vieira le agradezco su gran companierismo y amistad durante el trabajo que hicimos juntos. Este agradecimiento se hace extensivo a su esposa A.C. Sousa.

Agradezco a J. da Providencia su atención y la posibilidad que me ha dado de conocer el modelo hidrodinámico al que se refiere el capítulo 6 de esta tesis.

Recordaré siempre con mucho cariño a las personas del Departamento de Física de Coimbra por toda la simpatía que me han brindado.

Al Prof. Angel Mañanes le agradezco su gran ayuda en la inclusión de la polarización de spin en el SAPS así como la posibilidad de estudiar clusters dopados además de toda la atención que me dedicó durante mi estancia en Santander y su carácter simpático y alegre.

Al Profesor Jesús María Sanz Serna le agradezco infinitamente la posibilidad

de haber impartido docencia en su departamento gracias a un proyecto suyo de investigación, proyecto gracias al cual ha podido ser realizado mi trabajo. También le agradezco Como a otras personas del Dpto de Matemática y Computación de esta Universidad, especialmente al Profesor Miguel Revilla, la gradezco también todo su constante interés en la marcha de mi trabajo.

Hago extensivo este agradecimiento a todas aquellas personas del Dpto de Física Teórica que han contribuido de alguna manera en el desarrollo de mi tesis. Agradezco al Prof. J.M López todo su trabajo estos años para mantener en buen estado el sistema infórmatico del departamento y su ayuda cuando ha sido necesaria. Al Prof. Pilar Iñiguez la quiero agradecer en especial su apoyo sobre todo en estos últimos meses. A los estudiantes, como yo, de doctorado de este departamento les agradezco su humor y alegría que siempre son necesarios para trabajar y en especial al Dr. N.A. Cordero le agradezco la ayuda prestada en la instalación del TEX en mi ordenador.

Dedico estas últimas líneas de esta página a toda mi familia que han sido mi mayor apoyo estos años. A mi madre la quiero agradecer todo lo que me ha animado en los momentos más duros a seguir trabajando, avanzando y aprendiendo siempre cosas nuevas y también su alegre carácter; a mi padre la confianza que siempre ha depositado en mi y a mis cuatro hermanos, cuatro verdaderos amigos, les agradezco su cariño.

A todas estas personas,

un bulk de gracias

A mis padres

La constancia es el fondo del acierto.

H. de Balzac

Índice General

Introducci'on **1**

1 Modelos Teóricos **3**

1.1 Estado Base. Teoría del funcional de la densidad. 3

1.1.1 Ecuaciones de Kohn-Sham y aproximación de la densidad local. Inclusión de la polarización de spin. 4

1.2 Modelos para la distribución de carga iónica. 7

1.2.1 Modelo de Jellium. 7

1.2.2 Modelo de Jellium Estabilizado. 9

1.2.3 Modelo SAPS. 10

1.2.4 Agregados con una impureza atómica 12

1.3 Teoría de respuesta lineal dependiente del spin 13

1.3.1 Introducción 13

1.3.2 Modelo Teórico 16

1.3.2.1 Límite en el caso paramagnético 21

2 Estado base: efectos iónicos y de spin **25**

2.1 Efectos del substrato iónico: *SAPS- SJM* 25

2.1.1 Introducción 25

2.1.2 Resultados 26

2.1.2.1 Densidades electrónicas 26

2.1.2.2 Energía cohesiva 28

2.1.2.3 TFDW4 30

2.1.2.4 Radios 31

2.1.2.5 Sistemas cargados 32

2.1.2.6 Rigidez elástica 33

2.1.3 Conclusiones 34

2.2 Estado base y respuesta dipolar de Na_n y Na_nPb 35

2.2.1 Introducción 35

2.2.2 Propiedades estructurales y electrónicas 36

2.2.2.1 Estructura electrónica y geométrica de clusters de sodio puros . . . 36
2.2.2.2 Estructura electrónica y geométrica de clusters de Na_nPb . . . 41
2.2.2.3 Estabilidad de los clusters Na_nPb . . . 43
2.2.3 Espectros de fotoabsorción de los clusters Na_nPb . . . 46
2.2.3.1 Na_6Pb . . . 46
2.2.3.2 Na_4Pb . . . 48
2.2.3.3 Na_5Pb . . . 48
2.2.3.4 $PbNa_{12}$ . . . 48

3 Fotoabsorción en átomos $3d$. 51
3.1 Introducción . . . 51
3.2 Conceptos básicos y resultados experimentales . . . 52
3.2.1 Espectros de fotoabsorción . . . 53
3.2.2 Autoionización y proceso Auger de estados excitados . . . 55
3.2.3 Espectro de fotoelectrones . . . 58
3.3 Estado base LSDA de Fe, Co y Ni . . . 59
3.4 Fotoabsorción en la zona de ionización del nivel $3p$ . . . 60
3.4.1 Respuesta de partículas independientes . . . 61
3.4.2 Respuesta en un modelo de particulas dependientes . . . 63
3.4.2.1 Correlaciones de GL, PW y PZ . . . 63
3.4.2.2 Correlación de VWN . . . 69

4 Fotoabsorción en agregados de $FeAl_N$ 75
4.1 Introducción . . . 75
4.2 Estructura electrónica . . . 77
4.2.1 Cruce de niveles en el modelo del Jellium . . . 78
4.2.2 Cruce de niveles en el modelo SAPS. . . . 82
4.2.3 Localización de los orbitales d en función del llenado . . . 85
4.2.3.1 JELLIUM . . . 85
4.2.3.2 SAPS . . . 85
4.2.4 Densidad de spin local de Fe en $FeAl_n$ . . . 87
4.2.5 Comparación entre clusters de $FeAl_n$ y Al_n . . . 89
4.3 Estructura geométrica de los agregados $FeAl_n$ . . . 91
4.4 Fotoabasorción en los clusters de $FeAl_n$ . . . 93

5 Respuesta a campos eléctricos y magnéticos 99
5.1 Introducción . . . 99
5.2 Formalismo . . . 100
5.3 Resultados . . . 101

5.3.1 Clusters de capas cerradas 101
5.3.1.1 Cluster Na_9^+ 102
5.3.1.2 Cluster Na_8 106
5.3.1.3 Cluster Na_{20} 108
5.3.2 Clusters con capas semillenas 109
5.3.2.1 Cluster Na_6^+ 109
5.3.2.2 Cluster Na_{13} 113

6 Modos colectivos en el modelo hidrodinámico 117
6.1 Introducción 117
6.2 Estado fundamental 120
6.3 Lagrangiano y ecuaciones de movimiento 122
6.4 Ortogonalidad y reglas de suma 125
6.5 Aproximación polinomial 127
6.6 Resultados numéricos 128
6.7 Conclusiones 139

A Intercambio y Correlación 143

B Promedio esférico 147

Bibliografía 151

Índice General 161

Índice de Tablas 163

Índice de Figuras 165

Índice de Tablas

2.1 Energías de enlace por electrón y de cohesión de algunos agregados de Al para diferentes pseudopotenciales obtenidos mediante el modelo SAPS. Tambien está indicado el radio de la última capa iónica. 29

3.1 Energías LSDA de Fe, Co y Ni para diferentes configuraciones electrónicas. Las diferentes columnas corresponden a los funcionales de correlación de Vosko-Wilk-Nussair (VWN), Perdew-Wang (PW), Perdew-Zunger (PZ) y Gunnarson-Lundqvist (GL). El estado fundamental se denota con $*$ 59

3.2 Diferencias de energía en unidades atómicas entre las configuraciones s^2d^n y sd^{n+1} de Fe, Co y Ni para diferentes correlaciones LSDA . . . 60

4.1 Configuración del estado fundamental de los clusters $FeAl_n$ en el modelo de Jellium. 79

4.2 Isómeros de algunos clusters $FeAl_n$ en el modelo Jellium. 80

4.3 Configuración del estado fundamental de los clusters $FeAl_n$ en el modelo SAPS. 82

4.4 Estructura electrónica de algunos isómeros de los clusters $FeAl_n$ en el modelo SAPS. 84

4.5 Comparación entre el llenado electrónico de los clusters $FeAl_n$ con los clusters puros de aluminio. 90

6.1 Energías de los modos para diferentes esquemas de truncamiento ($2 \leq k_{dim} \leq 5$) del cluster Na_{4000} según distintas multipolaridades $l = 0, 1, 2, 3, 4$ 130

6.2 Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 3$ en la tabla superior y $n_{dim} = 4$ en la tabla inferior. 135

6.3 Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 5$. 136
6.4 Para cada multipolaridad (primera columna) mostramos $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ para diferentes valores de n_{dim} para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$. . . 136
6.5 Para cada multipolaridad (primera columna) mostramos $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ para diferentes valores de n_{dim} para el cluster Na_{200} con $\lambda = 0.05$. . . 136
6.6 Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) Y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{10000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 5$. 137

A.1 Valores de los parámetros utilizados en el funcional de correlación de VWN 145
A.2 Valores de los parámetros utilizados en el funcional de correlación de PW 146

B.1 Parámetros del pseudopotencial de Fiolhais y colaboradores [22] . . . 148

Índice de Figuras

2.1 Densidades electrónicas para clusters neutros y cargados de ocho átomos de sodio **izquierda** y de aluminio **derecha** obtenidas con el SAPS y el SJM tomando $r_s = r_s^*$. Los gráficos en las esquinas superiores representan la cantidad $r^2 n$, en unidades arbitrarias. Las dos flechas verticales en cada figura indican la posición de la capa iónica en el SAPS: la de la izquierda corresponde al sistema neutro y la de la derecha al cargado. 27

2.2 Energías de cohesión para clusters de sodio y aluminio obtenidas mediante el SAPS y el SJM de dos maneras: una en la que la densidad está fijada al valor del sólido (SJM(r_s^B)), y otra cuya densidad es dada por la ecuación 1.28 (SJM (r_s^*)). Las curvas de gota líquida (LDM) fueron obtenidas usando el valor de Kohn-Sham para la energía del átomo. Los valores experimentales fueron tomados de la referencia [71] para el sodio y de la referencia [73] para el aluminio. 28

2.3 Energía de enlace por átomo para clusters de Na en el modelo SAPS y en el modelo SJM. La curva indicada por TFDGW4 representa la energía obtenida substituyendo el funcional de energía cinético cuántico por el funcional TFDGW4 con la densidad de Kohn-Sham. Los números indican la estructura de capas iónicas en SAPS: 1- una única capa iónica; 2- una capa con un átomo en el centro; 3- dos capas iónicas; 4- dos capas iónicas con un átomo en el centro. 30

2.4 Evolución del tamaño de la última capa iónica, R_{out}, en SAPS y del parámetro de densidad iónica de equilibrio , r_s^*, en SJM, para clusters de sodio y aluminio. Los números sobre los puntos del SAPS tienen el mismo significado que en la figura 2.3. 31

2.5 Densidades para el Na_8^{q+} y Al_8^{q+}, normalizadas por la densidad del agregado neutro, en función de la carga q. El gráfico más pequeño es una ampliación del grande para $-2 < q < 3$. 32

2.6 Rigidez elástica B para Al_8^{q+}, en función de la carga q, obtenida por el SAPS y por el SJM. Las flechas indican los valores del módulo de compresión obtenidos por el SJM para un sólido extenso y por los experimentos 33
2.7 Energías de cohesión de clusters de sodio y aluminio obtenidas con los métodos SAPS y SJM y con las aproximaciones LDA y GGA. . . 34
2.8 Geometrías de los clusters Na_n obtenidas mediante el modelo SAPS utilizando la LSDA con el funcional de intercambio y correlación de Perdew y Wang [9] 37
2.9 Autovalores de los orbitales para los clusters Na_n frente al número de átomos del cluster obtenidos en el modelo SAPS en la aproximación LSDA. 38
2.10 Radios (u.a.) de la capa o capas iónicas para los clusters Na_n y Na_nPb frente al número de átomos de sodio obtenidos mediante el modelo SAPS en la aproximación LSDA. El cuadrado blanco y el círculo negro denotan la primera capa de Na_n y Na_nPb respectivamente. 40
2.11 Energía por átomo de los clusters Na_n cambiada de signo como función del número de átomos del cluster. Fueron obtenidas en el modelo SAPS utilizando la aproximación LSDA. 40
2.12 Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_n obtenidas en el modelo SAPS en la aproximación LSDA y mediante cálculos ab-initio realizados por Moullet y colaboradores [95] 41
2.13 Geometrías de los clusters Na_nPb obtenidas mediante el modelo SAPS utilizando la LSDA con el funcional de intercambio y correlación de Perdew y Wang [9] 42
2.14 Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_nPb obtenidas en el modelo SAPS en la aproximación LSDA y mediante cálculos ab-initio realizados por Balbás y colaboradores. [82] 44
2.15 Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_n y Na_nPb: **arriba**, mediante cálculos *ab-initio* [82] [95] y **abajo** en el modelo SAPS utilizando la aproximación LSDA 45
2.16 Espectro de fotoabsorción del Na_6Pb en la aproximación SAPS . . . 47
2.17 a) Espectro de fotoabsorción de Na_6Pb usando pseudopotenciales. b) Análisis de la influencia de las transiciones monoparticulares en la respuesta apantallada para Na_6Pb. Ambas figuras realizadas por J.M. Pacheco [97] 47
2.18 Espectro de fotoabsorción del Na_4Pb en la aproximación SAPS . . . 48
2.19 Espectro de fotoabsorción del Na_5Pb en la aproximación SAPS . . . 49
2.20 Espectro de fotoabsorción del $Na_{12}Pb$ en la aproximación SAPS . . . 49

3.1 Espectro de fotoabsorción de los átomos metálicos $3d$. Las líneas verticales indican las posiciones de los umbrales de ionización $3p$ . . . 54
3.2 Esquema del diagrama de energía de un átomo $3d$ indicando los canales de fotoexcitación, autoionización y Auger 56
3.3 Espectro de fotoabsorción TDLSDA del átomo de Fe ($4s^2 3d^6$) obtenido con la correlación de GL e incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 63
3.4 Espectro de fotoabsorción TDLDA del átomo de Fe ($4s^2 3d^6$) obtenido con la correlación de GL sin incluir la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 65
3.5 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^2 3d^7$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 66
3.6 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^1 3d^8$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 67
3.7 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^2 3d^8$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 68
3.8 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^1 3d^9$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 69
3.9 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Fe ($4s^2 3d^6$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 70
3.10 Cambio en el espectro de fotoabsorción del átomo de Fe según disminuimos el potencial inducido (G es el coeficiente del V_{ind} en [130]) . 71
3.11 Espectro TDLDA de fotoabsorción del átomo de Fe ($4s^2 3d^6$) obtenido con la correlación de VWN sin incluir la polarización de spin 72
3.12 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^2 3d^7$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin 72
3.13 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^1 3d^8$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales 73
3.14 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^2 3d^8$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos 74
3.15 Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^1 3d^9$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos 74

4.1 Cruce de niveles en los modelos Jellium y SAPS 81
4.2 Ocupación electrónica del orbital $2d$ para los clusters $FeAl_n$ 84
4.3 Orbitales $1d$ y $2d$ de $FeAl_n$ en los modelos Jellium y SAPS 86
4.4 Diferencia de carga (up-down) integrada en los modelos Jellium y SAPS como función de la distancia radial para clusters $FeAl_n$ 88
4.5 Diferencia de carga (up-down) integrada en el modelo Jellium y Saps para el cluster $FeAl_{11}$ (izquierda) y en el modelo Jellium como función de la distancia radial 88
4.6 Logaritmo del valor absoluto de los autovalores del core de los clusters $FeAl_n$ frente a los del core del átomo de Fe. La línea continua es la recta $y = x$ 89
4.7 Geometrías de los clusters $FeAl_n$ obtenidas mediante el modelo SAPS en la aproximación LSDA 92
4.8 Radios de los clusters $FeAl_n$ y Al_n obtenidos mediante el modelo SAPS 93
4.9 Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_9$ utilizando los modelo de Jellium (abajo) y SAPS (arriba) 94
4.10 Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{11}$ utilizando los modelo de Jellium (abajo) y SAPS (arriba) 95
4.11 Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{18}$ utilizando el modelo de Jellium 96
4.12 Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{18}$ en energías bajas (arriba) y del cluster Al_{18} (abajo) utilizando el modelo de Jellium 96
4.13 En la parte izquierda se representa la polarizabilidad por átomo de los clusters $FeAl_n$ con $n = 5, 9, 11, 18$ en los modelos Jellium y SAPS y en la parte derecha la polarizabilidad por átomo dividida por el radio equivalente al cubo en ambos modelos para los mismos clusters 97

5.1 Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_9^+ a un campo dipolar eléctrico: a) respuesta total; b) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; c) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$ 103
5.2 Respuesta TDLSDA de la magnetización de Na_9^+ a un campo magnético: a) respuesta total; b) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; c) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$ 105
5.3 Respuesta TDLSDA de los clusters Na_8 y Na_{20}: a) respuesta de Na_8 a un campo dipolar eléctrico; b) respuesta de Na_8 a un campo magnético; c) respuesta de Na_{20} a un campo dipolar eléctrico; d) respuesta de Na_{20} a un campo magnético 107
5.4 Respuesta TDLSDA de Na_6^+: a) respuesta de la densidad de carga a un campo dipolar eléctrico; b) respuesta de la magnetización a un campo magnético; c) respuestas TDLSDA de la densidad de carga a un campo magnético y de la magnetización a un campo eléctrico . . . 110

5.5 Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_6^+ a un campo dipolar eléctrico: a) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; b) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$; c) respuesta anulando la transición $1s \to 1p$ y de la magnetización a un campo magnético: d) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; e) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$; f) respuesta anulando la transición $1s \to 1p$ . . . 111
5.6 a) Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_{13} a un campo eléctrico; b) Respuesta TDLSDA de la magnetización a un campo magnético; c) Respuestas TDLSDA de la densidad de carga a un campo magnético y de la magnetización a un campo eléctrico 114

6.1 La densidad de equilibrio autoconsistente (línea de trazos y puntos de Na_{92} es representada como función de r/R_j, donde r es la distancia radial desde el centro y R_j es el radio del jellium. Para comparar la densidad analítica de la referencia [177] es dada por la línea continua ($\lambda = 0.05$). Aumentando el valor de λ obtenemos un mayor spill-out como la dada por la línea a trazos ($\lambda = 0.2$) 129
6.2 Energías de excitación frente al número de átomos de clusters de sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 3$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Las curvas más altas corresponden a estados excitados 131
6.3 Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 4$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Los cálculos fueron hechos con $\lambda = 0.02$ 132
6.4 Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 5$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Estos cálculos fueron realizados con $\lambda = 0.02$ 132
6.5 Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 5$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Fue tomamado $\lambda = 0.05$ 133
6.6 Fracciones de la regla de suma m_1 y m_{-1} agotadas por los diferentes modos frente al número de átomos del cluster, para sodio, para los momentos angulares $0 \leq l \leq 2$. Las curvas continuas son los modos para $l = 0$, las discontinuas para $l = 1$ y las de puntos para $l = 2$. Hemos elegido $\lambda = 0.02$ y $n_{dim} = 5$ 138

Introducción

En una tesis sobre teoría de agregados metálicos, el sodio y el aluminio son tan insustituibles como el arroz en el menú de un restaurante chino. El sodio y el aluminio son metales simples bien conocidos que se dejan manipular bien por los experimentales y que son relativamente fáciles de modelar por teorías con diferentes grados de sofistificación. Son, por tanto, sistemas óptimos para estudiar sistemáticamente distintas aproximaciones teóricas para describir los electrones y los iones y los efectos que tienen lugar cuando agregados de sodio o de aluminio individuales están en interacción con un campo externo. En esta tesis, como en otras muchas sobre agregados metálicos, exploramos el sodio y el aluminio (puros y dopados) usando la teoría del funcional de la densidad. La relativa novedad es que aplicamos la aproximación de la densidad local dependiente del spin. Además testeamos diferentes modelos iónicos y varios funcionales de intercambio y correlación locales dependiente del spin, con el fin de aislar los efectos más importantes en las propiedades físicas observadas.

En el capítulo 1 se presentan los instrumentos teóricos para la descripción de los electrones (Aproximación de la densidad local dependiente del spin, LSDA) y de los iones (Jellium, Jellium Estabilizado -SJM- y promedio esférico de pseudopotenciales -SAPS-) así como la teoría de respuesta lineal dependiente del spin. Esta última es tal vez lo más novedoso de esta tesis. Los pseudopotenciales atómicos que se usarán son los llamados de "core-evanescente", recientemente dados por Fiolhais y Perdew, y su uso en SAPS se resume en el Apéndice B.

En el capítulo 2 se comparan los modelos iónicos SJM y SAPS respecto a su habilidad para describir energías cohesivas, autocompresión y autoexpansión, rigidez elástica y otras propiedades del estado fundamental de agregados neutros y cargados de sodio y aluminio. Además de LSDA se hacen cálculos con funcionales de intercambio y correlación semilocales dependientes del gradiente de la densidad (GGA versión de Perdew, 1996). También se calculan propiedades geómetricas (con las limitaciones del SAPS) y electrónicas de agregados de sodio y de sodio con impureza atómica de plomo en su centro. Entre otros efectos, destacamos que la inclusión del spin determina cambios en las geometrías de SAPS-LDA de agregados de sodio estudiadas anteriormente. También veremos que la LSDA produce energías cohesi-

vas positivas en los agregados de Na_nPb, lo cual no ocurre con la LDA en algunos casos. Además estudiamos la respuesta dipolar eléctrica LSDA de algunos agregados de Na_n y de Na_nPb.

En el capítulo 3 se comparan diferentes aproximaciones LSDA para el funcional de intercambio y correlación (resumidas en el apéndice A) respecto a su habilidad para reproducir el espectro de fotoabsorción ultravioleta de Fe, Co y Ni. Es un test fuerte porque un ingrediente importante de la teoría contiene, además del funcional de intercambio y correlación, su derivada respecto a la densidad. Veremos que el funcional de Vosko, Wilk y Nusair es el que mejor supera este test, mientras que otros mucho más comunes en los cálculos de agregados metálicos, como el de Gunarsson-Lundqvist, fallan completamente.

En el capítulo 4, armados con los instrumentos mejores de los probados previamente, es decir SAPS para los iones y Vosko-Wilk-Nusair para el intercambio y correlación, estudiamos la sección eficaz de absorción en la zona ultravioleta ($\sim$ 50-60 eV) de clusters de aluminio dopados con un átomo de hierro en el centro. Veremos que la interrelación entre la estructura electrónica de spin y la estructura geométrica introduce cambios importantes respecto a las prediciones de un modelo de Jellium con un átomo de Fe en su centro.

En el capítulo 5 se estudian las respuestas de la densidad de carga y de la magnetización (la diferencia de densidades up y down) de agregados de sodio a campos eléctricos y magnéticos externos. Hay muy pocos cálculos LSDA de este tipo y ninguno como los aquí presentados para agregados con capa semillena.

En el capítulo 6, finalmente, se estudian los modos colectivos de clusters de sodio con varios miles de átomos usando un modelo hidrodinámico. La novedad es que la densidad de carga tiene una difusividad (spill-out) mientras que en estudios previos se modelaba mediante una función paso. Naturalmente los resultados son mucho más realistas que en dichos estudios previos y se obtiene una descripción cualitativa correcta de la evolución de los diferentes modos colectivos en función del tamaño del agregado y su convergencia al estado extenso se predice correctamente.

El menú presentado en esta tesis tiene importantes novedades que serán de utilidad al lector. Las destacamos en la sección final de Conclusiones. Es verdad que no hemos usado siempre los instrumentos más caros del mercado. Por ejemplo, para los agregados más pequeños existen cálculos de primeros principios en tres dimensiones para describir el estado fundamental. Por otra parte, la teoría del funcional dependiente del tiempo incluyendo spin (TDLSDA) que nosotros aplicamos está entre las mejores herramientas para estudiar la interacción con campos electromagnéticos externos, aunque nosotros la aplicamos únicamente a agregados con simetría esférica. No conocemos ningún cálculo TDLSDA (y muy pocos TDLDA) en tres dimensiones.

Esperemos que, aunque la cocina sea modesta, los resultados sean del agrado del lector.

Capítulo 1

Modelos Teóricos

En la sección 1.1 de este capítulo vamos a presentar la teoría utilizada para describir el estado fundamental de sistemas de electrones, que aplicaremos en posteriores capítulos al estudio de átomos libres y de agregados atómicos puros y con una impureza atómica en el centro.

Para describir los iones atómicos (núcleos más electrones internos) se usarán varios modelos: Jellium, SJM ("Stabilized Jellium Model") y SAPS ("Spherical Average Pseudopotencial Model"). Cuando incluimos una impureza atómica en el centro del agregado, ésta es tratada con todos sus electrones o mediante un pseudopotencial. Todos estos modelos para describir los efectos iónicos se presentan en la sección 1.2.

En la sección 1.3 presentamos la teoría de respuesta lineal en sistemas de electrones considerando la posible polarización de spin. Veremos en posteriores capítulos aplicaciones de esta teoría.

En general, estas teorías se aplicarán a los electrones de valencia de los átomos que son los responsables del enlace para formar agregados y de la respuesta a campos externos en la zona óptica.

1.1 Estado Base. Teoría del funcional de la densidad.

Los agregados atómicos son sistemas de muchas partículas (núcleos y electrones) cuyo estudio por los métodos tradicionales de Química Cuántica es altamente costoso desde el punto de vista computacional. Por ello utilizaremos la teoría del funcional de la densidad [1], ("Density Functional Theory", DFT) y la aplicaremos en la aproximación de la densidad local [2] incluyendo el efecto del spin (Local Spin Density Approximation, LSDA) [3]. Utilizaremos el método de Kohn-Sham [2] para obtener la energía y la densidad electrónica de agregados compuestos de uno a varias decenas de átomos. La formulación DFT ha sido aplicada con éxito al estudio de

átomos, moléculas, agregados y sólidos [4]. Para una aplicación reciente de la LSDA a sistemas bidimensionales (quantum dots) ver la referencia [5].

En primer lugar, se parte de la aproximación de Born-Oppenheimer que nos permite separar el movimiento de los electrones del de los núcleos, pues éstos tienen velocidades mucho menores que los primeros, y los electrones se acomodan instantáneamente a los movimientos de los núcleos. Por otra parte en este trabajo consideramos los clusters a $T = 0K$.

Hohenberg y Kohn mostraron en 1964 [1] que dado un sistema de N electrones y un potencial externo, $v(\mathbf{r})$, creado por los núcleos:

- La energía electrónica del estado fundamental del sistema es un funcional único de la densidad de electrones $n(\mathbf{r})$.
- Este funcional alcanza su valor mínimo respecto a variaciones de la densidad de electrones (sujeta a la condición de normalización), cuando ésta es la densidad verdadera del estado fundamental.

Según el teorema de Hohenberg y Kohn la energía electrónica del estado fundamental de un sistema de N electrones en un potencial externo $v(\mathbf{r})$ puede ser escrita formalmente como:

$$E_v = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F[n], \tag{1.1}$$

donde $F[n]$ es un funcional universal de la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. La densidad normaliza a N electrones,

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \tag{1.2}$$

A causa del largo alcance de la interacción coulombiana, Hohenberg y Kohn propusieron separar de $F[n]$ la energía de Coulomb clásica y escribir:

$$F[n] = \tfrac{1}{2}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n], \tag{1.3}$$

siendo $G[n]$ un funcional universal de la densidad, el cual es desconocido.

1.1.1 Ecuaciones de Kohn-Sham y aproximación de la densidad local. Inclusión de la polarización de spin.

Para implementar de forma práctica la teoría del funcional de la densidad, Kohn y Sham [2] escribieron el funcional G[n] como:

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \tag{1.4}$$

donde $T_s[n]$ es la energía cinética de un sistema de electrones independientes (o sea, que no interaccionan entre sí) cuya densidad es la real del sistema, $n(\mathbf{r})$, y $E_{xc}[n]$ es la llamada energía de intercambio y correlación del sistema de electrones interactuantes, que tiene en cuenta los efectos de intercambio de electrones (los electrones obedecen el principio de Pauli) y los de correlación (efectos de muchos cuerpos no incluidos en la energía de Coulomb clásica). Formalmente

$$E_{xc} = F[n] - T_s[n] - \tfrac{1}{2}\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{1.5}$$

El funcional desconocido es justamente $E_{xc}[n]$, y sobre él recaen las diferentes aproximaciones a la hora de hacer cálculos concretos.

Existen varias aproximaciones para determinar esta energía, siendo la más común la de la densidad local (LDA). En esta aproximación se supone que la densidad de energía de intercambio y correlación por partícula, en un punto dado con densidad $n(\mathbf{r})$, tiene el mismo valor que la densidad de energía por partícula correspondiente a un gas electrónico homogéneo con esa densidad:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc}^{hom}[n]|_{n=n(\mathbf{r})} \tag{1.6}$$

Es usual escribir: $\epsilon_{xc}^{hom}[n] = \epsilon_x^{homo}[n] + \epsilon_c^{homo}[n]$, es decir, como la suma de las densidades de energía de intercambio y de correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo.

En esta tesis hemos utilizado varios funcionales de correlación: el de Gunnarsson-Lundqvist [6], el de Perdew-Zunger [7], el de Vosko-Wilk-Nusair [8] y el de Perdew-Wang [9]. Sus expresiones explícitas se dan en el Apéndice A.

Vamos a describir la teoría considerando la polarización debida al spin, es decir, descomponiendo la densidad electrónica total en suma de las densidades de electrones con spin "up" y spin "down", $n(\mathbf{r}) = n^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n^{\downarrow}(\mathbf{r})$. El funcional $E_{xc}[n]$ puede expresarse como

$$E_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int [n^{\uparrow}(\mathbf{r}) + n^{\downarrow}(\mathbf{r})]\epsilon_{xc}[n^{\uparrow}(\mathbf{r}), n^{\downarrow}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{1.7}$$

donde $\epsilon_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}]$ representa la densidad local de energía de intercambio y correlación por partícula del sistema en el punto $\mathbf{r}$.

De esta forma la energía electrónica en la ecuación 1.1 se puede escribir como sigue:

$$\begin{aligned} E_v[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int [n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r})v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \tfrac{1}{2}\iint \frac{[n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r})[n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ + \int [n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}](\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + T_s[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] \end{aligned} \tag{1.8}$$

Realizando la variación del funcional anterior sujeto a la condición de normalización (ecuación 1.2) se llega a la ecuación de Euler:

$$\delta\left\{E_v[n^\uparrow, n^\downarrow] - \mu\int[n^\uparrow + n^\downarrow](\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\right\} = 0. \tag{1.9}$$

donde μ es un parámetro de Lagrange que corresponde físicamente al potencial químico del sistema.

Explícitamente:

$$\begin{aligned}
&\int d\mathbf{r}\,\delta n^\uparrow(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \tfrac{1}{2}\iint\frac{\delta n^\uparrow(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \tfrac{1}{2}\iint\frac{n(\mathbf{r})\delta n^\uparrow(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \\
&+\int\frac{\delta[(n^\uparrow+n^\downarrow)(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[(n^\uparrow,n^\downarrow)(\mathbf{r})]]}{\delta n^\uparrow}\delta n^\uparrow\,d\mathbf{r} + \frac{\delta T(n)}{\delta n^\uparrow}\delta n^\uparrow - \mu\int\delta n^\uparrow(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \\
&\int d\mathbf{r}\,\delta n^\downarrow(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \tfrac{1}{2}\iint\frac{\delta n^\downarrow(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \tfrac{1}{2}\iint\frac{n(\mathbf{r})\delta n^\downarrow(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \\
&+\int\frac{\delta[(n^\uparrow+n^\downarrow)(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[(n^\uparrow,n^\downarrow)(\mathbf{r})]]}{\delta n^\downarrow}\delta n^\downarrow\,d\mathbf{r} + \frac{\delta T(n)}{\delta n^\downarrow}\delta n^\downarrow - \mu\int\delta n^\downarrow(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 0
\end{aligned} \tag{1.10}$$

que puede escribirse como:

$$\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}\int d\mathbf{r}\,\delta n^\sigma\left[v(\mathbf{r}) + \int\frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \mu_{xc}^\sigma + \frac{\delta T_s(n)}{\delta n^\sigma} - \mu\right] = 0 \tag{1.11}$$

donde

$$\mu_{xc}^\sigma = \frac{\delta[(n^\uparrow+n^\downarrow)\epsilon_{xc}(n^\uparrow,n^\downarrow)]}{\delta n^\sigma};\,(\sigma=\uparrow,\downarrow) \tag{1.12}$$

Puesto que la ecuación 1.11 ha de verificarse para variaciones arbitrarias de la densidad δn^σ, resulta

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n^\sigma} + v(\mathbf{r}) + \int\frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \mu_{xc}^\sigma = \mu \tag{1.13}$$

Para explicitar el funcional cinético $T_s[n]$, Kohn y Sham [2] introdujeron unas funciones de onda de un electrón ficticias, $\phi_i^\sigma(\mathbf{r})$, tales que

$$n^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N^\sigma}|\phi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \tag{1.14}$$

donde N^σ es el número de orbitales con spin σ ocupados. De esta forma resultan las ecuaciones de Kohn y Sham [2]:

$$\left\{-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(n^\uparrow,n^\downarrow,\mathbf{r})\right\}\phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma\phi_i^\sigma(\mathbf{r}) \tag{1.15}$$

las cuales describen el estado fundamental acoplado de dos colecciones de electrones, con densidades $n^{\uparrow}$ y $n^{\downarrow}$, moviéndose cada una en un potencial efectivo asociado de partículas independientes:

$$V_{eff}^{\sigma}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, \mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mu_{xc}^{\sigma}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}) \tag{1.16}$$

Para determinar las densidades $n^{\uparrow}$ y $n^{\downarrow}$ las ecuaciones acopladas 1.15 se resuelven autoconsistentemente: $\phi_i^{\sigma} \rightarrow n_i^{\sigma} \rightarrow V_{eff}^{\sigma} \rightarrow \phi_{i+1}^{\sigma} \rightarrow \ldots$ y el proceso termina cuando la diferencia entre n_i^{σ} y n_{i+1}^{σ} en todo el espacio es menor que un valor prefijado.

Finalmente, la energía del sistema viene dada por

$$\begin{aligned} E_v = \sum_{i=1\sigma=\uparrow,\downarrow}^{N} \varepsilon_i^{\sigma} \; &- \; \tfrac{1}{2} \iint \frac{[n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r})[n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int [n^{\uparrow} + n^{\downarrow}](\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}](\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &- \int n^{\uparrow}(\mathbf{r})\mu_{xc}^{\uparrow}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}]d\mathbf{r} - \int n^{\downarrow}(\mathbf{r})\mu_{xc}^{\downarrow}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}]d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{1.17}$$

1.2 Modelos para la distribución de carga iónica.

En el capítulo 3 se estudian átomos metálicos libres. En este caso el potencial externo de las ecuaciones de Kohn-Sham es el potencial atómico que crea una carga puntual situada en el centro del átomo:

$$v_{ext} = -\frac{Z}{r} \tag{1.18}$$

donde Z es el número atómico del elemento en cuestión.

En el caso de los agregados metálicos, dado el gran esfuerzo computacional que conlleva tener en cuenta todos los electrones del agregado, utilizaremos modelos, en los que para cada átomo del cluster la acción de los núcleos y electrones internos sobre los electrones de valencia se sustituye por un pseudopotencial. Esto es posible debido a que los electrones internos de los átomos contribuyen al enlace en cantidad despreciable frente a los electrones de valencia [10]. El uso de estos pseudopotenciales es muy ventajoso, porque queda drásticamente reducido el número de electrones necesarios para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y consecuentemente el tiempo de computación y la memoria de almacenamiento.

1.2.1 Modelo de Jellium.

El Modelo de Jellium [11] [12] [13] efectúa una aproximación aún más drástica al potencial iónico del agregado. Consiste en ignorar completamente la geometría y substituir la distribución de carga de los iones por un substrato uniforme de carga

positiva. Para un agregado esférico con N electrones de valencia y densidad media de electrones de valencia en el sólido $\bar{n}$, la condición de neutralidad de carga sugiere que se considere una esfera de jellium con radio R_0 dada por

$$\tfrac{4\pi}{3}R_0^3\bar{n} = N = zN_{at} \tag{1.19}$$

donde z es la valencia y N_{at} el número de átomos del agregado. Así pues,

$$R_0 = r_s N^{1/3} = r_s(zN_{at})^{1/3} \tag{1.20}$$

donde

$$r_s = (\frac{3}{4\pi\bar{n}})^{1/3} \tag{1.21}$$

es el parámetro de densidad del sólido (que puede ser obtenido experimentalmente a partir de la clase cristalográfica, los parámetros de red y la valencia).

El potencial que crea la distribución de carga positiva de densidad

$$n_+(r) = \bar{n}\Theta(R_0 - r) \tag{1.22}$$

donde $\Theta(x)$ es la función de Heaviside, se puede escribir como

$$v_{jel}(r) = \begin{cases} -\frac{N}{2R_0}[3 - (\frac{r}{R_0})^2] & r \leq R_0 \\ -\frac{N}{r} & r > R_0 \end{cases}$$

En este modelo el funcional de energía tiene la forma

$$\begin{aligned} E_J[n^\uparrow, n^\downarrow, n_+] = T_s[n^\uparrow, n^\downarrow] + E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow] + \tfrac{1}{2}\iint \frac{[n^\uparrow + n^\downarrow](\mathbf{r})[n^\uparrow + n^\downarrow](\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, dr\, dr' \\ +4\pi \int r^2[n^\uparrow + n^\downarrow](\mathbf{r})v_{jel}(r)dr + U_B[n_+] \end{aligned} \tag{1.23}$$

en donde el último término representa la autoenergía de la carga iónica:

$$U_B[n_+] = \frac{3}{5}\frac{N^2}{R_0} \tag{1.24}$$

La simplicidad de este modelo, que distingue cada sistema metálico únicamente por el parámetro r_s, permite el estudio de agregados puros con un gran número de átomos. Las ecuaciones de Kohn-Sham con el modelo de Jellium fueron resueltas autoconsistentemente para agregados puros en 1984 por Ekardt [11] y Beck [12]. Otros grupos han aplicado este modelo al estudio de diferentes propiedades de agregados metálicos usando funcionales cinéticos de la densidad T[n] de tipo Thomas-Fermi-Weizsäcker [13].

1.2.2 Modelo de Jellium Estabilizado.

Para metales con densidades electrónicas con $r_s \sim 4$ (correspondiente al sodio) el modelo de Jellium es capaz de describir bastante bien muchas propiedades de los agregados. Para metales con densidades electrónicas muy diferentes surgen algunos problemas. Por eso fue propuesto el llamado Modelo de Jellium Estabilizado [14]. Este modelo presenta varias mejoras respecto al modelo de Jellium: para el bulk, produce energías más realistas y módulos de compresión menores [14]; para sistemas seminfinitos, da energías de superficie y funciones trabajo más cercanas a los experimentos [15]; para los agregados metálicos, da energías de cohesión muy razonables al igual que energías de disociación, de ionización, y otras propiedades [16] [17].

La principal modificación que hace al Modelo de Jellium consiste en añadir un potencial constante $\delta v(r_s)$ en el interior de la esfera de Jellium de forma que el bulk de Jellium sea estable para ese r_s. Una segunda modificación consiste en restar un término de volumen correspondiente a la autorepulsión espúrea de la carga positiva en una celda de Wigner-Seitz.

El potencial constante $< \delta v >$, distinto para cada metal, representa una diferencia media entre el potencial ión-electrón, descrito por un cierto pseudopotencial, y el potencial de Jellium. En particular para el pseudopotencial de Ashcroft [18]

$$w(r) = \begin{cases} 0 & r < r_c \\ -z/r & r \geq r_c \end{cases}$$

donde r_c representa un "radio de core"iónico y z es la valencia del metal, el potencial $< \delta v >$ tiene la forma

$$< \delta v >= \frac{1}{z} \int_0^{r_0} dr 4\pi r^2 n[w(r) - v_o(r)] = -\frac{3}{10}\frac{z^{2/3}}{r_s} + \frac{3}{2}\frac{r_c^2}{r_s^3} \tag{1.25}$$

donde $v_o(r)$ es $v_{jel}(r)$ para $N_{at} = 1$.

En este modelo no hemos tenido en cuenta la polarización de spin. En un trabajo reciente, Payami y Nafari han estudiado los efectos del spin en clusters alcalinos bajo este modelo [19].

El funcional de energía en el modelo de Jellium Estabilizado se puede escribir como

$$E_{SJ}[n, n_+] = E_J[n, n_+] + \delta v \int \Theta(\mathbf{r})[n(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \tilde{\varepsilon} \int n_+(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{1.26}$$

donde

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_M + w = -\frac{9}{10}\frac{z^{2/3}}{r_s} + \frac{3}{2}\frac{r_c^2}{r_s^3} \tag{1.27}$$

representa la energía por partícula de autorepulsión del jellium por partícula (y es la suma de la energía de Madelung por partícula ε_M y del valor medio de repulsión del pseudopotencial, también por partícula, en un átomo "Jellium"). Físicamente empezamos con jellium y localizamos uniformemente los iones, pero su interacción con los electrones de valencia (tenida en cuenta por el pseudopotencial) se tiene en cuenta perturbativamente y de una forma promediada esféricamente.

Con el funcional de energía de la ecuación podemos extraer resultados para agregados vía el método de Kohn-Sham en la Aproximación de la Densidad Local para el intercambio y correlación, yendo desde un átomo de jellium estabilizado hasta el bulk (en este modelo hemos utilizado el funcional de correlación de Perdew-Wang [9] para la energía de correlación). Podemos considerar o bien que el background del jellium es fijado con el valor de la densidad del bulk o bien que es relajado para dar la energía mínima para un número dado de partículas (usando un pseudopotencial fijo, transferido desde el bulk). En este último caso, en principio, más realista, hablamos de autocompresión de clusters neutros, un fenómeno que puede ser clásicamente explicado por el efecto de la tensión superficial en la densidad. En este trabajo, salvo que se indique explícitamente otro caso, tomaremos el SJM incluyendo la autocompresión. Las energías del estado fundamental de los clusters son similares a las del modelo Jellium, con la misma estructura de capas, pero resultan más ligados los electrones de valencia.

Denotamos por $E = E(N, r_s, r_c, z)$ la energía de enlace de un cluster esférico neutro con N electrones de valencia. La densidad iónica de equilibrio r_s^* del cluster es obtenida imponiendo la siguiente condición de equilibrio:

$$\frac{\delta}{\delta r_s}\left(\frac{E(N, r_s, r_c, z)}{N}\right)_{r_s=r_s^*} = 0 \tag{1.28}$$

donde la derivada es tomada en N constante y $r_c = r_c(r_s^B, z)$. El radio de core es fijado por la condición de estabilidad del bulk. Tenemos autocompresión si $r_s^* < r_s^B$ y autoexpansión si $r_s^* > r_s^B$.

La rigidez elástica de un agregado es definida por:

$$B(N, r_s^*, r_c, z) = -V\frac{\delta^2 E}{\delta V^2}\,|_N = \frac{1}{12\pi r_s^* N}\frac{\delta^2}{\delta r_s^2}\left[\frac{E(N, r_s^*, r_c, z)}{N}\right]_{r_s=r_s^*} \tag{1.29}$$

1.2.3 Modelo SAPS.

El modelo SAPS, cuyas siglas significan "Spherical Average Pseudopotential Model" [20] [21], considera explícitamente la estructura geométrica de los iones del agregado metálico. Por tanto es, en principio, mejor que el modelo SJM. Para determinar la geometría de mínima energía el modelo hace varias aproximaciones. En primer lugar la acción de los iones sobre los electrones de valencia se describe utilizando

pseudopotenciales atómicos. De esta forma el potencial externo $v(\mathbf{r})$, que aparece en las ecuaciones de K-S para calcular la densidad electrónica del sistema, es la suma de los pseudopotenciales creados por los iones,

$$v(\mathbf{r}) = \sum_j v_j \left(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|\right) \tag{1.30}$$

donde $v_j \left(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|\right)$ representa el pseudopotencial atómico que se elija centrado en la posición $\mathbf{R}_j$ respecto al origen de coordenadas (que se hace coincidir con el centro de masas del agregado).

Para reducir el tiempo de cálculo en el ordenador (muy grande ya que los cálculos tridimensionales son muy costosos computacionalmente) se hace otra aproximación: nos restringimos a densidades eléctronicas $n(\mathbf{r})$ del agregado que sean esféricamente simétricas $n(\mathbf{r}) \equiv n(r)$. Así convertimos el problema tridimensional en un problema unidimensional (la dirección radial r) dado que una densidad electrónica esféricamente simétrica sólo interacciona con la parte esférica del potencial externo. En la práctica, la restricción a densidades esféricamente simétricas se realiza sustituyendo el potencial externo $v(\mathbf{r})$ que aparece en las ecuaciones de K-S por su promedio esférico en torno al centro del cluster $V^{SAPS}(r, \mathbf{R}_j) =< v(\mathbf{r}) >$

El pseudopotencial atómico que hemos elegido en esta tesis es el de Perdew-Fiolhais [22], que es local y esféricamente simétrico alrededor de la posición del ión (o sea, núcleo más electrones internos). La forma explícita de este pseudopotencial así como el V^{SAPS} construido a partir de él se da en el apéndice B.

Usando las aproximaciones anteriores, el potencial efectivo de las ecuaciones 1.15, suma del potencial de Hartree, el de intercambio-correlación y el potencial iónico, resulta ser esféricamente simétrico (al igual que en los modelos jellium y jellium estabilizado):

$$V^{\sigma}_{eff}(\mathbf{r}) = V^{\sigma}_{eff}(r) \tag{1.31}$$

Las ecuaciones de K-S para este potencial radial son:

$$\left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}_{eff}(r)\right] \phi^{\sigma}_i(r) = \varepsilon^{\sigma}_i \phi i^{\sigma}(r) \tag{1.32}$$

Estas ecuaciones son separables utilizando coordenadas esféricas y las soluciones se pueden escribir como :

$$\phi^{\sigma}_i(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) R^{\sigma}_{kl}(r) \qquad i = (k, l, m) \tag{1.33}$$

donde $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ son los armónicos esféricos y la función radial R^{σ}_{kl} verifica la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{\sigma}_{eff}(r)\right] R^{\sigma}_{kl}(r) = \varepsilon^{\sigma}_{kl} R^{\sigma}_{kl}(r) \tag{1.34}$$

donde l es el momento angular y k representa el número cuántico principal; k-1 es el número de nodos de la función radial. La notación usada para los orbitales en clusters es (k,l). El paso de esta notación a la átomica viene dado por $n = k + l$ (número cuántico principal atómico). La degeneración del momento angular típica de los potenciales centrales hace que los (2l+1) orbitales con la misma función radial $R^{\sigma}_{kl}(r)$ corresponden al mismo valor propio $\varepsilon^{\sigma}_{kl}$.

En la resolución autoconsistente de las ecuaciones de K-S consideramos el promedio esférico de la densidad electrónica:

$$n(r)^{\sigma} = \sum_{kl}^{occ} \frac{1}{4\pi} |R^{\sigma}_{kl}|^2 \tag{1.35}$$

para calcular el potencial efectivo V_{eff} de la siguiente iteracción.

La obtención de la geometría iónica de equilibrio dentro del modelo SAPS se hace como se indica a continuación. Para un conjunto dado de las posiciones iónicas $\{\mathbf{R}_j\}$ la energía total de un cluster vendrá dada por:

$$E_{total}[n\{r, \mathbf{R}_j\}] = E_{elec}[n\{r, \mathbf{R}_j\}] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{ij}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) \tag{1.36}$$

donde la energía electrónica $E_{elec}[n]$ se calcula en el formalismo DFT-LSDA descrito anteriormente, y la interacción entre iones, E_{ij}, la hemos calculado en nuestro trabajo como la energía existente entre dos cargas puntuales z_i, z_j situadas en $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ respectivamente.

Para obtener la geometría de equilibrio a $T = 0K$ partimos de una distribución de iones $\{\mathbf{R}_j\}$ al azar, a la cual corresponde un potencial electrostático que se promedia esféricamente en torno al centro del cluster. Para este potencial externo calculamos las densidades electrónicas up y down resolviendo las ecuaciones de K-S y la energía total del cluster es la dada por la ecuación 1.36. A continuación, manteniendo fija la densidad electrónica relajamos la posición de los iones en la direccion del contragradiente de la energía total, calculado con respecto a todas las posiciones iónicas. Así conseguimos unas nuevas posiciones de los iones y repetimos de nuevo todo el proceso hasta que alcancemos un mínimo local de la superficie de energía. Para intentar que la energía así obtenida sea un mínimo absoluto y no local repetimos todo el proceso partiendo de muchas geometrías aleatorias (típicamente 20) y seleccionamos la mínima energía obtenida.

1.2.4 Agregados con una impureza atómica

En nuestro trabajo hemos estudiado además agregados metálicos con una impureza situada en su centro. Cuando ésta ha sido de un metal de transición de tipo d (capítulo 4) la hemos considerado con todos sus electrones, sumando así al potencial del cluster el potencial atómico de la impureza. En otro tipo de agregados

(capítulo 2) hemos introducido en el centro un átomo de plomo, y éste ha sido tratado mediante el pseudopotencial atómico de Perdew-Fiolhais [22].

A lo largo de esta tesis, fue necesario mejorar substancialmente el programa SAPS incluyendo en él la polarización de spin, el promedio esférico del pseudopotencial de Perdew-Fiolhais [22], diferentes funcionales de correlación, así como la opción de calcular geometrías de agregados que tuvieran una impureza atómica, lo cual fue costoso debido al fuerte cambio producido en el potencial efectivo de las ecuaciones de Kohn-Sham. Se generalizó el programa incluyendo además la opción de estudiar los agregados mediante el modelo Jellium en versión polarizada.

1.3 Teoría de respuesta lineal dependiente del spin

1.3.1 Introducción

Los distintos procesos en la interacción entre luz y materia como absorción, transmisión, reflexión, scattering o emisión, son de un interés práctico enorme porque constituyen la base de diferentes técnicas espectroscópicas mediante las cuales se analiza en detalle la composición y estructura de la materia. En particular el estudio de las propiedades ópticas de agregados atómicos ha demostrado ser una herramienta poderosa para entender la estructura atómica y electrónica de tales materiales [23]. Puesto que en este campo las leyes básicas de la naturaleza están bien establecidas [24] [25], las dificultades de interpretación se deben a la complejidad del problema en términos de la geometría y del gran número de variables involucradas.

Mediante técnicas *ab-initio* de Química Cuántica, en las que se utilizan funciones base y se incluye interacción de configuraciones, se han calculado secciones eficaces de fotoabsorción para varios átomos en buen acuerdo con los experimentos [26] [27] [28] [29]. El problema de estas técnicas es el gran esfuerzo computacional que conllevan, incluso para el estudio del estado fundamental no perturbado, cuando crece la complejidad del sistema a estudiar. Por otro lado, métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, como la TDLDA (Time Dependent Local Density Aproximation) [30] [31], tiene una gran simplicidad computacional pero su fundamentación no está completamente establecida.

En primer lugar, fueron estudiados en 1980 los espectros de fotoabsorción para el caso de átomos. Zangwill y Soven [30] demostraron la aplicabilidad del formalismo del funcional de la densidad en conjunción con la teoría de respuesta lineal [25] para describir los efectos de muchos cuerpos que influyen en el espectro de fotoabsorción de gases nobles. Los electrones responden independientemente a un campo local efectivo en donde están incorporados efectos de correlación. Este potencial es suma del externo aplicado y del inducido debido a la variación de la densidad electrónica por efecto de dicho campo externo. Cuando estos efectos son incluidos se encuen-

tra un espectro más realista que el debido a un modelo simple de electrones no interactuantes.

En 1984 Ekardt extendió estos métodos al estudio de las propiedades dinámicas de los clusters dentro del modelo de Jellium [32] [33] [34]. Como un caso particular, Ekardt predijo las polarizabilidades estáticas de clusters de sodio.

Experimentos posteriores realizados por Knight y colaboradores [35] confirmaron que las predicciones teóricas de Ekardt basadas en un modelo simple de Jellium, reproducen cualitativamente bien las propiedades del estado fundamental de clusters de Na y K así como las polarizabilidades estáticas.

Las primeras medidas de secciones eficaces de fotoabsorción en agregados libres fueron realizadas en 1987 [36]. Experimentos posteriores [37] han ampliado nuestro conocimiento de la respuesta a la luz de estos pequeños agregados, tanto neutros como ionizados.

Desde el punto de vista teórico se han usado básicamente dos tipos de métodos para calcular la sección eficaz de fotoabsorción de pequeños agregados metálicos:

- métodos "ab-initio" típicos de química cuántica molecular incluyendo todos los electrones [38].

- métodos basados en la TDLDA en conjunción con cálculos DFT del estado fundamental tipo jellium [33] [39], tipo SAPS [40] y más recientemente cálculos tridimensionales [23]. También se han desarrollado refinamientos de la LDA, tanto en el cálculo del estado fundamental como en el de la respuesta a campos externos mediante el uso de aproximaciones no locales (WDA, Weighted Density Aproximation) [41] o de correcciones por autointeracción (SIC, Self Interaction Correction) [42].

En los artículos de revisión de Brack [43] y en los de Heer [44] se dan detalles y referencias de los aspectos teóricos y experimentales respecticamente relativos a la interacción entre agregados metálicos y campos electromagnéticos externos. Las principales conclusiones de estos estudios son:

- Los efectos cuánticos debidos al pequeño tamaño de los agregados (o sea, a que la razón superficie volumen es muy grande) llevan a un desplazamiento hacia el rojo del valor clásico de la resonancia conocida como el plasmón de superficie o plasmón de Mie [45]. Este modo aparece entre 2-3 eV para clusters alkalinos.

- Cuando decrece el tamaño del agregado, el plasmón de volumen desaparece gradualmente.

- El plasmón de superficie, que para agregados de gran tamaño se muestra como un único pico colectivo en el espectro de fotoabsorción, aparece muy fragmentado en agregados pequeños debido a su acoplamiento con las excitaciones electrón-hueco (este efecto se conoce como fragmentación de Landau).

Hasta ahora prácticamente ha sido olvidado el grado de libertad del spin en el estudio de la dinámica electrónica. En física nuclear, por ejemplo, la inclusión del spin tuvo un efecto importante en el estudio de las colisiones de iones pesados [46]. Por otro lado, la dispersión de ondas de spin transversales en líquidos de Fermi en presencia de un campo magnético ha sido el tema central de muchas investigaciones teóricas y experimentales en los últimos años. La existencia de estos modos de excitación en He^3 líquido fue primero predicha por Silin [47] usando la teoría de líquidos Fermi Landau. Esta teoría fue utilizada para estudiar la propagación de ondas de spin en metales paramagnéticos [48] al igual que para estudiar ondas de isospin [49] en materia nuclear asimétrica y en núcleos atómicos [50]. Han sido medidas ondas de spin transversales en He^3 líquido [51] y en metales alcalinos [52]. Para la observación de estos estados es crucial la presencia de un campo magnético.

En lo que se refiere a agregados metálicos, Lipparini [53] ha estudiado los modos colectivos de spin en sistemas paramagnéticos utilizando una aproximación de reglas de suma, obteniendo una expresión analítica muy simple para la polarizabilidad magnética estática de sistemas de tamaño finito en términos de su radio y de la susceptibilidad magnética del sistema uniforme. También ha dado una expresión aproximada para la principal energía de excitación de los modos de spin en clusters que es consistente con el resultado para esferas metálicas dentro del modelo hidrodinámico.

Mornas y colaboradores [54] han estudiado, usando técnicas desarrolladas en Física Nuclear [55], el efecto del spin tanto en algunos clusters de capas cerradas como abiertas. En particular han estudiado si la resonancia de Mie sobrevive cuando se considera el spin. También han realizado estudios en el régimen no lineal.

Serra y colaboradores [56] han utilizado la TDLSDA en clusters de sodio con capas electrónicas cerradas y han predicho la existencia de modos de spin en energías bajas.

En esta sección vamos a formular una teoría general del cálculo de la respuesta incluyendo el efecto de spin, semejante a la de Lundqvist [57] aunque no igual. El hecho de la inclusión del spin hace posible el estudio de la respuesta a campos eléctricos y también a magnéticos. En esta teoría podemos estudiar sistemas electrónicas de capas cerradas o bien abiertas. En el primer caso, como veremos en el capítulo 5, reproducimos los resultados previos de Serra [56].

1.3.2 Modelo Teórico

En este trabajo aplicamos técnicas de la teoría del funcional de la densidad para describir efectos de correlación de muchos cuerpos que influyen en los espectros de fotoabsorción de clusters y átomos. Nuestros cálculos se basan en técnicas numéricas sencillas; en particular, ciertas sumas infinitas son hechas de una forma exacta con funciones de Green apropiadas al potencial efectivo local del estado fundamental.

El problema mayor que existe en el estudio de la respuesta de un sistema a campos externos que varían con el tiempo, en el marco del funcional de la densidad, es que no existe un teorema comparable al de Hohenberg y Kohn para sistemas arbitrarios dependientes del tiempo. La formulación matemática de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDFT) ha sido discutida en [58] en la que se establece que el potencial $v(\mathbf{r},t)$ que determina una densidad $n(\mathbf{r},t)$ queda determinado de manera única siempre que la aplicación $v \to n$ sea invertible. Así se puede construir un principio de acción estacionaria para el sistema del cual derivar un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger dependiente del tiempo a una sola partícula (semejantes a las ecuaciones de Kohn-Sham). La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDFT: time dependent functional theory) basada en el teorema de Runge y Gross [58] traslada el difícil problema de muchos electrones interactuantes en un potencial externo dependiente del tiempo $V(\mathbf{r},t)$ a un problema mucho más sencillo de electrones no interactuantes en un potencial efectivo dependiente del tiempo $V_{eff}(\mathbf{r},t) = V(\mathbf{r},t) + V_H(\mathbf{r},t) + V_{xc}(\mathbf{r},t)$ tal que lleva a la misma densidad $n(\mathbf{r},t)$. Para obtener un esquema de cálculo práctico, el potencial de intercambio y correlación se aproxima por un función instantánea de la densidad local

$$V_{xc}^{ALDA}[n(\mathbf{r},t)] = \left[\frac{\delta\epsilon_{xc}(n)}{\delta n}\right]_{n=n(\mathbf{r},t)} \tag{1.37}$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la densidad de energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo de electrones con densidad n. Este esquema se conoce como la "aproximación de la densidad local adiabática" (adiabatic local density approximation, ALDA) [30] [31]. Dado que las condiciones de validez de la ALDA (densidad y potencial lentamente variables en espacio y tiempo) raramente se verifican en los experimentos, se han hecho varios intentos para mejorarla [59]. Todas estas aproximaciones tienen ciertas inconsistencias, como el fallo para satisfacer el llamado "teorema del potencial armónico" [60] y otras simetrías fundamentales. Recientemente se ha visto que la raiz de esas dificultades está en el hecho de que el potencial de intercambio y correlación en la TDFT es un funcional de la densidad intrínsecamente no local, es decir, un funcional que no admite un desarrollo en gradientes [61]. Afortunadamente, es posible un desarrollo en gradientes si la teoría se formula en términos de la "densidad de corriente" [61]. De esta forma, Viguale y Kohn [61] desarrollaron una teoría del funcional de la densidad de corriente dependiente del tiempo y en el

contexto de la teoría de respuesta lineal dieron una expresión para el potencial vectorial de intercambio y correlación para un sistema con densidad lentamente variable sujeta a un potencial vectorial externo también variando lentamente en el espacio a una frecuencia finita ω.

Recientemente se ha demostrado [62] que el funcional de intercambio y correlación de la teoría del funcional de la densidad dependiente de spin es idéntico (para un cierto conjunto de densidades) al funcional de intercambio y correlación de la teoría del funcional de la densidad de corriente. Por otra parte también se ha demostrado [63], mediante una teoría de perturbaciones dependiente del tiempo en el contexto de la teoría del funcional de la densidad que es posible obtener un desarrollo perturbativo para el potencial de intercambio y correlación dependiente del tiempo. Según Görling [63], esto lleva a un esquema exacto Kohn-Sham dependiente del tiempo basado en teoría de perturbaciones.

Así pues, vamos a construir una teoría de perturbaciones para el estudio del efecto de un campo externo sobre nuestro sistema. Quedándonos a primer orden (respuesta lineal), [29] [30], determinaremos la función respuesta para un sistema a partir de la solución autoconsistente de Kohn-Sham para los distintos orbitales y autoenergías del estado fundamental (estados ocupados y no ocupados). Siguiendo las ideas de respuesta lineal se pueden construir las diferentes funciones de respuesta no lineales, necesarias para el estudio de la "generación del segundo armónico"en superficies y átomos [64].

Hacemos estas aproximaciones:

- Utilizaremos la teoría de respuesta lineal, suponiendo la aplicabilidad del funcional de la densidad al estudio de propiedades de respuesta dinámica.

- Se desprecia la dispersión espacial. Como la longitud de onda es bastante mayor que el radio del agregado se supone que todos los electrones ven el mismo campo. Equivale a una aproximación dipolar del campo de fotones.

- Asumiremos que el mismo funcional de intercambio y correlación es válido para todas las frecuencias, esto es, usaremos un funcional estático para el intercambio y correlación.

- Estudiaremos la respuesta de nuestros sistemas tanto a campos eléctricos como magnéticos. Estudiaremos tanto la respuesta al operador dipolar eléctrico como la respuesta al operador de spin [56] [57].

Estudiamos la respuesta de un agregado a un campo perturbativo externo, dependiente de la componente de spin (que no explicitamos), caracterizado por un potencial

$$V_{ext}^{\sigma}(\mathbf{r},t) = \int d\omega \exp^{-i\omega t} V_{ext}^{\sigma}(\mathbf{r},\omega) \tag{1.38}$$

dependiente del tiempo. Este campo externo induce una perturbación de la densidad electrónica dependiente del tiempo,

$$\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},t) = \int d\omega \exp^{-i\omega t} \delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega) \tag{1.39}$$

con componentes de Fourier $\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega)$.

Consideramos nuestro sistema electrónico formado por dos subsistemas: el de los electrones con spin "up" y el de los electrones con spin "down". En primer orden, la respuesta de cada subsistema al campo, V^{σ}_{ext}, es caracterizada por un pequeño cambio en los orbitales Kohn-Sham de un electrón:

$$\psi^{\sigma}_{i} = \exp(-i\varepsilon^{\sigma}_{i}t)(\phi^{\sigma}_{i0} + \delta\psi^{\sigma}_{i}) \tag{1.40}$$

Notacionalmente $\psi^{\sigma}_{i}(\mathbf{r},t)$ son las funciones de onda de partícula única que dependen de las coordenadas y del tiempo y ϕ^{σ}_{i} son las funciones de onda no perturbadas que tienen sólo una dependencia espacial y no temporal (el campo perturbado se conecta a t=0).

Las ecuaciones que han de satisfacer las funciones de onda son:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi^{\sigma}_{i}(\mathbf{r},t) = \left(-\tfrac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}_{eff}(n^{\uparrow},n^{\downarrow},\mathbf{r})\right)\psi^{\sigma}_{i}(\mathbf{r},t) \tag{1.41}$$

donde:

$$V^{\sigma}_{eff}[n^{\uparrow},n^{\downarrow},\mathbf{r}] = V^{\sigma}_{eff}[n^{\uparrow}_{0},n^{\downarrow}_{0},\mathbf{r}] + \delta V^{\sigma}_{eff} \tag{1.42}$$

y:

$$\delta V^{\sigma}_{eff} = V^{\sigma}_{ext} + \sum_{\sigma'}\int d\mathbf{r}' \left[\frac{1}{\mid \mathbf{r}-\mathbf{r}' \mid} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})\delta n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}\right]\delta n_{\sigma'}(\mathbf{r}') \tag{1.43}$$

La correspondiente densidad electrónica del estado perturbado puede ser escrita, en primer orden de perturbaciones, como:

$$n^{\sigma} = n^{\sigma}_{0} + \delta n^{\sigma} \tag{1.44}$$

siendo:

$$\delta n^{\sigma} = \sum_{i}(\phi^{*\sigma}_{i0}\delta\psi^{\sigma}_{i} + \delta\psi^{*\sigma}_{i}\phi^{\sigma}_{i0}) \tag{1.45}$$

Podemos escribir:

$$\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{\sigma'}\int d\mathbf{r}'\ \chi^{\sigma\sigma'}_{0}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)\ \delta V^{\sigma'}_{eff}(\mathbf{r}',\omega) \tag{1.46}$$

donde χ_0 es la susceptibilidad de partícula-independiente, que tiene la forma:

$$\chi_0^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{i=1}^{occ} [\phi_i^{\sigma *}(\mathbf{r})\phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}')G^{\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varepsilon_i^{\sigma}+h\omega) + \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r})\phi_i^{\sigma *}(\mathbf{r}')G^{\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varepsilon_i^{\sigma}-h\omega)] \tag{1.47}$$

donde ϕ_i^{σ} son los orbitales Kohn-Sham ocupados del cluster en su estado fundamental, ε_i^{σ} los correspondientes autovalores y $G^{\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\varepsilon_i^{\sigma}\pm h\omega)$ son las funciones de Green retardadas asociadas al potencial efectivo Kohn-Sham del estado fundamental:

$$\left[E^{\sigma} + \tfrac{1}{2}\nabla^2 - V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}, t=0)\right] G^{\sigma}(\mathbf{r},\mathbf{r}',E^{\sigma}) = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{1.48}$$

Por ser pequeño nuestro campo aplicado es suficiente considerar la teoría de respuesta lineal, que relaciona las componentes individuales $\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega)$ de la densidad inducida con las del potencial externo a través de las ecuaciones:

$$\delta n^{\sigma}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{\sigma'} \int d\mathbf{r}' \; \chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) \; V_{ext}^{\sigma'}(\mathbf{r}',\omega) \tag{1.49}$$

donde $\chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega)$ es la susceptibilidad del sistema de electrones interactuantes. Podemos deducir las relaciones entre $\chi_0^{\sigma\sigma'}$ y $\chi^{\sigma\sigma'}$ a través de 4 ecuaciones de tipo Dyson:

$$\begin{aligned} \chi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) &= \chi_0^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r},\mathbf{r}',\omega) \\ &+ \sum_{\sigma_1,\sigma_2} \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \quad \chi_0^{\sigma\sigma_1}(\mathbf{r},\mathbf{r}_1,\omega) \; \{\tfrac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} + K_{xc}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\} \; \chi^{\sigma_2\sigma'}(\mathbf{r}_2,\mathbf{r}',\omega) \end{aligned} \tag{1.50}$$

donde:

$$K_{xc}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n^{\sigma}(\mathbf{r}_1)\partial n^{\sigma'}(\mathbf{r}_2)} \tag{1.51}$$

Estudiamos la respuesta tanto a campos eléctricos multipolares como a campos magnéticos.
Cuando aplicamos un campo eléctrico multipolar, $V_{ext}^{\sigma} = \epsilon_0 r^l P_l(cos\theta)$, el cual no depende lógicamente de la componente de spin, tenemos:

$$V_{ext}^{\uparrow} = V_{ext}^{\downarrow} = V_{ext} = \epsilon_0 r^l P_l(cos\theta) \tag{1.52}$$

En el caso dipolar, $l = 1$, resulta:

$$V_{ext} = \epsilon_0 r cos\theta = \epsilon_0 z \tag{1.53}$$

En este caso las ecuaciones 1.49 nos conducen a:

$$\delta n^{\uparrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} + \chi^{\uparrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.54}$$

$$\delta n^{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\downarrow\uparrow} + \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.55}$$

con lo que la densidad de carga total inducida y la densidad de spin son:

$$\delta n = \delta n_{\uparrow} + \delta n_{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} + \chi^{\uparrow\downarrow} + \chi^{\downarrow\uparrow} + \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.56}$$

$$\delta m = \delta n_{\uparrow} - \delta n_{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} + \chi^{\uparrow\downarrow} - \chi^{\downarrow\uparrow} - \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.57}$$

Definimos los operadores:

$$\chi_{nn} = \chi^{\uparrow\uparrow} + \chi^{\uparrow\downarrow} + \chi^{\downarrow\uparrow} + \chi^{\downarrow\downarrow} \tag{1.58}$$

$$\chi_{mn} = \chi^{\uparrow\uparrow} + \chi^{\uparrow\downarrow} - \chi^{\downarrow\uparrow} - \chi^{\downarrow\downarrow} \tag{1.59}$$

tales que:

- χ_{nn} describe la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico aplicado
- χ_{mn} describe la respuesta de la densidad de spin a un campo eléctrico aplicado

En el caso de un campo magnético (descrito simplemente por el operador σ^z) $V^{\sigma}_{ext} = \epsilon_0 r^l P_l(cos\theta)\sigma^z$, tenemos

$$V^{\uparrow}_{ext} = -V^{\downarrow}_{ext} = V_{ext} = \epsilon_0 r^l P_l(cos\theta) \tag{1.60}$$

y en el caso dipolar:

$$V_{ext} = \epsilon_0 r cos\theta = \epsilon_0 z \tag{1.61}$$

Así pues, las ecuaciones 1.49 se escriben en este caso:

$$\delta n^{\uparrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} - \chi^{\uparrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.62}$$

$$\delta n^{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\downarrow\uparrow} - \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.63}$$

con lo que la densidad de carga total inducida y la de spin son:

$$\delta n = \delta n_{\uparrow} + \delta n_{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} - \chi^{\uparrow\downarrow} + \chi^{\downarrow\uparrow} - \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.64}$$

$$\delta m = \delta n_{\uparrow} - \delta n_{\downarrow} = \int d\mathbf{r}'(\chi^{\uparrow\uparrow} - \chi^{\uparrow\downarrow} - \chi^{\downarrow\uparrow} + \chi^{\downarrow\downarrow})V_{ext}(\mathbf{r}', \omega) \tag{1.65}$$

Definimos los operadores:

$$\chi_{nm} = \chi^{\uparrow\uparrow} - \chi^{\uparrow\downarrow} + \chi^{\downarrow\uparrow} - \chi^{\downarrow\downarrow} \tag{1.66}$$

$$\chi_{mm} = \chi^{\uparrow\uparrow} - \chi^{\uparrow\downarrow} - \chi^{\downarrow\uparrow} + \chi^{\downarrow\downarrow} \tag{1.67}$$

tales que:

- χ_{nm} describe la respuesta de la densidad de carga a un campo magnético aplicado
- χ_{mm} describe la respuesta de la densidad de spin a un campo magnético aplicado

La función respuesta es facilmente obtenida:

$$R(w) = \frac{1}{\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \delta h(\mathbf{r}) z \tag{1.68}$$

donde h representa, o bien la densidad de carga n, o bien la de spin m.

Para conectar con propiedades medibles, es usada la regla de oro de Fermi para obtener la sección eficaz de fotoabsorción:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} Im[\alpha(\omega)] \tag{1.69}$$

1.3.2.1 Límite en el caso paramagnético

En el caso paramagnético ($n^{\uparrow} = n^{\downarrow}$) debemos reproducir las ecuaciones de respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico y las de respuesta de la densidad de spin a uno magnético que ya han sido utilizadas.

En este caso los cuatro kernels $K_{xc}^{\sigma\sigma'}$ son iguales dos a dos:

$$K_{xc}^{\uparrow\uparrow} = K_{xc}^{\downarrow\downarrow} = K_{xc} + I_{xc} \tag{1.70}$$

$$K_{xc}^{\uparrow\downarrow} = K_{xc}^{\downarrow\uparrow} = K_{xc} - I_{xc} \tag{1.71}$$

donde:

$$K_{xc} = \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r}) \partial n(\mathbf{r}')} \tag{1.72}$$

$$I_{xc} = \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial m(\mathbf{r}) \partial m(\mathbf{r}')} \tag{1.73}$$

que son los dos Kernels estudiados hasta ahora para capas cerradas [56] [57]. Con esta idea presente, las cuatro ecuaciones de tipo Dyson pueden reordenarse convenientemente, y obtenemos estas otras cuatro:

$$\chi_{nn} = \chi^0_{nn} + \chi^0_{nn}(\frac{1}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} + K_{xc})\chi_{nn} \tag{1.74}$$

$$\chi_{mm} = \chi^0_{mm} + \chi^0_{mm} I_{xc} \chi_{mm} \tag{1.75}$$

$$\chi_{nm} = 0 \tag{1.76}$$

$$\chi_{mn} = 0 \tag{1.77}$$

es decir, NO hay respuesta magnética a campo eléctrico ni eléctrica a campo magnético en aquellos sistemas con densidades up y down iguales.

Dado que el campo externo aplicado, tanto en el caso eléctrico como magnético, tiene un momento angular bien definido, la respuesta es diagonal en l y las ecuaciones se simplifican mucho.

$$V_{ext} = \epsilon_0 r cos\theta = \epsilon_0 r \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/2} Y_{10}(\hat{r}) \tag{1.78}$$

y haciendo desarrollos multipolares de la forma:

$$\chi_0^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{Lm} \chi_{0L}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) Y_L^{m*}(\hat{r}) Y_L^m(\hat{r}') \tag{1.79}$$

y lo mismo para la función de Green y para el Kernel de la función respuesta, tendremos que la ecuación del operador de polarización de partícula independiente pasa a escribirse:

$$\chi_{0L}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_{l,l'} \frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2L+1)} \left(\langle l'0l0|L0\rangle\right)^2 R_l^\sigma(r) R_l^\sigma(r') \tag{1.80}$$
$$\left([H_0^{\sigma'} - \varepsilon_L^{\sigma'} - \omega]^{-1}_{l',r,r'} + [H_0^{\sigma'} - \varepsilon_L^{\sigma'} + \omega]^{-1}_{l',r,r'}\right)$$

donde la suma es restringida a aquellos momentos angulares orbitales, l, l' tal que $L + l' + l$ es par.

En esta ecuación, R_l son las soluciones radiales de las ecuaciones de Kohn-Sham. $(\phi^\sigma(\mathbf{r}) = R_l^\sigma Y_{lm}(\hat{r}))$

Para la componente l-ésima de la función de Green utilizamos la representación:

$$[H_0^\sigma - E]^{-1}_{l,r_1,r_2} = \frac{j_l^\sigma(r_<, E) h_l^\sigma(r_>, E)}{W^\sigma[j_l^\sigma, h_l^\sigma]} \tag{1.81}$$

donde j_l y h_l son las soluciones radiales de las ecuaciones de Kohn-Sham para una energía E, siendo la primera regular en el origen, y la segunda satisface la condición de contorno de onda saliente para largas distancias; $r_<(r_>)$ son el menor(mayor) de r_1, r_2. W es Wronskiano de la transformación:

$$W^\sigma[j_l, h_l] = r^2 \left(h_l^\sigma \frac{dj_l^\sigma}{dr} - j_l^\sigma \frac{dh_l\sigma}{dr}\right) \tag{1.82}$$

el cual es independiente del valor de r tomado.

La variación de la densidad o magnetización radial asociada con el campo externo es la calculada por la relación:

$$\delta h_1(r) = \epsilon_0 \left(\tfrac{4\pi}{3}\right)^{1/2} \int dr' \; r'^2 \; \chi_{ij,1}(r, r', \omega) \; r' \tag{1.83}$$

siendo h o la densidad o magnetización y $i, j = n, m$ donde $\delta h_1(\mathbf{r}) = \delta h_1(r) Y_1(\hat{r})$

En el caso dipolar, la componente $L = 1$ de la función respuesta del sistema es:

$$R_1(\omega) = \tfrac{4\pi}{3} \iint dr \; r^3 \; dr' \; r'^3 \; \chi_{ij,1}(r, r', \omega) \tag{1.84}$$

Queremos hacer notar que las funciones respuesta no interactuantes χ_0^{nn} y χ_0^{mm} son las mismas. Es decir, para electrones no interactuantes la densidad de carga responde a un campo eléctrico de igual forma que la de spin a un campo magnético.

La RPA(random-phase approximation) corresponde a despreciar K_{xc}, esto es , distorsiones del hueco de intercambio y correlación en la ecuación de Dyson. La esencia de esta aproximación es permitir a los electrones responder como partículas libres al campo de Hartree inducido. Ya que un campo magnético no induce una carga neta no hay campo de Coulomb inducido en la ecuación. La RPA para la respuesta magnética corresponde a la teoría para partículas no interactuantes. En la teoría completa hay sin embargo una interacción x-c debida a la polarización de spin del hueco de intercambio y correlación.

Capítulo 2

Estado fundamental: efectos iónicos y de spin

En este capítulo estudiamos las mejoras que se obtienen en algunas propiedades del estado fundamental de agregados metálicos al tener en cuenta la geometría iónica (sección 2.1) y la polarización de spin (sección 2.2). También se considera en la sección 2.1 la mejora de las aproximaciones semilocales de gradiente (GGA) sobre la usual LDA para el funcional de intercambio y correlación.

2.1 Efectos del substrato iónico: *SAPS- SJM*

2.1.1 Introducción

En esta sección repasaremos, en primer lugar, los resultados obtenidos por el modelo SJM, descrito en el capítulo 1, para clusters de Al y Na. Después haremos un análisis comparativo de esos resultados con los que nosotros obtenemos utilizando el modelo SAPS.

Es conocido que la tensión superficial puede comprimir un sistema finito como una gota líquida, un núcleo atómico o un agregado metálico [65] [66]. A partir de un agregado con la densidad del sólido, medida por r_s^B, el radio debe de disminuir, produciendo un aumento de la densidad, hasta un punto en el que la disminución de la energía de superficie sea compensado por el aumento de la energía de volumen. Esta alteración de la densidad puede ser significativa para un sistema compuesto por apenas algunos átomos [65]. Si el agregado estuviese cargado, la repulsión coulombiana puede superar la tensión superficial, provocando un fenómeno de autoexpansión.

Consideramos en primer lugar agregados neutros. Tanto los clusters de Al como los de Na sufren una autocompresión, $r_s^*/r_s^B < 1$, esto es, la densidad iónica es más elevada para el cluster que para el sólido. Este efecto es más intenso cuanto menor

sea el número de átomos siendo pequeño a partir de Na_{20}.

La rigidez elástica de agregados pequeños de Al es prácticamente igual que para el sólido. Para Na es siempre menor. La rigidez elástica, conforme aumenta el número de átomos del cluster se aproxima al valor del sólido, tomando valores mayores que éste en los clusters de Al y valores menores en los clusters de Na.

Es de esperar que en un agregado la presencia de carga no compensada reduzca el efecto de autocompresión. En los casos donde el término de carga consiga superar la tensión superficial, se espera que el sistema sufra una autoexpansión. Así los agregados de Na^+ presentan siempre autocompresión y Na^{++} sufren autoexpansión y a partir de un cierto tamaño (N=8) autocompresión. Los clusters de Al^+ y Al^{++} siempre sufren autocompresión.

En lo que respecta al modelo de rigidez elástica se concluye que los clusters de Al^{++} son más duros que el sólido, mientras que los de Na^{++} son más blandos.

Para Na los agregados neutros tienen una mayor autocompresión que los cargados, ya sean positivos o negativos. Si en Na se fija un tamaño determinado y se varía la carga el mínimo de r_s^* está cerca de q=0, existiendo una simetría entre los de carga positiva y negativa. Para Al los agregados neutros tienen mayor autocompresión que los agregados cargados negativamente, pero, sin embargo, menor que los cargados positivamente. Así si en Al fijamos un tamaño y variamos la carga el mínimo de r_s está en q=1.

Aunque el SAPS es un modelo más sofisticado que el SJM, una vez que se considera explícitamente las posiciones de los iones, la física contenida en ellos debe ser comparable, entre otras razones, porque ambos usan una media esférica del pseudopotencial.

2.1.2 Resultados

2.1.2.1 Densidades electrónicas

En primer lugar, mostramos en la figura 2.1 las densidades electrónicas para los clusters Na_8 ($r_s = 3.93, z = 1$) y Al_8 ($r_s = 2.07, z = 3$) obtenidas mediante los modelos SAPS y SJM (consideramos el agregado relajado, $r_s = r_s^*$).

En el modelo SAPS hemos utilizado el pseudopotencial de "core evanescente", recientemente propuesto, que tiene la ventaja de que es un pseudopotencial local y analítico y que describe generalmente bien las principales propiedades físicas del bulk de metales simples ([67],[68],[69]). En el modelo SJM hemos usado el pseudopotencial de Ashcroft, más simple, con el radio de core fijado mediante la condición de estabilidad del bulk. Usando otros pseudopotenciales locales con un único parámetro llegaríamos a los mismos resultados.

Concluimos que las densidades son algo diferentes, especialmente en el interior (la densidad del SAPS es más baja allí). La difusividad es más grande para el SAPS

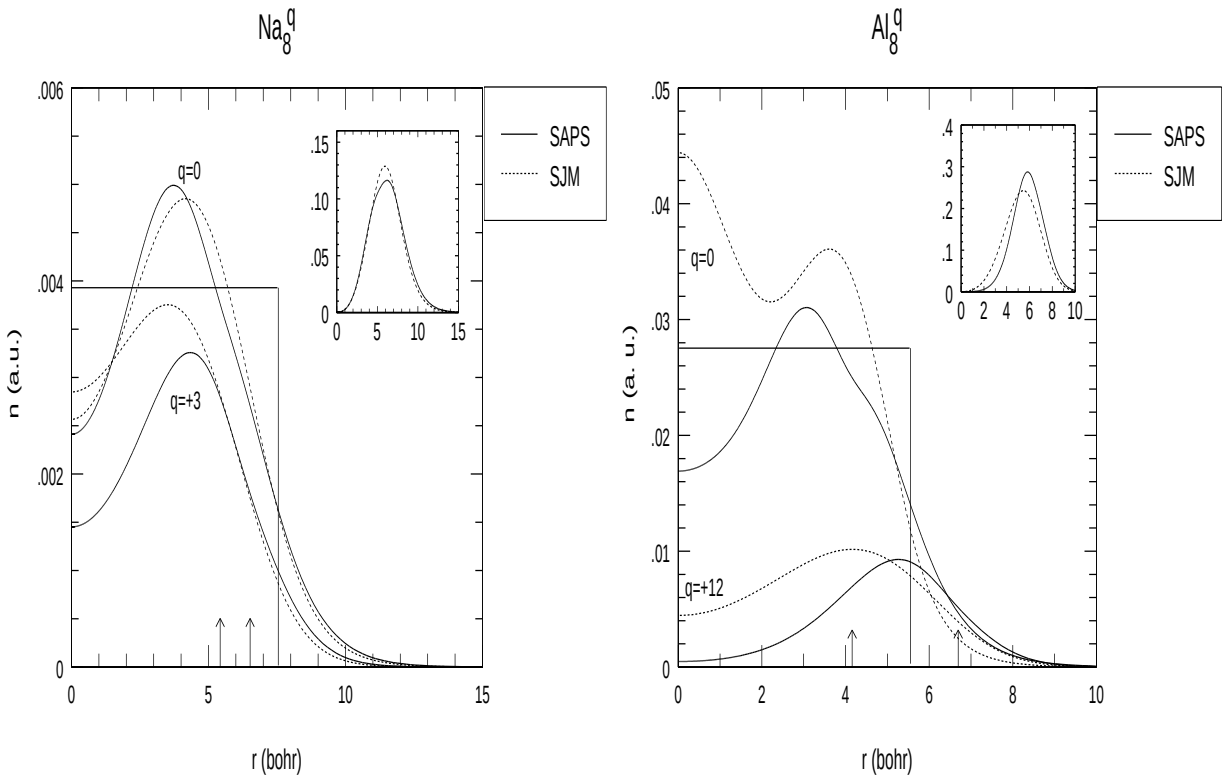

Figura 2.1: Densidades electrónicas para clusters neutros y cargados de ocho átomos de sodio **izquierda** y de aluminio **derecha** obtenidas con el SAPS y el SJM tomando $r_s = r_s^*$. Los gráficos en las esquinas superiores representan la cantidad $r^2 n$, en unidades arbitrarias. Las dos flechas verticales en cada figura indican la posición de la capa iónica en el SAPS: la de la izquierda corresponde al sistema neutro y la de la derecha al cargado.

que para el SJM (esto conduciría a un corrimiento hacia el rojo del plasmón de superficie relativo al pico de Mie [45]). Sin embargo, la densidad de probabilidad radial $r^2n(r)$ es muy similar en ambos modelos. Hemos hecho una comparación similar para sistemas cargados positivamente (Na_8^{3+} y Al_8^{12+}) obteniendo las mismas conclusiones.

2.1.2.2 Energía cohesiva

Consideramos ahora la energía cohesiva de los clusters en los dos modelos. La energía cohesiva es la diferencia entre la energía de un átomo libre y la energía de enlace por átomo en el cluster:

$$E_{coh}(N_{at}) = E(z) - \frac{E(zN_{at})}{N_{at}} \tag{2.1}$$

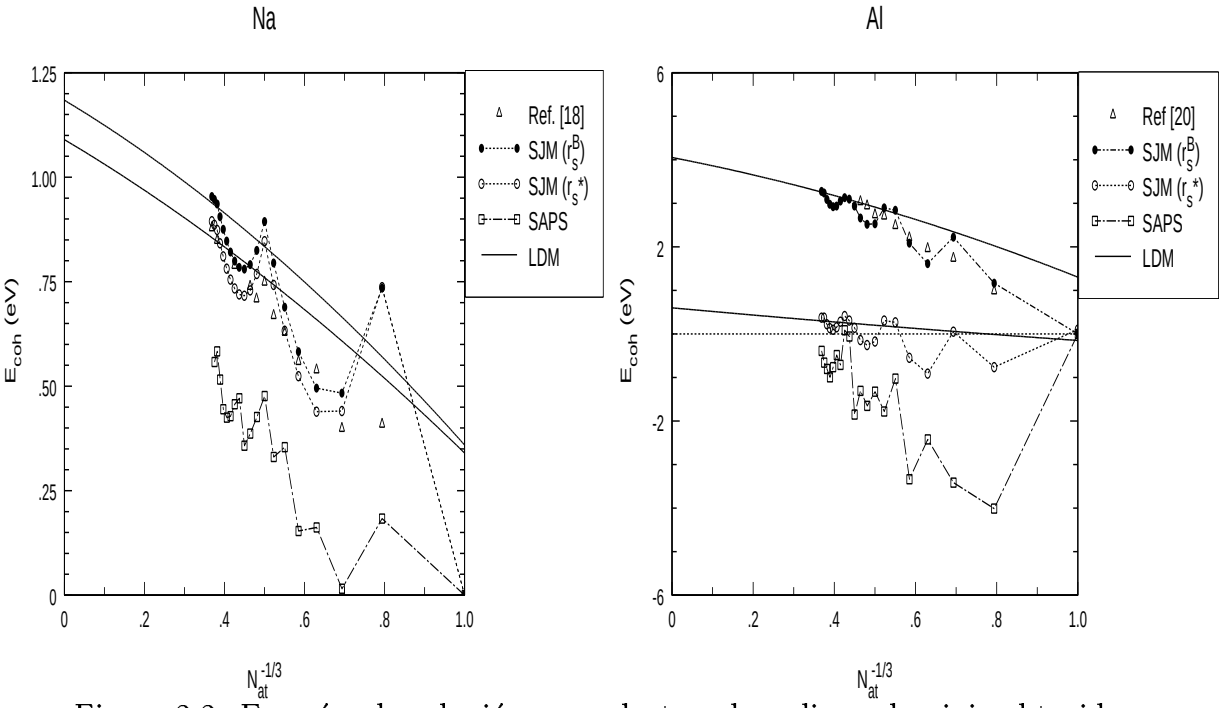

Figura 2.2: Energías de cohesión para clusters de sodio y aluminio obtenidas mediante el SAPS y el SJM de dos maneras: una en la que la densidad está fijada al valor del sólido (SJM(r_s^B)), y otra cuya densidad es dada por la ecuación 1.28 (SJM (r_s^*)). Las curvas de gota líquida (LDM) fueron obtenidas usando el valor de Kohn-Sham para la energía del átomo. Los valores experimentales fueron tomados de la referencia [71] para el sodio y de la referencia [73] para el aluminio.

La figura 2.2 representa la energía cohesiva para clusters pequeños de Na y Al utilizando el modelo SAPS y las dos versiones del modelo SJM: una que tiene en cuenta el efecto de autocompresión y otra con la densidad del background fijada en el valor del bulk, $r_s = r_s^B$. También hemos incluido en la figura la energía de gota líquida en el SJM:

$$E_{coh}^{LDM}(N_{at}) = a_s z^{2/3}(1 - N_{at}^{-1/3}) + a_c z^{1/3}(1 - N_{at}^{-2/3}) \tag{2.2}$$

donde a_s el coeficiente de energía superficial y a_c el coeficiente de curvatura de energía. En el caso de autocompresión, éste es reemplazado por [65]:

$$\tilde{a}_c = a_c - \frac{1}{2}\frac{(a_s')^2}{a_v''} \tag{2.3}$$

Para Na tenemos $a_c = 0.18eV$ y para Al $a_c = -0.10eV$ que difieren de los valores sin incluir la compresión : 0.26 y 0.65 eV respectivamente. La energía de superficie no cambia al considerar la compresión ($a_s = 0.57$ para Na y 0.86 para Al).

La energía cohesiva en SAPS es mucho más pequeña que en el modelo SJM, aunque un modelo similar (con máximos en los clusters de capas cerradas) es visible. Para el Na los resultados incluyendo autocompresión en el SJM son similares con cálculos Car-Parrinello [70] y a los valores experimentales [71]. En el caso de Al los resultados en el modelo SJM sin incluir la autocompresión están en buen acuerdo con resultados Car-Parrinello [72] y con experimentos [73] mientras que ambos, el SJM con autompresión y SAPS, dan valores negativos para clusters pequeños.

Ello es debido a la aproximación esférica en ambos modelos, ya que es conocido que clusters pequeños tienen estructuras planas. La restricción esférica, válida para el átomo, es algo artificial para el bulk sólido. Esto hace que la energía de los electrones de valencia SAPS sea demasiado alta y la energía de cohesión demasiado baja. En el SJM, son similares los errores cometidos para el átomo y para el bulk.

La energía cohesiva en el modelo SAPS y la energía de enlace depende del pseudopotencial elegido. La Tabla 2.1 da una idea cuantitativa de esta dependencia.

	Ashcroft			*core evanescente*		
	E/N	E_c	R_{out}	E/N	E_c	R_{out}
Al_1	-17.83			-17.91		
Al_2	-16.15	-5.05	2.12	-16.58	-4.01	2.01
Al_8	-17.08	-2.24	4.20	-17.48	-1.31	4.15

Tabla 2.1: Energías de enlace por electrón y de cohesión de algunos agregados de Al para diferentes pseudopotenciales obtenidos mediante el modelo SAPS. Tambien está indicado el radio de la última capa iónica.

Los resultados SAPS para la energía de cohesión, cuando reemplazamos el pseudopotencial de "core evanescente"por el de Manninen [74], siguen quedando negativos para los clusters pequeños de Al.

2.1.2.3 TFDW4

Además de la estructura de capas electrónicas, conduciendo a números mágicos, que aparecen en ambos modelos, en el modelo SAPS una estructura iónica refleja oscilaciones en la energía total. Para distinguir los efectos electrónicos de los geométricos, hemos evaluado la contribución de la energía cinética por medio del funcional TFDGW4 [75] [76] usando la densidad electrónica autoconsistente Kohn-Sham de cada modelo. En la figura 2.3 representamos las energías de enlace resultantes para clusters de Na neutros.

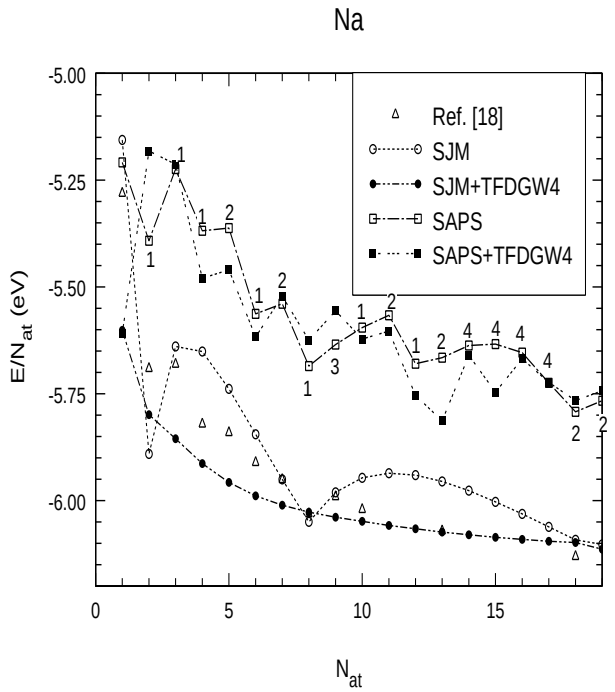

Figura 2.3: Energía de enlace por átomo para clusters de Na en el modelo SAPS y en el modelo SJM. La curva indicada por TFDGW4 representa la energía obtenida substituyendo el funcional de energía cinético cuántico por el funcional TFDGW4 con la densidad de Kohn-Sham. Los números indican la estructura de capas iónicas en SAPS: 1- una única capa iónica; 2- una capa con un átomo en el centro; 3- dos capas iónicas; 4- dos capas iónicas con un átomo en el centro.

De esta forma, la estructura de capas electrónicas producida por el operador

cuántico de energía cinética de las ecuaciones de Kohn-Sham es parcialmente anulado. En ambos casos, es claro que con el nuevo funcional obtendríamos autoconsistentemente una diferente estructura iónica y background iónico, pero hemos evaluado una energía cinética semiclásica con la densidad cuántica como en la referencia [76].

En el SJM obtenemos una curva suave, que hemos ajustado por la fórmula de la gota líquida; los coeficientes de curvatura y superficie son $a_s = 0.52eV$ y $a_c = 0.22eV$ que acuerdan muy bien con los resultados obtenidos por el problema de superficies planas, respectivamente 0.58 eV y 0.26 eV [15]. Pero, en SAPS, nos encontramos oscilaciones principalmente debidas a la reorganización de capas iónicas. Un aumento de la energía surge cuando una nueva capa es añadida. Esto sucede cuando vamos desde $N_{at} = 4$ hasta $N_{at} = 5$ o desde $N_{at} = 13$ hasta $N_{at} = 14$. Salvo para $N_{at} = 1$ el resultado SJM está por encima siempre de los resultados SAPS.

2.1.2.4 Radios

Con el fin de comparar la evolución con el tamaño del cluster, en los dos modelos, hemos pintado en la figura 2.4 el radio de la capa iónica externa, R_{out}, en SAPS dividido por $R(N) = R_{jell}(N) - d/2$, donde d es la distancia entre planos paralelos en el bulk sólido, frente a N_{at}.

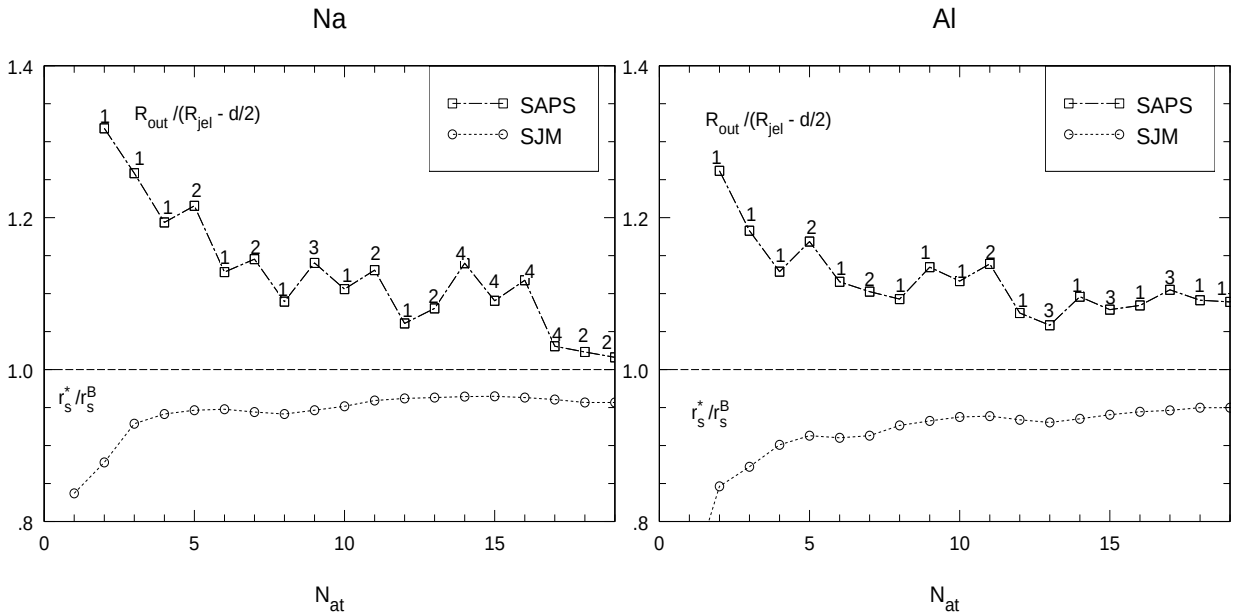

Figura 2.4: Evolución del tamaño de la última capa iónica, R_{out}, en SAPS y del parámetro de densidad iónica de equilibrio , r_s^*, en SJM, para clusters de sodio y aluminio. Los números sobre los puntos del SAPS tienen el mismo significado que en la figura 2.3.

Es conocido, desde la física de superficies (la superficie plana es el límite de una superficie curva de un cluster grande) que el primer plano está localizado a una distancia $x = -d/2$ desde el borde del jellium en $x = 0$. La cantidad $d = 1.436r_0$ es la distancia entre los planos 110 en la estructura bcc y $d = 1.477r_0$ es la distancia entre los planos 111 en la estructura fcc. Vemos que R_{out}/R tiende a uno por encima aunque en el SAPS es difícil el estudio de clusters grandes para ver el límite superficial. Este efecto de dilatación de la capa externa iónica con respecto al límite superficial es particularmente claro para clusters pequeños. Por otro lado, observamos contracción en SJM; en la figura 2.4, r_s^*/r_s^B va a uno por debajo cuando N_{at} aumenta. En ambos modelos la aproximación al límite asintótico es más rápida para Na que para Al. Las distancias entre vecinos iónicos dentro de cada capa son más pequeñas que en el bulk y difieren de una capa iónica a otra. Esta contracción inhomogénea del SAPS ha sido observada antes [77] [78]. Tal efecto está fuera del SJM ya que el background del jellium siempre tiene una densidad constante.

2.1.2.5 Sistemas cargados

Para analizar la conducta de sistemas cargados podemos fijar el tamaño (Na_8, Al_8) y aumentar la carga todo lo que podamos (figura 2.5).

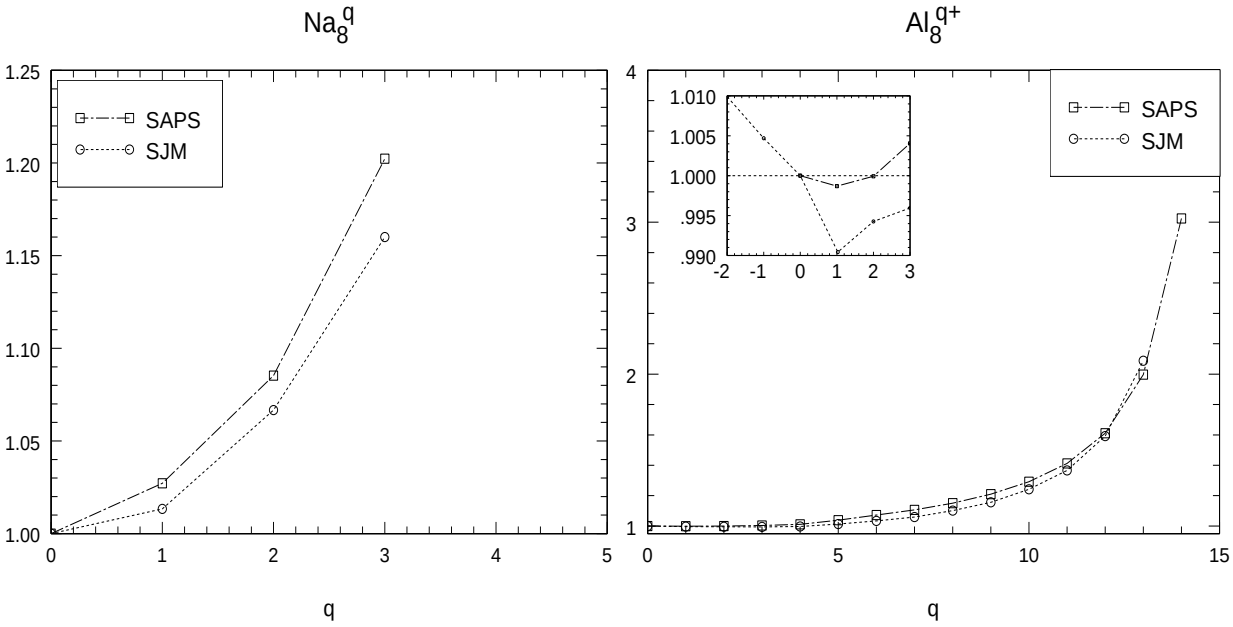

Figura 2.5: Densidades para el Na_8^{q+} y Al_8^{q+}, normalizadas por la densidad del agregado neutro, en función de la carga q. El gráfico más pequeño es una ampliación del grande para $-2 < q < 3$.

Vemos una fuerte similitud entre el fenómeno de explosión de volumen descrito

por el SJM y SAPS. El máximo de carga positiva que el Na_8 es capaz de ligar es q=9, mientras que para Al_8 es q=13 para el SJM y q=14 para el SAPS. Para el cluster Al_8 con q=+1 observamos en ambos modelos un pequeño efecto de autocompresión en lugar de autoexpansión con respecto a la densidad del neutro. Esto es un interesante efecto ya que es contrario a lo que uno espera.

2.1.2.6 Rigidez elástica

Finalmente, en la figura 2.6, comparamos la rigidez elástica de clusters de Al_8 cargados.

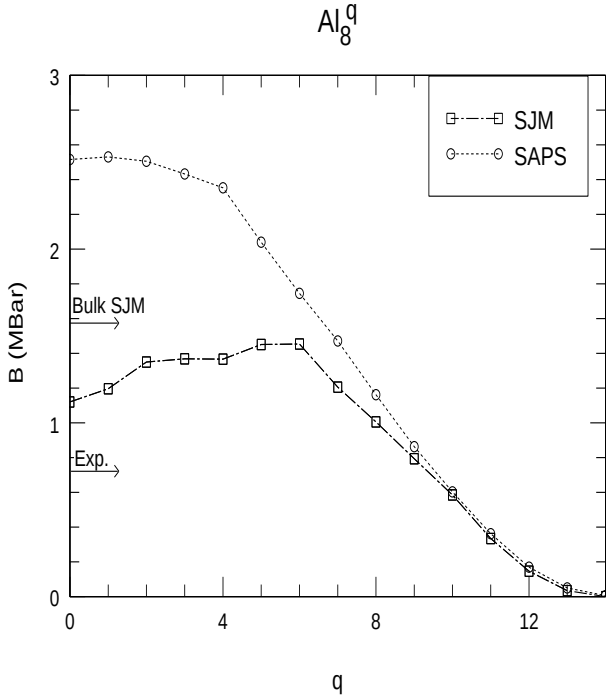

Figura 2.6: Rigidez elástica B para Al_8^{q+}, en función de la carga q, obtenida por el SAPS y por el SJM. Las flechas indican los valores del módulo de compresión obtenidos por el SJM para un sólido extenso y por los experimentos

Para obtener la rigidez elástica en el SAPS usamos la ecuación aproximando la segunda derivada de la energía por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \sim \frac{E(R_i - \delta r) + E(R_i + \delta r) - 2E(R_j)}{(\delta r)^2} \tag{2.4}$$

donde la energía del agregado fue calculada deslocalizando ligeramente los iones una pequeña distancia δr en dirección radial en relación a la posición del equilibrio R_j. Los dos valores acuerdan cuando la carga es grande, pero difieren para clusters

pequeños: el B de los clusters de *Al* neutros en el modelo SAPS es mucho mayor que en el SJM. Recordamos que el B dado por el SJM es mayor que el obtenido experimentalmente.

2.1.3 Conclusiones

La LDA para intercambio y correlación es el esquema más usado en la teoría del funcional de la densidad, pero otras aproximaciones pueden ser implementadas, las cuales intentan corregir algunas de sus deficiencias. Una de las más populares es una aproximación semilocal llamada "Generalized Gradient Approximation"(GGA) [79]. En lugar de la LDA hemos utilizado la GGA para calcular energías de cohesión. Los resultados se muestran en las figuras 2.7.

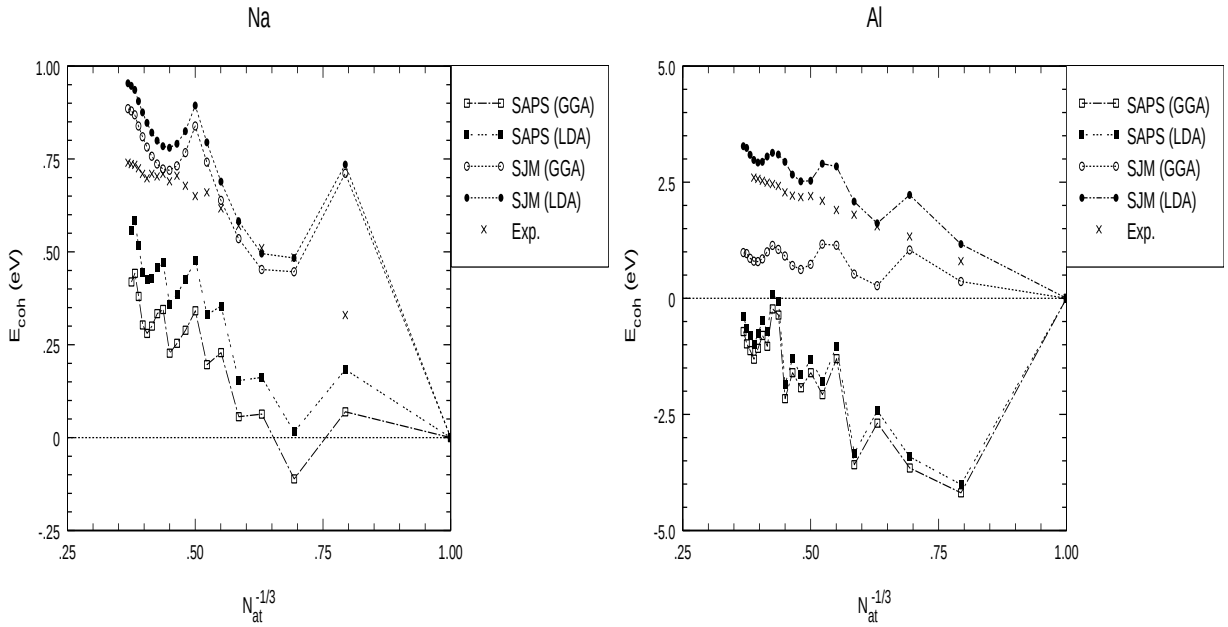

Figura 2.7: Energías de cohesión de clusters de sodio y aluminio obtenidas con los métodos SAPS y SJM y con las aproximaciones LDA y GGA.

Obtenemos una pequeña disminución de la energía de cohesión. Esta disminución es un rasgo conocido de la teoría del funcional de la densidad.

Podemos afirmar que aunque el SJM sea conceptual y prácticamente más simple, sus resultados para la energía de cohesión están en mejor acuerdo con la experiencia. La última capa iónica del SAPS y el radio del Jellium en SJM se aproximan al límite asintótico de forma diferente. Sin embargo, los resultados de los dos modelos comparan muy bien cuando variamos la carga manteniendo fijo el número de átomos. También la rigidez elástica obtenida por el SJM es más próxima al valor experimental que la obtenida mediante el modelo SAPS, al menos para agregados de Al.

2.2 Estado base y respuesta dipolar de Na_n y Na_nPb

En esta sección aplicaremos el formalismo dependiente del spin tanto para estudiar el estado fundamental de agregados puros Na_n y dopados Na_nPb como para estudiar la respuesta dipolar eléctrica de algunos de estos agregados. Veremos que hay importantes diferencias con estudios previos en los que no se incluía el grado de libertad del spin electrónico.

2.2.1 Introducción

Investigaciones sistemáticas de los espectros de masas de clusters bimetálicos A_nB, en los que clusters de metales nobles o alcalinos monovalentes fueron dopados con un átomo, han revelado que algunos sistemas bimetálicos que no son miscibles en fase bulk, si los son en fase gaseosa formando clusters metálicos mezclados de tamaño finito sobre un amplio rango [80]. Lo más importante es que, clusters bimetálicos específicos, como Na_6Eu, Na_8Hg o $Na_{18}Yb$, presentan un máximo prominente en sus respectivos espectros de masas [80]. En el caso de sodio-plomo el máximo observado para Na_6Pb es espectacular porque es el único cluster producido bajo ciertas condiciones experimentales [81].

Hay dos cálculos recientes de dinámica molecular de primeros principios que dan la estructura electrónica y geométrica de clusters Na_nPb con $n \leq 8$ [82] [83], mostrando que la formación de Na_nPb con $n = 7, 8$ es menos favorable que la formación de clusters de sodio puros del mismo tamaño. También se muestra en estas referencias que la excepcional estabilidad de Na_6Pb procede de una configuración altamente simétrica formada por un átomo de plomo dentro de un octaedro con los seis átomos de sodio en los vértices, y una estabilización adicional debida a capas electrónicas cerradas.

Recientemente la estructura de Na_6Pb ha sido recalculada por Jinlong y colaboradores [84] mediante cálculos *ab-initio* que incluyen un funcional de correlación dependiente del spin ("Discrete-variational local-spin-density", DV-LSD) y obtienen una geometría de equilibrio C_{3v} en lugar de la geometría O_h obtenida en las referencias [82] [83] [85] [86]. Cálculos preliminares de Balbás [87] muestran que la geometría C_{3v} de Jinlong [84] evoluciona a la geometría O_h tanto con LDA como con GGA.

Otros cálculos *ab-initio* recientes [85] [86] muestran que clusters hipermetálicos EM_6 $(E = C, Si, Ge, Sn, Pb; M = Li, Na, K, Rb, Cs)$ con simetría octaedral O_h son todos muy estables, anticipando la posible detección de más clusters del tipo EM_6. De hecho, el estudio de compuestos polilitiados mediante cálculos *ab-initio* fue iniciado hace varios años por Schleyer y colaboradores [88] anticipándose a la síntesis experimental y caracterización de CLi_6, que fue obtenida más tarde por Kudo [89]. Las propiedades termoquímicas de gases CLi_3, CLi_4 y CLi_6 han sido

también experimentalmente determinadas por Kudo [90]. Además, las especies de carbono polilitiadas CLi_8, CLi_{10} y CLi_{12} han sido estudiadas por Ivanic y Marsden [91] por medio de cálculos químico-cuánticos, enseñando que estas especies son estables termodinámicamente.

En esta sección realizamos cálculos de la estructura y de la energía total de clusters puros Na_n ($n < 20$) y dopados Na_nPb ($n \leq 17$) para comparar sus estabilidades relativas frente a la evaporación de un monómero de sodio considerando un rango más amplio de tamaños que en las referencias [82] [83] [85] [86]. Nuestros cálculos se basan en la LSDA con el funcional de intercambio y correlación dado por Perdew y Wang [9]. Para describir la estructura iónica utilizamos el modelo SAPS, en el que sólo los electrones de valencia son tratados explícitamente, y los cores son reemplazados por el reciente pseudopotencial atómico de Fiolhais y al. [22].

Cálculos SAPS similares, usando el pseudopotencial de Ashcroft [18] y el funcional de intercambio y correlación LDA de Gunnarsson-Lundqvist [6], han sido realizados por Molina y colaboradores [92] para los clusters A_mPb_n ($m \leq 8$ y $n \leq 5$) con $A = Li, Na, K, Rb, Cs$. En estos cálculos la motivación fue estudiar la posible formación de complejos en mezclas de líquidos $Alkalino - Pb$, un tema que ha sido recientemente revisado por van der Lugt [93].

También estudiamos en esta sección, por medio de la aproximación de la densidad de spin local dependiente del tiempo (TDLSDA), las propiedades de respuesta a un campo eléctrico dipolar de algunos clusters seleccionados de Na_n y Na_nPb.

2.2.2 Propiedades estructurales y electrónicas

2.2.2.1 Estructura electrónica y geométrica de clusters de sodio puros

Las geometrías obtenidas para los clusters Na_n con $n \leq 19$ se muestran en la figura 2.8 y en varios casos muestran importantes diferencias con las geometrías SAPS obtenidas en la referencia [94] usando el pseudopotencial de Ashcroft [18] y LDA.

Para el dímero Na_2 obtenemos una distancia interatómica de 5.54 u.a. similar al valor de 5.47 u.a. obtenido en el cálculo *ab-initio* de la referencia [95]. Como es lógico esperar del modelo SAPS, Na_3 forma un triángulo equilátero y Na_4 un tetraedro. Este tetraedro se puede formar, o bien ligando un átomo de sodio en el eje perpendicular al plano formado por el cluster Na_3, o bien uniendo perpendicularmente dos dímeros, Na_2, en planos paralelos. Para analizar estas posibilidades comparamos las diferencias de energías $E(Na_N) - E(Na_{N-n}) - E(Na_n)$ para diferentes n. De este modo Na_4 resulta del primer proceso, ya que la energía de evaporación de un monómero resulta mayor que la de un dímero. Los clusters Na_n con $5 \leq n \leq 8$ se forman por la unión del trímero Na_3 con el respectivo cluster Na_{n-3}. Na_5 es formado por un dímero de sodio unido perpendicularmente a uno de los enlaces del cluster Na_3, y Na_6 es un octaedro, unión de dos trímeros en planos perpendiculares.

Figura 2.8: Geometrías de los clusters Na_n obtenidas mediante el modelo SAPS utilizando la LSDA con el funcional de intercambio y correlación de Perdew y Wang [9]

Para el cluster Na_7 obtenemos una geometría muy diferente a la dada en la referencia [94] en donde resultaba un octaedro con un átomo de sodio en el centro. En este trabajo obtenemos una geometría que puede ser vista como un tetraedro deformado unido a un trímero. Esta interpretación es soportada por el hecho de que la energía de disociación de Na_7 en Na_4 y en Na_3 es la mayor. Para Na_8 resulta, como siempre en el SAPS, el antiprisma cuadrado.

Entre los clusters $Na_9 - Na_{14}$ existe un proceso de fuerte competición entre los efectos electrónicos y geométricos. El llenado electrónico que se obtuvo para los clusters de sodio utilizando SAPS en la aproximación LDA fue [94]

$$1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 \tag{2.5}$$

resultando en todos los clusters el orbital $2s$ de mayor energía que el $1d$, llenándose siempre antes este último. En este trabajo, utilizando el modelo SAPS en la aproximación LSDA, obtenemos algo diferente para los clusters Na_n con $9 \leq n \leq 14$. El orbital $2s^{\uparrow}$ tiende a hundirse entre los orbitales $1d^{\uparrow}$ y $1d^{\downarrow}$ resultando este orden de llenado electrónico (figura 2.9):

$$1s^{\uparrow} 1s^{\downarrow} 1p^{\uparrow} 1p^{\downarrow} 1d^{\uparrow} 2s^{\uparrow} 1d^{\downarrow} 2s^{\downarrow} \tag{2.6}$$

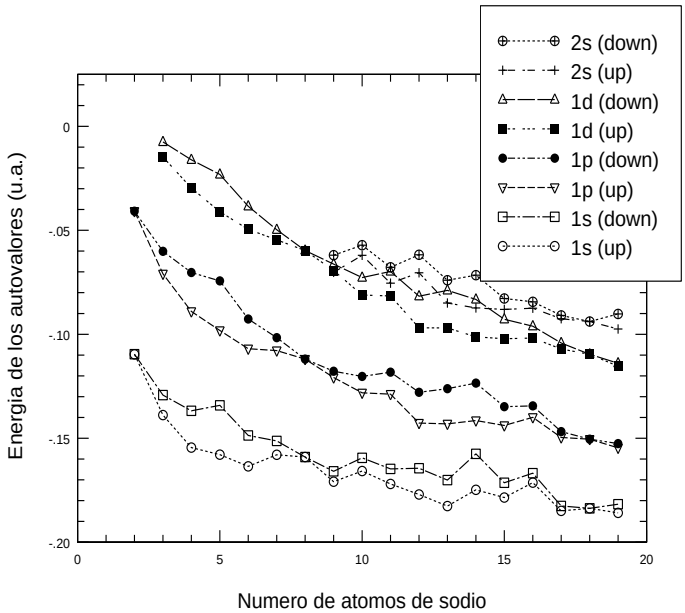

Figura 2.9: Autovalores de los orbitales para los clusters Na_n frente al número de átomos del cluster obtenidos en el modelo SAPS en la aproximación LSDA.

Este orden ocurre siempre que para estos clusters obtengamos una geometría con un átomo de sodio en su centro. Cuando la geometría obtenida no es centrada

obtenemos un orden de llenado igual que el obtenido con la aproximación LDA. El modelo SAPS tiende a formar geometrías compactas con un átomo en su centro. Encontrar, partiendo de geometrías aleatorias, geometrías de mínimo que no sean centradas es difícil en este rango de tamaño. Es necesario partir de geometrías no centradas y estudiar a que mínimo en la energía conducen.

Para Na_9 encontramos una geometría centrada siendo los orbitales $1d^{\uparrow}$ y $2s^{\downarrow}$ prácticamente degenerados como puede verse en la figura 2.9. Es más, en este caso ese cruce entre orbitales origina un cambio en el llenado electrónico respecto al llenado LDA resultando $1s^2 1p^6 2s^1$. Con la misma geometría obtenemos un isómero (0.08 eV) pero con el llenado LDA.

En el caso de Na_{10} obtenemos una geometría no centrada formada por una capa de diez átomos de sodio a una distancia del centro del cluster de 6.2056 u.a. En este caso obtenemos el llenado LDA. La geometría centrada obtenida en la referencia [94] resultó ser en nuestro cálculo un isómero (0.5 eV).

Para Na_{11} obtenemos una geometría similar a la de Na_{10} pero con un átomo en el centro volviendo a obtener un orden de llenado electrónico diferente del LDA.

Na_{12} resultó ser un icosaedro perfecto, difiriendo de nuevo con la geometría obtenida en la referencia [94], teniendo esta una energía $\sim$ 2 eV mayor.

Para Na_{13} obtenemos un icosaedro centrado y para Na_{14} resulta una geometría centrada procedente de la unión de un trímero de sodio con el cluster Na_{11}. El llenado electrónico es el de la LDA.

A partir del cluster Na_{15} el orden de llenado electrónico obtenido fue siempre igual que el de la LDA resultando siempre geometrías centradas como puede verse en la figura 2.8.

Otra diferencia respecto a la referencia [94] es la obtención de geometrías de mayor tamaño, debido principalmente al diferente pseudopotencial atómico local utilizado. En la figura 2.10 damos los radios de los clusters Na_n (también hemos representado los de los clusters Na_nPb para realizar posteriormente un estudio comparativo).

En el caso de geometrías con una única capa de átomos el radio del cluster es la distancia de esa capa al centro. En el caso de existir dos capas de átomos en la geometría hemos considerado como radio del cluster el de la capa más externa.

En la figura 2.11 representamos la energía de enlace por átomo de sodio de los clusters frente al número de átomos. Existen máximos en $n = 2, 4, 6, 8, 12, 18$. Es costumbre relacionar los números mágicos de estabilidad con variaciones agudas de la energía del estado fundamental. Los efectos de estabilidad en $n = 2, 8, 20$ son debidos al efecto de cerrado de capa electrónica y han sido observados en el espectro de masas experimental de los clusters de sodio. Los otros máximos que aparecen tienen su origen en un efecto geométrico dado que suceden para un tetraedro, octaedro e icosaedro. En la referencia [96], usando SAPS-LDA, no aparecía el máximo de Na_{12} y si en Na_{13}. Ello puede ser debido a obtención de una geometría centrada para

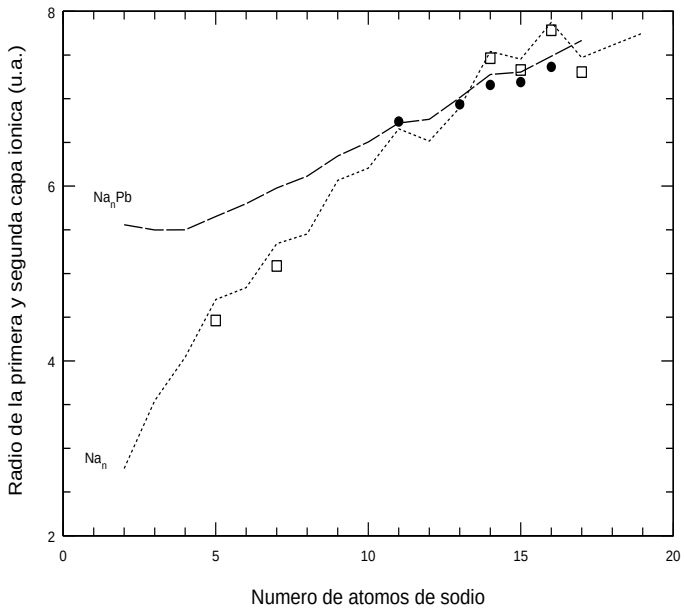

Figura 2.10: Radios (u.a.) de la capa o capas iónicas para los clusters Na_n y Na_nPb frente al número de átomos de sodio obtenidos mediante el modelo SAPS en la aproximación LSDA. El cuadrado blanco y el círculo negro denotan la primera capa de Na_n y Na_nPb respectivamente.

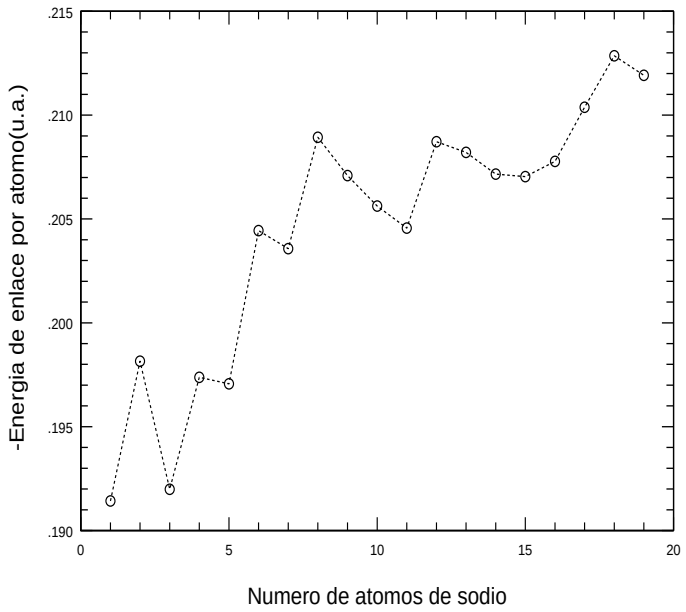

Figura 2.11: Energía por átomo de los clusters Na_n cambiada de signo como función del número de átomos del cluster. Fueron obtenidas en el modelo SAPS utilizando la aproximación LSDA.

Na_{12} y no a un icosaedro en dicha referencia.

Queremos dejar claro que a pesar de utilizar la LSDA no se obtienen máximos en la curva de energía de la figura 2.11 en aquellos clusters que cierran media capa electrónica, Na_5, Na_{13}, Na_{19}, como podría ser pensado en un principio. Dichos máximos no aparecen en los espectros y tampoco en el modelo SAPS con LSDA.

En la figura 2.12 mostramos las energías de evaporación $D_{1n} = E(Na_{n-1}) + E(Na) - E(Na_n)$ para los clusters de Na_n y comparamos con los resultados obtenidos en la referencia [95].

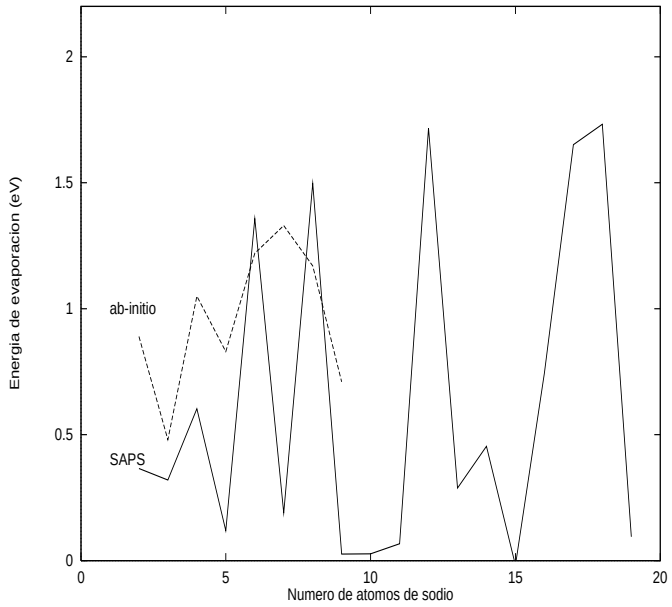

Figura 2.12: Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_n obtenidas en el modelo SAPS en la aproximación LSDA y mediante cálculos ab-initio realizados por Moullet y colaboradores [95]

El modelo SAPS tiende a producir energías de evaporación menores para $n \leq 6$ y para $n = 9$. Sin embargo, la forma de las curvas y su tendencia son muy similares difiriendo únicamente para el caso Na_7 en el que el modelo SAPS no produce el máximo obtenido en los cálculos *ab-initio*.

2.2.2.2 Estructura electrónica y geométrica de clusters de Na_nPb

Todas las geometrías del estado fundamental obtenidas para los clusters Na_nPb con $n \leq 20$ tienen el átomo de Pb situado en su centro. Algunas de ellas se representan en la figura 2.13.

Figura 2.13: Geometrías de los clusters Na_nPb obtenidas mediante el modelo SAPS utilizando la LSDA con el funcional de intercambio y correlación de Perdew y Wang [9]

Los clusters con $n \leq 10$ y $n = 12$ están formados por una sola capa de átomos de sodio bien definida alrededor del átomo de Pb central, y los demás clusters desarrollan una segunda capa de átomos con una distancia radial ligeramente mayor que la de la primera capa. En la figura 2.9 representamos estas distancias frente al número de átomos de sodio del cluster. La distancia Na-Pb aumenta ligeramente cuando el número de átomos de sodio es incrementado y es ligeramente mayor (~ 5) que la distancia media encontrada en los cálculos *ab-initio* de las referencias [82] y [83].

En la figura 2.9 podemos ver que los clusters Na_nPb con $n \leq 8$ son bastante mayores que los clusters Na_n. Ello puede ser explicado ya que en este rango las geometrías de los clusters Na_n que resultan son, como hemos visto, no centradas, a diferencia de las de los clusters Na_nPb. Cuando el modelo SAPS sitúa un átomo en el centro de una geometría tiende a situar la capa de átomos periférica en una distancia mayor que cuando no existe átomo central. Esto es una consecuencia de la repulsión iónica que produce el átomo central en cada uno de los átomos externos. A partir del cluster Na_9 las geometrías de los clusters Na_n y Na_nPb tienen un tamaño muy similar.

Un hecho importante es que la estructura electrónica para estos clusters está dominada por el potencial del Pb que es fuertemente atractivo, resultando el orden de niveles electrónicos siguientes

$$1s^2 1p^6 2s^2 1d^{10} \tag{2.7}$$

siendo el orbital $2s$ de menor energía que el orbital $1d$ para ambas orientaciones de spin. El átomo de Pb contribuye con cuatro electrones de valencia y cada átomo de sodio con uno, produciéndose el cerrado de las capas electrónicas para los clusters Na_nPb con $n = 4, 6, 16...$ El autovalor más bajo (procedente del nivel $6s$ del Pb) está muy separado de los otros que toman valores mayores. El gran gap existente entre los orbitales s y p del Pb es debido a la parte s del pseudopotencial del Pb que es muy atractiva.

En la figura 2.14 mostramos las energías de evaporación de un átomo de sodio $D_{1n} = E(Na_{n-1}Pb) + E(Na) - E(Na_nPb)$ para los clusters de Na_nPb y comparamos con los resultados obtenidos en la referencia [82]. El modelo SAPS, de nuevo, tiende a producir energías de evaporación menores que los cálculos *ab-initio*. La forma general de ambas curvas es muy parecida. Aparecen dos máximos para Na_4Pb y Na_6Pb, siendo mayor el de Na_4Pb, que pueden ser interpretados en el modelo SAPS como consecuencia del cierre de las capas electrónicas $1p$ y $2s$ respectivamente.

2.2.2.3 Estabilidad de los clusters Na_nPb

Estudiado las estructuras electrónicas y geométricas de los clusters Na_n y Na_nPb, pretendemos explicar el hecho de que cuando $n \leq 6$ es más facil fragmentar un clus-

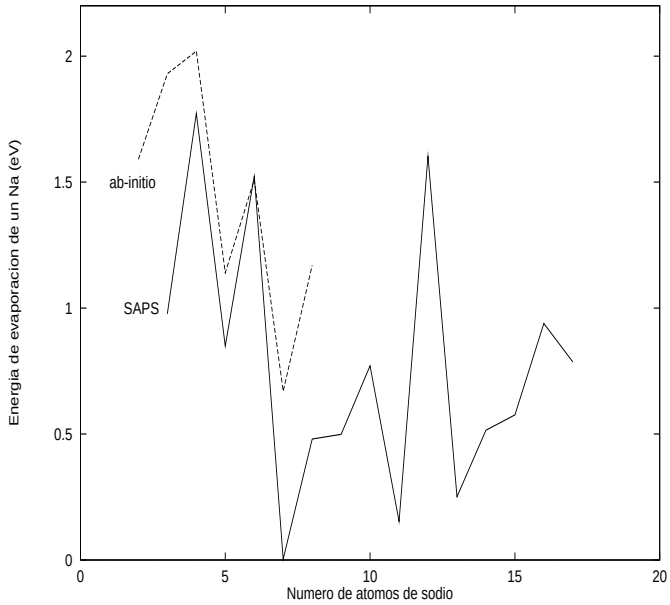

Figura 2.14: Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_nPb obtenidas en el modelo SAPS en la aproximación LSDA y mediante cálculos ab-initio realizados por Balbás y colaboradores. [82]

ter Na_n que un cluster Na_nPb, o dicho de otra forma, para $n \leq 6$ es energéticamente más favorable añadir un átomo de sodio a un cluster $Na_{n-1}Pb$ formando el respectivo cluster Na_nPb que unir dicho átomo a un cluster Na_{n-1} para formar el cluster Na_n, sucediendo todo lo contrario para $n > 6$. En la parte superior de la figura 2.15 representamos las energías de evaporación para los clusters Na_n y Na_nPb encontradas en las referencias [82] respectivamente. Para los clusters $n \leq 6$ las energías de los clusters dopados con una impureza de plomo son mayores que las de los correspondientes clusters de sodio puros, siendo menores cuando $n > 6$. En la parte inferior de la figura 2.15 representamos para $n \leq 19$ las energías de evaporación que hemos obtenido bajo el modelo SAPS utilizando la LSDA. Además de producir máximos de estabilidad en los clusters Na_4Pb y Na_6Pb, nuestro modelo es capaz de reproducir, al menos cualitativamente, el cruce en las energías de evaporación de Na_n y Na_nPb obtenidas con cálculos *ab-initio* en Na_7Pb. Por otro lado, existen nuevos cruces en las zonas 9-11 y 14-16, lo que apoya la extraordinaria formación de Na_6Pb mediante agregación de átomos de Na al core de Pb, en lugar de la evaporación sucesiva de átomos de Na desde clusters Na_nPb de gran tamaño.

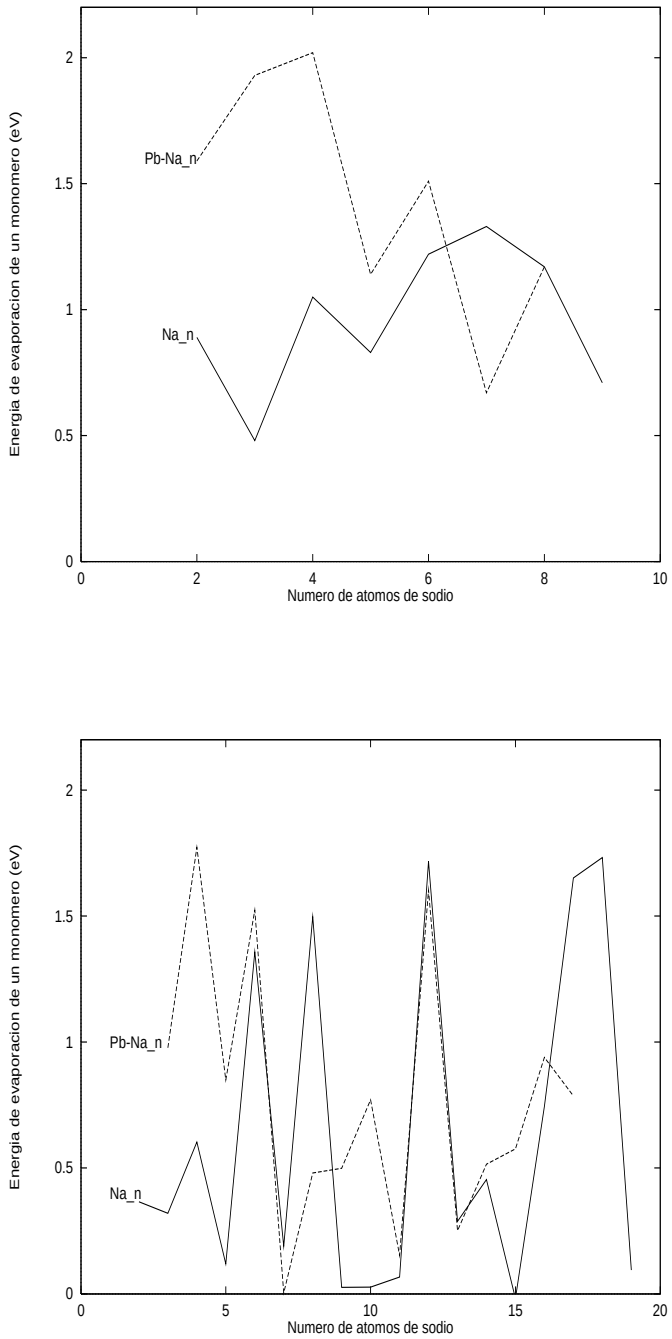

Figura 2.15: Energías de evaporación de un átomo de sodio para los clusters Na_n y Na_nPb: **arriba**, mediante cálculos *ab-initio* [82] [95] y **abajo** en el modelo SAPS utilizando la aproximación LSDA

2.2.3 Espectros de fotoabsorción de los clusters Na_nPb

En esta sección mostramos el cálculo de la respuesta óptica de varios clusters Na_nPb a un campo eléctrico dipolar. Utilizamos la TDLSDA en conjunción con la aproximación esférica del modelo SAPS para el estado base.

J.M. Pacheco [97] ha calculado el espectro de Na_6Pb utilizando, aunque no el SAPS, el promedio esférico de la estructura iónica obtenida en la referencia [82], que corresponde a un octaedro con un átomo de Pb en su centro.

Es conocido que un pseudopotencial local trabaja mejor para sodio que para plomo. Sin embargo, el hecho de que el átomo de Pb esté situado en el centro minimiza el papel de las partes no locales. J.M. Pacheco [97] ha demostrado la gran similitud entre los espectros obtenidos mediante pseudopotenciales locales y no locales, existiendo una pequeña diferencia entre las posiciones de alguna resonancia, debida a la alteracion en los niveles de valencia que provocan. Pacheco y colaboradores [98] [99] han calculado el efecto de las posiciones iónicas sobre el espectro óptico de clusters metálicos mágicos usando pseudopotenciales mediante la teoría de perturbaciones. Para el cluster Na_6Pb en concreto, los efectos tridimensionales son pequeños [97].

2.2.3.1 Na_6Pb

El llenado electrónico de este cluster es $1s^2 1p^6 2s^2$. El potencial fuertemente atractivo de la impureza de plomo produce el hundimiento del nivel $1s$ respecto al nivel de un cluster de sodio puro. Para la respuesta óptica de este cluster, el nivel interno $1s$ no va a contribuir, siendo más importante la participación de los niveles $1p$ y $2s$. La respuesta de partícula independiente muestra 2 resonancias principales: $2s \rightarrow 2p$ en 1.39 eV, $1p \rightarrow 1d$ en 2.15 eV y otra de menor intensidad $1p \rightarrow 3s$ en 3.20 eV como puede ser visto en la figura 2.16. Cuando incluimos el potencial inducido, se produce un corrimiento al azul de la respuesta, resultando una resonancia algo ancha en 2.6 eV, aunque se mantiene esencialmente la estructura de picos de la respuesta no perturbada (figura 2.16). J.M. Pacheco [97] estudió como interviene cada transición monoparticular en el espectro. Para ello calculó el espectro dejando inerte el nivel $2s$ y después el nivel $1p$. El resultado es el de la figura 2.17. La resonancia primera es debida fundamentalmente a la transición $2s \rightarrow 2p$ al igual que el pequeño pico que ocurre antes de la segunda resonancia principal. Esta y la pequeña que sigue se deben básicamente a la transición $1p \rightarrow 1d$. Como anticipábamos, el nivel $1s$ apenas

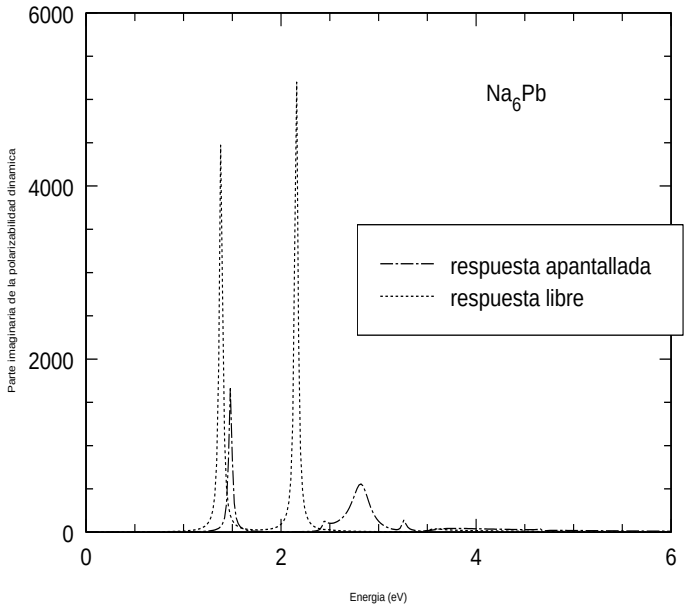

Figura 2.16: Espectro de fotoabsorción del Na_6Pb en la aproximación SAPS

participa en la respuesta.

Figura 2.17: a) Espectro de fotoabsorción de Na_6Pb usando pseudopotenciales. b) Análisis de la influencia de las transiciones monoparticulares en la respuesta apantallada para Na_6Pb. Ambas figuras realizadas por J.M. Pacheco [97]

2.2.3.2 Na_4Pb

El llenado electrónico es $1s^2 1p^6$. El nivel $1s$, prácticamente no va apenas a contribuir en la respuesta óptica. En la respuesta de partícula independiente aparecen tres transiciones; $1p \rightarrow 2s$ en 0.95 eV, $1p \rightarrow 2p$ en 2.08 eV y $1p \rightarrow 3s$ en 2.55 eV.

Cuando incluimos el apantallamiento obtenemos un espectro muy similar al de partícula independiente (figura 2.18). Este efecto es incluso más notable que en el caso de Na_6Pb.

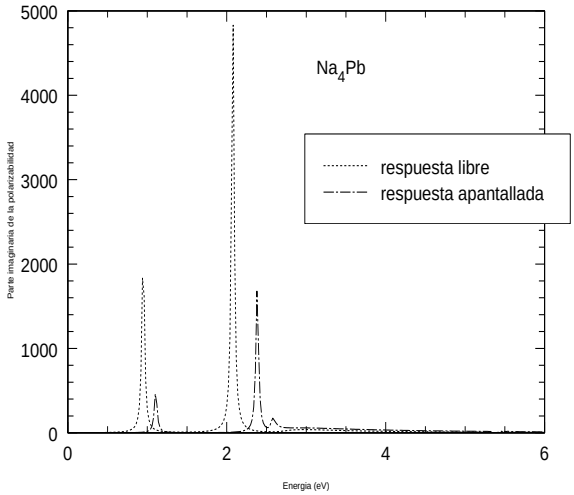

Figura 2.18: Espectro de fotoabsorción del Na_4Pb en la aproximación SAPS

2.2.3.3 Na_5Pb

Este cluster es de capas semillenas. Lo hemos estudiado teniendo en cuenta la polarización de spin. Su llenado es $1s^2 1p^6 2s^1$. En la respuesta de partícula independiente van a aparecer más resonancias que antes debido al spin. Sin embargo, la tónica general es la misma. Como primeras transiciones tenemos $1p^{\downarrow} \rightarrow 2s^{\downarrow}$ (semejante al Na_4Pb dado que el orbital $2s^{\downarrow}$ está vacío) y $2s^{\uparrow} \rightarrow 2p^{\uparrow}$ (semejante al Na_6Pb dado que el orbital $2s^{\uparrow}$ está lleno) en 1.03 eV y 1.33 eV. Las segundas transiciones son $1p^{\uparrow} \rightarrow 1d^{\uparrow}$ y $1p^{\downarrow} \rightarrow 1d^{\downarrow}$ en 2.08 eV y 2.17 eV. Aparecen también $1p^{\uparrow} \rightarrow 3s^{\uparrow}$ y $1p^{\downarrow} \rightarrow 3s^{\downarrow}$ en 2.90 eV.

Cuando incluimos el potencial inducido obtenemos un espectro similar al de los anteriores casos y en energías intermedias al de Na_4Pb y Na_6Pb (figura 2.19).

2.2.3.4 $PbNa_{12}$

Hemos estudiado la respuesta de este cluster con el fin de trasladar los resultados obtenidos en clusters dopados más pequeños a tamaños mayores. El resultado

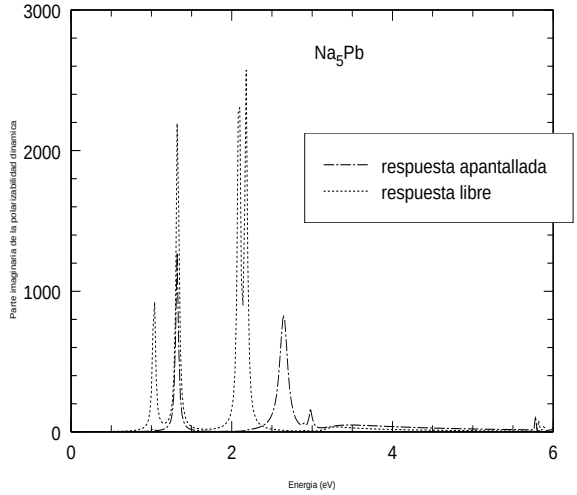

Figura 2.19: Espectro de fotoabsorción del Na_5Pb en la aproximación SAPS

(cuando es tenido en cuenta el apantallamiento) es el de la figura 2.20. Podemos ver que el aspecto general del espectro es similar a los anteriores aunque con una mayor estructura debido fundamentalmente a dos motivos: por un lado este cluster tiene capa abierta, lo cual, al tener en cuenta la polarización de spin da lugar a un mayor número de transiciones monoparticulares; por otro lado, el hecho de tener un mayor tamaño y muchos más orbitales electrónicos ocupados aumenta también el número de las transiciones. Destacamos que aparece una ligera fragmentación de la resonacia ancha observada en 2.8 eV como consecuencia de la proximidad del umbral de ionización.

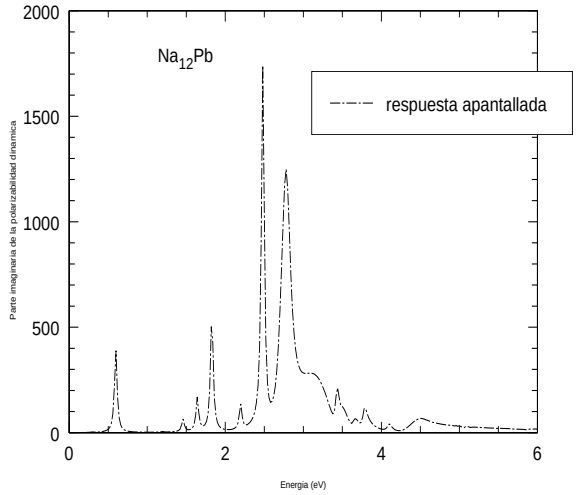

Figura 2.20: Espectro de fotoabsorción del $Na_{12}Pb$ en la aproximación SAPS

Capítulo 3

Fotoabsorción ultravioleta en átomos $3d$. Efectos de correlación

3.1 Introducción

Los átomos $3d$ son de los más abundantes en el universo y un conocimiento detallado de su estructura de niveles e interacciones con la radiación es de gran importancia, por ejemplo, en Astrofísica. Debido a las propiedades típicas de los electrones $3d$, los metales, aleaciones y compuestos que los contienen son de extrema importancia, por ejemplo, en metalurgia, magnetismo y en el láser de estado sólido.

En particular desde el punto de vista teórico, los experimentos de fotoionización de vapores metálicos en el rango espectral de las excitaciones de las capas internas por debajo de 60nm ($\hbar\omega > 20eV$) revelan la importancia de las correlaciones electrónicas. Un trabajo de revisión de estos estudios es el de Sonntag y Zimmermann [100] donde se da una amplia lista de referencias. Los espectros de excitación de capas internas de los átomos metálicos $3d$ con capa abierta representan un reto tanto a los experimentos como a la teoría. La espectroscopía de átomos $3d$ libres en la región ultravioleta requiere altas temperaturas $\sim 1800K$ (para crear columnas de vapores metálicos $3d$) o bien haces atómicos, los cuales son químicamente muy agresivos; además se requiere ultravacío. Teóricamente el acoplamiento de los electrones $3p$ con huecos del core y la fuerte interacción con el continuo, origina espectros de absorción iónicos y electrónicos, muy complejos. Estos espectros proporcionan datos muy significativos para la dinámica de "muchos electrones", y son piedra angular para probar teorías avanzadas de muchos electrones.

En este capítulo calculamos las secciones eficaces de fotoabsorción de los átomos Fe, Co y Ni usando la TDLSDA con diferentes funcionales LSDA para la energía de correlación. Veremos que el mejor de estos funcionales al comparar con los espectros experimentales en la zona cercana al umbral de ionización $3p$, resulta ser el de Vosko-

Wilk-Nusair [8]. Veremos también en esta comparación que es más importante la parametrización del funcional con la densidad que su dependencia con el spin.

3.2 Conceptos básicos y resultados experimentales

En la región de rayos X y ultravioleta la atenuación de la luz cuando atraviesa una columna de vapor atómico se debe a la promoción de electrones ligados a orbitales no ocupados del discreto o del continuo. La intensidad transmitida a través de una columna de vapor de longitud l viene dada por $I = I_0 exp(-\sigma_a nl)$, donde I_0 es la intensidad del haz incidente, σ_a es la sección eficaz de absorción y n es la densidad de átomos metálicos. La sección eficaz de absorción en función de la energía muestra una estructura muy rica de la cual pueden deducirse las energías de excitación y las energías de enlace.

Reuniendo los iones A^q resultantes se pueden determinar las secciones eficaces $\sigma_{ion}(A^q)$ para la producción de iones con carga q. En la región de rayos X y ultravioleta los procesos de autoionización y desintegración Auger son mucho más importantes que la desintegración por fluorescencia, por lo que se cumple muy bien la relación

$$\sigma_a = \sum_q \sigma_{ion}(A^q) \tag{3.1}$$

Estas secciones eficaces no deben confundirse con las secciones eficaces de fotoionización normales de uno o dos electrones, $\sigma(A^+)$ y $\sigma(A^{++})$ las cuales describen la probabilidad de emisión directa de un electrón ($A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$) o de dos electrones ($A + h\nu \rightarrow A^{++} + 2e^-$) debido a un fotón incidente. Si, por ejemplo, los iones excitados con una carga en el core se desintegran vía transición Auger

$$A^{q=1} \rightarrow A^{++} + e^- \tag{3.2}$$

la sección eficaz de fotoionización $\sigma(A^+)$ es igual a la sección eficaz $\sigma_{ion}(A^{q=2})$ que describe la probabilidad de crear un ión doblemente cargado. Determinando el número y la energía de los electrones expulsados, puede obtenerse la sección eficaz de fotoionización $\sigma(A^+)$. Con buena aproximación puede usarse la relación

$$\sigma_a = \sigma(A^+) + \sigma(A^{++}) \tag{3.3}$$

(Esta relación deja de ser buena aproximación para excitaciones a estados del espectro discreto que pueden relajarse por emisión fluorescente). Las secciones eficaces de fotoionización $\sigma(A^+)$ pueden descomponerse en varias secciones eficaces parciales $\sigma_p(A^+)$ caracterizadas por la energía total $E(A^+)$ del ion residual

$$\sigma(A^+) = \sum_p \sigma_p(A^+) \tag{3.4}$$

La fotoionización de un átomo por un fotón es un proceso intrínsecamente anisótropo, lo cual se manifiesta en un alineamiento parcial de los iones residuales y en la distribución angular de los fotoelectrones emitidos. En los experimentos se estudian las energías de enlace, secciones eficaces, anchuras de línea, proporción de procesos Auger y los parámetros de asimetría. Estas magnitudes se comparan con las diferentes aproximaciones teóricas y se obtiene un buen conocimiento de la estructura electrónica, los canales de excitación y de relajación y de las correlaciones electrónicas.

Los modelos de partícula independiente (por ejemplo, Hartree-Fock-Slater) dan una descripción cualitativa aceptable de muchos aspectos de los espectros de fotoionización en la zona de rayos X y ultravioleta, pero las energías, formas de línea, parámetros de asimetría y secciones eficaces absolutas calculadas se desvían significativamente de los espectros experimentales, lo cual pone de manifiesto los efectos de las correlaciones electrónicas que no se tienen en cuenta en los modelos de partícula independiente. Existen varias técnicas para mejorar la descripción de las funciones de onda de los estados inicial y final como, por ejemplo, la interacción de configuraciones [101], la teoría del defecto cuántico multicanal o la teoría de la matriz R [102]. Otros métodos se centran en mejorar directamente los elementos de la matriz de transición , como, por ejemplo, los basados en la aproximación de fase aleatoria (RPA: random phase approximation) y la aproximación de la densidad local dependiente del tiempo (TDLDA : time dependent local density approximation)(ver, p. ej. [103] [104]). Un trabajo reciente incluyendo efectos relativistas puede verse en la referencia [105]. Estos métodos se han aplicado casi exclusivamente en átomos con capa completa o semicompleta. La extensión a sistemas de capa abierta representa un reto para los teóricos, especialmente a la hora de explicar los cambios drásticos que se ven a lo largo de los metales $3d$ y en las series de tierras raras.

3.2.1 Espectros de fotoabsorción

Estudios fotográficos del espectro de absorción de átomos metálicos $3d$ han sido realizados para Mn [106], Cr [107] y para todos los elementos de la serie desde el Mn hasta el Ni [108] [109] [110]. Un estudio sistemático del espectro de absorción ha sido hecho años más tarde [111] [112] [113] [114] utilizando técnica de conteo fotoeléctrica. Los espectros de absorción de Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni son mostrados en la figura 3.1. Las líneas verticales marcan las posiciones del umbral de ionización $3p$, [110] [115] [116] [117] [118]. Yendo desde el átomo de Sc hasta el de Ni los espectros cambian bruscamente. Sc y Ti muestran líneas anchas de 0.7 eV y también estrechas (más para el Sc). Las resonancias cubren un rango de energía de 10 eV, y la última resonancia está por debajo del umbral de ionización $3p$. Mn, Fe, Co y Ni muestran máximos de absorción anchos y asimétricos, posicionados por debajo del umbral de ionización $3p$. El Cr es el único elemento de la serie que

Figura 3.1: Espectro de fotoabsorción de los átomos metálicos $3d$. Las líneas verticales indican las posiciones de los umbrales de ionización $3p$

muestra una serie de Rydberg bien desarrollada. Además el Cr es el único elemento con un estado fundamental que tiene una capa $4s$ no llena. Las transiciones a esta capa son las responsables de las tres líneas agudas al comienzo de las excitaciones.

Una gran fracción de la intensidad de oscilador en estas resonancias se debe a transiciones $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ que dan cuenta de las resonancias dominantes. El número y posiciones de las resonancias reflejan el desdoblamiento múltiple de los estados $3p^5 3d^{n+1}$. Los estados excitados $3p^5 3d^{n+1}$ se autoionizan pasando a los estados $3p^6 3d^{n-1} \epsilon f$ (ϵ significa la energía de un electrón libre f). La asignación de las líneas principales de los espectros se ha discutido para el Sc y Ti en [113] y para los átomos entre el Cr y el Ni en [108] [109] [116]. Resumimos a continuación esta asignación en el caso de Fe, Co y Ni:

- En el espectro del átomo del Fe aparecen dos resonancias anchas asimétricas debajo del nivel $3p$ en 53.3 eV y 56.1 eV. Son debidas a la transición $3p^6 3d^6 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^7 4s^2$. El hecho de que sean dos es debido al desdoblamiento del estado $3d^7 4s^2$. (^5F ^5P la primera y ^5D la segunda).

- En el caso del átomo de Ni, debido a las elevadas temperaturas en las que tienen lugar los experimentos, los estados más bajos $3d^8 4s^2$ (^3F) y $3d^9 4s^1$ (^3D) de ambas configuraciones son igualmente poblados. Esto produce un aumento

del número de líneas en los espectros. El espectro de absorción del Ni tiene tres resonancias. La primera es debida a la transición $3p^6 3d^8 4s^2$ $(^3F) \rightarrow$ $3p^5 3d^9 4s^2$ (^3F) y tiene lugar en 64.2 eV. La segunda se debe a $3p^6 3d^9 4s^1$ $(^3D) \rightarrow$ $3p^5 3d^{10} 4s^1$ (^3P) y sucede en 65.0 eV. La tercera es debida a $3p^6 3d^8 4s^2$ $(^3F) \rightarrow$ $3p^5 3d^9 4s^2$ $(^3P\ ^3D)$ y sucede en 68.6 eV. Es decir, tenemos un efecto doble: por un lado, al igual que en el caso del Fe, aparecen resonancias debido al splitting de los estados finales y por otro, este número se incrementa debido a que hay un mayor número de configuraciones iniciales.

La mayor fuente de incertidumbre en la asignación de las líneas se debe al corrimiento causado por la interacción de las resonancias con el continuo [119] [120]. La interferencia entre las excitaciones del discreto $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ y del continuo $3d^n \rightarrow 3d^{n-1}\epsilon f$ da cuenta de la asimetría de la forma de las líneas. Las resonancias en los espectros de Cr, Mn, Fe, Co, Ni son fuertemente asimétricas mientras que en los de Sc y Ti muestran casi líneas simétricas. Diez y colaboradores [121] fueron los primeros en atribuir la forma asimétrica de la resonancia $3p \rightarrow 3d$ en el sólido de Ni al efecto de interferencia. Davis y Feldkamp [122] interpretaron estos espectros de excitación del nivel $3p$ del core mediante un modelo basado en las interferencias entre excitaciones del discreto $3p \rightarrow 3d$ y del continuo $3d \rightarrow \epsilon f$, dando una descripción razonable de los rasgos característicos del espectro de absorción de los átomos $3d$.

3.2.2 Autoionización y proceso Auger de estados excitados

La espectroscopía de fotoiones permite determinar la carga del ión emergente y puede obtenerse la sección eficaz de fotoabsorción, σ_a, sumando las contribuciones $\sigma_{ion}(A^q)$ de los diferentes canales (ecuación 3.1). Para el rango de excitaciones de electrones $3p$ de los átomos de transición $3d$ podemos limitarnos al caso de los iones con una y dos cargas. Los procesos que describimos a continuación están indicados esquemáticamente en la figura 3.2.

Los iones con una carga pueden crearse por ionización directa

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^- \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned} 3p^6 3d^n 4s^2 &\overset{DI1}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-1} 4s^2 + e^- l \\ &\overset{DI2}{\rightarrow} 3p^6 3d^n 4s^1 + e^- l \end{aligned} \tag{3.6}$$

o por excitación y autoionización subsecuente

$$A + h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^- \tag{3.7}$$

Figura 3.2: Esquema del diagrama de energía de un átomo $3d$ indicando los canales de fotoexcitación, autoionización y Auger

$$\begin{aligned} 3p^6 3d^n 4s^2 \overset{E1}{\rightarrow} 3p^5 3d^{n+1} 4s^2 &\overset{DR1}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-1} 4s^2 + e^- l \\ &\overset{DR2}{\rightarrow} 3p^6 3d^n 4s^1 + e^- l \end{aligned} \tag{3.8}$$

El proceso de excitación E1 tiene una probabilidad grande (o sea, una intensidad de oscilador grande) debido a que la capa $3d$ está incompleta, y la relajación de esta resonancia puede interferir con los procesos de ionización directa (DI1 y DI2) a través de los procesos de recombinación directa (DR1 y DR2) acompañados de la emisión de un electrón libre con momento angular l. En consecuencia puede observarse una línea resonante ancha tanto con la espectroscopía de fotoelectrones (canales $3d^{n-1}e^- l$) como en fotoabsorción. Se obtiene que la emisión desde niveles del core de elementos $3d$ aparece engrandecida a energías del fotón incidente correspondientes al pico (ancho) de absorción de la transición $3p \rightarrow 3d$.

Además de los procesos de autoionización del estado excitado $3p^5 3d^{n+1} 4s^2$, pueden darse desintegraciones Auger (autoionización del core interno) involucrando a otros estados excitados. Por ejemplo

$$3p^6 3d^n 4s^2 \overset{E2}{\rightarrow} 3p^5 3d^n 4s^2 (n'l')(l' = 0, 2) \tag{3.9}$$

el cual puede interferir con varios procesos de ionización acompañados de excitaciones de reorganización

$$3p^6 3d^n 4s^2 \overset{EI1}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-2} 4s^2 n'l' + e^- l$$

$$\begin{aligned} &\overset{EI2}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-1} 4s^1 n'l' + e^- l \\ &\overset{EI3}{\rightarrow} 3p^6 3d^n n'l' + e^- l \end{aligned} \tag{3.10}$$

Tales interferencias indican que los estados excitados producidos vía E2 se desexcitan mediante diferentes procesos Auger, cada uno manteniendo al electrón $(n'l')$ inalterado.

$$\begin{aligned} 3p^5 3d^n 4s^2 n'l' \quad &\overset{AG1}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-2} 4s^2 n'l' + e^- l \\ &\overset{AG2}{\rightarrow} 3p^6 3d^{n-1} 4s^1 n'l' + e^- l \\ &\overset{AG3}{\rightarrow} 3p^6 3d^n n'l' + e^- l \end{aligned} \tag{3.11}$$

Más concisamente, hay cuatro canales que contribuyen a la producción de iones doblemente cargados:

- Ionización doble directa

$$A + h\nu \rightarrow A^{++} + 2e^- \tag{3.12}$$

- Ionización más subsecuente desexcitación Auger

$$A + h\nu \rightarrow A^{+} + e^- \rightarrow A^{++} + 2e^- \tag{3.13}$$

- Autoionización de resonancias de capas internas seguidas de desexcitación Auger

$$A + h\nu \rightarrow A^{*} \rightarrow A^{+} + e^- \rightarrow A^{++} + 2e^- \tag{3.14}$$

- También puede ocurrir la desexcitación directa de la resonancia en un ión doblemente cargado más dos electrones

$$A + h\nu \rightarrow A^{*} \rightarrow A^{++} + 2e^- \tag{3.15}$$

La división del proceso en pasos ayuda a visualizar los diferentes pero, en algunos casos, no es una buena base para una descripción correcta. Hemos visto que los perfiles asimétricos de las resonancias de absorción $3p \rightarrow 3d$ pueden sólo ser descritos tratando excitación y autoionización como un único proceso. Schmidt [123] ha determinado el espectro producido por iones metálicos una o doblemente cargados en el rango de las excitaciones $3p$. Hay buen acuerdo entre el espectro de absorción [111] [112] [113] y el espectro obtenido sumando el producido por iones una y doblemente cargados.

Recientemente Feist et al [124] han medido el espectro de fotoiones de Fe, Co, Ni en la región de las resonancias $3p$. Para interpretar el espectro han calculado secciones eficaces de fotoionización. El resumen de estos resultados es:

- En el espectro de los iones del Fe, medido entre 50-70 eV encuentran dos resonancias anchas para Fe^+ en 53.5 eV y 56.3 eV, en buen acuerdo con las medidas de Meyer [114].

- Han medido el espectro de iones de Co en la región de 52.5 eV-75 eV. Las principales características para Co^+ es la aparición de tres resonancias en 57.4, 60.2 y 62.7 eV.

- En el caso del átomo de Ni han medido el espectro de Ni^+ y Ni^{++} en la región 55-80 eV. Hay tres resonancias, dos de ellas muy próximas que tienen lugar en 64.6, 65 y 68.2 eV.

3.2.3 Espectro de fotoelectrones

Midiendo el número, energía y distribución angular de fotoelectrones y electrones Auger, se pueden determinar energías de enlace, secciones eficaces parciales y parámetros de distribución angular. Las contribuciones de varias transiciones a la fotoabsorción y espectros de fotoiones pueden ser separadas. El espectro de fotoelectrones de Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni ha sido medido [114]. Para mostrar las excitaciones más importantes y canales de decaimiento nos centramos en Fe, Co, Ni.

Los espectros de fotoelectrón se estudian en cada una de las frecuencias correspondientes a cada uno de los máximos del espectro de absorción. En estos espectros el estado inicial corresponde a la configuración $3p^6 3d^n$ y el final es un estado con uno o más electrones menos. Podemos saber a que tipo de ionización se debe cada pico en este espectro.

A partir del espectro de fotoelectrones se pueden obtener las secciones eficaces parciales y sumándolas tendremos la total. A partir de esta se puede tener el espectro de fotoabsorción.

- En el espectro de fotoelectrones del Fe tomado en 56.1 eV aparecen 7 líneas. Las dos primeras dan cuenta de la ionización de un electron s y las otras cinco de un electron de tipo d. En el espectro domina la ionizacion del electron d. No aparecen líneas satélites. La suma de las siete secciones eficaces parciales reconstruyen muy bien el espectro de absorción.

- En la primera resonancia del espectro de fotoelectrones del Ni existe una ionización del electron $3d$. El estado $3p^5 3d^9 4s^2$ decae en $3p^6 3d^7 4s^2$. En la segunda resonancia también domina la ionización de electrones $3d$. El estado excitado $3p^5 3d^{10} 4s^1$ decae en $3p^6 3d^8 4s^1$. En la tercera resonancia los estados en los que decae son de dos tipos: $3p^6 3d^7 4s^2$ (al igual que en la primera) y $3p^6 3d^8 4s^1$ (mismo estado que la segunda). El primero es consecuencia de ionización de electrones d. El origen del segundo se puede explicar como una ionización del electron s del estado excitado $3p^5 3d^9 4s^2$.

3.3 Estado base LSDA de Fe, Co y Ni

Los átomos de Fe, Co y Ni (con 26, 27 y 28 electrones respectivamente) tienen los orbitales $1s^2 2s^2 1p^6 3s^2 2p^6$ totalmente llenos, o sea, un "core" de Ar con 18 electrones. Hemos calculado las configuraciones de mínima energía de estos átomos entre las diversas configuraciones electrónicas posibles, $(sd)^n$, del resto de los electrones. Con este fin hemos variado el llenado electrónico entre los orbitales s y d y el llenado entre los niveles up y down dentro del mismo orbital. Los resultados se exponen en la Tabla 3.1. Las configuraciones que obtenemos de mínimo son $4s^2 3d^6$ para el átomo de Fe, $4s^1 2d^8$ para el de Co y $4s^1 2d^9$ para el de Ni, independientemente del funcional de correlación LSDA utilizado.

configuración [Ar] ...	*ENERGIA (u.a.)*			
	VWN	*P - W*	*P - Z*	*G - L*
Fe				
$*4s^2 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 1}$	-1261.2041	-1261.1937	-1261.1854	-1261.6962
$4s^{\uparrow 1} 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 2}$	-1261.1986	-1261.1879	-1261.1804	-1261.6960
$4s^2 2d^{\uparrow 4} 2d^{\downarrow 2}$	-1261.1065	-1261.0963	-1261.0914	-1261.5987
$4s^2 2d^{\uparrow 3} 2d^{\downarrow 3}$	-1261.0739	-1261.0638	-1261.0600	-1261.5662
Co				
$4s^2 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 2}$	-1380.1467	-1380.1359	-1380.1295	-1380.6635
$*4s^{\uparrow 1} 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 3}$	-1380.1732	-1380.1620	-1380.1559	-1380.6949
$4s^{\uparrow 1} 2d^{\uparrow 4} 2d^{\downarrow 4}$	-1380.1364	-1380.1252	-1380.1205	-1380.6577
$4s^2 2d^{\uparrow 4} 2d^{\downarrow 3}$	-1380.0792	-1380.0685	-1380.0643	-1380.5962
Ni				
$4s^2 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 3}$	-1505.5931	-1505.5819	-1505.5768	-1506.1351
$*4s^{\uparrow 1} 2d^{\uparrow 5} 2d^{\downarrow 4}$	-1505.6509	-1505.6392	-1505.6340	-1506.1975
$4s^{\uparrow 1} 2d^{\uparrow 4} 2d^{\downarrow 5}$	-1505.6451	-1505.6336	-1505.6286	-1506.1916
$4s^2 2d^{\uparrow 4} 2d^{\downarrow 4}$	-1505.5582	-1505.5470	-1505.5430	-1506.1003

Tabla 3.1: Energías LSDA de Fe, Co y Ni para diferentes configuraciones electrónicas. Las diferentes columnas corresponden a los funcionales de correlación de Vosko-Wilk-Nussair (VWN), Perdew-Wang (PW), Perdew-Zunger (PZ) y Gunnarson-Lundqvist (GL). El estado fundamental se denota con $*$

En la Tabla 3.2 comparamos la diferencia de energía entre las configuraciones $s^2 d^n \rightarrow sd^{n+1}$ de más baja energía para las cuatro correlaciones, con el valor experimental de dicha diferencia. Esta es una prueba muy exigente para los funcionales de correlación, pues se trata de obtener energías totales con una aproximación de 10^{-6}, y vemos que los cuatro utilizados dan resultados similares. Una prueba más exigente que nos permitirá elegir el mejor de los cuatro funcionales, se hace en la siguiente

Dif. de energía	*VWN*	*PW*	*PZ*	*GL*	*experimental*
$\triangle_{s-d}Fe$	0.005425	0.005817	0.004941	0.000185	0.031606
$\triangle_{s-d}Co$	-0.026418	-0.026033	-0.026400	-0.031357	0.015800
$\triangle_{s-d}Ni$	-0.057715	-0.057341	-0.057236	-0.062469	0.001100

Tabla 3.2: Diferencias de energía en unidades atómicas entre las configuraciones s^2d^n y sd^{n+1} de Fe, Co y Ni para diferentes correlaciones LSDA

sección, donde, además del funcional $\epsilon_c[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ y los correspondientes potenciales $V_c^\uparrow(\vec{r})$ y $V_c^\downarrow(\vec{r})$, se prueban las derivadas segundas de ϵ_c respecto a la densidad.

3.4 Fotoabsorción en la zona de ionización del nivel $3p$

En esta sección discutiremos la sección eficaz de fotoabsorción para Fe, Co y Ni que hemos calculado usando diferentes correlaciones LSDA. En el siguiente capítulo introduciremos estos átomos como impurezas en el centro de clusters de Al y haremos un análisis comparativo de los correspondientes espectros de fotoabsorción.

A lo largo del estudio de estos espectros nos centraremos en estos puntos:

- Posición del umbral de ionización del orbital $3p$ en relación con el espectro de absorción en la zona de la resonancia $3p^\downarrow \rightarrow 3d^\downarrow$.
- Carácter fuertemente colectivo en los espectros debido a la existencia de interferencias entre excitaciones del nivel discreto y del continuo.
- Explicación de la gran anchura y asimetría de las resonancias obtenidas.
- Estudio de la fuerte dependencia del número de resonancias con el tipo de correlación utilizada.
- Estudio de diferentes configuraciones electrónicas iniciales que producen un aumento del número de las posibles transiciones conduciendo a fragmentaciones de nuestras resonancias. Mostraremos este efecto en los átomos de Co y Ni.
- Influencia del spin en los espectros. En el caso del Fe hacemos un estudio comparativo entre los espectros obtenidos incluyendo o no incluyendo los efectos de spin.
- Sistemática de los resultados obtenidos al aumentar el número atómico desde Fe a Ni.

Calculamos los espectros de absorción en la zona ultravioleta. Nuestros espectros se deben fundamentalmente a transiciones desde el orbital $3p$ al $3d$. Debido a que el orbital $3d$ es poco ligado en comparación con el $3p$ la energía de la transición $3p \rightarrow 3d$ es bastante próxima al umbral de ionización $3p$. Por eso estudiamos el espectro en energías algo inferiores y cercanas al autovalor del orbital $3p$.

3.4.1 Respuesta de partículas independientes

En primer lugar, estudiamos los espectros de Fe, Co y Ni bajo el modelo de partículas independientes, en el que sólo se reflejan las transiciones partícula-hueco del discreto. Es decir, sólo consideramos la susceptibilidad $\chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ en las ecuaciones 1.56, 1.57, 1.64 y 1.65 del capítulo 1. Para obtener estos espectros es importante tener muy bien descrito el comportamiento asintótico cuando $r \rightarrow \infty$ de nuestros estados tanto del discreto como del continuo en la construcción de las funciones de Green. El comportamiento asintótico es e^{iz} en donde $z = \sqrt{E}r$. Cuando la energía E es grande dicha exponencial puede variar bruscamente si no se tiene una rejilla de integración lo suficientemente fina. Como nos movemos en torno a 45-65 eV este fue un problema difícil de resolver a lo largo de esta tesis ya que aparecía un gran ruido numérico en los espectros. Una vez implementadas rutinas nuevas en los programas y controlando cuidadosamente nuestro paso de integración conseguimos resolver dicho problema.

- ÁTOMO DE Fe.

Hemos estudiado el espectro de partícula independiente para las configuraciones electrónicas s^2d^6 (LDA) y la $s^2d^{\uparrow 5}d^{\downarrow 1}$ (LSDA), que son las que corresponden a la situación de mínima energía, con cuatro correlaciones diferentes.

Los autovalores obtenidos son muy similares para las correlaciones de VWN y PW debido al uso de la misma fórmula de interpolación en el funcional de correlación. También son bastantes similares los obtenidas usando PZ. Hay alguna diferencia mayor en el caso de GL ya que tiende a sobreestimar a los orbitales más ligados, como resultado de un potencial algo más atractivo. En todos los casos aparece el nivel $5s$ (vacío) como último estado ligado y ya muy cerca del continuo. La correlación de GL liga algo menos este orbital que las otras correlaciones a diferencia de lo que sucede en los orbitales del core.

Cuando incluimos los efectos de spin, la transición que tenemos es $3p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$ que tiene lugar sobre los 51.12 eV para todas las correlaciones (51.14 para GL). Hay otras dos transiciones correspondientes al $3p^{\uparrow} \rightarrow 5s^{\uparrow}$ y $3p^{\downarrow} \rightarrow 5s^{\downarrow}$ las cuales están prácticamente en las posiciónes del umbral $3p^{\uparrow}$ (60.97 eV) y $3p^{\downarrow}$ (56.94 eV). En el caso de incluir la correlación de GL estas transiciones se desplazan algo hacia la derecha como consecuencia de que GL liga más los orbitales $3p^{\uparrow}$ y $3p^{\downarrow}$ (61.25 y 57.25 eV). Para el resto de las correlaciones la posición es la misma.

Cuando no incluimos los efectos de spin hay una transición principal $3p \rightarrow 3d$ en 51.48 eV (51.50 para GL) y otra $3p \rightarrow 5s$ que coincide con el umbral $3p$ (59.50 eV y 59.79 eV para GL) intercalada entre las dos correspondientes del caso de polarización de spin.

- ÁTOMO DE Co.

Hemos estudiado dos configuraciones electrónicas s^2d^7 y s^1d^8. Esta última es la que obtenemos como la del estado fundamental, con $d^5_\uparrow$ y $d^3_\downarrow$ ya que si es respetada la regla de Hund.

Hemos comparado con dos correlaciones: la de VWN y la de GL. En ambos casos hemos incluido los efectos de spin. Sucede, al igual que en el caso del Fe, que la correlación de GL liga más todos los orbitales excepto el $5s$ que lo liga menos. En la primera configuración s^2d^7 tenemos, al igual que en Fe, la transición $3p^\downarrow \rightarrow 3d^\downarrow$ que tiene lugar en 55.9 eV. Después las transiciones $3p^\uparrow \rightarrow 5s^\uparrow$ y $3p^\downarrow \rightarrow 5s^\downarrow$ aparecen prácticamente coincidiendo con los umbrales $3p^\uparrow$ y $3p^\downarrow$. Si comparamos las dos correlaciones, aparecen estas transiciones más desplazadas hacia la derecha para GL (66.53 eV y 63.43 eV) que para VWN (66.24 y 63.12 eV).

Al tener el Co más electrones que el Fe el potencial total efectivo resulta más atractivo y ello produce un pequeño corrimiento general del espectro hacia energías mayores.

En la segunda configuración s^1d^8 lo más importante es que surge como posible la transición $3p^\downarrow \rightarrow 4s^\downarrow$, la cual está prácticamente degenerada con $3p^\downarrow \rightarrow 3d^\downarrow$ en una energía de 55.48 eV. Además tenemos las transiciones $3p^\uparrow \rightarrow 5s^\uparrow$ y $3p^\downarrow \rightarrow 5s^\downarrow$ en torno a los dos umbrales de ionización, 60.91 eV y 58.94 eV para VWN y 61.15 y 59.21 para GL.

- ÁTOMO DE Ni.

También hemos estudiado dos configuraciones electrónicas, s^2d^8 y s^1d^9, con un llenado en el orbital d que respeta la regla de Hund. Al igual que en el caso del Co hemos considerado las correlaciones de VWN y GL incluyendo los efectos de spin.

En la primera configuración tenemos la transición $3p^\downarrow \rightarrow 3d^\downarrow$ en 60.94 eV para ambas correlaciones. Las transiciones $3p^\uparrow \rightarrow 5s^\uparrow$ y $3p^\downarrow \rightarrow 5s^\downarrow$ aparecen de nuevo sobre los umbrales $3p$ (71.51 eV y 69.38 eV para VWN y 71.81 eV y 69.69 eV para GL). Como el potencial del Ni es todavía más atractivo que el del átomo de Co el espectro está ligeramente desplazado hacia energías mayores.

En la segunda configuración aparecen, como en Co, dos transiciones pero ahora algo más diferentes en energía: $3p^\downarrow \rightarrow 3d^\downarrow$ en 60.42 eV (60.44 para GL) y $3p^\downarrow \rightarrow 4s^\downarrow$ en 60.88 (61.10 para GL) eV . Además tenemos las dos transiciones próximas a los umbrales $3p$ (65.87 eV y 64.86 eV para VWN y 66.12 y 65.13 eV para GL).

A partir de estos resultados observamos que el espectro de partícula independiente difiere mucho del experimental. Aunque las resonancias experimentales son debidas a la transición $3p \rightarrow 3d$ no se puede estudiar en un modelo de electrones independientes ya que como veremos intervienen otras muchas cosas. A pesar de todo, es fundamental tener bien descrito el espectro de partícula independiente como paso previo para incluir en la respuesta los efectos de las correlaciones electrónicas, es decir, los efectos de muchos cuerpos.

3.4.2 Respuesta en un modelo de particulas dependientes

Después de haber analizado las posibles transiciones del espectro discreto en Fe, Co, Ni, con varias configuraciones y correlaciones pasamos a estudiar la respuesta de estos átomos cuando además del potencial externo aplicado incluimos el inducido en el átomo, es decir, resolvemos las ecuaciones de Dyson 1.51. Estudiamos en primer lugar las correlaciones de GL, PW y PZ y después la de VWN, que es la que nos dará mejor acuerdo con los experimentos.

3.4.2.1 Correlaciones de GL, PW y PZ

- ÁTOMO DE Fe.

Mostramos en la figura 3.3 el espectro del Fe obtenido con la correlación de GL.

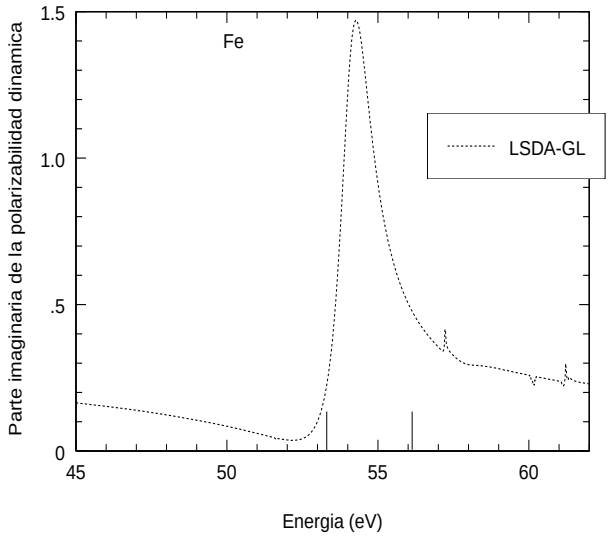

Figura 3.3: Espectro de fotoabsorción TDLSDA del átomo de Fe $(4s^2 3d^6)$ obtenido con la correlación de GL e incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Se produce un gran cambio respecto al espectro de partícula independiente. Destacamos estos tres puntos:

- Desplazamiento del espectro desde los 51.1 eV (energía en donde tiene lugar la transición $3p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$) hasta los 54.28 eV.
- Quizá el efecto más notable es la gran anchura de la resonancia.
- Observamos el reflejo de la posición de los umbrales $3p^{\uparrow}$ y $3p^{\downarrow}$.

Respecto al primer punto diremos que el campo externo produce una variación de la densidad electrónica y como consecuencia se produce una variación en los potenciales de Hartree y de intercambio y correlación, respecto a los del estado fundamental. Estos potenciales inducidos producen los desplazamientos de las resonancias respecto a la energía en que tienen lugar las transiciones de partícula única. El potencial inducido de Hartree tiende a producir desplazamientos hacia mayores energías y el de intercambio y correlación hacia menores. Debido a que la energía de intercambio y correlación es mucho menor domina el efecto del potencial de Hartree y por eso se produce un desplazamiento hacia la derecha.

En los espectros de absorción es importante discernir los mecanismos de amortiguamiento de las resonancias colectivas, los cuales contribuyen a la anchura de la resonancia. Existen técnicas derivadas de la física nuclear para estudiar estos mecanismos [125] [126] [127].

Estos mecanismos son:

- Amortiguamiento de la resonancia colectiva con transiciones partícula-hueco cercanas. Es decir, se reparte la intensidad entre varias transiciones cercanas.
- Emisión directa de electrones.
- Emisión de fotones o amortiguamiento radioactivo.
- Existencia de isómeros cercanos a la energía del estado fundamental.

El punto tercero es sólo importante para agregados grandes [128]. El efecto más importante en nuestro espectro es la emisión directa de electrones ya que las energías en donde estudiamos los espectros están cercanas al umbral de ionización del $3p$ y son mucho mayores que el umbral de ionización del orbital $3d$ o $4s$. Este proceso fue estudiado en detalle en secciones anteriores.

Además de la absorción debida a la transición $3p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$, en nuestra resonancia concurren otros procesos, pues la transición del discreto se está acoplando con canales de ionización del continuo. Esta interferencia entre estados del discreto y del continuo no puede ser estudiada bajo un modelo de partícula-hueco que produce, como hemos visto, resonancias estrechas. Cuando incluimos las interacciones

electrónicas estamos permitiendo que el estado final del átomo pueda ser otro, con un número de electrones diferente al estado inicial, produciéndose un gran ensanchamiento de la resonancia [129].

Las posiciones de las transiciones $3p \rightarrow 5s$ próximas a los umbrales de ionización no sufren ningún desplazamiento al incluir los potenciales inducidos, ni se ensanchan. Ello es debido a que en estas resonancias única y exclusivamente intervienen las respectivas transiciones y no se produce ningún tipo de acoplo con el continuo. No tienen ningún tipo de carácter colectivo. Únicamente reflejan los umbrales del $3p$ ya que la LDA, que tiene un espectro discreto finito, tiende a producir una transición de partícula única cercana al umbral de ionización.

También hemos estudiado este espectro con las correlaciones de PW y PZ resultando espectros similares al de GL. La discusión de ellos sería análoga. Únicamente diremos que las resonancias próximas al umbral en el de GL están más desplazadas a la derecha debido a que la correspondiente transición del espectro discreto ya lo estaba, como ya hemos discutido.

A continuación discutiremos los efectos de spin. En la figura 3.4 mostramos el espectro de fotoabasorción del Fe obtenido sin incluir la polarización de spin.

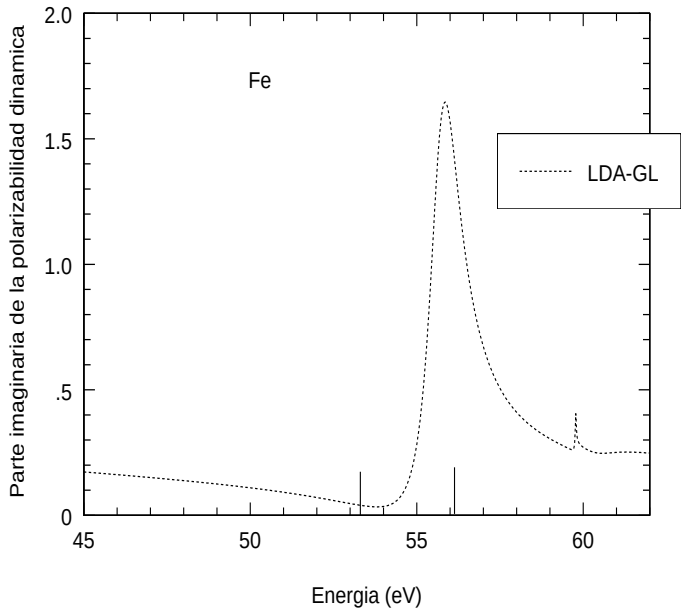

Figura 3.4: Espectro de fotoabsorción TDLDA del átomo de Fe $(4s^2 3d^6)$ obtenido con la correlación de GL sin incluir la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Como vimos anteriormente la transición $3p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$ aparece a energías menores que la transición $3p \rightarrow 3d$ cuando no incluimos el spin. Esto se traduce en que los efectos de las interacciones electrónicas desplazan hacia la derecha el pico de la

transición apareciendo una resonancia ancha en 55.86 eV (figura 3.4), es decir, a energías menores que en el caso de no polarización de spin.

El espectro más próximo a las resonancias experimentales es el que no incluye el spin. No obstante pensamos que es mucho más lógico incluir este efecto en el caso de un átomo de Fe. Si el comportamiento asintótico de nuestro potencial fuera de tipo coulombiano en vez de exponencial como en la LDA conseguiríamos una mayor aproximación de la resonancia al valor experimental. En estas excitaciones del Fe existen electrones que se están emitiendo con lo que este electrón vería al sistema "cargado"y por eso sería conveniente tener un potencial con un comportamiento asintótico coulombiano.

- ÁTOMO DE Co.

El espectro del Co con la correlación de GL y con las correlaciones de PW y PZ son similares. Discutimos el caso de GL. Estudiamos dos configuraciones iniciales y analizamos los cambios que se producen entre ellas. En los dos casos incluimos los efectos de spin.

En primer lugar hemos estudiado la configuración $4s^2 3d^7$ (figura 3.5).

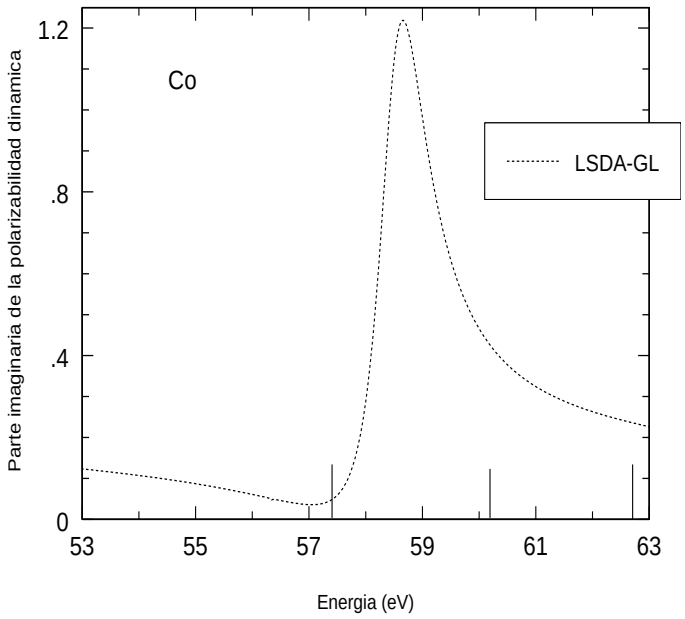

Figura 3.5: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^2 3d^7$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Sucede algo totalmente análogo al caso del Fe. Se producen los tres efectos antes mencionados:

- Corrimiento a energías mayores de la resonancia (58.66 eV).
- Ensanchamiento grande de la resonancia.
- Aparición de las transiciones próximas a los umbrales en el mismo sitio que cuando no incluimos el potencial inducido y sin ensanchar.

Como en el caso del Fe existe una interferencia entre la transición del discreto y los canales de ionización del continuo. En el decaimiento de la resonancia observada se emiten electrones de tipo d y/o s. Aquí está el origen del ensanchamiento y, en parte, del desplazamiento de la resonancia.

En segundo lugar mostramos la respuesta del átomo de Co con la configuración $4s^1 3d^8$ (figura 3.6). El espectro cambia drásticamente. Aparece una resonacia colectiva ancha, debido a la interferencia de la transición del discreto con el continuo en 57.08 eV (procesos de autoionización). Además existe una transición del discreto $3p_\downarrow \rightarrow 4s_\downarrow$ (55.46 eV), muy cercana a la resonancia anterior. Esto produce un acoplo y una importante fragmentación, que es otro de los mecanismos importantes de la relajación de las resonancias.

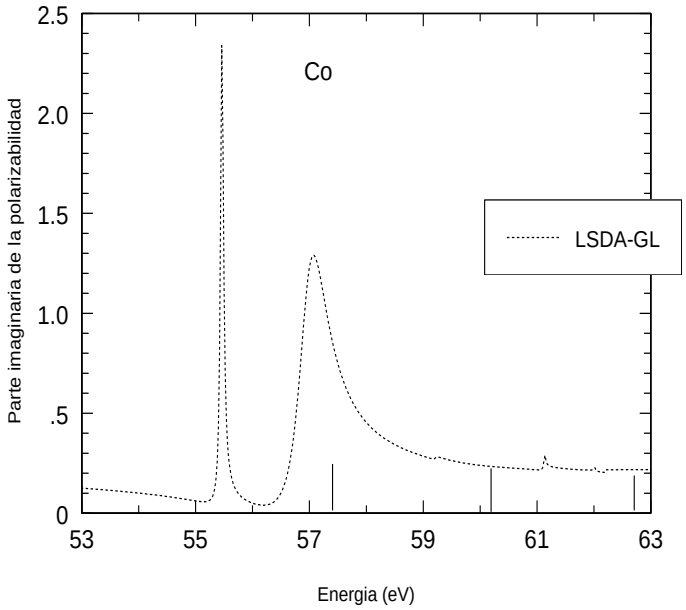

Figura 3.6: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^1 3d^8$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

- ÁTOMO DE Ni.

Pasamos ahora a discutir el espectro de Ni, también con la correlación de GL, y, como en el Co, estudiamos dos configuraciones electrónicas iniciales, $4s^2 3d^3$ y $4s^1 3d^9$. Además de su poca diferencia de energía, calculada mediante LSDA, los resultados experimentales muestran que a las temperaturas utilizadas las dos configuraciones están pobladas. Por eso es muy importante en este caso el estudio comparativo de dichas configuraciones.

La respuesta del Ni ($4s^2 3d^8$) es semejante al caso del Fe $4s^2 3d^6$ y del Co $4s^2 3d^7$. Se vuelve a producir el corrimiento a energías mayores de la transición hasta 62.94 eV y un gran ensanchamiento (figura 3.7).

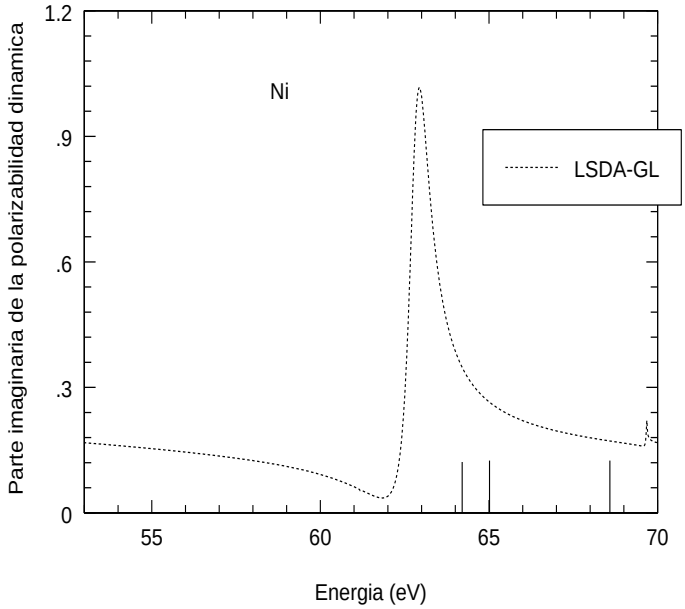

Figura 3.7: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^2 3d^8$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Los espectros de Fe, Co y Ni son muy similares para las configuraciones $s^2 d^n$. Claramente se ve la interferencia entre los estados del discreto y del continuo. Si comparamos los tres espectros se produce un desplazamiento hacia la derecha cuando vamos desde el Fe hasta el Ni, debido a la posición del orbital $3p$. El aumento del número atómico produce potenciales más atractivos con el consiguiento hundimiento del umbral de ionización $3p$ apareciendo las resonancias a energías mayores.

La respuesta del Ni con la configuración $4s^1 3d^9$ se muestra en la figura 3.8. Se produce, como en el Co, un cambio cualitativo en el espectro. Junto a la resonancia ancha colectiva existe una transición $3d_\downarrow \rightarrow 4s_\downarrow$ permitida lo cual determina una fragmentación y la aparición de dos resonancias en 61.14 eV y 61.38 eV.

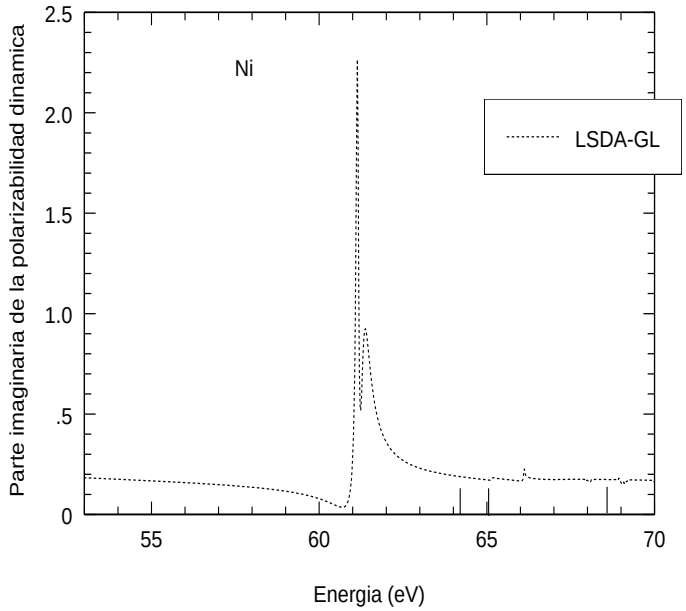

Figura 3.8: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^1 3d^9$) obtenido con la correlación de GL incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Nuestros espectros TDLSDA con tres tipos de correlaciones (GL, PW, PZ) todavía difieren bastante de los resultados experimentales. Tenemos resonancias asimétricas y anchas por debajo del orbital $3p$ pero el número de ellas no se corresponde con el obtenido experimentalmente. Ahora vamos a mostrar los resultados obtenidos con otro funcional LSDA de correlación, el de VWN.

3.4.2.2 Correlación de VWN

Para la energía del estado fundamental hemos visto que las diferencias entre las diferentes correlaciones LSDA son mínimas. Sin embargo, cuando estudiamos la respuesta los efectos de correlación inducidos tienen en cuenta la segunda derivada de la energía respecto a las densidades up y down. Pequeñas variaciones del funcional de energía de correlación pueden conducir a grandes diferencias en la función respuesta a través de los "Kernels"de las ecuaciones de respuesta (correciones de campo local), dados en al capítulo 1.

- ÁTOMO DE Fe.

En primer lugar, estudiamos el espectro incluyendo los efectos de spin (TDLSDA). El espectro obtenido es el de la figura 3.9. Se produce un cambio drástico

respecto a los espectros estudiados con otras correlaciones. Aparece una nueva resonancia en 52.12 eV que no habíamos encontrado con las otras correlaciones. Ahora en nuestro espectro hay dos resonancias mostrando una gran similitud con el experimental.

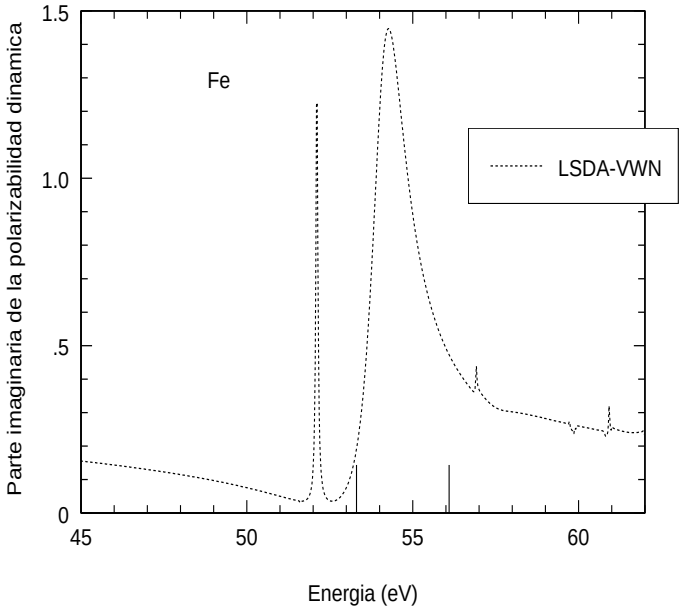

Figura 3.9: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Fe $(4s^2 3d^6)$ obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

Por qué con la correlación de VWN se produce un mayor número de resonancias?

Lo primero que tenemos que decir es que debe quedar claro que aunque el espectro se deba a la transición $3p_\downarrow \rightarrow 3d_\downarrow$, hay INTERFERENCIAS con el continuo que son muy revelantes. El primer efecto de ellas lo hemos visto en la anchura y desplazamiento de la resonancia principal. Un segundo efecto clarísimo es la aparición de esta segunda resonancia.

Cuando excitamos a nuestro átomo producimos una única transición $3p_\downarrow \rightarrow 3d_\downarrow$. Nosotros no tenemos en nuestro modelo teórico multipletes que considerar en los estados inicial y excitado. Es el proceso de relajación el que origina la múltiple resonancia. El átomo al relajarse se autoioniza emitiendo un electron. El estado final es el de nuestro átomo con un electrón menos más ese electron que sale del átomo. La diferencia de energía entre el estado inicial y final del átomo es la energía cinética del electron emitido. El electrón que se detecta en los experimentos de fotoionización puede salir de un orbital d o s, aunque predomina el primero, y se sitúa en el continuo de estados del estado final con momento angular p o f. Es decir, podemos tener varios estados finales y por eso diferentes resonancias. Nuestra

doble transición proviene del carácter que tenga este electrón que sale. Es pues importantísimo que la correlación usada pueda describir bien todo el espectro del átomo.

Para asegurar el origen de las resonancias y ver de que transición del discreto procede podemos estudiar la respuesta en una situación intermedia. Añadimos al potencial externo una fracción del inducido, considerando sólo una parte de las interacciones electrónicas. Para ello incluimos un coeficiente multiplicativo, G, variando entre cero y uno en los kernels de las ecuaciones de respuesta [130]. Para cada valor del coeficiente estudiamos la respuesta. Cuando G toma el valor cero reproducimos el espectro de partículas independientes, cuando toma el valor uno estaremos incluyendo todas las interacciones electrónicas y cuando toma valores entre cero y uno estamos en situaciones intermedias. Esto lo hemos estudiado en el caso del Fe (figura 3.10) y vemos que las dos resonancias de deben, en principio, a la transición $3p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$.

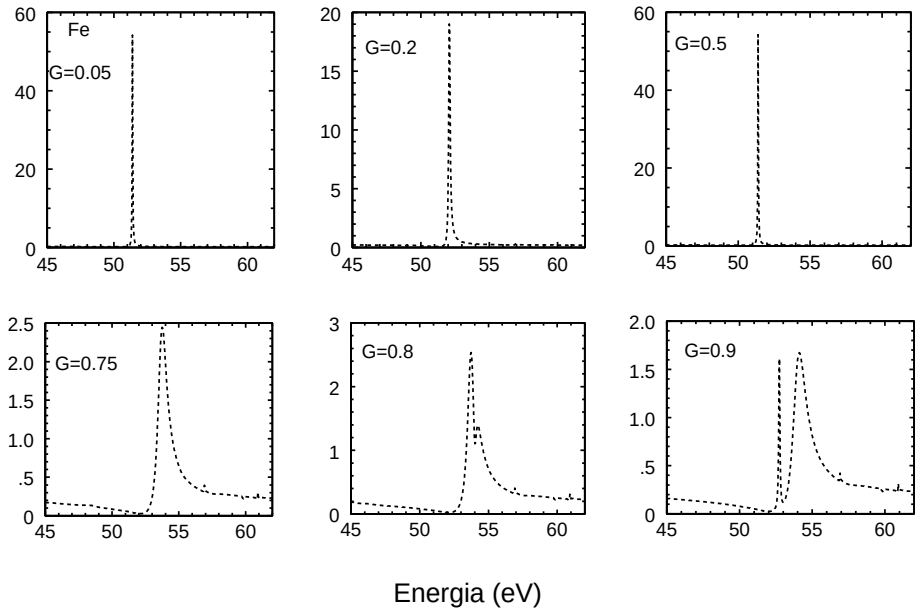

Figura 3.10: Cambio en el espectro de fotoabsorción del átomo de Fe según disminuimos el potencial inducido (G es el coeficiente del V_{ind} en [130])

Realizamos ahora el mismo tipo de estudio sin incluir el spin (figura 3.11). Sucede algo totalmente semejante. Aparece una nueva resonancia en 52.72 eV.

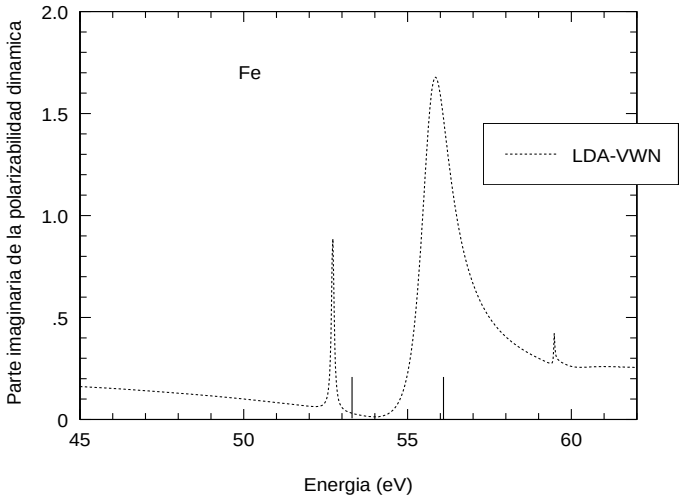

Figura 3.11: Espectro TDLDA de fotoabsorción del átomo de Fe $(4s^2 3d^6)$ obtenido con la correlación de VWN sin incluir la polarización de spin

El hecho de que este espectro es más próximo al experimental que el obtenido con polarización de spin, nos induce a pensar que es más importante el ajuste de la dependencia con la densidad del funcional de correlación que la dependencia con el spin.

- ÁTOMO DE Co.

Estudiamos el átomo de Co con la correlación de VWN y la configuración electrónica $4s^2 3d^7$ (figura 3.12).

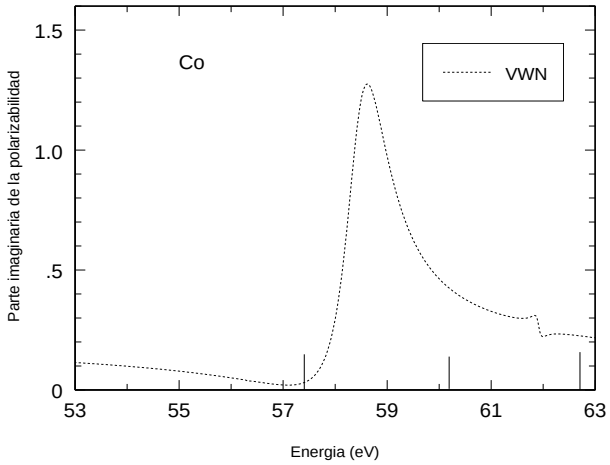

Figura 3.12: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co $(4s^2 3d^7)$ obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin

Al igual que en el caso del Fe aparece una segunda resonancia en 61.84 eV que no habíamos visto con otras correlaciones. La interpretación que damos es semejante a la ya discutida del Fe.

Sin embargo todavía no somos capaces de reproducir el espectro de Co con las tres resonancias que se observan en el experimento de Meyer. Por eso ahora estudiamos el espectro partiendo de una configuración $4s^1 3d^8$ para el Co que es la que obtuvimos de mínima energía en nuestro modelo. Cuando hemos estudiado este espectro con otras correlaciones obtuvimos dos resonancias debido a la existencia de una framentación de nuestra resonancia colectiva por la presencia de una transición partícula hueco cercana. Ahora con la correlación de VWN se produce, de nuevo, una resonancia más resultando el espectro de la figura 3.13. Se pueden ver tres

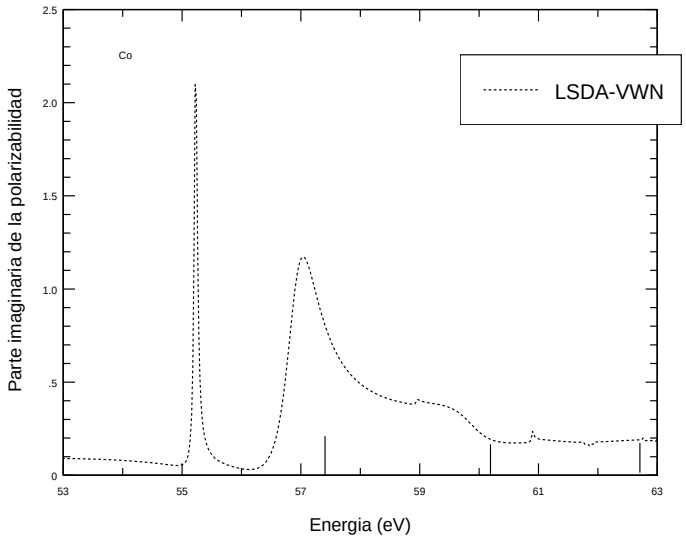

Figura 3.13: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Co ($4s^1 3d^8$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican los picos experimentales

resonancias: en 55.22 eV, en 57.04 eV y en 59.30 eV. La explicación es análoga a los casos anteriores. Al excitar el átomo producimos la transición $3p_\downarrow \rightarrow 3d_\downarrow$. Aquí se produce un doble efecto: por un lado, debido al diferente momento angular del electrón emitido en el proceso de relajación, se produce la tercera resonancia. El espectro así obtenido es semejante al experimental pero desplazado hacia energías más bajas.

- ÁTOMO DE Ni.

Estudiamos el átomo de Ni con la correlación de VWN y la configuración $4s^2 3d^8$ (figura 3.14). La resonancia ancha obtenida con esta configuración y otras correlaciones aparecía en 62.94 eV. Al igual que en el caso de Fe y Co ahora aparece una

nueva resonancia en 60.60 eV. Cuando estudiamos la respuesta con la configuración

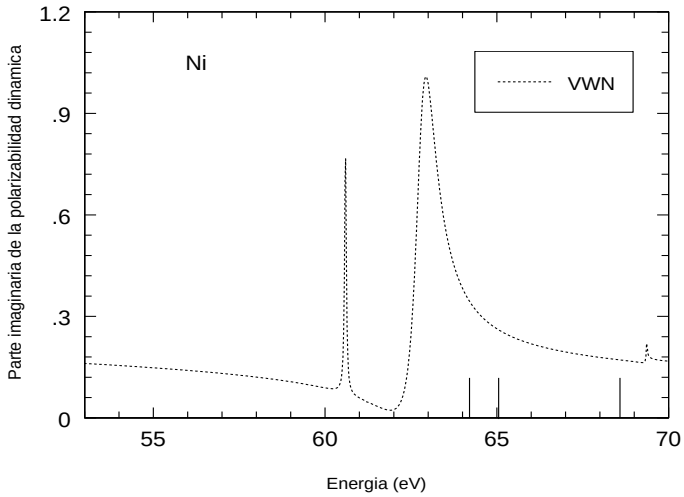

Figura 3.14: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^2 3d^8$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos

$4s^1 3d^9$ el espectro obtenido es el de la figura 3.15 apareciendo tres resonancias: en 58.98 eV, en 60.92 eV y en 61.30 eV. La interpretación de estos espectros es similar a la dada en el caso del Co.

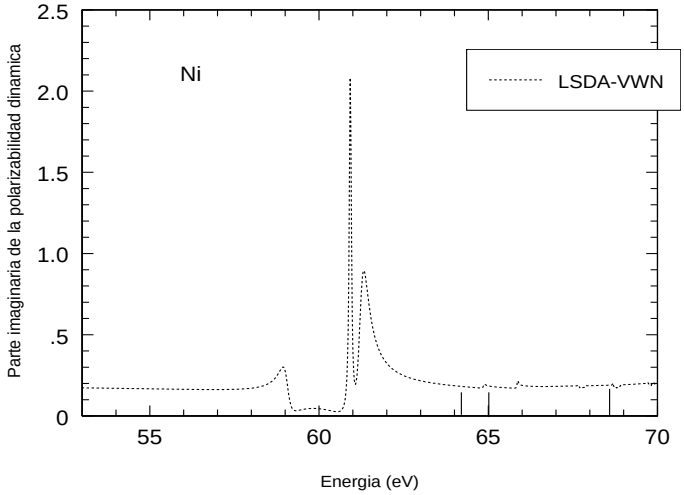

Figura 3.15: Espectro TDLSDA de fotoabsorción del átomo de Ni ($4s^1 3d^9$) obtenido con la correlación de VWN incluyendo la polarización de spin. Las líneas verticales indican las posiciones de los picos

Capítulo 4

Fotoabsorción en agregados de $FeAl_N$

4.1 Introducción

Una vez visto en el capítulo anterior que el funcional de VWN es el que mejor reproduce los espectros de fotoabsorción de Fe, Co, Ni atómicos, vamos a estudiar en este capítulo los efectos de la geometría iónica, descritos en primera aproximación por el modelo SAPS, en los espectros de fotoabsorción de los agregados de Al_N con una impureza de Fe en el centro.

En los últimos años la cuestión de la localización de electrones en las capas parcialmente llenas de los metales de transición ha despertado un considerable interés puesto que el grado de localización es el parámetro que distingue muchas propiedades en los sólidos. Mientras que el magnetismo de la mayoría de los metales $4f$ está determinado por electrones localizados, en muchos elementos d la influencia de los efectos de hibridación y de la estructura de bandas es muy grande. El cambio entre los electrones localizados f (por ejemplo en el Ce) e itinerantes $3d$ (por ejemplo en Fe, Co, Ni) cubre una importante zona de una gran complejidad en el comportamiento de todas las propiedades relevantes de los sólidos.

En el campo de las aleaciones magnéticas diluidas, la búsqueda de momentos locales se guía por la idea de que se tendrían momentos magnéticos finitos si la interacción de los electrones en el interior de una impureza atómica puede mantenerse como tal en la aleación a pesar de los efectos de la hibridación y de los campos cristalinos. Un candidato en la serie de elementos $3d$ que cumpliría estas condiciones es el Ni debido a sus fuertes acoplamiento spin-órbita e interacción de intercambio, lo que daría momentos magnéticos locales bien definidos dentro de algunas matrices metálicas. Esto se ha comprobado experimentalmente para Ni en matrices de Cs, Rb, Cs. [131]

No hay acuerdo sobre si existen impurezas $3d$ con magnetismo apreciable en Aluminio. Datos experimentales [132] indican que las impurezas $3d$ en Al son no magnéticas con la excepción de Cr y Mn. Moberly y colaboradores [133] midieron la magnetización de aleaciones diluidas de Al-Mn y Al-Fe (con una concentración de 0.023) y obtuvieron que las impurezas de Mn y Fe no tienen momentos magnéticos locales o son muy pequeños. Youngquist y colaboradores [134] obtuvieron que Mn es magnético en aleaciones cuasicristalinas (icosahedrales) de $Al - Mn$, pero es no magnético en la fase ortorómbica. Esto indica que la formación de momento magnético depende críticamente de la geometría de los sitios donde se coloca la impureza y del ordenamiento de los Al vecinos.

El estudio teórico de las propiedades electrónicas y magnéticas de impurezas $3d$ diluidas en matrices s-p de Aluminio ha sido enfrentado con diferentes técnicas y puntos de vista. Por un lado se tiene el modelo del "estado ligado virtual" desarrollado por Friedel [135]; ver también A. Blandin en [136] y Anderson [137]. Por otro lado se tiene la teoría desarrollada por Kondo [138] y luego por Wilson [139], que explica el comportamiento de la resistividad de estas aleaciones con la temperatura: por debajo de una cierta temperatura (llamada temperatura de Kondo) el momento magnético de la impureza queda apantallado por las correlaciones con los electrones de conducción y no puede por tanto observarse experimentalmente [140]. La teoría de Kondo no explica, sin embargo, la dependencia T^2 de la resistividad observada a temperaturas $T \to 0$; este comportamiento se explica con la teoría de las fluctuaciones locales de spin [141] [142].

P.P.Singh [143], con el propósito de desarrollar un método de primeros principios para sistemas sin periodicidad perfecta, usó el método de recursión con un Hamiltoniano "tight-binding-linear-muffin-tin orbital" (TB-LMTO) para investigar los cambios en la densidad local de estados y la transferencia de carga entre la impureza y los átomos vecinos de la matriz. La impureza era un átomo $3d$ rodeado por 488 átomos de Al en una red fcc. Eucenzburger y Ellis [144] han realizado cálculos de primeros principios de la estructura electrónica de Fe en el cluster $FeAl_{42}$ y obtienen que el átomo de Fe es no magnético. Por otro lado Kurkina y colaboradores [145] han estudiado clusters de Al con una impureza atómica de Fe mediante el modelo de Jellium resultando que el Fe puede ser magnético o no dependiendo del tamaño del cluster de Al, y la susceptibilidad magnética es una función oscilante con el tamaño del cluster que resulta de la dependencia con el tamaño de la posición de los estados ligados no ocupados relativa a la energía de Fermi de la matriz de Al. Sin embargo, la diferencia entre los electrones localizados $3d$ del átomo de Fe y los electrones deslocalizados de la matriz (o sea, la transferencia de carga y la hibridización) no se tiene en cuenta en los cálculos con el modelo de Jellium. Para tener en cuenta dichos efectos, Chen, Zhao y Wang [146] han hecho cálculos "tight-binding" de clusters de $FeAl_n (n \leq 18)$ con estructura cubooctahédrica (tipo fcc) fijando la distancia de enlace Fe-Al como la suma de radios atómicos de Fe y Al.

Clusters de $Al_{12}X$ (X=B, Al, Ga, C, Si, Ge, Ti, As) con estructura icosahédrica han sido estudiados mediante la teoría del funcional de la densidad en la aproximación de la densidad local dependiente del spin [147], y los clusters de aluminio puro con 2-6, 12, 13, 55 y 147 átomos han sido estudiados mediante dinámica molecular de primeros principios por Yang y colaboradores [148]. Sin embargo no existen cálculos sistemáticos de primeros principios para clusters de $FeAl_n$.

Experimentos recientes [149] indican que aleaciones metaestables $Fe_{100-x}Al_x$, formadas moliendo Hierro y Aluminio puros, muestran una fase sólida *bcc* para $x \leq 70$ y una fase amorfa para $x > 70$.

En esta sección abordamos el cálculo de las propiedades electrónicas, geométricas y de respuesta lineal de clusters de $FeAl_n$ mediante la teoría del funcional de la densidad [1] usando la aproximación de la densidad local dependiente del spin [3]. La estructura geométrica se obtiene minimizando la energía total en la aproximación del promedio esférico de pseudopotenciales (SAPS) [16]. Para el pseudopotencial atómico elegimos el reciente pseudopotencial local de Fiolhais y Perdew [18] ya usado en el capítulo 2 y para el funcional de intercambio y correlación elegimos el de Vosko, Wilk y Nusair [8] porque, como vimos en el capítulo 3, reproduce mejor el espectro de fotoabsorción de hierro en la zona del ultravioleta que otros funcionales de correlación LSDA que hemos probado.

Presentamos nuestros resultados sobre la estructura electrónica de los clusters $FeAl_n$ estudiando cuidadosamente la localización y deslocalización de los niveles $2d$ y $3d$ en función del llenado del orbital y del tamaño del cluster tanto en el modelo Jellium como en el modelo SAPS. Como resultado relevante veremos que para algunos tamaños la distribución de densidad "up" y "down" en torno a la impureza del Fe es muy diferente en los modelos Jellium y SAPS, lo cual es consecuencia de los efectos de la estructura iónica (efecto de campo cristalino) y de la hibridación (cruce de niveles $d-s$). Discutimos el efecto de la geometría comparando con cálculos previos en el modelo de Jellium [145] y finalmente ejemplificamos dichas diferencias presentando varios espectros de fotoabsorción ultravioleta de estos clusters calculados en los modelos Jellium y SAPS mediante la "time dependent local spin density approximation" (TDLSDA) previamente presentada en el capítulo 1 y usada en el capítulo 3.

4.2 Estructura electrónica

Estos cálculos han sido realizados suponiendo dos modelos diferentes. Primero mediante el modelo de Jellium, en que se añade al potencial externo creado por los cores de aluminio considerados como una carga uniforme de radio $R = r_s(ZN)^{1/3}$, el potencial coulombiano creado por el átomo central de hierro. Por otro lado usamos el modelo SAPS en el que sí se tiene en cuenta, aunque sea en una aproximación

esférica, la estructura geométrica. Con ello se ven, auanque sea de modo cualitativo, las diferencias que nos introduce la estructura iónica en el estado base y en los espectros ultravioleta.

Para Jellium la serie estudiada va desde $FeAl_4$ hasta $FeAl_{18}$, mientras que en SAPS los agregados estudiados han sido desde $FeAl_4$ hasta $FeAl_{12}$. El hierro contribuye con 26 electrones y cada aluminio con tres electrones de valencia.

Para cada cluster se realizan varios cálculos con distintos llenados electrónicos de sus orbitales de manera que finalmente se ha tomado como llenado electrónico del cluster aquel que daba la energía mínima de entre los intentados.

Al comenzar nuestra serie se tienen llenos los niveles, (en notación de clusters)

$$[1s^2 2s^2 1p^6 3s^2 2p^6] 4s^2 3p^6 1d^{10} \tag{4.1}$$

Los cinco primeros niveles completos corresponden a niveles del hierro, (estructura del Argon con 18 electrones en notación típica de clusters). Los demás orbitales corresponden a orbitales característicos de clusters de aluminio, en los que se acomodan los 8 electrones restantes del hierro más los electrones de valencia de los átomos de aluminio.

En las series estudiadas se produce el llenado sucesivo, según crecen los clusters, de las capas $5s$, $2d$, $1f$, $4p$ y $1g$ para jellium y $5s$, $2d$ y $1f$ para SAPS. Los efectos de spin son importantes en el cruce de estos niveles como veremos a continuación.

4.2.1 Cruce de niveles en el modelo del Jellium

Para el caso del Jellium no se han encontrado discrepancias con el trabajo de Kurkina [145]. El llenado de niveles electrónicos se detalla en la Tabla 4.1, que también incluye los primeros niveles no ocupados.

Se puede observar que aparece el llenado sucesivo de los orbitales $5s$, $2d$, $1f$, $4p$ y se comienza a llenar el $1g$. Se separa ésta tabla en varios tramos: $n = 4 - 7$, $n = 8 - 12$ y $n = 13 - 18$. En el primero se produce el llenado de los orbitales $5s$ y $2d$. Observando el orden de sus autovalores se puede ver que existe un cruce de niveles de tal manera que el nivel $2d^{\uparrow}$ es más ligado que el nivel $5s$, para $n = 5$ y para $n = 6$, es decir cuando el nivel d está medio lleno.

En el segundo tramo ($n = 8-12$), se ve que se va llenando el nivel $1f$, apareciendo capa completa para $FeAl_{12}$. En $n = 9, 10, 11$ nos aparece de nuevo un cruce de niveles del nivel $1f \uparrow$ por delante del orbital completo $2d$. Debido a estos cruces, en estos casos el número de cálculos (configuraciones) realizados para cada cluster aumenta.

Por último, en la serie $n = 13 - 18$ se va llenando el orbital $4p$ y el $1g$ para $FeAl_{14}$. Más adelante se ocuparía el $3d$. En ésta serie no existe ningún tipo de cruce de niveles, aunque sí existe un cambio importante respecto al orden que teníamos

JELLIUM-Estado Fundamental $[1s^2 2s^2 1p^6 3s^2 2p^6]4s^2 3p^6 1d^{10}...$		
Cluster	*Estructura electronica*	*orden de los niveles*
$FeAl_4$	$5s^1 2d^1$	$5s \uparrow 2d5s \downarrow$
$FeAl_5$	$5s^0 2d^5$	$2d \uparrow 5s2d \downarrow$
$FeAl_6$	$5s^2 2d^6$	$2d \uparrow 5s2d \downarrow$
$FeAl_7$	$5s^2 2d^9$	$5s2d$
$FeAl_8$	$5s^2 2d^{10} 1f^2$	$5s(2d)1f$
$FeAl_9$	$5s^2 2d^{10} 1f^5$	$5s1f \uparrow (2d)1f \downarrow$
$FeAl_{10}$	$5s^2 2d^{10} 1f^8$	$5s1f \uparrow (2d)1f \downarrow$
$FeAl_{11}$	$5s^2 2d^{10} 1f^{11}$	$5s1f \uparrow (2d)1f \downarrow$
$FeAl_{12}$	$5s^2 2d^{10} 1f^{14}$	$5s(2d)1f$
$FeAl_{13}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^3$	$5s1f(2d)4p$
$FeAl_{14}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^6$	$5s1f(2d)4p$
$FeAl_{15}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^6 1g^3$	$5s1f(2d)4p1g$
$FeAl_{16}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^6 1g^6$	$5s1f(2d)4p1g$
$FeAl_{17}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^6 1g^9$	$5s1f(2d)4p1g$
$FeAl_{18}$	$5s^2 1f^{14} 2d^{10} 4p^6 1g^{12}$	$5s1f(2d)4p1g$

Tabla 4.1: Configuración del estado fundamental de los clusters $FeAl_n$ en el modelo de Jellium.

en $FeAl_{12}$. Mientras que en éste el orden de los tres últimos niveles ocupados era $5s2d1f$, a partir de $FeAl_{13}$ en adelante, el orden de estos niveles es $5s1f2d$.

Destacaremos una tendencia general que se produce al ir llenándose un nuevo orbital. Podemos distinguir tres situaciones

- Cuando este orbital se está empezando a llenar (tiene un número de ocupación pequeño), su energía es superior (como parece lógico) al autovalor del orbital anterior ya lleno.

- Cuando el número de electrones es algo menor igual o algo mayor a la mitad de los que le caben, el orbital *up* nuevo se "hunde" siendo su autovalor inferior a los autovalores de los orbitales up y down del nivel anterior. Este hecho hace que el número de configuraciones electrónicas que debemos estudiar sea mucho mayor, debido a que el cluster intenta a veces llenar ese orbital nuevo y provocar una disminución de electrones del orbital anterior; esto produce, a veces, dos capas medio llenas en vez de una sola. Es en esta parte donde hay más isómeros cercanos en energía a la del estado fundamental.

- Cuando nuestro orbital está prácticamente lleno o lleno del todo su autovalor vuelve a ser mayor que los de los orbitales up y down del nivel anterior completo.

Así, en la primera parte de nuestra serie, el $FeAl_4$ comienza con un llenado $5s^{\uparrow 1}2d^{\uparrow 1}$ siendo el autovalor del $2d^{\uparrow}$ mayor que el del $5s^{\uparrow}$. Cuando el número de electrones aumenta el orbital $2d^{\uparrow}$ se hunde más que el $5s^{\uparrow}$ y $5s^{\downarrow}$ produciéndose un cruce entre niveles. Este cruce sucede en $FeAl_5$ y $FeAl_6$. Donde es más importante es en el $FeAl_5$ ya que se produce, como comentábamos, el vaciamiento de la capa $5s^{\uparrow}$ llenándose totalmente el $2d^{\uparrow}$ a pesar de que el $5s^{\uparrow}$ estaba lleno en el cluster anterior. Después el $FeAl_7$ con 9 electrones en la capa $2d$, corresponde a la tercera situación y el autovalor del orbital $2d^{\uparrow}$ vuelve a ser mayor que los $5s^{\uparrow}$ y $5s^{\downarrow}$.

En la segunda parte de la serie, $n = 8 - 12$, se llena la capa $1f$ que comienza con dos electrones en $FeAl_8$ siendo el autovalor del $1f^{\uparrow}$ mayor que los de $2d^{\uparrow}$ y $2d^{\downarrow}$ ya llenos. Sin embargo para el $FeAl_9$, $FeAl_{10}$ y $FeAl_{11}$ con 5, 8 y 11 electrones en el orbital f respectivamente, el $1f^{\uparrow}$ se hunde más que los $2d^{\uparrow}$ y $2d^{\downarrow}$. Este cruce podría ser importante en $FeAl_9$, que podría tener $f^{\uparrow 7}$ y $2d^8$ produciéndose dos capas medio llenas. Hemos estudiado este llenado y hemos comprobado que es un isómero muy cercano al del estado fundamental. En $FeAl_{12}$ con 14 electrones en orbital f ya lleno, el autovalor $f^{\uparrow}$ vuelve a ser mayor que $2d^{\uparrow}$ y $2d^{\downarrow}$.

En la figura 4.1 mostramos cualitativamente el orden de los autovalores de esta serie reflejando así con mayor claridad el tipo de cruces que hemos descrito.

Destacamos que, probablemente debido a la inclusión de spin, el Jellium prefiere en $FeAl_4$ la configuración $5s^{\uparrow 1}2d^{\uparrow 1}$ frente a $5s^2$ ó $2d^2$. Esto también sucede en un isómero de $FeAl_6$ que en lugar de $5s^2 2d^6$ tiene un llenado $5s^1 2d^7$.

Mostramos en la Tabla 4.2 algunos isómeros de $FeAl_5$ y $FeAl_9$ (isómeros debidos al cruce del orbital $2d^{\uparrow}$ delante del $5s$ y del $1f\uparrow$ delante del $2d$ respectivamente), y también los de $FeAl_4$ y $FeAl_6$ (debidos a la tendencia que comentábamos arriba del Jellium a tener $5s^{\uparrow 1}2d^1$ y no $5s^2$)

ISOMEROS			
Cluster	*# de isómeros*	*conf. electrónica*	*energía(u.a.)*
$FeAl_4$	2	$5s^1 2d^1$	-1377.1465
		$5s^0 2d^2$	-1377.1453
$FeAl_5$	2	$5s^0 2d^5$	-1401.1358
		$5s^2 2d^3$	-1401.0975
$FeAl_6$	2	$5s^2 2d^6$	-1425.2975
		$5s^1 2d^7$	-1425.2905
$FeAl_9$	3	$5s^2 2d^{10} 1f^5$	-1499.9948
		$5s^2 2d^9 1f^6$	-1499.9944
		$5s^2 2d^8 1f^7$	-1499.9821

Tabla 4.2: Isómeros de algunos clusters $FeAl_n$ en el modelo Jellium.

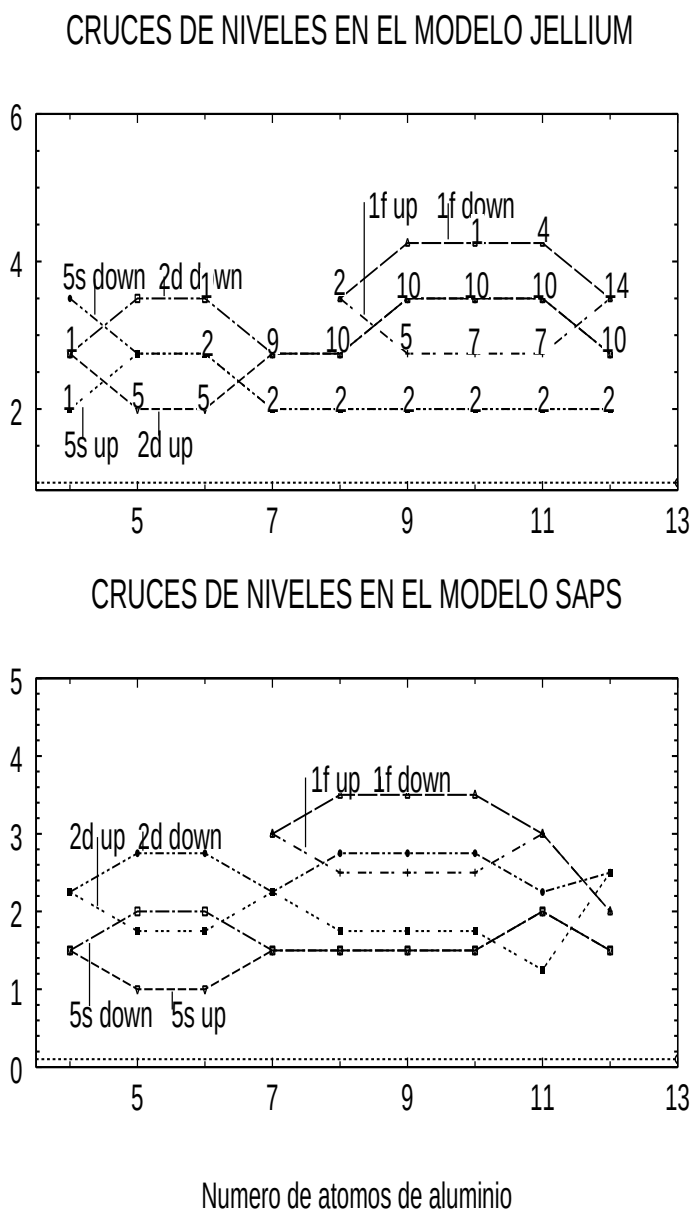

Figura 4.1: Cruce de niveles en los modelos Jellium y SAPS

4.2.2 Cruce de niveles en el modelo SAPS.

Hemos realizado cálculos en el modelo SAPS para $FeAl_n$ desde $n = 4$ hasta $n = 12$. El llenado en este caso se detalla en la Tabla 4.3, donde también se incluyen los primeros niveles no ocupados.

SAPS-Estado Fundamental: $[1s^2 2s^2 1p^6 3s^2 2p^6]4s^2 3p^6 1d^{10}...$		
Cluster	*Estructura electronica*	*Orden*
$FeAl_4$	$5s^2 2d^0$	$5s2d$
$FeAl_5$	$5s^1 2d^4$	$5s \uparrow 2d \uparrow 5s \downarrow 2d \downarrow$
$FeAl_6$	$5s^2 2d^6$	$5s \uparrow 2d \uparrow 5s \downarrow 2d \downarrow$
$FeAl_7$	$5s^2 2d^9$	$5s2d$
$FeAl_8$	$5s^2 2d^{10} 1f^2$	$5s2d \uparrow 1f \uparrow 2d \downarrow 1f \downarrow$
$FeAl_9$	$5s^2 2d^9 1f^6$	$5s2d \uparrow 1f \uparrow 2d \downarrow 1f \downarrow$
$FeAl_{10}$	$5s^2 2d^8 1f^{10}$	$5s2d \uparrow 1f \uparrow 2d \downarrow 1f \downarrow$
$FeAl_{11}$	$5s^2 2d^7 1f^{14}$	$2d \uparrow 5s2d \downarrow 1f$
$FeAl_{12}$	$5s^2 2d^{10} 1f^{14}$	$5s1f2d$

Tabla 4.3: Configuración del estado fundamental de los clusters $FeAl_n$ en el modelo SAPS.

De nuevo se puede dividir el tramo estudiado en otros dos, cada uno con sus características que pasamos a analizar. El primer tramo comprende desde $FeAl_4$ al $FeAl_7$, y el segundo desde $FeAl_8$ a $FeAl_{12}$. Como en el caso del Jellium en la primera parte se produce el llenado de las capas $5s$ y $2d$ y en la segunda se va llenando la capa $1f$.

Podemos ver una tendencia general en el orden de llenado diferente a la que sucedía en Jellium: cuando se empieza a llenar un nuevo orbital, (o sea, el número de electrones de ese orbital es pequeño), el autovalor es superior a los autovalores de los orbitales ya llenos. Cuando el número de electrones es próximo a la media capa el orbital up nuevo se "hunde" pero no de la misma manera que hacía en Jellium, sino que ahora se intercala entre los orbitales up y down del nivel anterior ya ocupado. Esto produce un aumento del número de configuraciones iniciales a estudiar, conduciendo a veces a la existencia de dos capas medio llenas. Cuando el orbital está prácticamente lleno deja de "hundirse", siendo su autovalor superior a los ya existentes.

El $FeAl_4$ tiene un llenado $5s^2$ y el orbital $2d$, (vacío), tiene un autovalor superior al de $5s$ como podemos ver. Después se va llenando el orbital $2d$. En los clusters $FeAl_5$ y $FeAl_6$, con 4 y 6 electrones d (próxima a media capa) el orbital d up se intercala entre $5s^{\uparrow}$ y $5s^{\downarrow}$ que estaban llenos en $FeAl_4$. Este cruce es muy importante en $FeAl_5$ donde en vez de la configuración $5s^2 2d^3$ prefiere $5s^1 2d^4$ vaciando así el $5s^{\downarrow}$. Este efecto es similar al que se encuentra en los espectros nucleares y que en Física

Nuclear se explica mediante la interacción residual de "pairing": es más favorable formar pares de partículas en estados con momento angular alto. El mismo efecto se observa en $FeAl_8$, $FeAl_9$, $FeAl_{10}$ y $FeAl_{11}$ pero no en $FeAl_7$. Sin embargo, tales pares de electrones parecen acoplarse a spin máximo en lugar de spin cero, lo cual puede explicarse en términos de una "repulsión de Pauli". El $FeAl_7$ con 9 electrones en la capa d (casi llena) los autovalores $2d^{\uparrow}$ y $2d^{\downarrow}$ son superiores a los de $5s^{\uparrow}$ y $5s^{\downarrow}$.

La segunda parte de la serie empieza con $FeAl_8$ que comienza a llenar el orbital $1f^{\uparrow}$ con dos electrones. Este orbital ahora se intercala entre el $2d^{\uparrow}$ y $2d^{\downarrow}$ que ya están llenos. En este cluster el llenado electrónico es complicado, existiendo isómeros cercanos con $1f^{2+x}2d^{10-x}$ con $0 \leq x \leq 5$. Este tipo de cruce vuelve a suceder para $FeAl_9$ y $FeAl_{10}$ produciéndose una estructura electrónica de mínima energía $2d^9 1f^6$ con isómeros cercanos en el $FeAl_9$ ($1f^{5+x}2d^{10-x}$ con $0 \leq x \leq 2$). Como vemos el modelo SAPS es capaz de intercalar dos capas, cosa que nunca sucede en Jellium. En $FeAl_{10}$ sucede algo más. Siguiendo el orden de sus autovalores le correspondería $2d^{10}1f^8$. No obstante perfiere $2d^8 1f^{10}$. Esto lo explicamos de la siguiente manera. Para el $FeAl_{12}$ el orden de sus autovalores es $5s1f2d$ (diferente al del Jellium) con lo que hunde el orbital f que se ha llenado después del orbital d. Esto ya se refleja en el llenado del $FeAl_{10}$ que coloca más electrones en el orbital f vaciando el orbital d. El $FeAl_{11}$ también llena, ahora totalmente, el orbital f dejando dos huecos en el orbital d. En este cluster tampoco se corresponde el llenado con el orden de los autovalores. Vuelve a ser reflejo del hecho del hundimiento del orbital f repecto al d en $FeAl_{12}$. Un análogo de este efecto es el llenado electrónico de los elementos de las tierras raras en la Tabla Periódica, lo cual se debe a la especial localización de los orbitales f cuando se van llenando. Con todo esto concluimos:

- El modelo SAPS hace un tipo de cruces entre los orbitales diferente al del Jellium según va llenando el orbital nuevo. Esto se refleja en la figura 4.1.

- El modelo SAPS tiene una mayor facilidad que el Jellium para tener 2 capas medio llenas. Una vez conseguido el llenado del orbital $2d$ (en $FeAl_8$) lo vacía cada vez más hasta $FeAl_{11}$ y lo vuelve a llenar en $FeAl_{12}$. Esto lo mostramos en la figura 4.2.

- En el modelo SAPS existen más clusters cuyo llenado no se corresponde con el orden convencional:

  - en $FeAl_8$, $FeAl_9$ y $FeAl_{10}$: se intercala el $f\uparrow$ entre $d\uparrow$ y $d\downarrow$
  - en $FeAl_{11}$ es el $5s$ el que se intercala y en $FeAl_{12}$ se intercala completamente el $1f$ entre los orbitales $5s$ y $2d$ (en Jellium se tiene $5s2d1f$).

  En resumen, observamos de nuevo la tendencia a tener un número par de electrones en los orbitales con momento angular más alto.

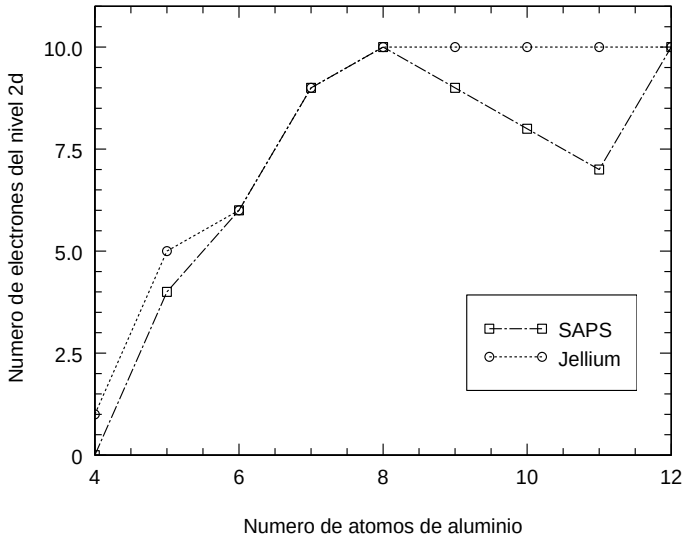

Figura 4.2: Ocupación electrónica del orbital $2d$ para los clusters $FeAl_n$

En la Tabla 4.4 mostramos los isómeros de los clusters $FeAl_n (n = 4, 5, 8, 9, 10, 11)$ en el modelo SAPS. Destacamos los siguientes puntos:

ISOMEROS			
Cluster	*# de isómeros*	*conf. electrónica*	*energía(u.a.)*
$FeAl_4$	2	$5s^2$	-1268.2672
		$5s^1 2d^1$	-1268.2543
$FeAl_5$	2	$5s^1 2d^4$	-1270.4729
		$5s^0 2d^5$	-1270.4702
$FeAl_8$	3	$5s^2 2d^{10} 1f^2$	-1276.5937
		$5s^2 2d^9 1f^3$	-1276.5914
		$5s^2 2d^5 1f^7$	-1276.5417
$FeAl_9$	3	$5s^2 2d^9 1f^6$	-1278.5483
		$5s^2 2d^8 1f^7$	-1278.5317
		$5s^2 2d^{10} 1f^5$	-1278.5059
$FeAl_{10}$	3	$5s^2 2d^8 1f^{10}$	-1280.6264
		$5s^2 2d^9 1f^9$	-1280.5965
		$5s^2 2d^{10} 1f^8$	-1280.5624
$FeAl_{11}$	3	$5s^2 2d^7 1f^{14}$	-1282.3626
		$5s^2 2d^8 1f^{13}$	-1282.3547
		$5s^2 2d^9 1f^{12}$	-1282.3256

Tabla 4.4: Estructura electrónica de algunos isómeros de los clusters $FeAl_n$ en el modelo SAPS.

- $FeAl_4$: isómero del $s\uparrow 1$
- $FeAl_5$: isómero debido al cruce del $2d\uparrow$ entre $5s$
- $FeAl_8$ y $FeAl_9$: debidos al cruce del $1f\uparrow$ entre $2d$
- $FeAl_{10}$ y $FeAl_{11}$: orden del $FeAl_{12}$

Si comparamos las estructuras electrónicas Jellium o Saps de los clusters $FeAl_n$ se producen diferencias en $n = 4, 5, 9, 10$ y 11, es decir, en más de la mitad de los casos estudiados. Estas diferencias tienen su importancia en las distribuciones de carga up y down y en los espectros de fotoabsorción, como veremos más adelante.

4.2.3 Localización de los orbitales d en función del llenado

Los orbitales d en los clusters de Al puro son deslocalizados mientras que en átomos $3d$ son localizados. Vamos a estudiar el carácter de dichos orbitales cuando introducimos el átomo de Fe en el cluster en la serie $FeAl_n, 4 \leq n \leq 12$. Los orbitales d que aparecen son el $1d$ y $2d$. En primer lugar lo estudiamos en el modelo de Jellium.

4.2.3.1 JELLIUM

Recordamos (figura 4.2 y Tabla 4.1) que a lo largo de esta serie el modelo de Jellium va llenando de forma progresiva el orbital $2d$. Así el cluster $FeAl_5$ tiene media capa (d^5), $FeAl_7$ está prácticamente lleno (d^9), y a partir de $FeAl_8$ el orbital $2d$ está totalmente lleno ($2d^{10}$).

En la figura 4.3a mostramos el orbital $1d^{\uparrow}$ (totalmente ocupado) para todos los clusters de la serie con n=4, 5, 6, 9, 11 y 12. Podemos ver que al principio de la serie ($FeAl_4$) se trata de un orbital muy localizado en torno al Fe central y que conforme aumenta el número de Al (o lo que es lo mismo el número de electrones en el orbital $2d$) tiende a deslocalizarse hacia la capa de Al, siendo ya muy deslocalizado en $FeAl_9$.

Con el orbital $2d$ sucede lo contrario. En la figura 4.3b mostramos el orbital $2d\uparrow$, que es muy deslocalizado en 4 y 6, siendo bastante localizado en $FeAl_8$ y cada vez más hasta $FeAl_{12}$. Es decir, cuando el orbital $2d$ tiene cerca de media capa o más los orbitales $1d$ son muy localizados y los $2d$ deslocalizados. Cuando el $2d$ se va llenando el $1d$ se deslocaliza y el $2d$ se localiza.

4.2.3.2 SAPS

Recordemos (figura 4.3 y Tabla 4.3) que cuando se había llenado el orbital $2d$ en $FeAl_8$,se vacía cada vez más al ir aumentando el número de átomos de aluminio

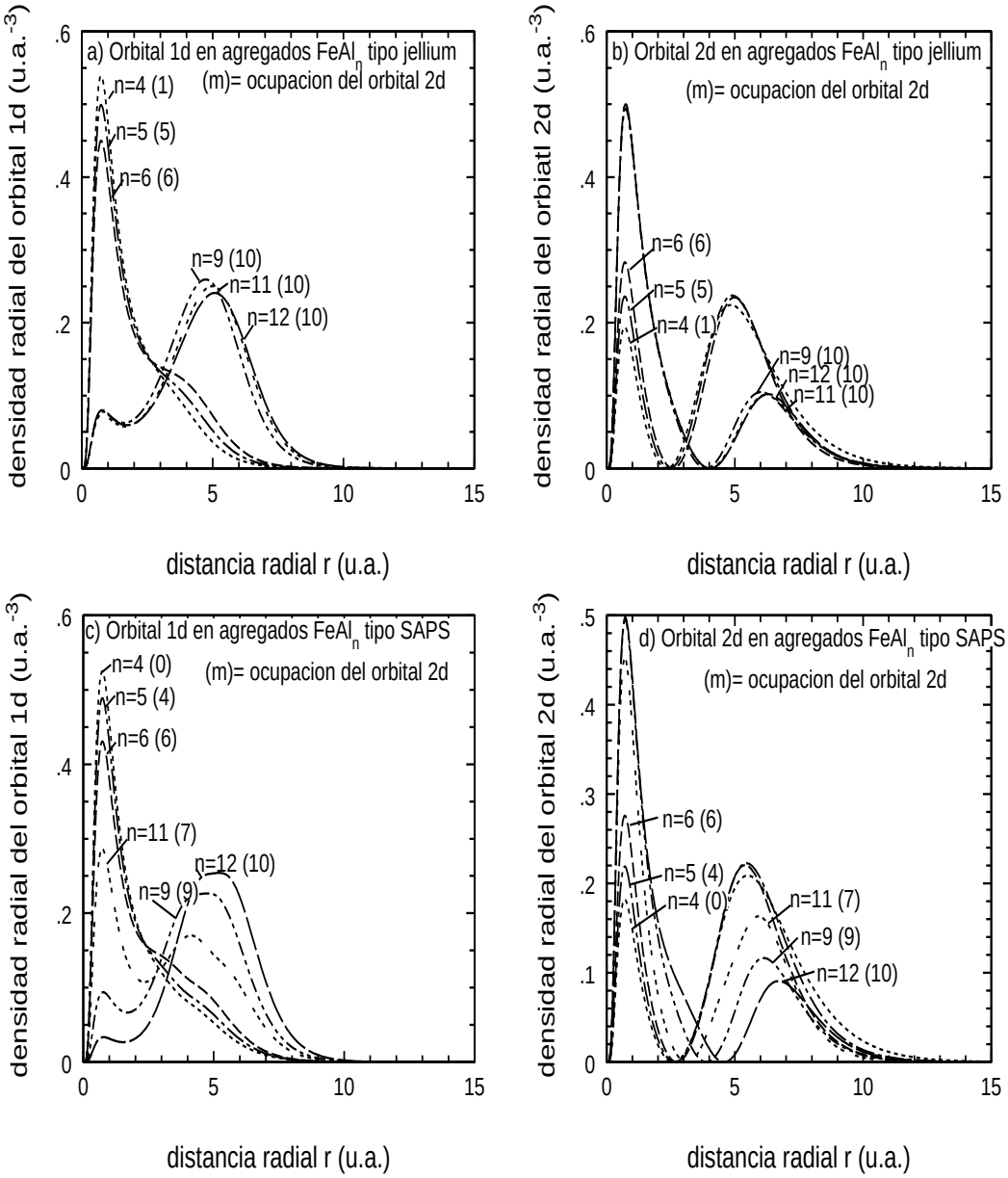

Figura 4.3: Orbitales $1d$ y $2d$ de $FeAl_n$ en los modelos Jellium y SAPS

hasta $FeAl_{11}$, siendo de nuevo totalmente lleno en $FeAl_{12}$. Si ordenamos nuestros clusters atendiendo al número de electrones en el orbital $2d$ tenemos:

ocupacion2d	0	4	6	7	8	9	9	10	10
atomos de Al	4	5	6	11	10	9	7	8	12

En la figura 4.3c mostramos el orbital $1d^{\uparrow}$ en agregados $FeAl_n$ tipo SAPS. Vemos que en el orden anteriormente descrito el orbital $1d$ se deslocaliza. Ahora, a diferencia del Jellium, el orbital no es más deslocalizado según aumenta el número de átomos de Al. **A medida que el orbital $2d$ se va llenando también se localiza en torno al átomo de Fe mientras que el orbital $1d$ lleno se va deslocalizando.** Esta regla se verifica también en el modelo Jellium. En la figura 4.3d mostramos el orbital $2d^{\uparrow}$ de agregados $FeAl_n$, que ilustra la regla anterior.

Sólo tenemos una anomalía en $FeAl_{10}$, que teniendo menos electrones $2d$ que $FeAl_7$ el $1d^{\uparrow}$ es más localizado que en $FeAl_7$ y el $2d^{\uparrow}$ más localizado.

Vemos pues que la ocupación x de un orbital $2d^x$ induce un tipo de localización en el orbital lleno ($1d$) y otra en el que se está llenando ($2d$). Así, el $FeAl_{11}$ en SAPS será más próximo al $FeAl_6$ que al $FeAl_{11}$ de Jellium. Cuando x es más próximo a media capa el $1d$ es localizado y el $2d$ deslocalizado y cuando x se acerca al máximo el $1d$ se deslocaliza y el $2d$ se localiza. En consecuencia, los clusters de $FeAl_n$ con $n = 4, 5, 9, 10$ y 11 tienen diferencias grandes en los modelos Jellium y SAPS.

Cuando el número de electrones $2d$ es igual para ambos modelos (clusters con $n = 6, 7, 8, 12$), en general el Jellium tiende a localizar más los orbitales que el SAPS.

Si aumentamos el número de Al hasta $FeAl_{20}$ tendríamos llenas las capas $1d$ y $2d$. A partir de $FeAl_{21}$ empezaría (en Jellium) a llenarse la capa $3d$ y desde $FeAl_{21}$ hasta donde se terminara de llenar la capa $3d$ sucedería algo análogo a lo visto en la serie $FeAl_4 - FeAl_{12}$: la capa $2d$ se iría deslocalizando y la $3d$, deslocalizada al comienzo de la serie, acabaría localizándose cuando se complete. La capa $1d$ permanecerá deslocalizada.

4.2.4 Densidad de spin local de Fe en $FeAl_n$

En los trabajos previos de Kurkina, los momentos magéticos locales en la impureza de Fe de los clusters de $FeAl_n$ se calculan integrando la diferencia de densidades, $[n^{\uparrow}(r) - n^{\downarrow}(r)]$, dentro de la esfera de localización, con radio R_e, de la impureza:

$$D_{loc}(R_e) = 4\pi \int_0^{R_e} [n^{\uparrow} - n^{\downarrow}] r^2 dr. \tag{4.2}$$

Aunque esta ecuación no representa el momento local del Fe en el agregado, vamos a usarla únicamente con el propósito de comparar las predicciones de D_{loc} en los modelos de Jellium y SAPS, lo que ilustrará los efectos de la distribución iónica.

Al final del párrafo comentaremos la influencia de la distancia entre Fe y la primera capa de vecinos de Al, al hilo del trabajo de Eucenzberger y Ellis [144].

Para R_e en la ecuación anterior elegimos el radio de Wigner Seitz del Aluminio, $R_{ws}(Al) = 2.98$ u.a., como en el trabajo de Kurkina [145], o bien el radio atómico del Fe, $R_{at}(Fe) = 2.38$ u.a., como en el trabajo de Chen [146]. Obsérvese en las figuras 4.3 de la sección anterior que a una distancia $R \simeq 3$ u.a. es donde se localiza o deslocaliza el orbital $2d$.

En la figura 4.4 damos D_{loc} en función del radio de integración para los agregados $FeAl_n$ Jellium y SAPS respectivamente. Vemos que hay una gran diferencia en

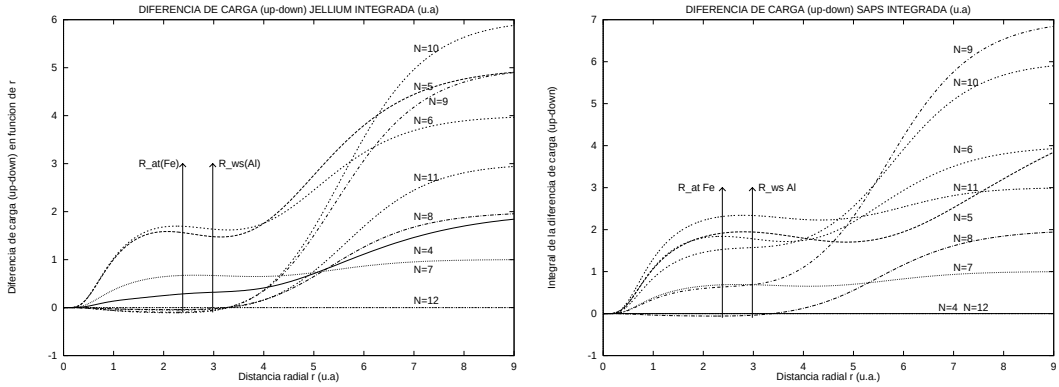

Figura 4.4: Diferencia de carga (up-down) integrada en los modelos Jellium y SAPS como función de la distancia radial para clusters $FeAl_n$

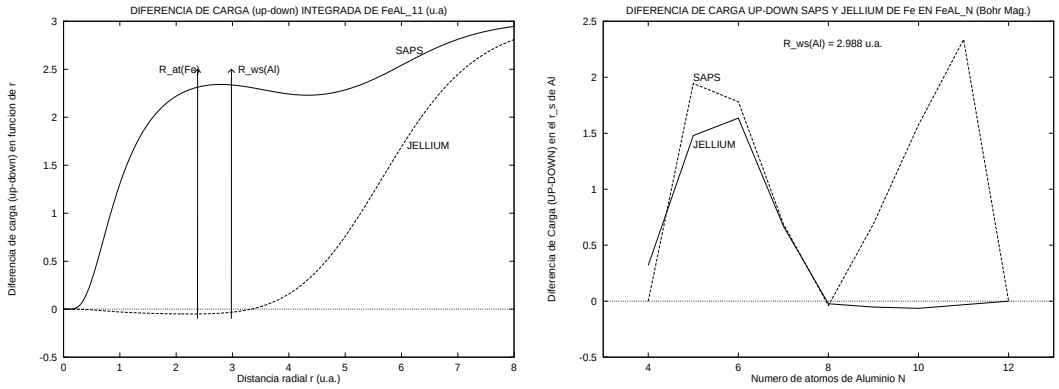

Figura 4.5: Diferencia de carga (up-down) integrada en el modelo Jellium y Saps para el cluster $FeAl_{11}$ (izquierda) y en el modelo Jellium como función de la distancia radial

las predicciones de D_{loc} en uno y otro modelo. En la figura 4.5 damos a modo de ejemplo, las predicciones de D_{loc} para $FeAl_{11}$ en ambos modelos. En la mima figura se ven más explícitamente las diferencias Jellium y SAPS en las densidades

de spin locales de Fe en los clusters de $FeAL_n$ con $4 \leq n \leq 12$, descritas por $D_{loc}(R_e) \sim 3u.a.$). Las diferencias que se observan en estas figuras son un reflejo de la diferente localización de los orbitales d estudiados anteriormente. En el modelo SAPS se tienen en cuenta los efectos geométricos (campo cristalino) y de hibridación de un modo más realista que en el modelo del Jellium. Más adelante veremos como estos efectos de localización se traducen en los espectros de fotoabsorción dipolar eléctrica de los agregados de $FeAl_n$.

4.2.5 Comparación entre clusters de $FeAl_n$ y Al_n

A partir de nuestros cálculos con los modelos Jellium y SAPS vamos a realizar un estudio comparativo del llenado electrónico de los clusters de $FeAl_n$, con el de los clusters Al_n puros y con el del átomo de Fe libre. Ya hemos visto que todos los clusters de la serie $FeAl_n$ con $4 \leq n \leq 12$ tienen totalmente completas las capas electrónicas $1s^2 2s^2 1p^6 3s^2 2p^6 4s^2 1d^{10} 3p^6 5s^2$, y que según vamos aumentando el número de Al se van llenando nuevos orbitales electrónicos: $2d$, $1f$, $4p$, $1g$... siendo el orbital $2d$ el que queda "flotando" (menos ligado) a medida que se van llenando los otros orbitales.

En la figura 4.6 vemos que los orbitales del core de los clusters $FeAl_n$ tienen autovalores muy parecidos a los correspondientes al core de Fe atómico. Vamos a ver que los orbitales de valencia de $FeAl_n$ se corresponden con los niveles de valencia de clusters de Al_n con la adición de un nivel $2d$ como orbital menos ligado. En la

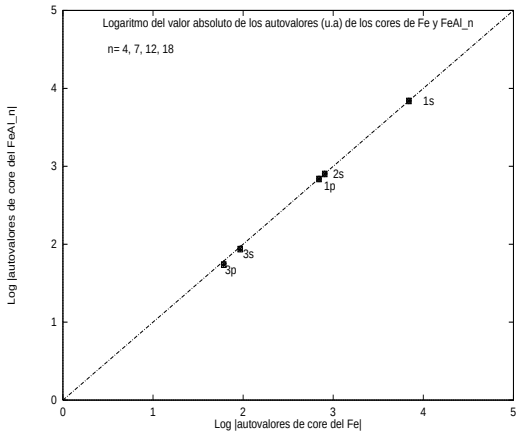

Figura 4.6: Logaritmo del valor absoluto de los autovalores del core de los clusters $FeAl_n$ frente a los del core del átomo de Fe. La línea continua es la recta $y = x$

Tabla 4.5 se comparan los siguientes niveles ocupados ($4s3p1d5s2d$...) de los clusters $FeAl_{4,7,12,18}$ en el modelo SAPS con los niveles en los clusters de Al.

$FeAl_4$			Al_4		
orbital	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$	*orbital*	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$
$4s^2$	-9.48	-9.48	$1s^2$	-12.51	-12.25
$3p^6$	-6.40	-6.40	$1p^6$	-7.70	-7.29
$1d^{10}$	-5.58	-5.58	—	—	—
$5s^2$	-2.64	-2.64	$2s^2$	-3.99	-3.68
$2d^0$	-2.23	-2.23	$1d^2$	-3.38	-2.95
$FeAl_7$			Al_7		
orbital	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$	*orbital*	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$
$4s^2$	-12.23	-12.18	$1s^2$	-12.57	-12.45
$3p^6$	-9.43	-9.39	$1p^6$	-9.36	-9.27
$1d^{10}$	-6.96	-6.82	$1d^{10}$	-5.67	-5.60
$5s^2$	-4.65	-4.57	$2s^2$	-4.93	-4.80
$2d^9$	-3.52	-3.19	-----	-----	-----
-----	-----	-----	$2p^1$	-2.28	-2.14
$FeAl_{12}$			Al_{12}		
orbital	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$	*orbital*	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$
$4s^2$	-12.84	-12.84	$1s^2$	-12.40	-12.23
$3p^6$	-10.85	-10.85	$1p^6$	-10.64	-10.50
$1d^{10}$	-8.34	-8.34	$1d^{10}$	-8.01	-7.90
$5s^2$	-5.86	-5.86	$2s^2$	-5.44	-5.21
$1f^{14}$	-4.97	-4.97	$1f^{14}$	-4.96	-4.86
$2d^{10}$	-3.85	-3.85	-----	-----	-----
-----	-----	-----	$2p^2$	-3.57	-3.36
$FeAl_{18}$			Al_{18}		
orbital	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$	*orbital*	$\varepsilon^{\uparrow}$	$\varepsilon^{\downarrow}$
$4s^2$	-12.91	-12.52	$1s^2$	-12.26	-12.06
$3p^6$	-11.90	-11.49	$1p^6$	-11.27	-11.05
$1d^{10}$	-10.18	-9.76	$1d^{10}$	-9.52	-9.29
$1f^{14}$	-7.82	-7.39	$1f^{14}$	-7.25	-7.00
$5s^2$	-5.65	-5.49	$2s^2$	-5.54	-5.40
$1g^{12}$	-5.03	-4.60	$1g^{14}$	-4.62	-4.37
$4p^6$	-3.96	-3.73	$2p^6$	-4.38	-4.24
$2d^{10}$	-2.89	-3.16	-----	-----	-----

Tabla 4.5: Comparación entre el llenado electrónico de los clusters $FeAl_n$ con los clusters puros de aluminio.

El orden del llenado electrónico y los correspondientes autovalores son muy similares. El orbital $2d$ en $FeAl_{18}$ no aparece en Al_{18} siendo ésta la única diferencia. Este orbital $2d$ que es el último lleno es el orbital d localizado mientras que el $1d$ es

deslocalizado. Cuando comparamos el llenado electrónico de $FeAl_n$ con Al_n hay un orbital d en el primero que no tiene su homólogo en el segundo. Los orbitales d en clusters de Al son muy deslocalizados y nunca tiene ninguno localizado. El orbital d del $FeAl_n$ "sobrante" es un orbital d tan localizado como el de un átomo de Fe y por eso no tiene su homólogo en el cluster de Al puro. Así cuando comparamos el llenado del $FeAl_4$ con Al_4 el orbital "sobrante" era el $1d$ y el $2d$ del $FeAl_4$ era el correspondiente al $1d$ del Al_4. Esto sucede porque el $1d$ está totalmente lleno y el $2d$ vacío. Esto implica que el $1d$ es localizado y el $2d$ deslocalizado. Por eso el orbital $1d$ no tiene su homólogo en Al_4 y el $2d$ es semejante al orbital $1d$ del cluster de Al_4 (ambos deslocalizados).

En el caso del $FeAl_7$ se tiene el orbital $1d$ con 10 electrones y el $2d$ con 9. Esto implica que ambos orbitales son similares sin que uno sea totalmente localizado ni el otro totalmente deslocalizado. Por eso el orbital $1d$ del Al_7 puro no se corresponde con ninguno exactamente y su autovalor está entre los del $FeAl_7$.

En $FeAl_{12}$ los orbitales $1d$ y $2d$ están ya llenos, el $1d$ deslocalizado y el $2d$ muy localizado, con lo que el primer orbital es ahora el semejante al $1d$ del Al y el segundo no tiene su homólogo en Al_{12}. Lo mismo sucede en el caso del $FeAl_{18}$, con el orbital $2d$ localizado (que no tiene su homólogo en el de Al_{18}) y el $1d$ deslocalizado (semejante al $1d$ del Al_{18}).

4.3 Estructura geométrica de los agregados $FeAl_n$

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran las características geométricas de los clusters estudiados. En la figura 4.7 se dan las distintas geometrías que nos conducen a un mínimo en la energía para cada cluster, mientras que en la figura 4.8 se dan los radios de los agregados de $FeAl_n$, comparados con los de Al_n según aumenta el números de átomos.

Se observa en la figura 4.8 que los tamaños de $FeAl_n$ y Al_n son muy parecidos a partir de 9 átomos de aluminio, es decir, cuando se empieza a desarrollar una segunda capa de coordinación. Este hecho indica que las polarizabilidades estáticas, que están controladas básicamente por el tamaño del cluster, serán muy parecidas en ambos tipos de clusters a tamaños grandes. Sin embargo la polarizabilidad dinámica, sobre todo en la región de energías entre $50-60$ e.V., es muy diferente. Más adelante se comenta algo más este hecho.

Figura 4.7: Geometrías de los clusters $FeAl_n$ obtenidas mediante el modelo SAPS en la aproximación LSDA

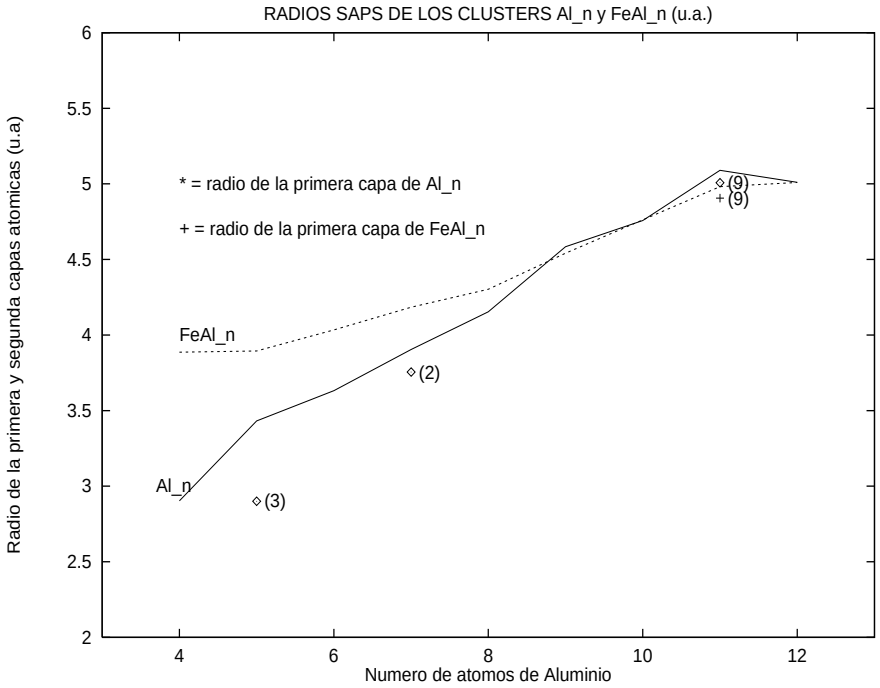

Figura 4.8: Radios de los clusters $FeAl_n$ y Al_n obtenidos mediante el modelo SAPS

4.4 Espectros de fotoabsorción TDLSDA del $FeAl_n$ en los modelos Jellium y SAPS.

Estudiamos la respuesta de los clusters $FeAl_n$. Como hemos visto en secciones anteriores estos clusters pueden ser vistos como un core de Fe, más un cluster de Al_n y más un orbital d localizado que no tiene análogo en los clusters puros de aluminio. Parace lógico preguntarnos que tipo de relaciones existen entre la respuesta de estos clusters con la respuesta de un átomo de Fe libre y con la de un cluster puro de aluminio.

Dado, que como vimos el átomo de Fe tiene su respuesta en altas energías estudiaremos, en primer lugar, la respuesta de estos clusters en torno a los $50-60eV$.

En la figura 4.9 mostramos en la parte superior el espectro resultante para el cluster $FeAl_9$ en el modelo Jellium. Aparece una doble resonancia ancha, resultando bastante similar a la del átomo de Fe. Esta resonancia, en principio, es debida a las transiciones del discreto existentes entre el nivel $2p$ del core y el nivel $3d$ vacío del cluster que tiene lugar en 53.62 eV ($2p^{\uparrow} \rightarrow 3d^{\uparrow}$) y en 53.82 eV ($2p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$). Las transiciones $2p^{\uparrow} \rightarrow 6s^{\uparrow}$ y $2p^{\downarrow} \rightarrow 6s^{\downarrow}$ tiene lugar en 53.26 eV y 53.48 eV, prácticamente degeneradas con la anterior.

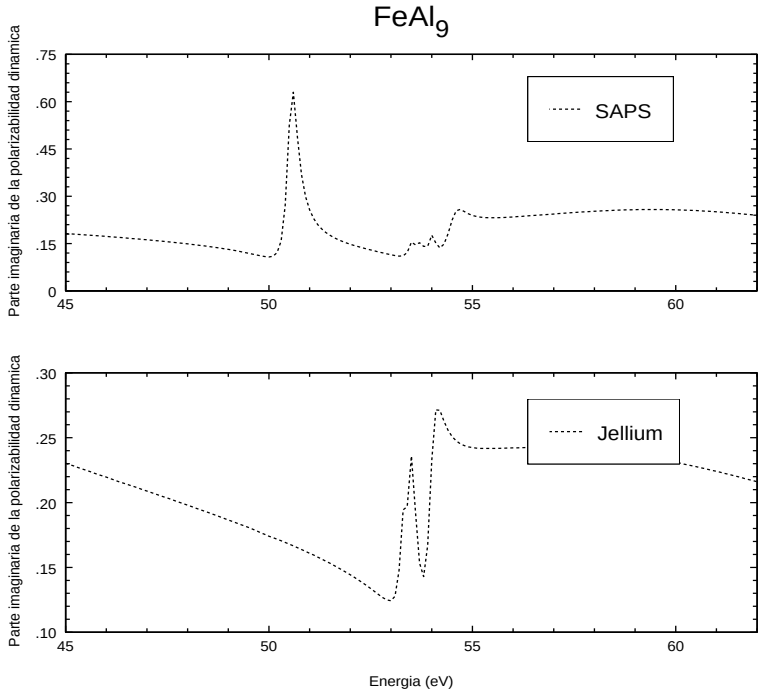

Figura 4.9: Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_9$ utilizando los modelo de Jellium (abajo) y SAPS (arriba)

La parte inferior de la figura 4.9 muestra el espectro de este mismo cluster pero estudiado bajo el modelo SAPS. Se produce un cambio drástico existiendo tres resonancias. Recordamos que en este modelo la configuración electrónica es diferente a la del Jellium, produciéndose un vaciamiento del nivel $2d$. Ahora tiene lugar la transición monoparticular $2p^{\downarrow} \rightarrow 2d^{\downarrow}$ en 50.27 eV además de $2p^{\uparrow} \rightarrow 3d^{\uparrow}$ y $2p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$ en 53.77 eV. Las transiciones $2p^{\uparrow} \rightarrow 6s^{\uparrow}$ y $2p^{\downarrow} \rightarrow 6s^{\downarrow}$ están degeneradas con las anteriores (54 eV y 53.77 eV, respectivamente).

La respuesta de estos clusters en grandes energías es similar a la del Fe atómico. El origen son las transiciones desde un nivel del core $3p$ o $2p$, en el caso del Fe o de los clusters, respectivamente, a orbitales de tipo d no llenos. Los espectros cambian en los dos modelos debido a la diferente ocupación que producen en estos orbitales, conduciendo a un número diferente de resonancias. Las interferencias producidas en el átomo de Fe entre este tipo de transiciones del discreto con el canal continuo provocando autoionizaciones que daban ese carácter ancho a las resonancias del espectro tendrán lugar también en la respuesta de los clusters $FeAl_n$. En el caso del Fe atómico los electrones ionizados eran procedentes del orbital $3d$ muy localizado. En los clusters los electrones provendrán desde orbital nd existente en todos ellos muy localizado y que no tiene homólogo en los clusters de aluminio puros.

Debido a todo esto, la respuesta de estos clusters en altas energías no depende

tanto del número de átomos de Al con los que rodeemos al átomo de Fe. Responden como Fe atómico en estas energías y resultan dos tipos de espectros segun la ocupación electrónica del orbital d. Diferentes clusters con una capa d cerrada tendrán una respuesta muy similar en cualquiera de los modelos a la del $FeAl_9$ (Jellium) aunque aumentemos mucho el número de átomos de aluminio y clusters con una capa d abierta responderán de forma semejante a la del $FeAl_9$ (SAPS).

Para ver esto mostramos los espectros en ambos modelos de $Feal_{11}$, y de $FeAl_{18}$ bajo el modelo de Jellium en las figuras 4.10 y 4.11. En el caso de $Feal_{11}$ sucede algo muy semejante al caso de $FeAl_9$.

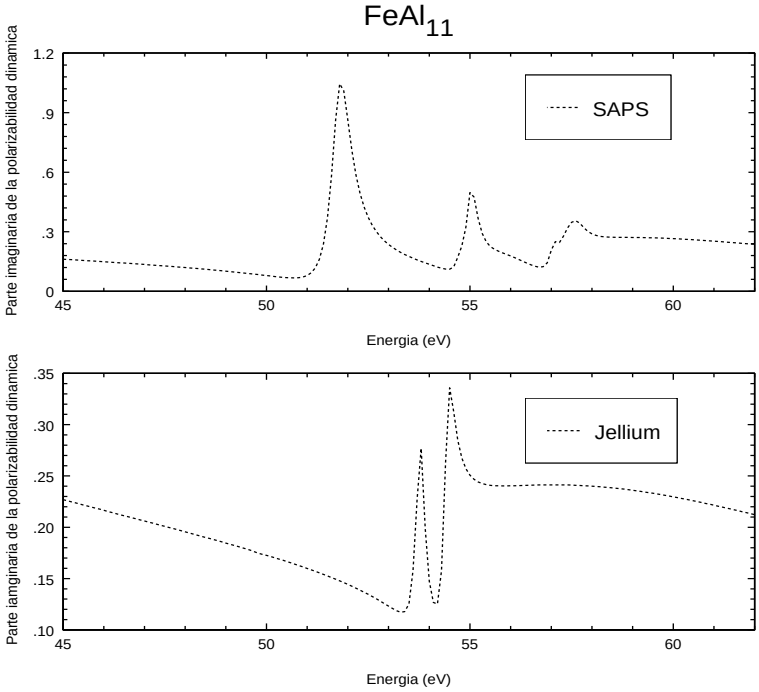

Figura 4.10: Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{11}$ utilizando los modelo de Jellium (abajo) y SAPS (arriba)

Los espectros son diferentes según el modelo utilizado. Para Jellium aparece una resonancia doble ancha en la que intervienen las transiciones $2p^{\uparrow} \rightarrow 3d^{\uparrow}$ (53.94 eV) y $2p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$ (54.07 eV) además de $2p^{\uparrow} \rightarrow 6s^{\uparrow}$ (53.67 eV) y $2p^{\downarrow} \rightarrow 6s^{\downarrow}$ (54.07 eV). Para SAPS se producen tres resonancias cuyo origen es la transición a la capa d no llena $2p^{\downarrow} \rightarrow 2d^{\downarrow}$ (50.65 eV) además de $2p^{\uparrow} \rightarrow 3d^{\uparrow}$ (56.82 eV), $2p^{\downarrow} \rightarrow 3d^{\downarrow}$ (54.69 eV), $2p^{\uparrow} \rightarrow 6s^{\uparrow}$ (57.04 eV) y $2p^{\downarrow} \rightarrow 6s^{\downarrow}$ (54.75 eV).

En $Feal_{18}$ utilizando el modelo de Jellium, que también produce en este caso una configuración con la capa d llena, podemos ver que aunque hemos aumentado el número de átomos de aluminio la respuesta es similar a las anteriores.

Si estudiamos la respuesta de estos clusters a bajas energías, $0 - 10eV$, encontramos, como puede ser visto en la figura 4.12, que responden de forma semejante a como lo hace el correspondiente cluster de aluminio puro. Ello es debido a que las transiciones existentes en estos órdenes de energías son las que suceden entre los orbitales menos ligados de los clusters, que son análogos a los de aluminio puro, no existiendo ninguna transición en la que intervengan los niveles del core.

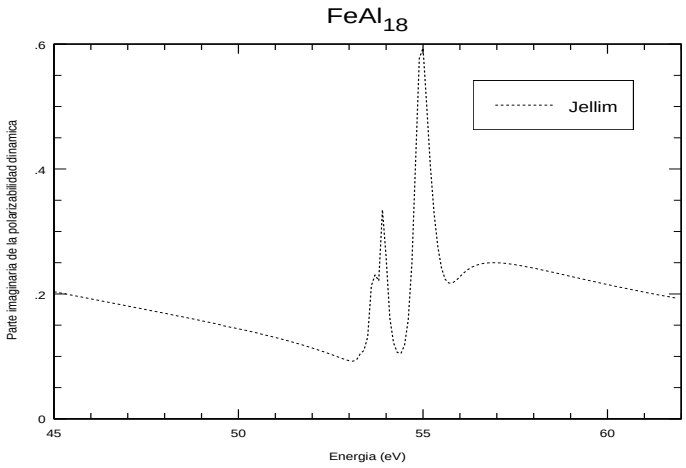

Figura 4.11: Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{18}$ utilizando el modelo de Jellium

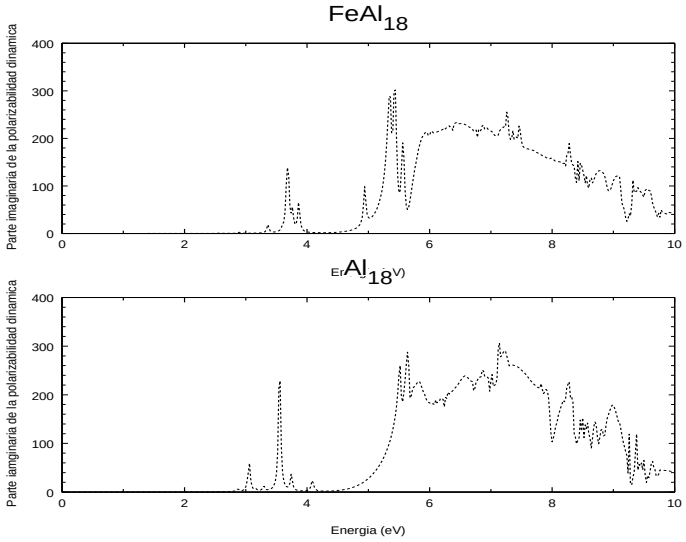

Figura 4.12: Espectro de fotoabsorción del cluster $FeAl_{18}$ en energías bajas (arriba) y del cluster Al_{18} (abajo) utilizando el modelo de Jellium

A pesar de la gran diferencia entre los espectros de fotoabsorción Jellium y SAPS de $FeAl_{11}$, la polarizabilidad estática de este cluster es casi la misma en ambos modelos. En la parte izquierda de la figura 4.13 se da la polarizabilidad por átomo de los clusters con $n = 5, 9, 11$ y 18 en Jellium y SAPS y en la parte derecha se da la polarizabilidad por átomo dividida por el radio equivalente al cubo en ambos modelos para los mismos clusters. El radio equivalente en el modelo Jellium es $R_{jellium} = r_s(3N)^{1/3}$ y en el modelo SAPS es el de la última capa iónica, dado en la figura 4.8.

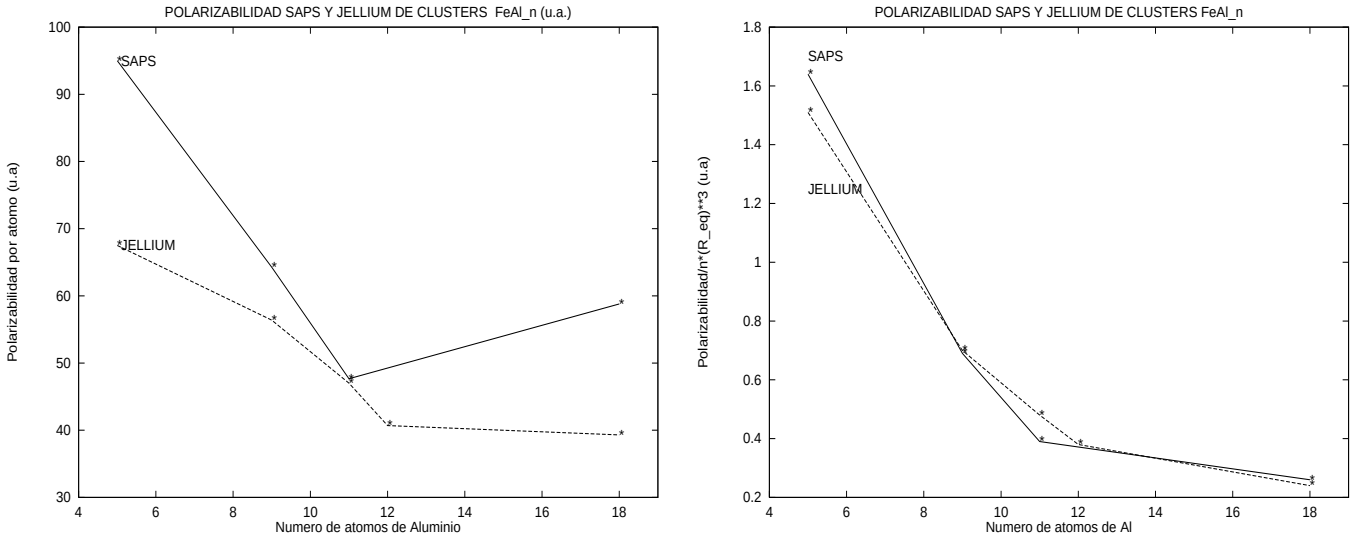

Figura 4.13: En la parte izquierda se representa la polarizabilidad por átomo de los clusters $FeAl_n$ con $n = 5, 9, 11, 18$ en los modelos Jellium y SAPS y en la parte derecha la polarizabilidad por átomo dividida por el radio equivalente al cubo en ambos modelos para los mismos clusters

↑ ↑

Capítulo 5

Respuesta de agregados metálicos a campos eléctricos y magnéticos

5.1 Introducción

La dinámica de la nube electrónica en un cluster metálico sometido a un campo electromagnético externo puede proporcionar información relevante de la geometría del cluster [23]. Como hemos visto en capítulos anteriores, la espectroscopía óptica ha explorado modos electrónicos colectivos, los cuales se han podido explicar, en el régimen de pequeñas oscilaciones, mediante la TDLDA, a pesar de que el uso de métodos basados en la teoría del Funcional de la Densidad no están justificados para el estudio de estados excitados [150] [63] [151] [152] [61]. Tanto con la TDLDA como con aproximaciones semiclásicas (que veremos en el capítulo siguiente) se identifica en el espectro óptico de los agregados metálicos la resonancia conocida como plasmón de superficie o plasmón de Mie, aunque la TDLDA da también detalles de modos de partícula independiente. El plasmón de Mie tiene toda la apariencia de un modo armónico ideal, "robusto"frente a posibles acoplamientos no armónicos.

Todos los cálculos DFT de respuesta linel que conocemos desprecian el grado de libertad de spin en la dinámica de los electrones, salvo los de Serra [56] y Mornas [54]. Serra y colaboradores [56] han estudiado los modos de spin en clusters metálicos mediante la TDLDA linearizada y obtienen un modo de spin fuertemente colectivo a energías mucho más bajas que el plasmón de Mie. Este efecto se explica en términos de la interacción residual inducida, la cual es atractiva en el caso de la oscilación de spin mientras que es repulsiva en el caso de la oscilación de carga del plasmón dipolar normal. Mornas y colaboradores [54] estudian además de los casos de capas cerradas considerados por Serra el cluster de sodio con capas semillenas Na_6^+. Usan un método TDLDA cuya implementación numérica es diferente al usado por Serra y al que usaremos en este capítulo.

Lipparini [53] ha estudiado los modos colectivos de spin en sistemas paramagnéticos utilizando una aproximación de reglas de suma, obteniendo una expresión analítica muy simple para la polarizabilidad magnética del sistema uniforme. También ha dado la principal energía de los modos de spin en clusters metálicos. Para esferas metálicas sus resultados son consistentes dentro del modelo hidrodinámico, sus resultados son consistentes.

En todos estos trabajos el campo magnético está dado por un puro operador de spin y actúa únicamente sobre el grado de libertad de spin. En todos los ejemplos estudiados el momento orbital total del cluster es nulo (capas cerradas o semicerradas). La polarización orbital tiene un papel importante en el ferromagnetismo débil observado en ciertos sistemas extensos (p. ej. Mn_3Sn) como se ha demostrado recientemente [153]. Para sistemas finitos con momento magnético permanente también tendría importancia, tanto en las propiedades estáticas como en las dinámicas. Sin embargo, en los casos que nosotros estudiamos puede despreciarse.

5.2 Formalismo

En el capítulo 1 hemos presentado una teoría general para el estudio de la respuesta lineal de sistemas finitos de electrones a campos electromagnéticos, incluyendo el efecto de spin. El hecho de la inclusión del spin hace posible el estudio de la respuesta a campos eléctricos y también a magnéticos. En dicha teoría podemos estudiar sistemas electrónicos de capas cerradas o bien semicerradas. En el primer caso vamos a ver que reproducimos los resultados de Serra [56].

Nos vamos a restringir a sistemas con simetría esférica. Sin embargo el estudio paralelo de la dinámica de los modos magnéticos de spin y los modos eléctricos normales dentro de la misma restricción esférica nos permitirá estudiar cuales son los nuevos efectos debidos al spin. Por otro lado no tendremos en cuenta la estructura iónica del cluster y haremos nuestros cálculos en el modelo de Jellium. Los efectos de la inclusión de la geometría iónica han sido estudiados en detalle para el caso de la respuesta dipolar eléctrica sin tener en cuenta los efectos de spin.

La LSDA ha tenido éxito en el cálculo de las susceptibilidades de spin de metales alcalinos en la fase sólida. Por eso confiamos que dará una razonable descripción de los estados colectivos en sistemas finitos.

En breve, el esquema teórico es como sigue. Estudiamos el estado fundamental de agregados metálicos en el marco del funcional de la densidad incluyendo el spin. Tenemos dos subsistemas electrónicos: el formado por electrones con spin "up" y el formado por los de spin "down". Estos subsistemas están sometidos a un potencial efectivo suma del externo, (creado por los iones, que para nosotros es el potencial del jellium), el de Hartree entre los electrones, más el de intercambio y correlación. Los dos primeros son idénticos para nuestros dos subsistemas y el tercero lo es

únicamente en el caso de sistemas con capas electrónicas cerradas. Resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham en versión polarizada obteniendo las densidades up y down de equilibrio del sistema, los autovalores y la energía total.

Una vez estudiado el estado fundamental del sistema estudiamos la respuesta de la nube electrónica a excitaciones externas. Estas excitaciones externas, en nuestro modelo, pueden depender del spin y ser iguales para los dos subsistemas o diferentes. Así podemos provocar mediante un campo eléctrico una excitación de todo el sistema por un simple desplazamiento inicial de toda la nube electrónica respecto al jellium a lo largo del eje z generando así un modo dipolar. De esta forma empezamos la dinámica desde un estado con un momento dipolar inicial finito como hacía Ekardt en su estudio. También podemos mediante un campo magnético desplazar la nube electrónica "up" a lo largo del eje z en la dirección positiva y el mismo desplazamiento de la nube electrónica "down"pero en sentido opuesto, de forma que tenemos un momento dipolar de spin.

Podemos también considerar una excitación mezclada. El corrimiento dipolar inicial es una idealización de una excitación por un pulso dipolar eléctrico muy rápido (femtosegundos) como puede ser el producido por un laser. El corrimiento dipolar inicial de spin corresponde a una excitación por un campo dipolar magnético.

Una vez excitado el sistema por cualquiera de las dos formas descritas (o por las dos), podemos considerar dos tipos de respuesta: la primera consiste en la oscilación del centroide de carga negativa respecto a la esfera de jellium (corresponde al estado de plasmón o modo dipolar eléctrico bien conocido). La segunda es la oscilación de la nube de los electrones "up" respecto a la nube de electrones "down"(corresponde al estado de magnón o modo dipolar de spin). El primer tipo de oscilación corresponde al estudio de la respuesta de la densidad de carga total y la segunda al estudio de la respuesta de la densidad de spin (diferencia de carga "up" y "down").

5.3 Resultados

5.3.1 Clusters de capas cerradas

En sistemas electrónicos de capas cerradas, dado que las nubes electrónicas "up" y "down"son idénticas, si las desplazamos en el mismo sentido, ambas oscilarán de la misma forma con lo que la oscilación relativa de una a otra es cero no existiendo un modo dipolar de spin sino únicamente el plasmón, pudiendo decir que el modo magnético queda "dormido". Cuando en estos sistemas desplazamos inicialmente las nubes electrónicas la misma cantidad pero en sentidos opuestos sólo va a existir una oscilación relativa de una a otra. Como las dos nubes son idénticas y el desplazamiento inicial es realizado en sentidos opuestos la oscilación de la nube total respecto a la esfera de jellium es idénticamente nula no existiendo el modo dipolar

eléctrico.

Como ejemplos de sistemas de capas cerradas hemos estudiado los clusters de Na_9^+, Na_8 y Na_{20} en el modelo Jellium con $r_s = 3.93u.a.$ y usando la correlación de Perdew-Wang. El rango de excitaciones considerado es de $0 - 5eV$.

5.3.1.1 Cluster Na_9^+

Cuando aplicamos un campo eléctrico y si despreciamos el efecto del potencial inducido (considerando nuestros electrones como independientes) aparecen dos transiciones principales en 1.56 eV ($1p \rightarrow 1d$) y 2.18 eV ($1p \rightarrow 2s$), las cuales se corresponden con la diferencia de autovalores de los orbitales señalados entre paréntesis. Aparece una transición pequeña en 4.89 eV asignada a la transición $1s \rightarrow 2p$. Debido a que se trata de un cluster cargado el potencial efectivo es más atractivo lo que lleva a un aumento del potencial de ionización respecto al del cluster neutro. La transición $1s \rightarrow 2p$ está cercana al valor del potencial de ionización.

Cuando incluimos el potencial inducido se produce un desplazamiento general de las resonancias hacia mayores energías. Aparece una fuerte resonancia en 3.06 eV, otra resonancia pequeña en 2.22 eV y otra en 4.78 eV (ver figura 5.1.a). La primera es el modo robusto de plasmón y tiene lugar a mayor energía que en el Na_8 que veremos luego. Estos cálculos acuerdan bien con los resultados TDLDA [154] [155] y con los de Mornas [54].

Para estudiar el carácter colectivo tanto de los modos eléctricos como de los magnéticos (que veremos luego), hemos calculado la respuesta anulando algunas transiciones partícula-hueco lo que nos permite ver las contribuciones de cada una de éstas al modo colectivo.

En primer lugar hemos estudiado la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico anulando en el operador de partícula independiente la transición $1p \rightarrow 1d$. La respuesta de partícula dependiente es la mostrada en la figura 5.1.b. Aparece una única resonancia en 2.34 eV de mucha menor intensidad que el plasmon pero mayor que la pequeña resonancia de 2.2 eV de la figura 5.1.a Su origen es la transición $1p \rightarrow 2s$ la cual se desplaza a energía mayor de 2.2 eV. Todavía queda lejos de la posición del plasmon y además tiene una intensidad pequeña.

Si ahora anulamos la $1p \rightarrow 2s$ obtenemos la figura 5.1.c apareciendo una resonancia en 3.0 eV de mayor intensidad que la anterior aunque menor todavía que la intensidad del plasmon y corrida hacia energías mayores.

Tanto la posición del plasmon como su intensidad (figura 5.1.a) no son reproducibles cuando anulamos alguna de las dos transiciones con lo que podemos asegurar que son las dos las que intervienen en este modo colectivo. La intensidad del plasmon es mayor que la intensidad de las resonancias obtenidas al eliminar alguna transición. Por otra parte, cuando sólo contamos la $1p \rightarrow 2s$ la resonancia sucede en energía más baja que la del plasmon y cuando sólo contamos la $1p \rightarrow 1d$ es en

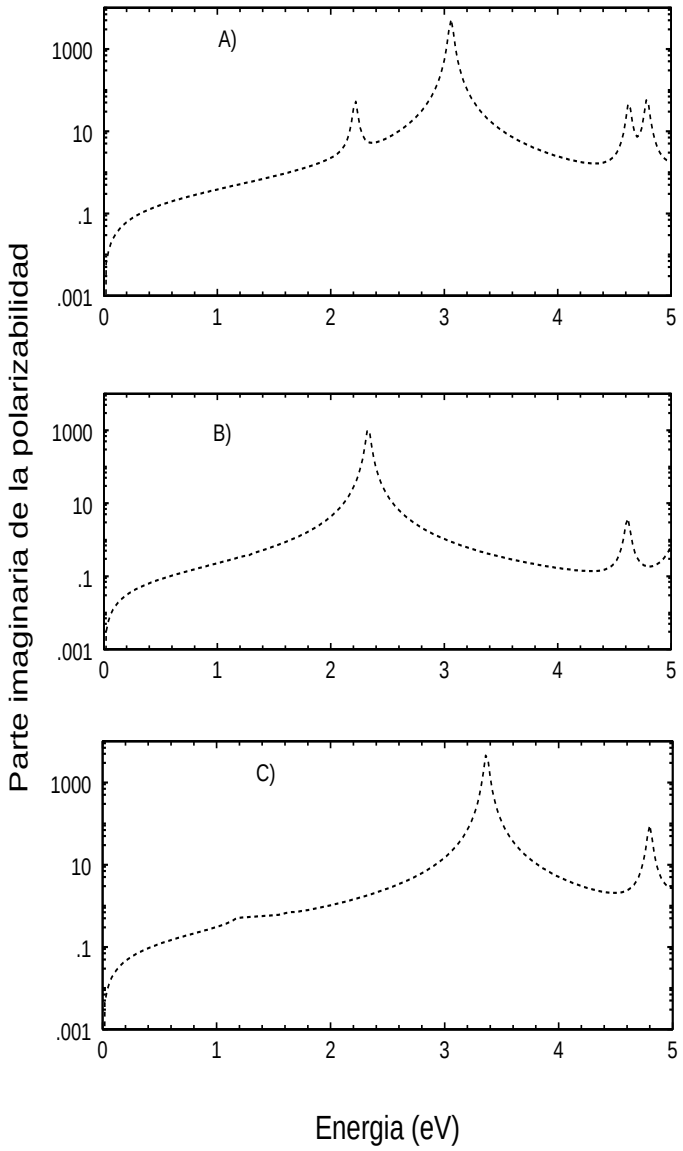

Figura 5.1: Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_9^+ a un campo dipolar eléctrico: a) respuesta total; b) respuesta anulando la transición $1p \rightarrow 1d$; c) respuesta anulando la transición $1p \rightarrow 2s$

más alta. Son las dos transiciones unidas las que dan cuenta de la posición del plasmon. Dado que la intensidad de la resonancia obtenida con $1p \rightarrow 1d$ es mayor que la obtenida con $1p \rightarrow 2s$ y la posición de la resonancia es más cercana al plasmon diremos que en el plasmón tiene una mayor contribución la $1p \rightarrow 1d$. La pequeña resonancia de 2.2 eV tine su origen principalmente en la transición $1p \rightarrow 2s$.

La respuesta de la magnetización al campo eléctrico es nula como en todos los casos de capas cerradas. Cuando estudiamos la respuesta de la magnetización a un campo magnético y despreciamos el potencial inducido, el espectro es exactamente igual que cuando lo despreciamos al estudiar la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico. Es decir, la diferencia entre estas dos respuestas tiene su origen en el potencial que se induce en el cluster. Por eso las dos respuestas de partícula independiente coinciden. Al considerar el potencial inducido además del magnético aplicado las resonancias se desplazan en sentido contrario que cuando aplicamos el eléctrico, es decir, a energías menores, como se ve en la figura 5.2.a. Este corrimiento tiene una explicación muy clara. Al ser las dos nubes electrónicas iguales tienen el mismo potencial inducido de Hartree y éste se cancela al estudiar la oscilación relativa de las nubes electrónicas, resultando así una interacción residual atractiva que tiene su origen principal en la parte de intercambio-correlación. Así encontramos una gran resonancia en 1.2 eV (por debajo de las transiciones p-h), acompañada de una pequeña resonancia en $\sim 2eV$. La primera es el modo "robusto"de magnón.

Cuando estudiamos la respuesta de la magnetización a un campo magnético y anulamos artificialmente algunas transiciones por separado las cosas suceden de forma semejante al caso eléctrico pero hacia menores energías. Si anulamos la transición $1p \rightarrow 1d$ aparece una única resonancia en 2.16 eV (figura 5.2.b). Su origen es la transición $1p \rightarrow 2s$ la cual se desplaza a energías algo menores (corrimiento menor que en el caso eléctrico). La intensidad aunque mayor que la resonancia de 2 eV es menor que el magnon. Además está lejos de la posicición de éste. Si anulamos $1p \rightarrow 2s$ aparece una única resonancia en 0.82 eV de mayor intensidad que la anterior pero menor que la del magnón y corrida hacia menores energías (figura 5.2.c).

Vemos por tanto que ni la posición del magnón ni su intensidad son reproducibles cuando anulamos alguna transición con lo que podemos asegurar que ambas intervienen en el magnon y este es un modo colectivo y no una transición monoparticular. Además cuando sólo consideramos la $1p \rightarrow 1d$ la resonancia sucede en menor energía que el magnón y si sólo consideramos $1p \rightarrow 2s$ la resonancia se da en mayor energía que la del magnón.

Con todo esto concluimos que en sistemas de capas cerradas:

- Aparecen dos tipos de respuesta: uno es el modo de plasmon que surge al aplicar un campo eléctrico y el otro es el modo de magnon cuando aplicamos un campo magnético. Ambos son modos colectivos. No existe modo de plasmón al aplicar campo magnético ni modo de magnón al aplicar campo eléctrico.

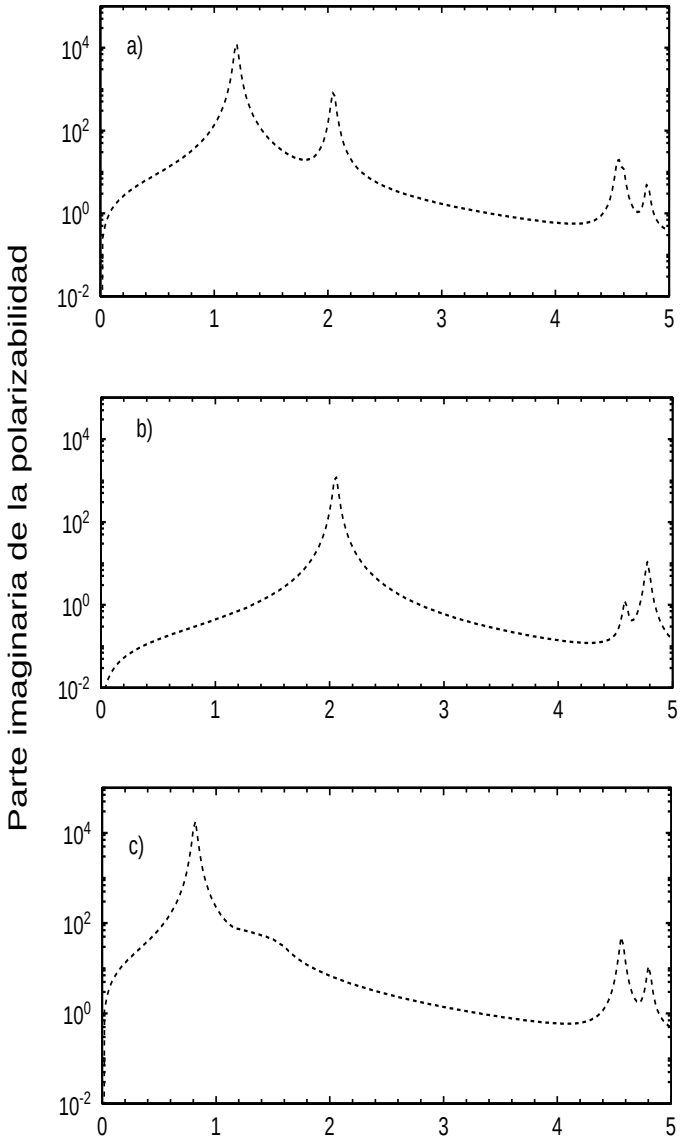

Figura 5.2: Respuesta TDLSDA de la magnetización de Na_9^+ a un campo magnético: a) respuesta total; b) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; c) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$

- Dichas respuestas coinciden cuando no incluimos el potencial inducido y estudiamos excitaciones bajo un modelo de partículas independientes.
- Al incluir el potencial inducido surge el modo de plasmon y se desplaza hacia energías mayores que las transiciones monoparticulares. Ello es debido al carácter repulsivo de la interacción de Hartree. El modo de magnon se desplaza hacia menores energías como consecuencia de que al estudiar la oscilación relativa de las dos nubes electrónicas la parte de Hartree se cancela sobreviviendo únicamente la parte de intercambio y correlación resultando una interacción repulsiva y mucho menor en valor absoluto que la de Hartree. Esta es la razón por la que el desplazamiento en el modo de magnon sea menor que en el modo de plasmon permaneciendo el primero más cercano a transiciones monoparticulares.
- En el caso del magnón el efecto de una campo magnético desplaza las densidades up y down creando una magnetización local. No es un momento neto del cluster. Es una onda de spin que integrada espacialmente da cero.
- Al aumentar mucho el tamaño de los clusters el modo de magnon permanece cada vez más cercano a p-h y será fuertemente amortiguado no sobreviviendo en el bulk.
- Al aumentar el tamaño del agregado el modo de plasmón va a energías mayores.

5.3.1.2 Cluster Na_8

Cuando aplicamos un campo eléctrico y consideramos nuestros electrones respondiendo sólo al campo externo aparecen dos transiciones en 1.5 eV y 1.92 eV. La primera está asignada a la transición $1p \rightarrow 1d$ y la segunda a la $1p \rightarrow 2s$. Aparece una transición pequeña en 4.22 eV consecuencia de la transición $1s \rightarrow 2p$. El umbral de ionización de este cluster es 3.26 eV.

Al incluir el potencial inducido sucede algo totalmente semejante al caso de Na_9^+. Se produce un desplazamiento de las resonancias hacia mayores energías consecuencia de la repulsión inducida. Resulta una fuerte resonancia en 2.74 eV (figura 5.3.b). Es el conocido plasmón cuya analogía clásica es el plasmon de Mie. Alejada un poco existe otra muy pequeña resonancia en 1.98 eV. El umbral de ionización produce una pequeña joroba.

Existen medidas muy precisas de la sección eficaz de fotoabsorción de este agregado [156], así como cálculos ab-initio [157] [158]. [159]. El agregado de Na_8 experimentalmente muestra una única resonancia en 2.53 eV con una anchura de 0.19 eV. Efectos de inclusión de geometría e incluso del tipo de correlación utilizada aproximarían la resonancia que obtenemos en 2.74 eV a su valor experimental de 2.53 eV. El efecto de la correlación se estudia en otro apartado de esta tesis.

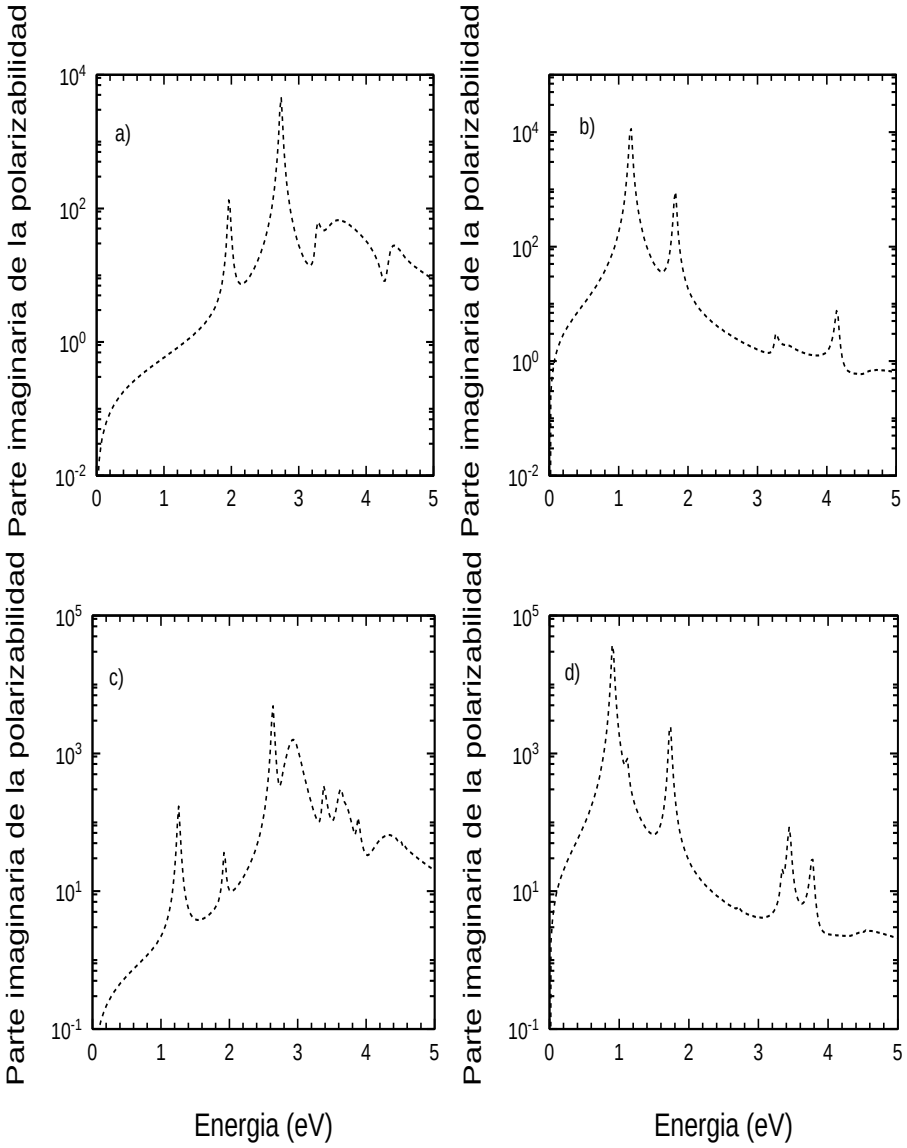

Figura 5.3: Respuesta TDLSDA de los clusters Na_8 y Na_{20}: a) respuesta de Na_8 a un campo dipolar eléctrico; b) respuesta de Na_8 a un campo magnético; c) respuesta de Na_{20} a un campo dipolar eléctrico; d) respuesta de Na_{20} a un campo magnético

La respuesta eléctrica de la magnetización es nula, pues el campo eléctrico no induce respuesta magnética debido a que el cluster es de capas electrónicas cerradas. Cuando aplicamos un campo magnético e incluimos el potencial inducido obtenemos una respuesta de la magnetización semejante a lo ya visto en Na_9^+. Aparece una resonancia fuertemente predominante y tiene lugar en 1.16 eV. Alejada un poco existe otra en 1.8 eV (figura 5.3.b). La primera resonancia es ancha. Se trata del modo de magnon. Podemos estudiar de que forma intervienen las transiciones monoparticulares a este modo, resultando algo semejante a lo ya visto en Na_9^+: no se puede explicar la respuesta total anulando alguna de las transiciones. La contribución más importante es $1p \rightarrow 1d$. Estos resultados concuerdan con los de Serra.

5.3.1.3 Cluster Na_{20}

Este cluster tiene una configuración electrónica $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2$. Al igual que en el caso de Na_8 si no incorporamos en nuestro cálculo el potencial inducido, estudiando la respuesta de nuestras nubes elctrónicas sólamente al campo externo, no existe ninguna diferencia entre el caso del campo eléctrico y el magnético. En ambos casos aparecen estas resonancias: $1d \rightarrow 1f$ y $1d \rightarrow 2p$ en 1.16 eV y en 1.84 eV respectivamente. Cuando incluimos el potencial inducido y estudiamos la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico, las dos resonancias principales tienen lugar en 2.64 eV y 2.94 eV, existiendo otras dos de menor intensidad en 2.64 y 2.94 eV (figura 5.3.c).

En el caso de Na_{20} no aparece una única resonancia ancha sino que existe una fragmentación muy clara. Para explicar este proceso de fragmentación dentro de la LDA nos fijamos en que el umbral de ionización está en 2.74 eV, muy próximo al valle que separa las dos resonancias. La fragmentación de debe a la interacción del modo colectivo con el umbral de ionización (cálculos RPA(200) atribuyen la fragmentación a la transición $2s \rightarrow 3p$ coincidiendo su energía con nuestro umbral de ionización; esta asignación que hacen es posible debido a la discretización del continuo en mientras que nosotros tratamos todo el continuo de estados.

También existen medidas de la sección eficaz de fotoabsorción dipolar eléctrica de Na_{20}. Los experimentos muestran dos transiciones principales en 2.42 eV y 2.78 eV con anchuras de 0.2 y 0.4 eV respectivamente. La teoría clásica fallaría en este cluster ya que predeciría únicamente una resonancia. La respuesta del modo dipolar de spin al campo eléctrico es nula.

Al aplicar un campo magnético si medimos la respuesta del modo dipolar de spin las resonancias se desplazan respecto a las obtenidas en el modelo de electrones independientes hacia menores energías debido como ya hemos indicado a la interacción residual atractiva que resulta. Se produce una resonancia fuerte en 0.9 eV. Existe otra próxima en 1.7 eV (figura 5.3.d).

La primera resonancia es ancha y semejante a la del Na_8 ocurriendo en una menor energía. Si estudiamos clusters más grandes la resonacia se desplazará aún más a bajas energías y además según se fuese aumentando el tamaño la distancia relativa entre esta resonancia ancha y las transiciones partícula-hueco se hace menor. Ello es debido a que al aumentar el tamaño la interacción residual es cada vez menor. Esta tendencia recuerda al comportamiento de excitaciones colectivas nucleares (regla $N^{-1/3}$) y es opuesta a la respuesta del modo dipolar a campo eléctrico. Para clusters muy grandes sucederá algo semejante al bulk en donde estas ondas de spin serán fuertemente amortiguadas por transiciones p-h.

La respuesta del modo dipolar eléctrico a un campo magnético será nula debido a la estructura de capas cerradas.

5.3.2 Clusters con capas semillenas

Estudiamos ahora la respuesta a campos eléctricos y magnéticos de clusters con capas electrónicas incompletas, restringiéndonos a simetría esférica. Es cierto que esta restricción reduce el número de las posibles excitaciones. Sin embargo, el hecho de comparar la dinámica de los modos de spin y transiciones dipolares eléctricas dentro de la misma restricción nos permite analizar los efectos debidos a la polarización de spin. Aún así, estudiaremos sistemas de capas semillenas donde la aproximación esférica es menos drástica. En concreto hemos estudiado el cluster cargado Na_6^+ y el cluster neutro Na_{13} usando el modelo Jellium con $r_s = 3.93u.a.$ y la correlación de Perdew-Wang.

5.3.2.1 Cluster Na_6^+

El cluster Na_6^+ es triaxial en su estado de mínima energía [154] [160]. Nosotros consideramos un isómero esférico muy cercano en energía al estado fundamental ($\Delta E = 0.007eV$ [160]). Este isómero tiene la configuración electrónica $1s^2 1p^{\uparrow 3}$. Las transiciones monoparticulares son: $1s^\downarrow \rightarrow 1p^\downarrow$ en 1.64 eV, $1p^\uparrow \rightarrow 1d^\uparrow$ en 1.94 eV, $1p^\uparrow \rightarrow 2s^\uparrow$ en 2.50 eV. Las dos últimas son las equivalentes a las de Na_9^+ y Na_8. La primera es una transición nueva y se debe al vaciamiento de la capa $1p^\downarrow$. Es esta nueva transición la que va a provocar la mayor parte de las diferencias entre el Na_9^+ y Na_6^+.

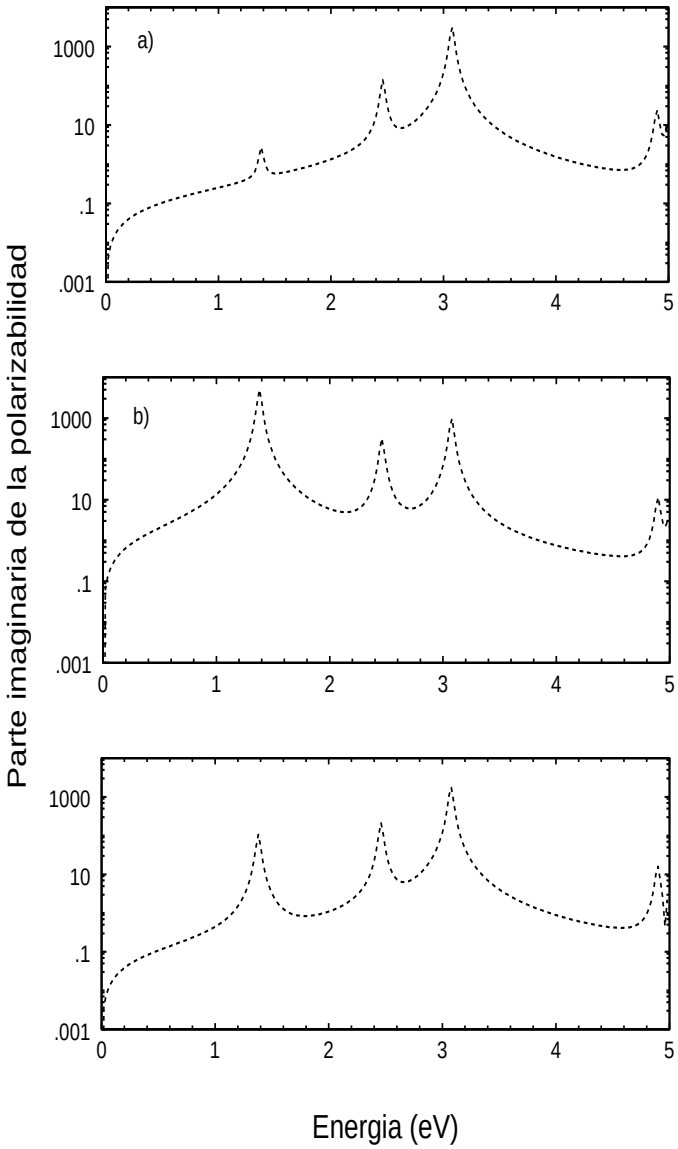

Figura 5.4: Respuesta TDLSDA de Na_6^+: a) respuesta de la densidad de carga a un campo dipolar eléctrico; b) respuesta de la magnetización a un campo magnético; c) respuestas TDLSDA de la densidad de carga a un campo magnético y de la magnetización a un campo eléctrico

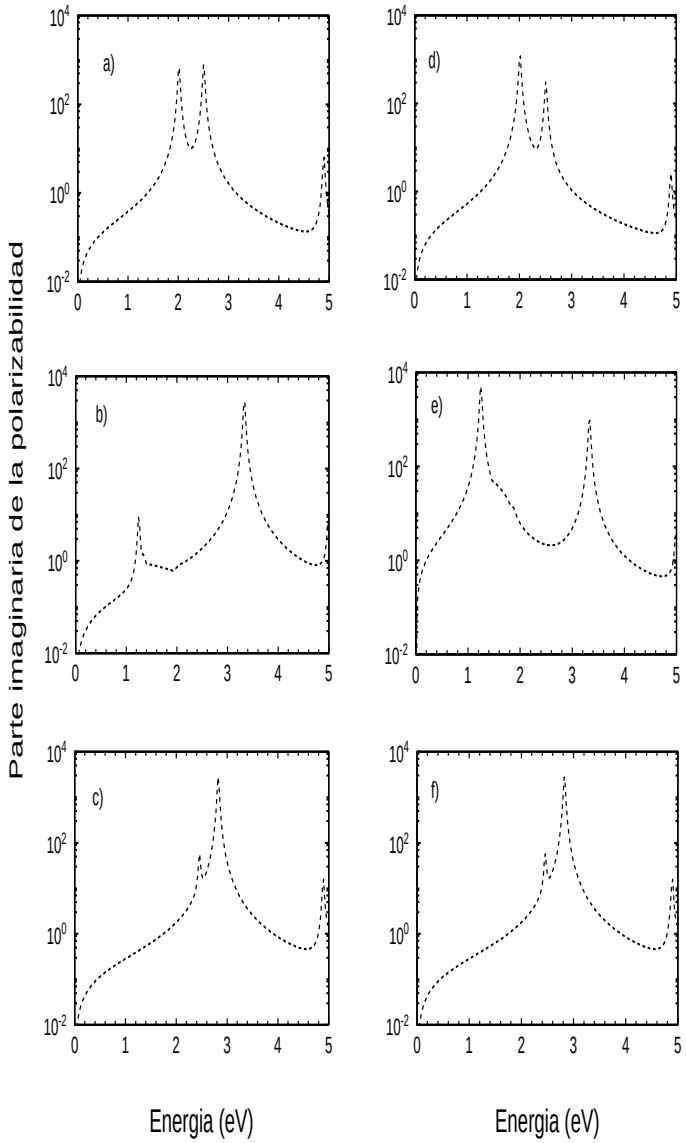

Figura 5.5: Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_6^+ a un campo dipolar eléctrico: a) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; b) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$; c) respuesta anulando la transición $1s \to 1p$ y de la magnetización a un campo magnético: d) respuesta anulando la transición $1p \to 1d$; e) respuesta anulando la transición $1p \to 2s$; f) respuesta anulando la transición $1s \to 1p$

Cuando estudiamos la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico aparece una resonancia ancha en 3.08 eV. Esta resonancia es el modo de plasmon colectivo. Aparece una segunda resonancia pequeña, como sucedía en Na_9^+. La principal diferencia es la existencia de una tercera resonancia muy pequeña en 1.38 eV (figura 5.4.a).

Cuando estudiamos la respuesta de la densidad de magnetización a un campo magnético aparece una resonancia principal en 1.38 eV. Aparecen otras dos pequeñas en 3.08 y 2.46 eV (figura 5.4.b). Es decir, las posiciones de las tres resonancias son totalmente coincidentes con las anteriores.

Para estudiar la colectividad de ambos modos, la conexión entre las dos respuestas y el reflejo de la respuesta magnética en la eléctrica y viceversa anulamos en χ_0, como hicimos en Na_9^+, algunas transiciones.

En el caso del estudio de la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico anulamos primero la $1p^\uparrow \to 1d^\uparrow$ apareciendo en la respuesta de partícula dependiente dos transiciones en 2.02 y 2.5 eV (figura 5.5.a). Ambas resonancias son de menor intensidad que el plasmón eléctrico pero de mayor intensidad que las resonancias de 1.38 y 2.46 eV. Es semejante a lo que sucedía en Na_9^+ pero con la otra resonancia también. Cuando anulamos la $1p^\uparrow \to 2s^\uparrow$ la respuesta obtenida es similar a la real: obtenemos una resonancia en 3.34 eV de bastante intensidad aunque menor que la del plasmon y energía mayor; obtenemos otra en 1.24 eV de menor energía que la de 1.38 eV y de intensidad pequeña (figura 5.5.b). Si ahora anulamos la $1s^\downarrow \to 1p^\downarrow$ aparece una resonancia de alta intensidad en 2.82 eV(menor que la del plasmon) y otra pequeña en 2.44 eV. Sin embargo no existe el reflejo magnético (figura 5.5.c). En resumen, las tres transiciones contribuyen al plasmon ya que si anulamos cualquiera de ellas no reproducimos el resultado total. Las que más contribuyen al plasmón son $1p^\uparrow \to 1d^\uparrow$ y $1s^\downarrow \to 1p^\downarrow$ ya que si anulamos $1p^\uparrow \to 2s^\uparrow$ es todo parecido pero a otras energías. El reflejo magnético en esta respuesta (que en el caso TDLDA no se daba) se debe básicamente a la $1s^\downarrow \to 1p^\downarrow$. Además esta resonancia no existe en el caso de capas cerradas y es por eso por lo que no vemos este acopla en sistemas de capas cerradas.

Cuando estudiamos la respuesta de la magnetización a un campo magnético vemos las mismas tendencias: cuando anulamos la $1p^\uparrow \to 1d^\uparrow$ obtenemos dos resonancias en 2.02 eV y 2.5 eV (como antes) aunque mayor la primera y menor la segunda (figura 5.5.d). Cuando sólo anulamos $1p^\uparrow \to 2s^\uparrow$ la respuesta es similar a la real obteniendo una resonancia en 3.34 eV (reflejo eléctrico) y otro en 1.24 (figura 5.5.e). Esta última es próxima al magnón. Aunque no coincide de forma exacta la posición. Cuando anulamos la $1s^\downarrow \to 1p^\downarrow$ obtenemos una resonancia en eV y pequeña (figura 5.5.f). No existe reflejo eléctrico.

Concluimos:

- Tanto en capas cerradas como abiertas todas las transiciones contribuyen tanto

al plasmón como al magnón. Anulando cualquiera de ellas no reproducimos la respuesta total.

- La principal contribución en ambos sistemas tanto al magnón como plasmón es la $1p^{\uparrow} \rightarrow 1d^{\uparrow}$. Cuando anulamos esta transición es cuando más difiere del .plasmon o magnon. Al tenerla en cuenta existe siempre una resonancia cercana al magnon o plasmon aunque no en correcta posición si anulamos cualquiera de las otras. Así al anular $1p^{\uparrow} \rightarrow 2s^{\uparrow}$ el plasmon se desplaza a energias mayores y el magnon a menores. Al anular $1s^{\downarrow} \rightarrow 1p^{\downarrow}$ el plasmon a menores y magnon a mayores.

- La principal diferencia entre cerrados y medio abiertos es la transición down. Ella es la responsable principal de la existencia de reflejo eléctrico en respuesta magnética y magnético en respuesta eléctrica. Por eso si la anulamos en abiertas no aparece. En capas cerradas, al no existir, no aparece.

En el caso de clusters con capas electrónicas semillenas la densidad inducida por los electrones up no es igual a la densidad inducida por los electrones down. Esto hace que cuando aplicamos un campo eléctrico y medimos la respuesta de la magnetización ésta no sea nula.

Para el cluster Na_6^+ esta respuesta es la representada en la figura **??**. El espectro obtenido es muy similar a la respuesta de la densidad total a un campo eléctrico, figura 5.4.a: las posiciones de las resonancias son las mismas: 1.38 eV, 2.46 eV y 3.08 eV, siendo éste el modo colectivo. Destacamos que su intensidad es menor que la del plasmón. Esto en principio es lógico, ya que ahora medimos una diferencia, en lugar de una suma, de densidades inducidas. Para los clusters de capa semillena también podemos estudiar la respuesta de la densidad total a un campo magnético. El espectro obtenido es exactamente igual al de la figura **??**. Ello puede tener el origen en que los kernels cruzados $K^{\uparrow\downarrow} = K^{\downarrow\uparrow}$ y por eso es igual la respuesta de la suma de densidades de cargas a una excitación inicialmente opuesta que la respuesta de una diferencia de densidades a una excitación que inicialmente es la misma.

5.3.2.2 Cluster Na_{13}

Este cluster tiene la configuración electrónica $1s^2 1p^6 1d^5$, con la última capa semillena. Las transiciones monoparticulares son: $1d^{\uparrow} \rightarrow 1f^{\uparrow}$ en 1.38 eV, $1p^{\downarrow} \rightarrow 1d^{\downarrow}$ en 1.43 eV, $1d^{\uparrow} \rightarrow 2p^{\uparrow}$ en 1.50 eV, $1p^{\downarrow} \rightarrow 2s^{\downarrow}$ en 1.54 eV y $1p^{\downarrow} \rightarrow 2s^{\downarrow}$ en 1.71 eV.

Cuando estudiamos la respuesta de la densidad de carga a un campo eléctrico aparece una resonancia ancha en 2.88 eV (figura 5.6.a). Cuando estudiamos la respuesta de la magnetización a un campo magnético aparece una resonancia ancha en 1.1 eV (figura 5.6.b). Las respuestas de la densidad de carga y de la magnetización a

un campo magnético y eléctrico, respectivamente, son exactamente iguales, y semejantes a la respuesta de la densidad al campo eléctrico, apareciendo una resonancia en 2.88 eV pero de menor intensidad (figura 5.6.c).

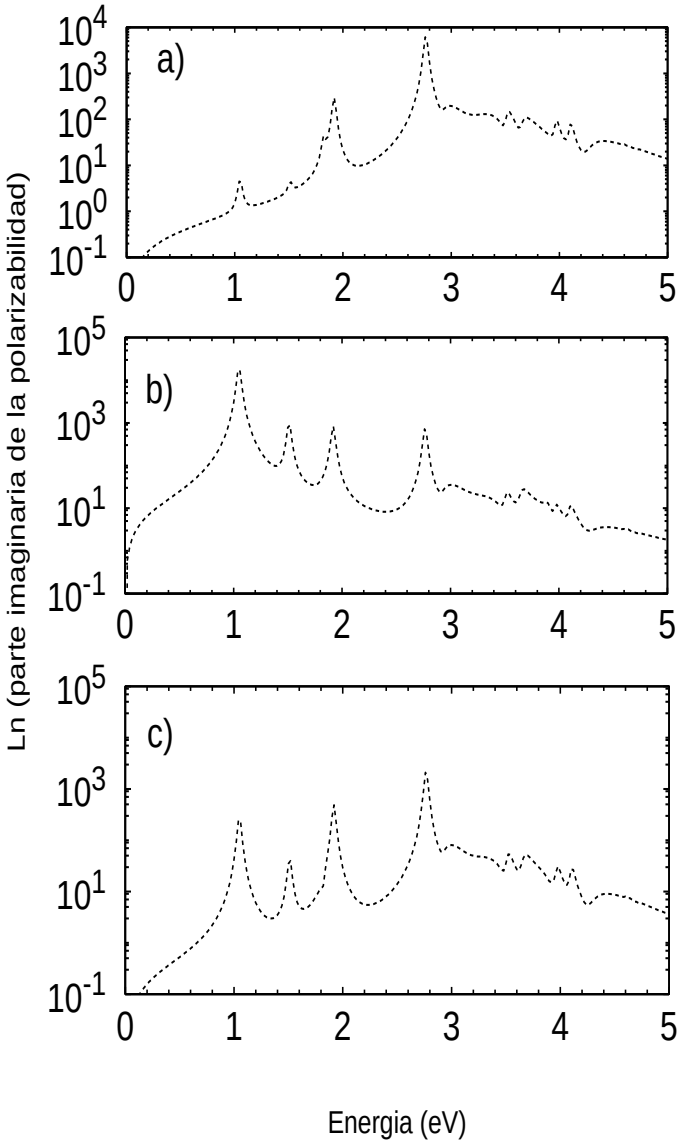

Figura 5.6: a) Respuesta TDLSDA de la densidad de carga de Na_{13} a un campo eléctrico; b) Respuesta TDLSDA de la magnetización a un campo magnético; c) Respuestas TDLSDA de la densidad de carga a un campo magnético y de la magnetización a un campo eléctrico

Todo sucede de forma semejante al estudio de la respuesta que hemos hecho para Na_6^+. Es decir, todos los clusters de sodio muestran un plasmón colectivo, respuesta

de la densidad a un campo eléctrico, y un magnón, respuesta de la magnetización a un campo magnético. Las respuestas "cruzadas"son siempre iguales dando una resonancia principal exactamente coincidente con el plasmón y de menor intensidad.

Capítulo 6

Modos colectivos de clusters de sodio en el modelo hidrodinámico

6.1 Introducción

En los capítulos anteriores hemos estudiado la respuesta óptica y ultravioleta de partículas metálicas pequeñas mediante la aproximación de la densidad local dependiente del tiempo (TDLDA). Sin embargo, esta teoría requiere un gran esfuerzo numérico y los cálculos se convierten en prohibitivos cuando el número de átomos de los clusters es de varias decenas. Interesa ver si aproximaciones más simples son capaces de reproducir los resultados físicos principales de la TDLDA. Por ejemplo, en física nuclear otros métodos, como los de reglas de suma [161], han sido muy útiles para tratar la respuesta en los núcleos. También métodos semiclásicos han aparecido como otra posible alternativa para estudiar diversas propiedades de núcleos pesados con gran éxito [162].

Las reglas de suma son integrales sobre la función respuesta pesada con diferentes potencias de la frecuencia. La más simple es la llamada Thomas Reiche Kuhn (TRK), lineal con la frecuencia. Una estimación para la frecuencia del plasmón puede hacerse a partir de dos reglas de suma independientes, suponiendo que el estado agota las reglas de suma. La polarizabilidad es equivalente a la regla de suma pesada con la inversa de la frecuencia. Bertsch y Ekardt, en su trabajo de 1985 [163], se centraron en la regla pesada con el cubo de la frecuencia, aplicándola para derivar una fórmula para el plasmón en clusters esféricos, mostrando las desviaciones de la frecuencia del plasmón con el límite de Mie. Esta regla de suma tiene la ventaja de que puede ser evaluada como un valor esperado sobre el estado fundamental, al igual que la regla de suma lineal. También se puede combinar información desde las tres reglas de suma (m_3, m_1, m_{-1}) para estimar la agudeza del plasmón como función de la multipolaridad. Bertsch y Ekardt se centraron en el caso $l = 1$, mostrando el

corrimiento al rojo de la frecuencia del plasmón de superfie respecto al valor clásico de Mie.

Brack en su trabajo de 1989 [164] utilizó una extensión semiclásica de la RPA para calcular las posiciones de los picos y anchuras de las excitaciones multipolares colectivas de los electrones, incluyendo acoplamiento de plasmones de superficie y volumen. Su extensión semiclásica es semejante a la de Berstch y Ekardt, aunque la regla de suma m_3 fue evaluada de forma diferente. Trabajó varias multipolaridades. Para $l \geq 1$ hizo el límite clásico, suponiendo una densidad electrónica tipo paso, y logrando el límite asintótico, cuando $N \to \infty$, al valor clásico de Mie. Para los clusters obtuvo un corrimiento al rojo de este valor para el caso dipolar debido al "spill-out"de la nube electrónica. Para $l > 1$ la contribución de energía cinética no es cero y se convierte en más y más importante según aumenta l y disminuye el tamaño del cluster. Como resultado para $l > 1$ y clusters pequeños, las energías son mayores que el resultado de Mie; sólo en el límite $N \to \infty$, donde la contribución de energía cinética se vuelve despreciable, se aproximan al valor de Mie por debajo. Para $l = 0$ obtienen un plasmón de volumen análogo a la resonancia monopolar gigante de un núcleo. En el límite clásico cuando $N \to \infty$ obtiene el límite de la frecuencia del plasmón del bulk.

Debido a que es de esperar que en clusters de tamaño finito exista un acoplamiento de los plasmones de superficie y volumen para todas las multipolaridades, como apuntó Ekardt [33] para el caso dipolar, Brack introdujo operadores del tipo $Q_L^p = r^p Y_{L0}$. Para $p \neq L$ estos operadores describen modos que envuelven una compresión local de los electrones, tal como es el caso del operador r^2 utilizado antes para $L = 0$. Utiliza una extensión multidimensional de la aproximación de reglas de suma desarrollada para describir resonancias gigantes en núcleos [165]. Eligiendo una serie de M operadores con diferentes valores pi, obtiene una ecuación matricial que conduce a M autovectores para ese L, con sus M frecuencias. Esos modos cumplen la regla de ortogonalidad. Haciendo el límite clásico de un cluster muy grande (tomando la densidad electrónica como una función paso) obtiene:

- $L = 0$. Un único autovalor $\omega = \omega_{pl}$ M veces degenerado.
- $L > 0$. Hay siempre $M - 1$ autovalores degenerados en $\omega = \omega_{pl}$ y un autovalor no degenerado en $\omega_L \neq \omega_{pl}$. Si uno de los $p_i = L$ ω_L es el límite clásico de Mie, $\omega_L = \omega_L^{Mie}$. Si todos los $p_i \neq L$ entonces $\omega_L \operatorname{sen} \omega_L^{Mie}$ donde $\omega \sim \omega_L^{Mie}$ para $M \to \infty$.

Así en clusters clásicos para cada multipolaridad L existe un plasmón de superficie con la frecuencia de Mie y uno de volumen con la frecuencia del plasmón del bulk. El hecho de que todos los plasmones de volumen sean degenerados en el límite clásico significa que las energías de estas soluciones no dependen de la forma radial del operador Q. Esto no es muy sorprendente ya que este límite es definido como

el único donde las densidades electrónicas son constantes en todo el volumen del cluster. Tomando una cierta difusividad de la densidad se mata la degeneración del volumen del plasmón para clusters reales.

Serra y colaboradores [166] también han utilizado la RPA para obtener expresiones de las oscilaciones colectivas de los electrones de los clusters, para varias multipolaridades. Ellos muestran que para un cluster dado, la energía de excitación correspondiente a pequeños valores de L es principalmente determinada por la contribución de Coulomb, jugando la energía cinética electrónica un papel menor. Cuando L aumenta la energía de apantallamiento electrónica cancela prácticamente la contribución de Coulomb, por lo que ésta se vuelve menos importante. Sobre un cierto valor de L, la energía cinética es la única apreciable. Es de esperar que para valores grandes de L el modo pierda su carácter colectivo. Por eso habrá un valor de L_{crit} para la existencia de modos colectivos. Este valor será menor para los clusters más pequeños.

Por otro lado, obtienen que para valores pequeños de L la frecuencia de los modos aumenta para clusters pequeños. Para grandes valores de L las energías disminuyen con N. Esto puede estar relacionado con el carácter dominante de $m_3(T)$ en altos L y el de $m_3(C)$ en bajos. (De hecho para $L = 1$ es la única contribución). Considerando la densidad electrónica como una función paso y haciendo tender $N \to \infty$ se obtiene en [166] el límite clásico de Mie, por lo que no se puede explicar el hecho de que para L pequeños exista un desplazamiento al rojo. Se demuestra en [166] que este efecto es debido al "spill-out"de la densidad electrónica.

En este capítulo investigamos el efecto que el perfil de la densidad de equilibrio de los electrones de valencia tiene en los modos colectivos dentro del modelo hidrodinámico [167]. Se espera que al tener en cuenta el spill-out de la densidad electrónica podamos describir al menos cualitativamente los modos colectivos de los electrones de valencia en clusters pequeños. De esta forma somos capaces de identificar el papel jugado por la difusividad ya que en la referencia [168] fue estudiado el mismo modelo hidrodinámico, considerando una densidad electrónica de equilibrio con un perfil superficial sin difusividad.

Para resolver las ecuaciones de movimiento consideramos un proceder variacional. En las referencias [169], [170], [171], [172], [173], [174], [175] ha sido usado un esquema variacional para describir la dinámica de un núcleo atómico y en las referencias [176], [168] han sido estudiados los modos colectivos de los electrones de valencia en un cluster metálico y del metal que rodea a una cavidad esférica. Tal esquema conduce a las ecuaciones de movimiento de ciertas variables colectivas. En la versión más simple del modelo presentado en las referencias [172], [173], [174], [175], sólo son consideradas dos coordenadas escalares colectivas y entonces se obtienen las ecuaciones hidrodinámicas como ha sido mostrado en las referencias [174] y [168]

6.2 Estado fundamental

No tenemos en cuenta la estructura iónica del cluster y la aproximamos por una densidad de carga positiva uniforme (Modelo de Jellium). El Jellium es tomado como un sistema fijo sin tener en cuenta nigún grado dinámico de libertad. Consideramos una aproximación semiclásica. Para describir el estado de equilibrio del gas de electrones de valencia consideramos una función distribución de tipo Fermi,

$$f_0 = \Theta\left(\mu_0 - \frac{p^2}{2m} - U_0(r)\right) \tag{6.1}$$

donde μ_0 es el potencial químico y $U_0(r)$ es el potencial de equilibrio autoconsistente. La densidad de equilibrio n_0 y la densidad de energía cinética de equilibrio τ_0 son relacionadas con la función de distribución de equilibrio f_0 por las ecuaciones, $n_0 = g\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f_0$, y $\tau_0 = g\int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} f_0 \frac{p^2}{2m}$, donde $g = 2$ es la multiplicidad de spin.

Estamos incluyendo en la densidad de energía un término que envuelve derivadas de la densidad de los electrones de valencia, n, (llamado corrección de Weizsacker $(\lambda/8)[(\nabla n)^2/n]$) que es responsable de un perfil superficial suave de la densidad. Usaremos unidades atómicas, $\hbar = e = m = 1$. Eligiendo diferentes valores para el parámetro λ podemos hacer el perfil de la densidad electrónica más o menos abrupto controlando, de esta forma, el número de electrones que quedan fuera del dominio determinado por el jellium en el estado de equilibrio. La energía del sistema es representada por el funcional $E[n]$,

$$E[n] = \int \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} d\mathbf{r} + \frac{\lambda}{8}\int \frac{(\nabla n)^2}{n} d\mathbf{r} + \int n v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
$$+\frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathbf{r})n(\vec{r'})}{\mid \mathbf{r} - \vec{r'} \mid} d\mathbf{r} d\vec{r'} - \int \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} d\mathbf{r} - \int 0.0635 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/6} n^{7/6} d\mathbf{r} \tag{6.2}$$

donde $v(r)$ es el potencial eléctrico debido al jellium. Este funcional de energía ha sido considerado en la referencia [177]. Teniendo en cuenta la conservación del número de electrones de valencia

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \tag{6.3}$$

minimizamos la energía $E[n]$ con respecto a la densidad electrónica, obteniendo el estado de equilibrio del sistema mediante la ecuación de Euler

$$\delta(E[n] - \mu_0 \int n(\vec{r}) d\vec{r}) = 0 \tag{6.4}$$

Obtenemos

$$\int d\vec{r}\delta n[V_{eff} + \delta E_w] = \mu_0 \int d\vec{r}\delta n \tag{6.5}$$

siendo

$$V_{eff} = \frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}n^{2/3} + v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r'})}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid} d\vec{r'} - \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3} - 0.0635\frac{7}{6}\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/6} n^{1/6} \tag{6.6}$$

y

$$\delta E_w = \delta \int d\vec{r} \left(\frac{\lambda}{8}\right) \frac{(\nabla n)^2}{n} = \int d\vec{r} \left[-2\left(\frac{\lambda}{8}\right)\frac{\nabla^2 n}{n} + \frac{\lambda}{8}\frac{(\nabla n)^2}{n^2}\right]\delta n \tag{6.7}$$

Observando que

$$n^{1/2}\left(-2\left(\frac{\lambda}{8}\right)\frac{\nabla^2 n}{n} + \frac{\lambda}{8}\frac{(\nabla n)^2}{n^2}\right) = -4\frac{\lambda}{8}\nabla^2(n^{1/2}) \tag{6.8}$$

Multiplicamos la ecuación 6.5 por $n^{1/2}$ y consideramos variaciones arbitrarias de δn, resultando:

$$-4\frac{\lambda}{8}\nabla^2(n^{1/2}) + V_{eff}n^{1/2} = \mu_0 n^{1/2} \tag{6.9}$$

que podemos reescribir como

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \frac{V_{eff}}{\lambda}\right) n^{1/2} = \frac{\mu_0}{\lambda} n^{1/2} \tag{6.10}$$

Esta ecuación nos permite obtener la desidad electrónica del estado de equilibrio del sistema resolviendo una ecuación de tipo Kohn-Sham para un único orbital tipo s ocupado por la totalidad de los electrones y con un potencial efectivo suma del de Jellium, más el de intercambio, más el de correlación, más un término cinético.

Obtener de esta forma las densidades electrónicas para los clusters muy grandes es computacionalmente hablando un proceso que converge muy lentamente. Por eso en este trabajo hemos utilizado densidades electrónicas, cuya expresión analítica fue estudiada en la referencia [177]. No obstante, para clusters más pequeños, también hemos utilizado la densidad autoconsistente para obtener los modos colectivos en el modelo hidrodinámico obteniendo un buen acuerdo con los obtenidos utilizando la densidad analítica.

6.3 Lagrangiano y ecuaciones de movimiento

La función de distribución dependiente del tiempo f está relacionada con la función de distribución de equilibrio f_0 por medio de una transformación canónica dependiente del tiempo,

$$f = f_0 + \{f_0, S\} + \frac{1}{2}\{\{f_0, S\}, S\} + \cdots \tag{6.11}$$

donde las llaves representan los corchetes de Poisson. El generador dependiente del tiempo S determina el tipo de movimiento que tiene el sistema. Tal generador aparece como una solución de la ecuación de Vlasov. Ya que consideramos vibraciones de pequeña amplitud nos quedaremos con la ecuación de Vlasov linearizada. El generador S puede ser descompuesto en una parte par en el tiempo Q y una parte impar P

$$S(\mathbf{r}, \vec{p}, t) = Q(\mathbf{r}, \vec{p}, t) + P(\mathbf{r}, \vec{p}, t) \tag{6.12}$$

Nuestra aproximación consiste en considerar un espacio variacional restringido para el generador S y obtener soluciones aproximadas por medio del principio variacional mecánico cuántico. Con respecto al generador Q ($Q(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, t) = Q(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$) uno puede considerar una expansión general en potencias del momento (que naturalmente incluye sólo potencias pares del momento),

$$Q = \chi(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} p_\alpha p_\beta \phi_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) + \cdots \tag{6.13}$$

y una expresión explícita es obtenida truncando la anterior expansión en algún lugar. Para el generador P ($P(\mathbf{r}, -\mathbf{p}, t) = -P(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$) en lugar de considerar una expansión análoga en potencias del momento (incluyendo sólo potencias impares), definimos implícitamente P como el generador de una transformación canónica tal que es satisfecha la ecuación siguiente

$$\begin{gathered} f_0 + \{f_0, P\} + \frac{1}{2}\{\{f_0, P\}, P\} + \cdots = \\ \Theta\left(\mu_0 - \frac{p^2}{2m} - U_0 - W(\vec{r}, t) - \frac{p_\alpha p_\beta}{2m} X_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) - \cdots\right) \end{gathered} \tag{6.14}$$

El argumento de la función paso contiene fluctuaciones pares en el tiempo como $W(\mathbf{r}, t)$ y $\frac{p_\alpha p_\beta}{2m} X_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$. Este método representa una forma posible de definir el espacio variacional y ha sido utilizada en varios modelos semiclásicos utilizados en física nuclear. En este trabajo nos restringimos al esquema de truncamiento de orden más bajo dentro de esta parametrización. Tal esquema, que ha sido previamente considerado para un núcleo atómico en la referencia [174], implica

$$Q = \chi(\mathbf{r}, t) \tag{6.15}$$

y

$$f_0 + \{f_0, P\} + \frac{1}{2}\{\{f_0, P\}, P\} + \cdots = \\ \Theta\left(\mu_0 - \frac{p^2}{2m} - U_0(r) - W(\mathbf{r}, t)\right) \tag{6.16}$$

Consideramos el Lagrangiano mecánico cuántico

$$L = i\hbar < \phi \mid \dot{\phi} > - < \phi \mid H \mid \phi > \tag{6.17}$$

y un determinante de Slater dependiente del tiempo $\mid \phi >$ que está relacionado con el determinante de Slater que describe el estado fundamental $\mid \phi_0 >$ por medio de una transformación unitaria

$$\mid \phi >= exp(\frac{i}{\hbar}\hat{S}) \mid \phi_0 >= exp(\frac{i}{\hbar}\hat{Q}) \mid \tilde{\phi} > \tag{6.18}$$

siendo $\mid \tilde{\phi} >= exp(\frac{i}{\hbar})\hat{P} \mid \phi_0 >$ y $\hat{S} = \hat{Q} + \hat{P}$ es un operador Hermítico dependiente del tiempo. Los generadores Q y P definidos en las ecuaciones 6.15 y 6.16 son los límites clásicos de las transformaciones de Wigner de los operadores hermíticos dependientes del tiempo $\hat{Q}$ y $\hat{P}$. Aquí, y en las ecuaciones siguientes, los puntos sobre los campos dinámicos representan derivadas temporales. Para desviaciones de pequeña amplitud del estado fundamental, uno obtiene, hasta segundo orden en $\hat{S}$, el siguiente Lagrangiano armónico

$$L^{(2)} = - < \tilde{\phi} \mid \dot{\hat{Q}} \mid \tilde{\phi} > - < \tilde{\phi} \mid H \mid \tilde{\phi} >^{(2)} - \frac{1}{2\hbar^2} < \phi_0 \mid [Q, [H, Q]] \mid \phi_0 > \tag{6.19}$$

Consideramos el límite clásico del Lagrangiano 6.19. Considerando el Lagrangiano cuántico 6.19 y teniendo en cuenta la parametrización de S determinada por 6.15 y 6.16, escribimos el siguiente Lagrangiano efectivo semiclásico

$$(L - \mu_0 N)^{(2)} = - \int d\mathbf{r}(n_0 + n_1)\dot{\chi} - T^{(2)}[\chi] - E^{(2)}(n_1) \tag{6.20}$$

donde:

$$T^{(2)}[\chi] = \int d\mathbf{r}\frac{n_0}{2}(\nabla\chi)(\nabla\chi) \tag{6.21}$$

$$E^{(2)}[n_1] = \frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n_1(1)n_1(2)}{\mid \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \mid}$$
$$+\frac{\lambda}{8}\int d\mathbf{r}\frac{1}{n_0}\left[(\nabla n_1)(\nabla n_1) - 2(\nabla n_0)(\nabla n_1)\frac{n_1}{n_0}\right]$$
$$+\sum_{p=1}^{3}\frac{1}{2}\tau_p\gamma_p(\gamma_p - 1)\int d\mathbf{r} n_0^{\gamma_p - 2} n_1^2 \tag{6.22}$$

$\tau_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, $\tau_2 = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, $\tau_3 = -0.0635\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/6}$, $\gamma_1 = 5/3$, $\gamma_2 = 4/3$, $\gamma_3 = 7/6$,

El campo n_1 es definido como la fluctuación en la densidad, $n_1 = n - n_0$. La integral de acción debe ser estacionaria si permitimos variaciones arbitrarias de las coordenadas χ y n_1,

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} dt(L - \mu_0 N)^{(2)} = 0 \tag{6.23}$$

La variación con respecto a χ conduce a

$$\int d\mathbf{r}\delta\chi\left[\dot{n}_1 + \nabla\left(n_0\nabla\chi\right)\right] = 0 \tag{6.24}$$

y la variación con respecto a n_1 conduce a la ecuación

$$\int d\mathbf{r}\delta n_1(\dot{\chi} + \frac{\delta E^{(2)}[n_1]}{\delta n_1}) = 0 \tag{6.25}$$

donde

$$\frac{\delta E^{(2)}[n_1]}{\delta n_1} = \int d\mathbf{r}_2\frac{n_1(2)}{\mid \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \mid} + \sum_{p=1}^{3}\tau_p\gamma_p(\gamma_p - 1)n_0^{\gamma_p - 2}n_1$$
$$+\frac{\lambda}{4}\left[-\nabla\left(\frac{\nabla n_1}{n_0}\right) + 2\nabla\left(\frac{n_1}{n_0}\nabla n_0\right) - \frac{2}{n_0}(\nabla n_0)(\nabla n_1)\right] \tag{6.26}$$

Ya que las variaciones $\delta\chi$ y δn_1 son arbitrarias, las ecuaciones de movimiento del sistema son las siguientes

$$\dot{n}_1 + \nabla(n_0\nabla\chi) = 0 \tag{6.27}$$

$$\dot{\chi} + \frac{\delta E^{(2)}[n_1]}{\delta n_1} = 0 \tag{6.28}$$

6.4 Ortogonalidad y reglas de suma

Buscamos soluciones de la forma

$$A(\mathbf{r},t) = \sum_j \bar{A}^j \operatorname{sen}(\omega_j t + \gamma_j) \tag{6.29}$$

para el campo n_1 y de la forma

$$B(\mathbf{r},t) = \sum_j \bar{B}^j \cos(\omega_j t + \gamma_j) \tag{6.30}$$

para el potencial de velocidad χ. Haciendo uso de la ecuación 6.24 y reemplazando $\delta\chi$ por $\chi^{(i)}$ es fácil mostrar que

$$\int d\mathbf{r}\frac{n_0}{2}(\nabla\chi^{(i)})(\nabla\chi^{(j)}) = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\chi^{(i)}\dot{n}_1^{(j)} = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\chi^{(j)}\dot{n}_1^{(i)} \tag{6.31}$$

Utilizando las ecuaciones 6.26 y 6.28 vemos que

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\dot{n}_1^{(i)}(1)\dot{n}_1^{(j)}(2)}{\mid \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \mid} + \sum_{p=1}^{3}\frac{1}{2}\tau_p\gamma_p(\gamma_p - 1)\int d\mathbf{r} n_0^{\gamma_p - 2}\dot{n}_1^{(i)}\dot{n}_1^{(j)} \\
&+\frac{\lambda}{8}\int d\mathbf{r}\frac{1}{n_0}\left[(\nabla\dot{n}_1^{(i)})(\nabla\dot{n}_1^{(j)}) - (\nabla n_0)(\nabla\dot{n}_1^{(i)})\frac{\dot{n}_1^{(i)}}{n_0} - (\nabla n_0)(\nabla\dot{n}_1^{(j)})\frac{\dot{n}_1^{(j)}}{n_0}\right] \\
&= \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\dot{n}_1^{(i)}\frac{\delta E^{(2)}[\dot{n}_1^{(j)}]}{\delta\dot{n}_1^{(j)}} = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\dot{n}_1^{(i)}\ddot{\chi}^{(j)} = \frac{1}{2}\omega_j^2\int d\mathbf{r}\dot{n}_1^{(i)}\chi^{(j)}
\end{aligned} \tag{6.32}$$

A partir de las ecuaciones 6.31 y 6.32, obtenemos las relaciones de ortogonalidad . Escribimos $n_1^{(j)}(\mathbf{r},t) = \bar{n}_1^{(j)}(\mathbf{r},t)\alpha_j(t)$ y $\chi^{(j)}(\mathbf{r},t) = \bar{\chi}^{(j)}(\mathbf{r},t)\beta_j(t)$, donde $\alpha_j \propto \operatorname{sen}(\omega_j t + \gamma_j)$ y $\beta_j \propto \cos(\omega_j t + \gamma_j)$. Si $\omega_i^2 \neq \omega_j^2$ las relaciones de ortogonalidad pueden ser escritas como sigue

$$\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{n}_1^{(i)}\bar{\chi}^{(j)} = \delta_{ij} \tag{6.33}$$

Este modelo satiface la regla de suma pesada con la energía (m_1) y también la regla de suma pesada con la inversa de la energía (m_{-1}). $\hat{D} = \sum_{i=1}^{N} D(\mathbf{r})$ es un operador de excitación. Expandimos $D(\mathbf{r})$ en la base de autofunciones $\hat{\chi}^{(j)}$, $D(\mathbf{r}) = \sum_j c_j\hat{\chi}^{(j)}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j\chi^{(j)}(\mathbf{r},0)$, donde en las ecuaciones 6.29 y 6.30 todos los γ_n fueron tomados igual a cero. Desde la relación de ortogonalidad obtenemos que

$$c_j = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\ D\ \bar{n}_1^{(j)} \tag{6.34}$$

Hacemos $\chi(\mathbf{r},0) = D(\mathbf{r})$. Reemplazando $\delta\chi$ por D encontramos a partir de la ecuación 6.24

$$T^{(2)}[D] = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\ D\ \dot{n}_1 \tag{6.35}$$

donde $n_1 = \sum_j c_j n_1^{(j)}$. Finalmente usando la expansión $D(\mathbf{r}) = \sum_j c_j \hat{\chi}^{(j)}(\mathbf{r})$ y la relación de ortogonalidad 6.33 encontramos la ecuación siguiente

$$T^{(2)}[D] = \sum_{i,j} c_i c_j \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{\chi}^{(i)}\dot{n}_1^{(j)} = \sum_j \omega_j c_j^2 \equiv m_1 \tag{6.36}$$

que corresponde a la regla de suma m_1

Consideramos ahora el sistema perturbado por un potencial externo $D(\mathbf{r})$. La energía del sistema perturbado es

$$E' = E + \int d\mathbf{r}\ D(\mathbf{r})\ (n_0 + n_1) \tag{6.37}$$

Para determinar el campo n_1 asociado con la polarización producida por el potencial externo D, minimizamos $E' - \mu N$. Considerando $\mu = \mu_0 + \mu_1$ tenemos

$$\delta\left[\int d\mathbf{r} n_1(D - \mu_1) + E^{(2)}[n_1]\right] \tag{6.38}$$

Permitiendo variaciones arbitrarias de n_1 encontramos

$$-(D(1) - \mu_1) = \frac{\delta E^{(2)}[n_1]}{\delta n_1} \tag{6.39}$$

Consideramos la densidad de polarización como la dada por n_1 obtenida mediante la ecuación 6.39 y consideramos las expansiones siguientes, $n_1 = \sum_j g_j n_1^{(j)}(\mathbf{r},0)$, $\dot{\chi} = \sum_j g_j \dot{\chi}^{(j)}(\mathbf{r},0)$ donde en las ecuaciones 6.29 y 6.30 todos los $\gamma_n = \pi/2$. Los coeficientes g_j son determinados por las relaciones de ortogonalidad 6.33,

$$g_j = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{\chi}^{(j)} n_1 \tag{6.40}$$

Teniendo en cuenta la ecuación 6.28 escribimos

$$-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r} n_1 \dot{\chi} = E^{(2)}[n_1] \tag{6.41}$$

Utilizando las expansiones de n_1 y χ obtenemos que

$$E^{(2)}[n_1] = -\sum_{i,j} g_i g_j \frac{1}{2}\int d\mathbf{r} n_1^{(i)}\dot{\chi}^{(j)} = \sum_j \omega_j g_j^2 \tag{6.42}$$

Determinamos la relación entre los coeficientes c_j y g_j. Podemos escribir

$$c_j = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{n}_1^{(j)} D = -\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{n}_1^{(j)} \frac{\delta E^{(2)}[n_1]}{\delta n_1} \tag{6.43}$$
$$= \sum g_i \left[\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\bar{n}_1^{(j)}\dot{\chi}^{(i)}\right] = -\omega_j g_j$$

donde la ecuación 6.39 fue tenida en cuenta. Desde las ecuaciones 6.42 y 6.44 la regla de suma m_{-1} puede ser escrita como sigue

$$m_{-1} \equiv \sum_j \frac{c_j^2}{\omega_j} = E^{(2)}[n_1] \tag{6.44}$$

6.5 Aproximación polinomial

En lugar de resolver exactamente las ecuaciones de movimiento 6.27 y 6.28 es más conveniente buscar soluciones aproximadas usando un método variacional. Hacemos una expansión de los campos dinámicos χ y n_1 en multipolos y, para cada multipolaridad, expresamos la dependencia radial como sigue,

$$\chi = \sum_{k=k_{min}}^{k_{max}} a_k(t) r^k Y_{l0} \tag{6.45}$$

$$n_1 = n_0 \sum_{k=k_{min}}^{k_{max}-1} b_k(t) r^k Y_{l0} + b_{k_{max}} \frac{dn_0}{dr} Y_{l0} \tag{6.46}$$

donde $q_{max} = q_{min} + n_{dim} - 1$ y $k_{max} = k_{min} + n_{dim} - 1$. En la expansión de n_1 hemos introducido un término proporcional a $\frac{dn_0}{dr}$ porque esperamos que tal término será importante para describir los modos superficiales. Hemos asociado el mismo número n_{dim} de parámetros variacionales a ambos campos χ y n_1. Elegimos $k_{min} = 0$ y $q_{min} = 0$. El valor de n_{dim} depende del esquema de truncamiento que elegimos para los cálculos numéricos. Insertando las expresiones 6.45 y 6.46 en las ecuaciones 6.20 y 6.22 obtenemos el Lagrangiano

$$L^{(2)} = \sum_{jk} \left[-C_{kj}\dot{a}_j b_k - \frac{1}{2}A_{kj}a_k a_j - \frac{1}{2}B_{kj}b_k b_j\right] \tag{6.47}$$

donde

$$A_{kj} = \int dr n_0 r^{k+j}[kj + l(l+1)] \tag{6.48}$$

$$C_{kj} = \begin{cases} \int dr n_0 r^{2+k+j} & k_{min} \leq k \leq k_{max} - 1 \\ \int dr n_0' r^{k+2} & k = k_{max} \end{cases} \tag{6.49}$$

$$B_{kj} = A\left[\int_0^\infty dr_1 r_1^{-l+1}\tilde{n}_1(k,r_1)\int_0^{r_1} dr_2 r_2^{l+2}\tilde{n}_1(j,r_2) + \int_0^\infty dr_2 r_2^{-l+1}\tilde{n}_1(j,r_2)\int_0^{r_2} dr_1 r_1^{l+2}\tilde{n}_1(k,r_1)\right]$$
$$+2\frac{\lambda}{8}\int drr^2\frac{1}{n_0}\left[\frac{d\tilde{n}_1(k,r)}{dr}\frac{d\tilde{n}_1(j,r)}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2}\tilde{n}_1(k,r)\tilde{n}_1(j,r)\right]$$
$$-2\frac{\lambda}{8}\int drr^2\frac{1}{n_0^2}\frac{dn_0}{dr}\left[\frac{d\tilde{n}_1(k,r)}{dr}\tilde{n}_1(j,r) + \frac{d\tilde{n}_1(j,r)}{dr}\tilde{n}_1(k,r)\right]$$
$$+\sum_{p=1}^{3}\tau_p\gamma_p(\gamma_p-1)\int drr^2 n_0^{\gamma_p-2}\tilde{n}_1(k,r)\tilde{n}_1(j,r) \quad (6.50)$$

siendo $A = 4\pi/(2l+1)$

Requiriendo que la integral de acción sea estacionaria para variaciones arbitrarias de las variables a_q y b_q son obtenidas las ecuaciones siguientes

$$\sum_k \left(C_{kj}\dot{b}_k - A_{kj}a_k\right) = 0 \quad (6.51)$$

y

$$\sum_j \left(-C_{kj}\dot{a}_j - B_{kj}b_j\right) = 0 \quad (6.52)$$

Asumimos dependencia armónica con el tiempo de las variables a_k y b_k. Los automodos son fácilmente obtenidos desde las ecuaciones 6.51 y 6.52

$$m\omega^2[b] = [C^T]^{-1}[A][C]^{-1}[B][b] \quad (6.53)$$

donde $[a]$ y $[b]$ son los vectorex con componentes a_k y b_k y $[A]$, $[B]$, y $[C]$ son las matrices con componentes A_{ik}, B_{ik} y C_{ik}. Resolviendo la ecuación 6.53 obtenemos los modos normales que son caracterizados por las autofrecuencias ω_j y los autovectores $[b]^{(j)}$. Los vectores $[a]^{(j)}$ son fácilmente obtenidos.

Considerando el potencial externo $D(\mathbf{r})$ introducido en la ecuación 6.37, en lugar de obtener la densidad de polarización exacta n_1, dada por la ecuación 6.39, y siguiendo la aproximación polinómica usada en [168] basada en la expansión 6.46 y en una variación de $E' - \mu N$ con respecto a los parámetros b_k es obtenida una densidad de polarización aproximada que es utilizada para calcular la expresión $E^{(2)}[n_1]$ correspondiente a la suma m_{-1}.

6.6 Resultados numéricos

Estudiamos los modos colectivos, bajo el modelo hidrodinámico anteriormente desarrollado, en los clusters Na_N ($8 \leq N \leq 7000$). En lugar de usar la densidad

de equilibrio autoconsistente obtenida desde la ecuación 6.10, difícil de resolver numéricamente para clusters muy grandes (donde el modelo hidrodinámico trabaja mejor) hemos usado la densidad analítica estudiada en la referencia [177]. Esta densidad es muy conveniente para estudiar el comportamiento sistemático de las energías e intensidades como función del tamaño del cluster. En la figura 6.1, la curva de trazos y puntos representa la densidad de equilibrio para el cluster Na_{92}, obtenida de forma autoconsistente y correspondiente a $\lambda = 0.05$. La curva de puntos representa la densidad del jellium. También representamos la densidad obtenida desde la expresión analítica dada en la referencia [177] para $\lambda = 0.05$ (línea continua) y $\lambda = 0.02$ (línea a trazos). El spill-out aumenta cuando es considerado el parámetro λ mayor.

Figura 6.1: La densidad de equilibrio autoconsistente (línea de trazos y puntos de Na_{92} es representada como función de r/R_j, donde r es la distancia radial desde el centro y R_j es el radio del jellium. Para comparar la densidad analítica de la referencia [177] es dada por la línea continua ($\lambda = 0.05$). Aumentando el valor de λ obtenemos un mayor spill-out como la dada por la línea a trazos ($\lambda = 0.2$)

La ecuación de autovalores 6.53 es equivalente a la ecuación 30 de la referencia [164] que fue derivada desde una extensión multidimensional de la aproximación de las reglas de suma. Nosotros hemos usado un método variacional para llegar a la ecuación de autovalores 6.53. Nuestro método cumple las reglas de suma m_1 y m_{-1} y satisface las relaciones de ortogonalidad. Este método produce los mejores posibles resultados dentro de la aproximación dada por las ecuaciones 6.15 y 6.16

$\hbar\omega_i$	$k_{dim}=2$	$k_{dim}=3$	$k_{dim}=4$	$k_{dim}=5$
multipolaridad $l=0$				
$\hbar\omega_1$	0	0	0	0
$\hbar\omega_2$		5.8397	5.7128	5.6774
$\hbar\omega_3$		6.4869	6.0722	6.0663
multipolaridad $l=1$				
$\hbar\omega_1$		3.4208	3.4165	3.4149
$\hbar\omega_2$		5.8953	5.7705	5.7360
$\hbar\omega_3$		8.9428	6.0799	6.0762
multipolaridad $l=2$				
$\hbar\omega_1$		3.6976	3.6893	3.6860
$\hbar\omega_2$		5.9795	5.8346	5.7907
$\hbar\omega_3$		11.4415	6.1082	6.0979

Tabla 6.1: Energías de los modos para diferentes esquemas de truncamiento ($2 \leq k_{dim} \leq 5$) del cluster Na_{4000} según distintas multipolaridades $l = 0, 1, 2, 3, 4$

cuando $k_{min} = 0$ y $k_{max} \to \infty$. Si incluyéramos todos los términos de la expansión del generador S reproduciríamos la formulación de una exacta RPA clásica.

Una de las principales ventajas de este método es el hecho de que para cada elección de k_{max} obtenemos no sólo el principal modo colectivo, sino también los primeros k_{dim} estados excitados del sistema. Las energías de los estados colectivos obtenidos en nuestro método concuerdan con los de formalismos basados en reglas de suma, que pueden dar sólo la energía del principal modo colectivo, y no el espectro completo. En el límite de grandes clusters ($R \to \infty$) obtenemos para el caso de $l = 0$ un modo de energía nula y $k_{dim} - 1$ modos degenerados con energía $\hbar\omega_p$ y para el caso de $l > 0$ hay $k_{dim} - 1$ modos degenerados con energía $\hbar\omega_p$ y un modo no degenerado de menor energía $\hbar\omega_l$ siendo $\omega_l = \omega_p(l(2l+1))^{1/2}$ la frecuencia clásica de Mie que agota las reglas de suma m_1 y m_{-1}. $\omega_p = 6.0495eV$ es la frecuencia del plasma o plasmón de volumen del bulk.

El número de autofrecuencias ω_j y de campos $(\chi^{(j)}, n_1^{(j)})$ es igual a k_{dim} y depende por tanto del valor de k_{max} donde nosotros truncamos las ecuaciones 6.45 y 6.46. Como un ejemplo mostramos en la Tabla 6.1 para diferentes valores de $k_{max}(k_{min} = 0)$ las energías de los modos para $l = 0, 1, 2, 3, 4$.

En principio k_{max} es arbitrario y los mejores resultados se obtienen cuanto mayor es. Cada vez que aumentamos el valor de k_{max} en una unidad estamos añadiendo un nuevo término en las expansiones 6.45 y 6.46, y como consecuencia aparece un nuevo modo que tiene la particularidad de ser el modo de energía más alta. Cuando aumentamos k_{max} las energías de los modos más bajos son muy estables

con respecto a los valores que tenían en los anteriores esquemas de truncamiento. Podemos concluir a partir de la Tabla 6.1 que la convergencia es más rápida para los modos más bajos, los cuales son más estables e independientes del esquema de truncamiento.

Un aspecto muy interesante es la dependencia de las energías de los modos con el número de átomos del cluster N. En las figuras 6.2, 6.3, 6.4 mostramos esta dependencia para $n_{dim} = 3, 4, 5$ y considerando $\lambda = 0.02$ para $l = 0, 1, 2$.

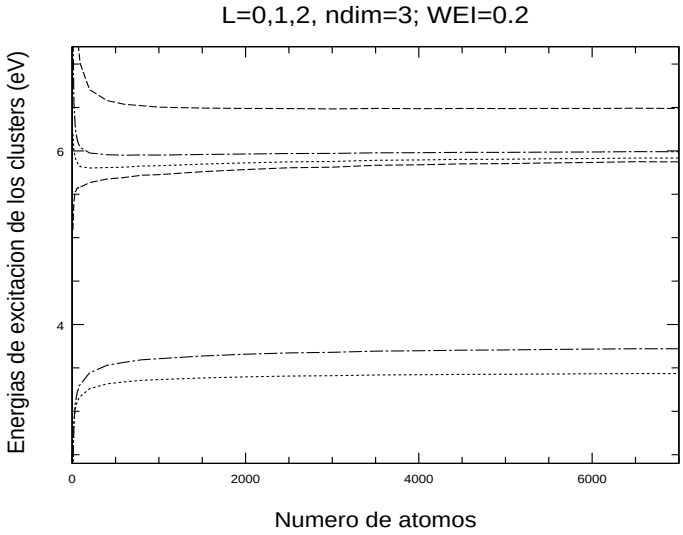

Figura 6.2: Energías de excitación frente al número de átomos de clusters de sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 3$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Las curvas más altas corresponden a estados excitados

Podemos ver el comportamiento asintótico cuando $N \to \infty$ de los diversos modos, como ya hemos indicado. Es claro, desde estas figuras, que para valores pequeños de N, cuando el número de electrones de valencia disminuye, las energías de los modos más bajos empiezan a disminuir produciéndose un corrimiento al rojo respecto al valor clásico correspondiente. Este corrimiento no aparecía en trabajos anteriores con el modelo hidrodinámico en donde no había sido tenido en cuenta el spill-out de la densidad electrónica. El valor de N para el cual las energías empiezan a disminuir depende del valor tomado de n_{dim}. Cuando aumenta n_{dim} este valor crece. Es decir, tenemos un corrimiento al rojo en los clusters mayor cuanto mayor es la expansión polinomial de las ecuaciones 6.45 y 6.46. Por otro lado si nos fijamos en un cluster determinado de tamaño pequeño podemos ver que ya para $n_{dim} = 3$ los modos más bajos tienen corrimiento al rojo pero los más altos al azul. Conforme aumentamos el valor de n_{dim} los modos más altos cambian su tendencia inicial y acaban mostrando un corrimiento al rojo. Es de esperar que si aumentamos k_{dim}

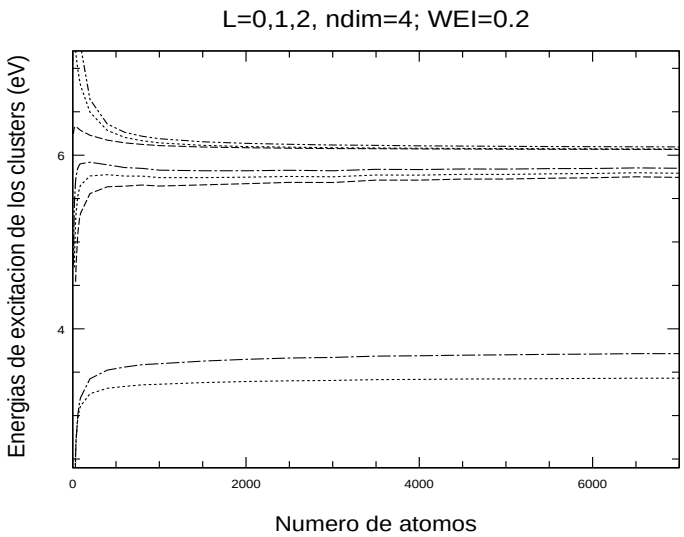

Figura 6.3: Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 4$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Los cálculos fueron hechos con $\lambda = 0.02$

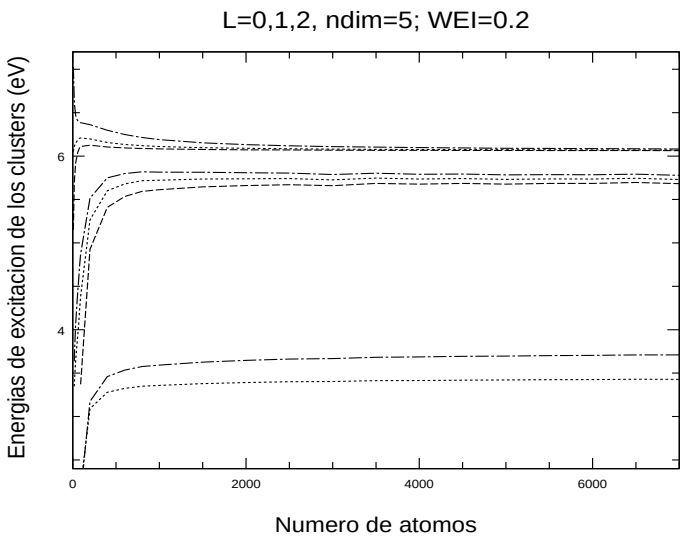

Figura 6.4: Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 5$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Estos cálculos fueron realizados con $\lambda = 0.02$

mucho todos los modos para los diversos l acabarían teniendo un corrimiento hacia el rojo y obtendríamos una buena convergencia. Debido a problemas numéricos no nos ha sido posible aumentar mucho el valor de n_{dim}. Debido a este hecho los valores de las energías de los modos de los clusters grandes son muy similares para los valores de n_{dim} estudiados dada su rápida convergencia y las de clusters pequeños son más variables dada que su convergencia es mucho más lenta. Por todo esto indicamos que el modelo es mejor para estudiar tamaños de clusters grandes que para pequeños. No obstante indicamos que el modelo es capaz de dar al menos de forma cualitativa el corrimiento al rojo de las energías de los diversos modos respecto a los valores clásicos e identicar la difusividad, y por tanto, el perfil de la superficie, asociado con el corrimiento al rojo observado. Para asegurarnos de esto en la figura 6.5 mostramos las energías de los diversos modos como función de N para $n_{dim} = 5$ y $l = 0, 1, 2$ utilizando $\lambda = 0.05$. Podemos ver que el corrimiento al rojo en los modos más bajos es menor apareciendo en un vaor de N mucho más bajo que en la figura 6.4 donde fue tomado el valor de $\lambda = 0.2$

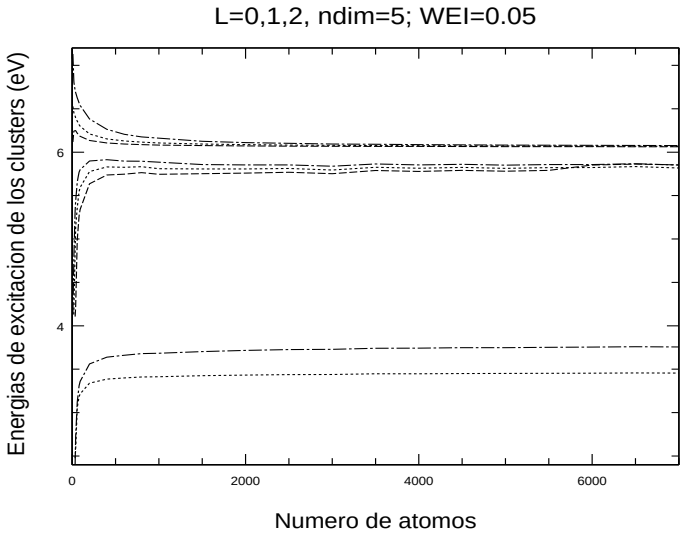

Figura 6.5: Energías de excitación frente al número de átomos de los clusters, para sodio, para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ ($n_{dim} = 5$). La curva a trazos representa el modo $l = 0$, la de puntos el $l = 1$ y la de trazos y puntos $l = 2$. Fue tomamado $\lambda = 0.05$

Como hemos enseñado con anterioridad el modelo satisface las reglas de suma m_1 y m_{-1}. Consideramos los operadores de excitación

$$D(r) = \begin{cases} r^2 & l = 0 \\ r^l Y_{l0} & l > 0 \end{cases}$$

En las Tablas 6.2, 6.3 mostramos las energías hasta $l = 2$ junto con los porcentajes

de las reglas de suma m_1 y m_{-1} agotadas por cada estado para $N = 1000$ y $\lambda = 0.02$. Además en la Tabla 6.4 damos las cantidades $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ que indican la posición de un modo que agota completamente ambas reglas de suma m_1 y m_{-1}. Si el modo agota sólo parcialmente estas reglas de suma (que es el caso más usual), entonces $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ tiene un valor más alto que la energía de este modo colectivo. Esto nos sucede en todos los modos. Usando $\lambda = 0.05$ el spill-out es mucho menor y obtenemos un acuerdo equivalente entre los diferentes esquemas de truncamiento ya para $N = 200$, como puede ser visto en la Tabla 6.5.

Hasta ahora nuestro mejor campo para testear este modelo ha sido el límite de tamaño infinito, donde podemos comparar nuestros resultados para los modos de volumen con el plasmón del bulk, cuya localización está experimentalmente bien establecida. Como ejemplo damos en la Tabla 6.6 los resultados obtenidos para $N = 10000$.

En las figuras 6.6 hemos representado las fracciones de suma m_1 y m_{-1} agotadas por los diferentes modos. Para los clusters grandes y $l > 0$ la mayoría de la intensidad es concentrada en el modo de más baja energía que es el modo superficial. Sin embargo para los clusters de menor tamaño este rasgo es drásticamente cambiado existiendo una redistribución de la intensidad.

l_i^π $(N=1000, \lambda=0.2)$	$\omega_i(eV)$	$m_1(fraccion)$	$m_{-1}(fraccion)$
0_1^+	5.6602	$8.8259 10^{-1}$	$9.0661 10^{-1}$
0_2^+	6.4718	$1.1741 10^{-1}$	$9.2254 10^{-1}$
1_1^-	3.3425	$9.9312 10^{-1}$	$9.9783 10^{-1}$
1_2^-	5.7814	$6.1355 10^{-3}$	$6.1355 10^{-3}$
1_3^-	8.8828	$7.4864 10^{-4}$	$1.0651 10^{-4}$
2_1^+	3.5682	$9.9181 10^{-1}$	$9.9730 10^{-1}$
2_2^+	5.9173	$7.0953 10^{-3}$	$2.5943 10^{-3}$
2_3^+	11.350	$1.0997 10^{-3}$	$1.0929 10^{-4}$

l_i^π $(N=1000, \lambda=0.2)$	$\omega_i(eV)$	$m_1(fraccion)$	$m_{-1}(fraccion)$
0_1^+	5.5921	$6.7337 10^{-1}$	$7.1085 10^{-1}$
0_2^+	6.0973	$3.1793 10^{-1}$	$2.8231 10^{-1}$
0_3^+	7.1012	$8.6954 10^{-3}$	$5.6925 10^{-3}$
1_1^-	3.3446	$9.9092 10^{-1}$	$9.9689 10^{-1}$
1_2^-	5.6951	$8.8329 10^{-3}$	$3.0647 10^{-3}$
1_3^-	6.1231	$1.2359 10^{-4}$	$3.7096 10^{-5}$
1_4^-	10.215	$1.2196 10^{-4}$	$1.3152 10^{-5}$
2_1^+	3.5709	$9.8577 10^{-1}$	$9.9459 10^{-1}$
2_2^+	5.7871	$1.3834 10^{-2}$	$5.3143 10^{-3}$
2_3^+	6.1628	$2.7093 10^{-4}$	$9.1776 10^{-5}$
2_4^+	13.622	$1.2039 10^{-4}$	$8.3477 10^{-6}$

Tabla 6.2: Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 3$ en la tabla superior y $n_{dim} = 4$ en la tabla inferior.

l_i^π $(N=1000, \lambda=0.2)$	$\omega_i(eV)$	$m_1(fraccion)$	$m_{-1}(fraccion)$
0_1^+	5.5424	6.290710^{-1}	6.732710^{-1}
0_2^+	6.0703	2.909110^{-1}	2.595510^{-1}
0_3^+	6.3112	7.992210^{-2}	6.596710^{-2}
0_4^+	8.5685	1.066310^{-4}	4.761210^{-5}
1_1^-	3.3377	9.892410^{-1}	9.962910^{-1}
1_2^-	5.6614	1.014910^{-2}	3.552610^{-3}
1_3^-	6.0926	1.994010^{-5}	6.026910^{-5}
1_4^-	6.5230	5.783410^{-4}	1.524910^{-4}
1_5^-	12.400	7.964210^{-6}	5.811710^{-7}
2_1^+	3.5573	9.826010^{-1}	9.934010^{-1}
2_2^+	5.7616	1.619310^{-2}	6.240710^{-3}
2_3^+	6.1614	2.514710^{-4}	8.474610^{-5}
2_4^+	6.5667	9.240810^{-4}	2.741610^{-4}
2_5^+	17.191	3.464210^{-5}	1.499710^{-6}

Tabla 6.3: Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 5$.

l_i^π $(N=1000, \lambda=0.2)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=3)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=4)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=5)$
0^+	5.7367	5.7456	5.7338
1^-	3.3505	3.3546	3.3495
2^+	3.5781	3.5868	3.5768

Tabla 6.4: Para cada multipolaridad (primera columna) mostramos $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ para diferentes valores de n_{dim} para el cluster Na_{1000} con $\lambda = 0.2$.

l_i^π $(N=200, \lambda=0.05)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=3)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=4)$	$(m_1/m_{-1})^{1/2}(eV)$ $(n_{dim}=5)$
0^+	5.6911	5.6980	5.6838
1^-	3.3094	3.3125	3.3063
2^+	3.5077	3.5142	3.5008

Tabla 6.5: Para cada multipolaridad (primera columna) mostramos $(m_1/m_{-1})^{1/2}$ para diferentes valores de n_{dim} para el cluster Na_{200} con $\lambda = 0.05$.

l_i^π $(N = 10000, \lambda = 0.2)$	$\omega_i(eV)$	$m_1(fraccion)$	$m_{-1}(fraccion)$
0_1^+	5.6346	3.851110^{-1}	4.210710^{-1}
0_2^+	6.0538	3.356510^{-1}	3.179210^{-1}
0_3^+	6.0804	2.743910^{-1}	2.576310^{-1}
0_4^+	7.3162	4.845110^{-3}	3.142110^{-3}
1_1^-	3.4258	9.956310^{-1}	9.984310^{-1}
1_2^-	5.6817	4.267610^{-3}	1.555910^{-3}
1_3^-	6.0577	9.262110^{-7}	2.970610^{-7}
1_4^-	6.0870	2.162510^{-5}	6.869210^{-6}
1_5^-	10.824	7.885010^{-5}	7.921310^{-6}
2_1^+	3.7059	9.913310^{-1}	9.963910^{-1}
2_2^+	5.7320	8.511710^{-3}	3.576010^{-3}
2_3^+	6.0651	1.094510^{-5}	4.107110^{-6}
2_4^+	6.1175	5.141610^{-5}	1.896510^{-5}
2_5^+	14.587	9.546610^{-5}	6.193510^{-6}

Tabla 6.6: Para las multipolaridades $l = 0, 1, 2$ damos las energías de excitación (segunda columna), el porcentaje agotado de la regla de suma m_1 (tercera columna) Y el porcentaje agotado de la regla m_{-1} (cuarta columna), para el cluster Na_{10000} con $\lambda = 0.2$. Fue considerado el esquema de truncamiento $n_{dim} = 5$.

Figura 6.6: Fracciones de la regla de suma m_1 y m_{-1} agotadas por los diferentes modos frente al número de átomos del cluster, para sodio, para los momentos angulares $0 \leq l \leq 2$. Las curvas continuas son los modos para $l = 0$, las discontinuas para $l = 1$ y las de puntos para $l = 2$. Hemos elegido $\lambda = 0.02$ y $n_{dim} = 5$

6.7 Conclusiones

El presente modelo está basado en la aproximación de Thomas-Fermi. Da una descripción razonable de las tendencias cualitativas de los modos colectivos, de sus órdenes de magnitud y reproduce la conducta asintótica correcta. Este modelo no puede dar una descripción cuantitativa de clusters pequeños en los cuales los efectos cuánticos son importantes. Utilizando las ecuaciones de movimiento directamente obtenidas desde el principio de acción hemos mostrado que los modos satisfacen la regla de suma pesada con la energía m_1, la regla de suma pesada con la inversa de la energía m_{-1} y las relaciones de ortogonalidad.

En este trabajo hemos seguido de cerca la referencia [168] donde una descripción hidrodinámica de modos de superficie y volumen en clusters y cavidades fue considerada. Hemos introducido en el funcional de energía un término con gradientes de la densidad (corrección de Weizsäcker) que tiene el efecto de producir un perfil suave de la superficie. Como consecuencia es visto que un corrimiento al rojo de las energías de los modos más bajos es obtenido y también una fragmentación de la intensidad es observada cuando el tamaño de los clusters disminuye, los cuales no fueron presentados en la referencia [168].

Para grandes clusters encontramos que las energías de los estados más bajos acuerdan cuando comparamos diferentes esquemas de truncamiento siendo la mayoría de la intensidad concentrada en el modo superficial (cuya energía es cercana al valor de Mie). Para clusters pequeños no encontramos tal acuerdo entre los diferentes esquemas de truncamiento que nos conduce a la conclusión de que el modelo presente trabaja mejor para grandes clusters.

Hemos mostrado que dentro del modelo presente la energía de los modos superficiales tiene un corrimiento al rojo y la intensidad se convierte en más distribuida cuando el número de iones del cluster disminuye. Comparando con los cálculos anteriores de la referencia [168] donde estos dos efectos no son presentados es claro que estos efectos surgen como consecuencia del spill-out de la densidad electrónica.

Conclusiones

1. Hemos estudiado sistemáticamente mediante el formalismo del funcional de la densidad los efectos de la polarización de spin, de la estructura iónica y de los funcionales de intercambio y correlación LSDA sobre diversas propiedades estáticas y dinámicas de agregados de sodio y aluminio puros y dopados con un átomo de Pb y de Fe respectivamente. Para ello hemos puesto a punto:

   - Una formulación dependiente de spin para la respuesta lineal a campos externos y los correspondientes programas de cálculo. Hemos optimizado el tamaño de la grid numérica y la convergencia asintótica para evitar ruidos numéricos en los espectros.
   - Mejoras en las rutinas del programa SAPS para que trabaje eficientemente en los casos de agregados atómicos dopados con una impureza atómica en su centro.

2. Hemos comparado los modelos iónicos del jellium estabilizado (SJM) y del promedio esférico de pseudopotenciales (SAPS) respecto a energías cohesivas, autocompresión y autoexpansión inducida por la carga, densidades electrónicas y módulos de compresibilidad de agregados de sodio y aluminio con menos de 20 átomos. Para el pseudopotencial atómico local usado en SAPS hemos tomado el de "core evanescente"introducido recientemente por Perdew y Fiolhais. Para el intercambio y correlación hemos usado el funcional LDA de Perdew-Wang y también el funcional GGA de Perdew, Burke y Ernzenhof. En todas las propiedades estudiadas no se observa una mejora sustantiva del uso del SAPS frente al SJM al comparar con los experimentos, por lo que en dichas propiedades no es excesivamente relevante el papel de la geometría iónica.

3. Los efectos de spin son notables en la estructura geométrica de agregados de sodio puro puesto que en varios casos obtenemos geometrías radicalmente diferentes (con átomo central o sin él) según que calculemos con SAPS-LDA o con SAPS-LSDA. También son notables los efectos de spin en las energías de evaporación de un monómero en clusters de Na_nPb, puesto que resultan positivas si se incluye el spin y resultan negativas en algunos casos si no se

incluye. Además el espectro de fotoabsorción tiene una mayor riqueza en el caso de polarización de spin.

4. Hemos demostrado que el funcional LSDA de Vosko-Wilk-Nusair es el que mejor reproduce el espectro ultravioleta de los metales de transición $3d$ Fe, Co y Ni, en relación a otros funcionales de intercambio y correlación LSDA. Este test es muy selectivo pues hace intervenir a la derivada segunda del funcional respecto a la densidad.

5. Hemos demostrado que tanto el spin como la geometría iónica (dentro del modelo SAPS) contribuyen espectacularmente a la configuración del estado fundamental de agregados de $FeAl_n$. Al considerar el spin hay muchas configuraciones que compiten lo que hace que el número de cálculos sea extremadamente grande teniendo en cuenta que las geometrías iónicas son también muy sensibles al spin electrónico. El espectro ultravioleta de estos agregados es por tanto muy diferente en un cálculo SAPS y en un cálculo Jellium. El papel del último orbital "d"en estos agregados se ha estudiado con todo detalle, respecto a su localización o deslocalización en función del llenado. La densidad local de spin resulta fuertemente afectada por tal localización o deslocalización, por lo que muchas propiedades, como la densidad local de magnetización, cambian radicalmente según el modelo iónico.

6. Mediante la TDLSDA hemos calculado el espectro dipolar eléctrico y el dipolar magnético (con pura contribución de spin) de agregados de sodio con capas cerradas y semicerradas La excitación de modos de spin mediante campos y la excitación de modos de carga mediante campos magnéticos (ambas iguales en agregados con capas semillenas y nulas en el caso de capas completas) es la principal novedad de este estudio.

7. Para agregados de sodio con varios miles de átomos hemos estudiado los modos multipolares colectivos mediante un modelo hidrodinámico realista que incluye perfiles de densidad suaves. El efecto del "spill-out"de la densidad es esencial para describir cualitativamente los comportamientos experimentales.

Apéndice A

Funcionales LSDA de Intercambio y correlación

Para discutir ϵ_{xc} es conveniente usar las variables estandar r_s y ξ, para la densidad y polarización del spin respectivamente:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi(n^{\uparrow}+n^{\downarrow})}\right)^{1/3} \; ; \; ,\xi = \frac{n^{\uparrow}-n^{\downarrow}}{n} \tag{A.1}$$

La energía de intercambio ϵ_x^{homo} tiene su origen en el principio de exclusión de Pauli y puede ser calculada exactamente.

Es bien conocido que la energía de intercambio puede ser escrita en la forma:

$$\epsilon_x(r_s,\xi) = \epsilon_{xp}(r_s) + [\epsilon_{xf}(r_s) - \epsilon_{xp}(r_s)]f(\xi) \tag{A.2}$$

donde ϵ_{xp} y ϵ_{xf} son las energías para estados para o ferromagnéticos:

$$\epsilon_{xp} = -\frac{0.916}{r_s}(Ry) \tag{A.3}$$

$$\epsilon_{xf} = -\frac{0.916}{r_s}2^{1/3}(Ry) \tag{A.4}$$

$$f(\xi) = \frac{[(1+\xi)^{\nu}+(1-\xi)^{\nu}-2]}{2^{\nu}-2} \tag{A.5}$$

donde $\nu = 4/3$ para el gas de electrones en tres dimensiones y $\nu = 3/2$ para el gas de electrones en dos dimensiones [178] Sin embargo no hay una forma universal LSDA para la energía de correlación. En este apéndice discutimos diferentes funcionales de correlación en aproximación LSDA.

Hemos utilizado en este trabajo cuatro tipos de aproximación:

- La primera es la dada por Gunnarsson y Lundqvist [6]. Que usan la fórmula de interpolación propuesta por von Barth y Hedin entre el caso paramagnético y ferromagnético, para obtener la energía en cualquier situación intermedia. En ella la energía de correlación tiene la misma dependencia de la polarización $f(\xi)$ que la energía de intercambio (ecuación A.2):

$$\epsilon_c[r_s, \xi] = \epsilon_{cp}(r_s) + f(\xi)[\epsilon_{cf}(r_s) - \epsilon_{cp}(r_s)] \tag{A.6}$$

en donde, (en unidades Rydbergs):

$$\begin{aligned} \epsilon_{cp}(r_s) &= -0.0666G\left(\frac{r_s}{11-4}\right) \\ \epsilon_{cf}(r_s) &= -0.0406G\left(\frac{r_s}{15.9}\right) \end{aligned} \tag{A.7}$$

y la función $G(x)$ viene dada por:

$$G(x) = (1+x^3)\ln(1+\frac{1}{x}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \tag{A.8}$$

- La segunda aproximación es la de Perdew y Zunger [7]. Utilizan la misma fórmula tipo Montecarlo Cuántico de interpolación $f(\xi)$ que los anteriores, y ajustan los cálculos numéricos de Ceperley y Alder para el gas de electrones:

  Para $r_s \geq 1$ las energías de correlación en el caso paramagnético y ferromarnético vienen dadas por (en Rydbergs):

$$\epsilon_{cp} = \frac{-0.2846}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \tag{A.9}$$

$$\epsilon_{cf} = \frac{-0.1686}{1 + 1.3981\sqrt{r_s} + 0.2611r_s} \tag{A.10}$$

y para $r_s < 1$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{cp} &= (0.0622 + 0.0040r_s)\ln(r_s) - 0.096 - 0.0232r_s \\ \epsilon_{cf} &= (0.0311 + 0.0014r_s)\ln(r_s) - 0.0538 - 0.0096r_s \end{aligned} \tag{A.11}$$

- La tercera aproximación es la de Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[8], que utilizan una fórmula de interpolación diferente a la de los anteriores:

$$\epsilon_c(r_s) = \epsilon_{cp}(r_s) + \alpha(r_s)\frac{f(\xi)}{f''(0)}(1 + B(r_s)\xi^4) \tag{A.12}$$

donde (en Rydbergs):

$$B(r_s) = \frac{f''(0)[\epsilon_{cf}(r_s) - \epsilon_{cp}(r_s)]}{\alpha(r_s)} - 1 \tag{A.13}$$

Las funciones ϵ_{cp}, ϵ_{cf} y α se obtienen a través de una función de Pade definida como:

$$P(r_s) = A\left\{\ln(\frac{r_s}{r_s + b\sqrt{r_s} + c}) + \frac{2b}{\sqrt{4c - b^2}}\arctan\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b}\right\} \tag{A.14}$$

$$-A\left\{\frac{bx_0}{x_0^2 + bx_0 + c}\left[\ln\frac{(\sqrt{r_s} - x_0)^2}{r_s + b\sqrt{r_s} + c} + \frac{2(b + 2x_0)}{\sqrt{4c - b^2}}\arctan\frac{\sqrt{4c - b^2}}{2\sqrt{r_s} + b}\right]\right\} \tag{A.15}$$

En la siguiente Tabla damos los coeficientes x_0, b, c y A para ϵ_{cp},ϵ_{cf} y α:

	ϵ_{cp}	ϵ_{cf}	α
x_0	-0.10498	-0.32500	-0.00475840
b	3.72744	7.06042	1.13107
c	12.9352	18.0578	13.0045
A	0.0621814	0.0310907	-0.03377373

Tabla A.1: Valores de los parámetros utilizados en el funcional de correlación de VWN

- La cuarta aproximación es la de Perdew y Wang [9].

  Utilizan la misma fórmula de interpolación que VWN, pero otra función para obtener α, ϵ_{cp} y ϵ_{cf}:

$$G(r_s) = -2A(1 + \alpha_1 r_s)\ln\left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1}}\right] \tag{A.16}$$

  Los coeficientes de esta función para ϵ_{cp}, ϵ_{cf} y α son los de la Tabla A.2.

  Los correspondientes potenciales de correlación se detallan a continuación. En las dos primeras aproximaciones, (GL y PZ):

$$\mu_{xc}^{\sigma} = \frac{\partial E_c}{\partial n^{\sigma}} = [1 - f(\xi)]V_{cp} + f(\xi)V_{cf} + (signo(\sigma) - \xi)f'(\xi)[\epsilon_{cf} - \epsilon_{cp}] \tag{A.17}$$

	ϵ_{cp}	ϵ_{cf}	α
A	0.031091	0.015545	0.016887
α_1	0.21370	0.20548	0.11125
β_1	7.5957	14.1184	10.357
β_2	3.5876	6.1977	3.6231
β_3	1.6382	3.3662	0.88026
β_4	0.49294	0.62517	0.49671
p	1	1	1

Tabla A.2: Valores de los parámetros utilizados en el funcional de correlación de PW

donde

$$V_{ci} = \epsilon_{ci} - \frac{r_s}{3}\frac{\partial \epsilon ci}{\partial r_s} \tag{A.18}$$

En las dos últimas, (VWN y PW):

$$\begin{aligned}\mu_{xc}^{\sigma} = \frac{\partial E_c}{\partial n_\sigma} = (1 - f(\xi)\xi^4)V_{cp} + f(\xi)\xi^4 V_{cf} + \left(\alpha - \frac{r_s}{3}\frac{\partial \alpha}{\partial r_s}\right)\left[\frac{f(\xi)}{f''(0)}(1-\xi^4)\right] + \\ (signo(\sigma) - \xi)(\xi_{cf} - \xi_{cp})[f'(\xi)\xi^4 + 4f(\xi)\xi^3] \\ +(signo(\sigma) - \xi)\frac{\alpha}{f''(0)}[f'(\xi)(1-\xi) - 4f(\xi)\xi^3]\end{aligned} \tag{A.19}$$

Podemos ver que en el caso no polarizado ($\xi = 0$) se tiene $V_c^{\sigma} = V_{cp}$; es decir dichos potenciales son idénticos y las ecuaciones de K-S para los casos de spin up y down se reducen a los del caso no polarizado.

Apéndice B

Promedio esférico del pseudopotencial de core evanescente

El potencial de Perdew-Fiolhais [18] es continuo y además lo son sus derivadas. En el origen tiene un valor finito y su primera y segunda derivadas son nulas. Para grandes distancias del origen (radios grandes) este pseudopotencial se aproxima al coulombiano con una contribución del core que decae exponencialmente.

Este pseudopotencial, centrado en $R_j = 0$, se escribe:

$$V(r) = -Z/R\{1/x[1 - (1 + Bx)e^{-\alpha x}] - Ae^{-x}\} \tag{B.1}$$

con $x = r/R, \alpha > 0$ y R midiendo la longitud del decaimiento del core. Condiciones analíticas en el origen determinan A y B en función de α y R:

$$B = \frac{\alpha^3 - 2\alpha}{4(\alpha^2 - 1)} \tag{B.2}$$

$$A = \frac{1}{2}\alpha^2 - \alpha B \tag{B.3}$$

Para un metal dado, R y α se fijan por dos condiciones:

- La energía de enlace debe ser mínima:

$$\frac{\partial}{\partial r_s}(e(r_s, Z, \alpha, R)) = 0 \tag{B.4}$$

  para el parámetro de densidad r_s experimental.

- El número de electrones de valencia N_{int} debe ser igual al valor para el gas de electrones homogéneo (pseudopotencial universal fijado por r_s y Z), o a un valor actual para cada metal (pseudopotencial individual fijado por r_s, Z, N_{int}).

A continuación damos los valores de los parámetros R y α del pseudopotencial universal para los metales usados en nuestro trabajo, (Al):

	α	R
Na	3.517	0.492
Pb	2.912	0.406
Al	3.573	0.317

Tabla B.1: Parámetros del pseudopotencial de Fiolhais y colaboradores [22]

$$\alpha = 3.517; R = 0.4922.9120.4063.5730.317 \tag{B.5}$$

El promedio esférico en torno al centro del cluster del pseudopotencial de Perdew-Fiolhais asociado al ión j-ésimo, situado en R_j,

viene dado por:

- si $r < R_j$

$$v_j(r) = -\frac{Z}{R}\left[\frac{\alpha}{U_j} - \alpha g(U_j,\mu) - B(1+U_j)g(U_j,\mu) + Bh(U_j,\mu)\right] \tag{B.6}$$
$$-\frac{Z}{R}\left[A(1+U_{0j})g(U_{0j},\mu_0) + Ah(U_{0j},\mu_0)\right]$$

- si $r > R_j$

$$v_j(r) = -\frac{Z}{R}\left[\frac{\alpha}{\mu} - \alpha g(\mu,U_j) - B(1+\mu)g(\mu,U_j) + Bh(\mu,U_j)\right] \tag{B.7}$$
$$-\frac{Z}{R}\left[A(1+\mu_0)g(\mu_0,U_{0j}) - Bh(\mu_0,U_{0j})\right]$$

donde:

$$\mu = \alpha\frac{r}{R} \tag{B.8}$$
$$U_j = \alpha\frac{R_j}{R}$$

$$\mu_0 = \frac{r}{R} \tag{B.9}$$
$$U_{0j} = \frac{R_j}{R}$$

y las funciones $g(x, y)$ y $h(x, y)$ están definidas como sigue:

$$g(x, y) = \frac{\exp^{-x}}{x}\frac{\sinh y}{y} \tag{B.10}$$
$$h(x, y) = \frac{\exp^{-x}}{x} coshy,$$

En el caso en que el ión esté en el origen, el pseudopotencial toma la forma:

$$V_j = -\frac{Z}{R}\left\{\alpha\frac{1}{\mu}(1 - \exp^{-\mu}) - B\exp^{-\mu} - A\exp^{-\mu_0}\right\} \tag{B.11}$$

que es igual, lógicamente, al pseudopotencial de Perdew-Fiolhais, centrado en $R_j = 0$.

Bibliografía

[1] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964). Para la formulación "costrained-search"de Levy-Lieb, ver: M. Levy, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 76, 6062 (1979); M. Levy, Int. J. Quantum Chem. **523**, 617 (1990); M. Levy, Phys. Rev. A **43**, 4637 (1991); E.H. Lieb, en "Density-Functional Methods in Physics", NATO ASI Series B, Vol. 123. Editado por J. da Providencia y R.M. Dreizler (Plenum, New York, 1985)

[2] W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965); L.J. Sham y W. Kohn, ibid **145**, B561 (1966)

[3] Para la llamada "spin-density functional theory"(SDFT) ver: U.V. Barth y L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972); M.M. Pant y A.K. Rajagopal, Solid State Commun **10**, 1157 (1972). Para la llamada "current-density functional theory"(CDFT) ver: G. Vignale y M. Rasolt, Phys. Rev. Lett. **59**, 2360 (1987); G. Vignale y M. Rasolt, Phys. Rev. B **37**, 10685 (1988); G. Vignale, M. Rasolt y D.W. Geldart, Adv. Quantum Chem. **21**, 235 (1990); M. Rasolt y G. Vignale, Phys. Rev. Lett. **65**, 1498 (1990). Para una conexión entre ambas teorías ver: K. Capelle y E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **78**, 1872 (1997).

[4] "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", editado por N.H. March y S. Lundqvist (plenum, New York, 1985); R.G. Parr y W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules"(Oxford University Press, Oxford, 1989); R.O. Jones y O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989); R.M. Dreizler y E.K.U.Gross, "Density Functional Theory"(Springer, Berlín, 1990); S.B. Trickey, Adv. Quantum Chem. **21** (1990) (special issue on "Density Functional Theory of Many-Fermion Systems", Edited by S.B. Trickey); "Density Functional Theory", Vol. 337 NATO ASI Series B, Edited by E.K.U. Gross y R.M. Dreizler (Plenum, New York, 1995); "Density Functional Theory", Edited by R.F. Nalewajski, Springer, Series Topics in Current Chemistry (Springer, Heidelberg, 1996); "Electronic Density Functional Theory", Edited by J. Dobson, M.K. Das y G. Vignale (Plenum Press, New York, 1996)

[5] M. Koskinen, M. Manninen y S.M. Reimann, Phys. Rev. Lett. **79**, 1389 (1997)

[6] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976)

[7] J.P. Perdew y A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)

[8] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. B **58**, 1200 (1980)

[9] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992)

[10] W.A. Harrison, "Pseudopotentials in the theory of Metals", W.A. Benjamin, New York (1966)

[11] W. Ekardt, Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984)

[12] D.E. Beck, Solid Stat. Commun **49**, 381 (1984)

[13] C. Baladrón, M.P.Iñiguez, J.A. Alonso, Solid Stat. Commun **50**, 552 (1984)

[14] J.P. Perdew, H.Q. Tran, E.D. Smith, Phys. Rev. B **42**, 11627 (1990)

[15] C. Fiolhais y J.P. Perdew, Phys. Rev. B **45**, 6207 (1992)

[16] M. Brajczewska, C. Fiolhais y J.P. Perdew, Int. Journ. Quant. Chem. **27**, 249 (1993).

[17] J.P. Perdew, P. Ziesche y C. Fiolhais, Phys. Rev. B **47**, 16460 (1993)

[18] N.W. Ashcroft, Phys. Lett. **23**, 48 (1996).

[19] M. Payami y N. Nafari, preprint con-mat/9705 (mayo, 1997)

[20] M.P. Iñiguez, M.J. López, J.A. Alonso y J. Soler, Z Phys. D **11**, 163 (1989)

[21] A. Mañanes, M.P. Iñiguez, M.J. López y J.A. Alonso, Phys. Rev. B **42**, 5000 (1990)

[22] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. Maclaren y M. Brajczewska, Phys. Rev. B **51**, 14001 (1995)

[23] A. Rubio, J.A. Alonso, X. Blase, L.C. Balbás ans S. Louie, Phys. Rev. Lett. **77**, 247 (1996)

[24] "Optical Properties of Solids", editado por F. Abeles, North-Holland, 1972

[25] Sow-Hsin Chen y Michael Kotlarchyk, "Interactions of photons and neutrons with matter" (World Scientific, Singapore 1997)

[26] M. Y. Amusia, N.A. Cherepkov, Case Stud. At. Phys. **5**, 47 (1975)

[27] G. Wendin, J. Phys. B **6**, 42 (1973)

[28] H.P. Kelly, Comput. Phys. Commun **17**, 99 (1979)

[29] T.N. Chang y U. Fano, Phys. Rev. A **13**, 269 (1976)

[30] A. Zangwill y P. Soven, Phys. Rev. A **21**, 1561 (1980); Phys. Rev. Lett. **45**, 204 (1980); A. Zangwill, J. Chem. Phys. **78**, 5926 (1983); M.J. Stott y E. Zarembra, Phys. Rev. A **21**, 12 (1980)

[31] G.D. Mahan, Phys. Rev. A **22**, 1780 (1980)

[32] W. Ekardt, Phys. Rev. Lett. **52**, 1925 (1984)

[33] W. Ekardt, Phys. Rev. B **32**, 6360 (1985)

[34] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M. Y. Chou, M.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **52**, 2141 (1984); W.D. Knight, W.A. de Heer y K. Clemenger, Solid State Commun **53**, 445 (1985)

[35] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, PRB **31**, 2539 (1985)

[36] W. de Heer et al. Phys. Rev. Lett. **59**, 1805 (1987)

[37] K. Selby et al. Phys. Rev. B **40**, 5417 (1989); C.R.C. Wang et al., Z. Phys. D **19**, 13 (1991); H. Fallgren et T.P. Martin, Chem. Phys. Lett. **164**, 433 (1989); J. Blanc et al., Z. Phys. D **19**, 7 (1991); K. Selby et al. Phys. Rev. B **43**, 4565 (1991)

[38] V. B. Koutecky et al., Chem. Rev. **91**, 1035 (1991)

[39] W. Ekardt, Phys. Rev. B **32**, 1961 (1985); D.E. Beck, Phys. Rev. B **30**, 6935 (1984); Phys. Rev. B **35**, 7325 (1987); Phys. Rev. Lett. **43**, 7301 (1991); M.J. Puska y al., Phys. Rev. B **31**, 3486 (1985); Phys. Rev. B **33**, 4289 (1985); M. Brack, Phys. Rev. B **39**, 3533 (1989); C. Yannouleas y al. Phys. Rev. Lett. **63**, 255 (1989); Phys. Rev. B **41**, 6088 (1990); Phys. Rev. A **44**, 5901 (1991); R.A. Broglia y al., Phys. Rev. B **44**, 5901 (1991); S. Saito y al., Phys. Rev. B **42**, 7391 (1990); C. Brechignac y al., Chem. Phys. Lett. **164**, 433 (1989); Phys. Rev. Lett. **63**, 1368 (1989)

[40] A. Rubio, L.C. Balbás y J.A. Alonso, PRB **45**, 13657 (1992)

[41] A. Rubio, L.C. Balbás, Ll. Serra y M. Barranco, PRB **42**, 10950 (1990); A. Rubio, L.C. Balbás y J.A. Alonso, PRB **46**, 4891 (1992)

[42] J.M. Pacheco y W. Ekardt. Ann. Physik. B1, 254 (1992)

[43] M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993)

[44] W.A. Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993)

[45] G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908)

[46] P.-G. Reinhard, A.S. Umar, K.T.R. Daves, M.R. Strayer, S.J. Lee, Phys. Rev. C **37**, 1026 (1988)

[47] V.P. Silin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **33**, 1227(1957); **35**, 1243 (1958) [Sov. Phys. Jetp **6**, 945(1958); **8**, 870 (1959)]

[48] P.M. Platzman, P.A. Wolf, Phys. Rev. Lett. **18**, 280 (1967)

[49] B.L. Friman, Phys. Lett. B **94**, 1 (1980)

[50] E. Lipparini, S. Stringari, Phys. Rev. Lett. **59**, 982 (1987); Nucl. Phys. A **473**, 61 (1987)

[51] N. Masuhara et al. Phys. Rev. Lett. **53**, 1168 (1984)

[52] S. Schultz, G. Dunifer, Phys. Rev. Lett. **18**, 283 (1967)

[53] E. Lipparini, M. Califano, Z Phys. D **37**, 365 (1996)

[54] L. Mornas, F. Calvayrac, E. Suraud, P.G. Reinhard, Z Phys. D **38**, 73 (1996)

[55] F. Calvayrac, E. Suraud, P.G. Reinhard, Phys. Rev. B **52**, 17056 (1995)

[56] Ll. Serra, R.A. Broglia, M. Barranco y J. Navarro, Phys. Rev. A **47**, 1601 (1993)

[57] S. Lundqvist en el libro "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", editado por N.H. March y S. Lundqvist (plenum, New York, 1985)

[58] E. Runge y E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984)

[59] E.K.U. Gross y W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **55**, 2850 (1985); erratum ibid **57**, 923 (1986). Ver también E.K.U. Gross, J.F. Dobson y M. Petersilka en "Topics in Current Chemistry", edited by R.F. Nalewajski (Springer, Berlín 1996), capítulo 2

[60] G. Vignale, Phys. Rev. Lett. **74**, 3233 (1995); W. Kohn, Phys. Rev. B **123**, 1242 (1961)

[61] G. Vignale and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **77**, 2037 (1996); G. Vignale, C.A. Ullrich and S. Conti, Preprint Cond-mat/9706306 (30 jun. 1997); S. Conti, R. Nifosí and M.P. Tosi, Preprint Cond-mat/9707062 (6 jul. 1997)

[62] K. Capelle and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **78**, 1872 (1997)

[63] A. Görling, Phys. Rev. A **55**, 2630 (1997)

[64] G. Senatore, K.R. Subbaswamy, Phys. Rev. A **35**, 2440 (1987); W. Weber, A. Liebsch, Phys. Rev B **35**, 7411 (1987); K. Hakuta, L. Marmet y B.P. Stoicheff, Phys. Rev. Lett. **66**, 596 (1991)

[65] J.P. Perdew, M.Brajcszewska, C. Fiolhais, Solid State Commun **88**, 795 (1993).

[66] A. Vieira, M. Brajczewska, C. Fiolhais, J.P. Perdew, Int. Quantum Chem. **60**, 231 (1990); M. Brajczewska, A. Vieira, C. Fiolhais, J.P. Perdew, Progress in Surface Science **53**, 315 (1996)

[67] C. Fiolhais, J.P. Perdew, S.Q. Armster, J.M. MacLaren, M. Brajczewska, PRB **51**, 14001 (1995).

[68] F. Nogueira, C. Fiolhais, J.P. Perdew, J. He, A. Rubio, J. Phys. Cond. Matter **8**, 287 (1996).

[69] L. Pollack, J. He, J.P. Perdew, M. Marques, F. Nogueira, C. Fiolhais, PRB (submitted).

[70] U. Rothlisberger, W. Andreoni, J. Chem. Phys. **94**, 8129

[71] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, J. Weiner, J. Chem. Phys. **90**, 1492.

[72] R.O. Jones, Phys. Rev. Lett. **67**, 224.

[73] U. Ray, M.F. Jarrold, J.E. Bower, J.S. Krauss, J. Chem. Phys. **91**, 2912 (1989).

[74] M. Manninen, Phys. Rev. B **34**, 6886

[75] E. Engel, J.P. Perdew, PRB **43**, 1331 (1991).

[76] E. Engel, P. LaRocca, R.M. Dreizler, ,PRB **49**, 16728 (1994).

[77] A. Mañanes, J.A. Alonso, U. Lammers y G. Borstel, PRB **44**, 7273 (1991).

[78] M.D. Glossman, M.P. Iñiguez, J.A. Alonso, Z. Phys. D **22**, 541 (1992).

[79] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865(1996).

[80] C. Yeretzian, J. Phys. Chem. **99**, 123 (1995)

[81] C. Yeretzian, U. Rothlisberger y E. Schumacher, Chem. Phys. Lett. **237**, 334 (1995)

[82] L.C. Balbás y J.L. Martins, Phys. Rev. B **57**, 2937 (1996)

[83] J. Chang, M.J. Stott y J.A. Alonso, J. Chem. Phys. **104**, 8043 (1996)

[84] Y. Jinlong, D. Kaiming, X. Chnanyun y W. Klein, Phys. Rev. B **55**, 13293 (1997)

[85] C.J. Marsden, Chem. Phys. Lett. **245**, 475 (1995)

[86] P. von R. Schleyer y J. Kapp, Chem. Phys. Lett. **255**, 363 (1996)

[87] L.C. Balbás, comunicación privada

[88] P. von R. Schleyer, E.U. Würtheim, E. Kaufmann, T. Clark y J.A. Polple, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5930 (1983)

[89] H. Kudo, Nature **355**, 432 (1992)

[90] H. Kudo y C.H. Wu, J. Nucl. Mater. **201**, 261 (1993)

[91] J. Ivanic y C.J. Marsden, J. Am. Chem. Soc. **115**, 7503 (1993)

[92] L.M. Molina, M.J. López, J.A. Alonso y M.J. Stott, Annalen der Physik **6**, 35 (1997)

[93] W. van der Lugt, J. Phys. Condens. Matter **8**, 6115 (1996)

[94] A. Mañanes, M.P. Iñiguez, M.J. López y J.A. Alonso, Phys. Rev. B **42**, 5000 (1990)

[95] I. Moullet, J.L. Martins, F. Reuse y J. Buttet, Phys. Rev. B **42**, 11598 (1990)

[96] M.J. López, M.P. Iñiguez y J.A. Alonso, Phys. Rev. B **41**

[97] J.M. Pacheco, comunicación privada

[98] W.D. Schöne, W. Ekardt y J.M. Pacheco, Phys. Rev. B **50**, 11079 (1994)

[99] W.D. Schöne, W. Ekardt y J.M. Pacheco, Z. Phys. D **36**, 65 (1996)

[100] B.Sonntag and P.Zimmermann, Rep. Prog. Phys. **55**, 911(1992)

[101] P.S. Bagus y J.V. Mallov, Chem. Phys. Letters **228**, 695 (1994)

[102] F.C. Farnoux, Z. Phys. D **2**, 337 (1986)

[103] A.S. Choe, B. Yoo y J. Lee, J. Phys. B **26**, 4099 (1993)

[104] V.K. Ivanov, J.B. West, G.F. Gribakin y A.A. Gribakina, Z. Phys. D **29**, 109 (1994)

[105] A.L. Ankudinov y J.J. Rehr, Phys. Rev. B **56**, R1712 (1997)

[106] J.P. Connerade, M.W.D. Mansfield y M.A.P. Martin, Proc. R. Soc. A **350**, 405(1976)

[107] M.W.D. Mansfield, Proc. R. Soc. A **358**, 253(1977)

[108] R. Bruhn, B. Sonntag, H.W. Wolf, Phys. Lett. **69A**, 9 (1978)

[109] R. Bruhn, B. Sonntag, H.W. Wolf, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **12**, 203(1979)

[110] R. Bruhn, E. Schmidt, H. Schröder y B. Sonntag, J. Phys. B: At, Mol. Phys. **15**, 2807(1982) Phys. Lett. **90A**, 41 (1982), J. Phys. B: At. Mol. Phys. **15**, L441(1982)

[111] H. Köberle, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY F41 (1985)

[112] T. Kurig, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY F41 86-05 (1985)

[113] E. von Raven, Diplomarbeit Universität Hamburg, Int. Bericht DESY F41 86-05 (1985)

[114] M. Meyer, Th. Prescher, E. von Raven, M. Richter, E. Schmidt, B. Sonntag, H.E. Wetzel, Z. Phys. D **2**, 347(1986)

[115] E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag, H. Voss, H.E. Wetzel, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **17**, 707(1984)

[116] E. Schmidt, H. Schröder, B. Sonntag, H. Voss, H.E. Wetzel, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **18**, 79(1985)

[117] R. Malutzki, M.S. Banna, W. Braun, V. Schmidt, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **18**, 1735(1985)

[118] H.E. Wetzel, Thesis Universität Hamburg (1987)

[119] R.D. Cowan, The Theory of Atomic Structure ans Spectra (Berkeley, Universität of California Press) (1981)

[120] L.C. Davis, L.A. Feldkamp, Phys. Rev. A **17**, 2012(1978)

[121] R.E. Dietz y al. Phys. Rev. Lett. **33**, 1372(1974)

[122] L.C. Davis, L.A. Feldkamp, Solid State Common **19**, 413(1976)

[123] M. Schmidt, Thesis Technische Universität Berlin (1986a)

[124] H. Feist, M. Feldt, Ch. Gerth, M. Martins, P. Sladeczek and P. Zimmermann, PRA **53**, 760(1996)

[125] Z. Penzar y W. Ekardt, Z.Phys. D **17**, 69 (1990)

[126] J.M. Pacheco y R.A. Broglia, Phys. Rev. Lett. **62**, 1400 (1989) J.M. Pacheco, Tesis Doctoral, Niels Bohr Institut, Universidad de Copenhague, Dinamarca (1989)

[127] G.F. Bertsch y D. Tomanek, Phys. Rev. B **40**, 2749 (1989)

[128] A. Kawataba y R. Kubo, J. Phys. Soc. Japon **21**, 1765 (1966)

[129] U. Fano anf J.W. Cooper, Rew of Modern Phys **40**, 441(1968)

[130] K. Nuroh, M.J. Stott, E. Zarembra, Phys. Rev. Lett. **49**, 862(1982)

[131] R.Kowallik, H.H.Bertschat, K.Biederman, H.Haas, W.Muller, B.Spellmeyer and W.D.Zeit, Phys.Rev.Lett **63**, 434 (1989)

[132] G.Gruner, Adv.Phys **23**, 941 (1974), P.Steiner, H.Hochst, W.Steffen and S.Hufner, Z.Phys.**38**, 191 (1980), J.J.Hansen, H.S.Chen, G.P.Espinosa and J.V.Waszszak, Phys.Rev.B**34**, 2960 (1986)

[133] L. Moberly, T. Steelhammer, O.G.Sinnko and W.Weyhmann, J.Low.Temp.Phys**33**, 21 (1978)

[134] S.E.Youngquist, P.F.Miceli, D.G.Wiesler, H.Zabel and H.L.Fraser, Phys.Rev.B**34**, 2960 (1986)

[135] J. Friedel, Can. J. Phys. **34**, 1190 (1956)

[136] A. Blandin en "Magnetism"editado por G.T. Rado y H. Suhl, Academic, New York, 1973 Vol. 5

[137] P.W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961)

[138] J. Kondo en "Solid State Physics"; editado por F. Seitz, D. Turnbull y H. Eh, Academic, New York, 1969, Vol.23

[139] K.G. Wilson, Rev. Mod. Phys. **47**, 773 (1975)

[140] G. Gruner, Adv. Phys. **23**, 941 (1974)

[141] A.D. Caplin y C. Rizzuto, Phys. Rev. Lett. **21**, 746 (1968)

[142] N. Rivier y J. Zitkova, Adv. Phys. **20**, 143 (1971)

[143] P.P.Singh, Phys.Rev.B **43**, 3975 (1991)

[144] D. Guenzburger and D.E.Ellis, Phys.Rev.Lett.**67**, 3832 (1991)

[145] L.I.Kurkina, O.V.Farberovich and V.A.Gorbunov, J.Phys.Condens. Matter**5**, 6029 (1993)

[146] X.S.Chen, J.J.Zhao and G.H.Wang, Z.Phys.D**35**, 149 (1995)

[147] X.G.Gong and V.Kumar, Phys.Rev.Lett.**70**, 2078 (1993)

[148] S.H.Yang, D.A.Drabold, J.B.Adams, A.Sachdev, Phys.RevB**47**, 1567 (1993)

[149] H.W. Sheng, Y.H. Zho, Z.Q. Hu y K. Lu, Phys. Rev. B **56**, 2302 (1997)

[150] E.K.U. Gross, W.Kohn, Adv. Quant. Chem. **21**, 225 (1990)

[151] K. Capelle y E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **78**, 1372 (1997)

[152] S. Conti, R. Nifosi, M.P. Tosi, Preprint (Cond-mat / 9707062, 6-jul-1997)

[153] L.M. Sandratskü y J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **76**, 4963 (1996)

[154] S. Kasperl, C. Kohl, P.G. Reinhard, Phys. Lett. A **206**, 81(1995)

[155] B. Montag, P.G. Reinhard, Phys. Rev. B **51**, 14686(1995)

[156] C.R.C. Wang, S. Pollack y M.M. Kappes, Chem. Phys. Lett. **166**, 26(1990) y J. Chem. Phys. **94**, 2496(1991); C.R.C. Wang, S. Pollack, D. Cameron, M.M. Kappes, J. Chem. Phys. **93**, 3787(1990); C.R.C. Wang, S. Pollack, J. Hunter, G. Alaneddin, T. Hoower, D. Cameron, S. Liunad, M.M. Kappes, Z Phys. D **19**, 13(1991)

[157] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Chem. Phys. **93**, 3802 (1990)

[158] C. Gatti, S. Polezzo, P. Fantucci, Chem. Phys. Lett. **175** 645(1990)

[159] W. Andreoni, "Progress on Electron Properties of Solids, Pag. 27, Klower Academic Publisters(1989)

[160] C. Kohl, B. Montag, P.-G. Reinhard, Z Phys. D **35**, 57(1995)

[161] O. Bohigas, A.M. Lane, J. Martorell, Phys. Rep. **51C**, 267 (1979)

[162] J. da Providência, Jr y N. Barberán, Phys. Rev. B **45**, 6935 (1992); J. da Providência, Jr, Solid State Commun. **86**, 573 (1993); G. Ekardt, G.Holzwarth y J.P. da Providência, Nucl. Phys. A **364**, 1 (1981); J. da Providência, Jr., Nucl. Phys. A **523**, 247 (1991)

[163] G. Bertsch y W. Ekardt, PRB **32**, 7659 (1985)

[164] M. Brack, PRB **39**, 3533 (1989)

[165] P.Gleissl, M. Brack, J. Meyer y P. Quentin (no publicado)

[166] Ll. Serra, F. Garcias, M. Barranco, J. Navarro, L.C. Balbás, y A. Mañanes, PRB **39**, 8247 (1989)

[167] H. Jensen, Z. Phys. **106**, 620 (1937)

[168] J. da Providência Jr., J. Phys. Condens. Matter **9**, 2931 (1997)

[169] J.P. da Providência y G. Holzwarth, Nucl. Phys. **A398**, 59 (1983)

[170] J.P. da Providência, J. Phys. **G13**, 783 (1987)

[171] J.P. da Providência, Nucl. Phys. **A489**, 111 (1988)

[172] J. da Providência, L. Brito y C. Providência, Nuovo Cimento **87**, 248 (1985)

[173] L. Brito y C. da Providência, Phys. Rev. C **32**, 2049 (1985); L. Brito, Phys. Lett. **177B**, 251(1986); L. Brito, Ph. D. Thesis, Coimbra 1986

[174] J. da Providência Jr., Nucl. Phys. **A523**, 247 (1991)

[175] J. da Providência Jr., Nucl. Phys. **A582**, 23 (1995)

[176] J. da Providência Jr. y R. de Haro Jr., Phys. Rev. B **49**, 2086 (1994); R. de Haro Jr. y J. da Providência Jr., Phys. Rev. B **54**, 7823 (1996)

[177] A. Mañanes, M. Membrado, A.F. Pacheco, J. Sañudo y L.C. Balbás, International Journal of Quantum Chemistry **52**, 767 (1994)

[178] M. I. Lubin, O. Heinonen y M.D. Johnson, Cond-matt/9791079 (1997)