



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIAPAS
FACULTAD DE CIENCIAS EN FÍSICA Y
MATEMÁTICAS



TESIS

TRANSICIÓN SÓLIDO-SÓLIDO DE
CÚMULOS DE SODIO

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

PRESENTA:

ROBERTO OMAR TORRES COUTIÑO PS1330

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JUAN ANDRÉS REYES NAVA

CO-DIRECTOR:

DR. PAVEL CASTRO VILLARREAL

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS; JUNIO DE 2022



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
20 de Junio de 2022
Oficio No. FCFM/0284/22

Dr. Juan Andrés Reyes Nava
Dr. Pavel Castro Villarreal
Director de Tesis
Co-Asesor de Tesis
Presente

Por este medio me permito informarle que una vez efectuada la revisión de la tesis denominada:

“TRANSICIÓN SÓLIDO-SÓLIDO DE CÚMULOS DE SODIO”.

Ha sido aceptado para sustentar el Examen de Grado de Maestro en Ciencias Físicas del **Lic. Roberto Omar Torres Coutiño** con matrícula escolar PS1330.

Se autoriza su impresión en virtud de cumplir con los requisitos correspondientes.

Atentamente

“Por la conciencia de la necesidad de servicio”



Dra. Karen Salomé Caballero Mora
Directora



DIRECCIÓN
FCFM

C.c.p. Dr. Florencio Corona Vázquez, Secretario Académico de la FCFM.
CP. Juan Manuel Aguiar Gámez.- Encargado de Posgrado FCFM
Archivo / Minutario
KSCM /jmag



Código: FO-113-05-05

Revisión: 0

CARTA DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DE LA TESIS DE TÍTULO Y/O GRADO.

El (la) suscrito (a) Roberto Omar Torres Coutiño,
Autor (a) de la tesis bajo el título de “ Transición Sólido-Sólido de
Cúmulos de Sodio”

presentada y aprobada en el año 20 22 como requisito para obtener el título o grado de Maestro en Ciencias Físicas, autorizo a la Dirección del Sistema de Bibliotecas Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH), a que realice la difusión de la creación intelectual mencionada, con fines académicos para que contribuya a la divulgación del conocimiento científico, tecnológico y de innovación que se produce en la Universidad, mediante la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Consulta del trabajo de título o de grado a través de la Biblioteca Digital de Tesis (BIDITE) del Sistema de Bibliotecas de la Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH) que incluye tesis de pregrado de todos los programas educativos de la Universidad, así como de los posgrados no registrados ni reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad del CONACYT.
- En el caso de tratarse de tesis de maestría y/o doctorado de programas educativos que sí se encuentren registrados y reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), podrán consultarse en el Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de Chiapas (RIUNACH).

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; a los 20 días del mes de Junio del año 20 22.

Roberto Omar Torres Coutiño

Nombre y firma del Tesista o Tesistas

Agradecimientos

Este trabajo pudo llevarse a cabo gracias a la colaboración entre la Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas de la UNACH y el CIDTER de la UNICACH, el cual me permitió el uso de su supercomputadora Tzolkin para la realización de cálculos. También gracias al programa de becas del CONACYT que me permitió sustentarme durante el estudio de la maestría. Agradezco de todo corazón a mis asesores el Dr. Juan Andrés Reyes Nava, el Dr. Pável Castro Villarreal, y de forma temporal el Dr. Claudio Contreras Aburto, no solo por su guía en la realización de este trabajo, si no también por su apoyo y comprensión que me llevaron a concluirlo a pesar de los obstáculos presentados. Finalmente agradezco a mis padres cuyo apoyo me permitió continuar con este camino.

Resumen

Se estudia una transición de fase sólido-sólido que sufre un ensamble de cúmulos de 309 átomos de Sodio, tal como han sugerido ciertos experimentos [1]. Se propone que esta transición consiste en el cambio estructural de los cúmulos de una estructura icosaédrica a una nueva estructura propuesta llamada ico-twisted [2].

La transición se describe por medio de las propiedades termodinámicas del ensamble obtenidas de una aproximación armónica de los microestados de cada cúmulo y con ayuda de DFT (Teoría del Funcional de la Densidad). Ésta también se describe a través de la dependencia del espectro fotoelectrónico del ensamble con respecto a la temperatura, utilizando la relación entre el espectro y las densidades de estados electrónicos de los cúmulos del ensamble.

Se encontró que la estructura propuesta no corresponde a la determinada de forma experimental. Sin embargo, fue posible identificar el comportamiento de estas transiciones, así como la forma en la que las propiedades del cúmulo en cierta estructura influyen a las propiedades del ensamble en la transición estructural. Entre éstas se destaca el hecho de que las diferencias de energías cohesivas influyen fuertemente a la temperatura de transición, y que para esta transición se requiere que esta diferencia sea muy pequeña, lo que puede generar conflicto con la precisión de los cálculos numéricos.

Adicionalmente, este trabajo proporciona una metodología para evaluar la posibilidad de que una estructura candidata sea realmente la estructura desconocida en una transición sólido-sólido. Además se hace un análisis de los elementos físicos y las aproximaciones detrás de las técnicas empleadas.

Índice general

1. Introducción	9
1.1. Planteamiento del Problema	9
1.2. Objetivos	10
1.3. Hipótesis	11
1.4. Antecedentes	11
1.4.1. Orígenes de la Investigación	11
1.4.2. Transiciones de Fase en Cúmulos	14
2. Elementos Fundamentales	18
2.1. Fases y Transiciones de Fase	18
2.1.1. En el Bulto	18
2.1.2. En Sistemas Finitos	22
2.2. Experimentos con Ensamblados de Cúmulos de Sodio	24
2.2.1. Experimentos Calorimétricos	24
2.2.2. Experimentos Fotoelectrónicos	27
2.3. Termodinámica de un Ensamble de Cúmulos	28
2.3.1. Construcción de la Función de Partición	28
2.3.2. Propiedades Termodinámicas	32
2.4. Introducción a DFT	33
2.4.1. Principio Variacional	35
2.4.2. Densidad de Electrones	35
2.4.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	36
2.4.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	37

3. Metodología	39
3.1. Estabilización de los Cúmulos	40
3.2. Cálculo del Espectro de Frecuencias	42
3.3. Cálculo de las Propiedades Termodinámicas	43
3.4. Consideraciones Geométricas	44
3.5. Estimación del Espectro Fotoelectrónico	45
4. Resultados	47
4.1. Curvas Termodinámicas	47
4.2. Espectro Fotoelectrónico en Dependencia de la Temperatura .	55
5. Conclusiones	60

Índice de figuras

1.1. Cúmulo Na_{309} en la estructura ico-twisted.	10
1.2. Fusión de cúmulos de Sodio a diferentes tamaños. Se tiene la temperatura de fusión (negro), calor latente de fusión por átomo (q , rojo), y el cambio de entropía en la fusión por átomo (ΔS , morado) [1].	12
2.1. Diagrama de fases del agua.	21
2.2. Fuente de agregación de gas para producir cúmulos iónicos termalizados. Se evapora sodio desde un contenedor pequeño e inclinado hacia una corriente de gas de helio frío. La formación de cúmulos se detiene efectivamente después del diafragma D1, debido a la baja densidad de átomos de sodio ahí. El gas de helio transporta a los cúmulos desde la zona fuente (izquierda) y a través de la zona de termalización. Ahí tienen de 10^5 a 10^6 colisiones con átomos de He, cuya temperatura T puede ser ajustada. Los cúmulos adquieren una distribución canónica de energía a la temperatura T	25
2.3. Esquema del experimento. Se producen cúmulos iónicos para después ser termalizados en un baño térmico de temperatura T . Se selecciona un tamaño de cúmulo a través de un primer espectrómetro de masas tipo <i>time of flight</i> (TOF1). Los cúmulos seleccionados absorben múltiples fotones de un pulso láser, y la distribución de los fragmentos cargados es medida por TOF2.	26

2.4.	Hiper-superficie de energía de un sistema de partículas vibrantes bajo una estructura de equilibrio. Cada punto del plano inferior representa un conjunto de posiciones $\{x\}$ y momentos $\{p\}$	30
2.5.	Hiper-superficie de energía de un sistema de partículas vibrantes que se pueden encontrar en dos posibles estructuras de equilibrio. Los mínimos de energía correspondientes a cada configuración están separados por una energía Δ . Se hace un corte a la energía E' , la suma de los puntos de las dos elipses formadas por ese corte representa el número de microestados que tienen esa energía.	31
2.6.	Ejemplos de curvas calóricas para la energía reducida E/δ usando múltiples valores de N y A [3].	33
3.1.	Esquema del método que se usó en este trabajo para los cálculos numéricos.	40
3.2.	Hipersuperficie de energía de un cúmulo, los puntos del plano inferior representan configuraciones nucleares.	41
3.3.	Logo de VASP	42
3.4.	Ejemplo de transformación de la estructura icosaedro (magenta) a la ico-twisted (verde). El hemisferio inferior respecto a un eje se rota 36°	44
3.5.	Ejes de simetría de Na_{309}	45
4.1.	Densidad de estados vibracionales del cúmulo Na_{309} con la estructura de un icosaedro (izquierda), y la estructura ico-twisted (derecha). Se muestra una imagen del cúmulo correspondiente en la parte superior izquierda de cada gráfica. . . .	48

- 4.2. Curva calórica (superior) y capacidad calorífica (inferior) del ensamble de cúmulos Na_{309} , calculadas con $\Delta = 2.39$ meV/átomo. En el acercamiento a la curva calórica se muestra con una línea azul punteada la prolongación de la curva lineal antes de la transición para resaltar el salto. Se marca con una línea roja punteada la temperatura donde la capacidad calorífica alcanza su máximo (342 K). 50
- 4.3. Predicciones del Modelo Armónico. La línea describe la dependencia de la temperatura de transición T_{SS} del ensamble respecto a la diferencia Δ de las cohesiones adquiridas por el cúmulo en sus estructuras de equilibrio mecánico. Se asume que tanto la multiplicidad relativa como la razón de frecuencias (ver sección 2.3) son las mismas para todos los valores de Δ . El modelo predice que la transición ocurre a $T_{SS} = 342$ K, en caso de que la estructura candidata ico-twisted efectivamente fuese la estructura candidata (punto señalado por flecha roja). Por otra parte, el modelo predice que el cúmulo en la estructura desconocida debe estar cohesionado con una energía $\Delta = 1.30$ meV/átomo menor que su máximo enlace, para reproducir la estimación experimental de la temperatura de transición $T_{SS} = 190$ K (punto señalado por flecha negra). 51
- 4.4. Dependencia de la fracción de icosaedros con respecto a la temperatura a diferentes valores de Δ que están dados en meV/átomo. Se denota con rojo la calculada con $\Delta = 2.39$ meV/átomo, que fue la que se obtuvo directamente de DFT. . 52
- 4.5. Curva calórica del ensamble de Na_{309} independiente de Δ . En el acercamiento se muestra con una línea azul punteada la extensión de la curva lineal antes de la transición para resaltar el salto que tiene una magnitud de aproximadamente Δ 53

4.6.	Capacidad calorífica y población de icosaedros en el ensamble en función de la temperatura ambos independientes de Δ . Se separan con líneas rojas punteadas la zona donde en el ensamble existe una combinación de icosaedros e ico-twisted, de las zonas donde todos los cúmulos poseen sólo una estructura. Adicionalmente se marca con líneas azules el intervalo donde los icosaedros pasan de formar del 90 % al 10 % de la población de cúmulos.	54
4.7.	Fracción de cúmulos con la estructura de un icosaedro dentro del ensamble de Na_{309} con respecto a la temperatura, calculado con un $\Delta = 1.59$ meV/átomo. Se separan con líneas rojas punteadas la zona donde en el ensamble existe una combinación de icosaedros e ico-twisted, de las zonas donde todos los cúmulos poseen sólo una estructura. Adicionalmente se marca con líneas azules el intervalo donde los icosaedros pasan de formar el 90 % al 10 % de la población de cúmulos. También se señala la temperatura donde ocurre la transición en el experimento.	56
4.8.	Estimación del espectro foto-electrónico del ensamble de Na_{309} con diferentes fracciones de cúmulos con estructura icosaedrica: 100 % (negro), 50 % (rojo), y 0 % (azúl). Las temperaturas que aparecen entre paréntesis corresponden a las temperaturas donde se alcanzan esos porcentajes, según los cálculos realizados con $\Delta = 1.59$ meV/átomo.	58
4.9.	Estimaciones del espectro foto-electrónico del ensamble de Na_{309} a diferentes etapas de la transición. Cada espectro está acompañado con la temperatura relativa a Δ en la que se presenta ese espectro, así como la población de cúmulos con estructura icosaedrica que tiene el ensamble	59

Capítulo 1

Introducción

1.1. Planteamiento del Problema

La termodinámica de cúmulos, o clústeres, ha sido de gran interés en los últimos años. Además de tener un campo de aplicación cada vez mayor, los efectos de tamaño finito se reflejan en formas que aún no son del todo comprendidas. Por ejemplo la forma en la que se aplican en estos sistemas los conceptos de fase y transiciones de fase.

En un estudio de Haberland *et al.* sobre la fusión de cúmulos de Sodio, se encontraron indicios de que podría presentar una transición estructural a temperaturas menores a la de fusión en cúmulos de 309 átomos [1]. Si bien, no es extraña la presencia de fenómenos de pre-fusión en cúmulos, difícilmente se presenta en este tamaño dado que posee una estructura de capa cerrada [4].

Si bien hubieron algunos intentos de reproducir este fenómeno de manera numérica usando modelos de interacción semi-empíricos [5, 6], estos no fueron suficientes para corroborar lo encontrado en el experimento. Reyes-Nava *et al* tras hacer un estudio de la cohesión de varios isómeros de Na_{309} , encuentra un buen candidato a la estructura desconocida que nombraron ico-twisted [2] por su parecido con el icosaedro a excepción de que parece tener la parte inferior girada (Figura 1.1). Este trabajo tiene entonces el propósito

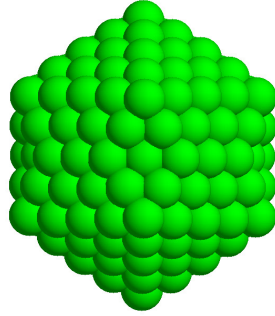


Figura 1.1: Cúmulo Na₃₀₉ en la estructura ico-twisted.

de valorar si esta nueva configuración corresponde con la del experimento, además de proporcionar un mejor entendimiento sobre las características de esta transición.

1.2. Objetivos

Objetivo General

Describir la transición de fase estructural que experimentan los miembros de un ensamble de cúmulos Na₃₀₉ en equilibrio termodinámico.

Objetivos Específicos

1. Evaluar a la estructura ico-twisted como candidato a ser la estructura real a la que se transforman los cúmulos.
2. Describir la transición mediante las propiedades termodinámicas del ensamble.
3. Describir la transición mediante la dependencia respecto a la temperatura del espectro fotoelectrónico del ensamble.

1.3. Hipótesis

La estructura desconocida cuya existencia ha sido demostrada por el experimento sobre cúmulos Na_{309} es la ico-twisted.

1.4. Antecedentes

Este capítulo está dividido en dos partes. En la primera se describen los trabajos directamente relacionados con esta investigación, desde la observación experimental de la transición y los consecuentes trabajos que trataron con ese fenómeno. En la segunda parte se describen brevemente reportes relacionados con el estudio de transiciones de fase de cúmulos, con especial atención en aquellos que abordan las transiciones sólido-sólido y que aportaron ideas para la realización de este trabajo.

1.4.1. Orígenes de la Investigación

Indicios Experimentales

Todo empezó con el trabajo del grupo de Schmidt *et al.* [1, 7, 8, 9, 10, 11] Este grupo se encontraba trabajando en cúmulos de sodio desde una perspectiva mayormente experimental, y estaban interesados en la fusión de éstos [1, 7, 8, 9, 10, 11]. Fueron capaces de diseñar y construir un arreglo experimental capaz de preparar un ensamble de cúmulos de tamaño preseleccionado N y termalizado a una temperatura desada T . También de medir la distribución de clústeres respecto de sus energías con alta precisión, con tal de obtener su curva calórica. En sus trabajos se describe la diferencia entre la fusión del bulto y la de los cúmulos así como observaciones de cómo el tamaño de los clústeres puede influenciar la fusión [10], incluso la presencia de fenómenos como la capacidad calorífica negativa [11].

Después publican el artículo: *Melting of Sodium Clusters: Where Do the Magic Numbers Come from?*[1]. Este trabajo profundiza el análisis de cómo

el tamaño de los cúmulos afecta las propiedades termodinámicas de su ensamble. Por medio de calorimetría se obtuvieron la diferencia de entropía, el calor latente y la temperatura de fusión de ensambles de cúmulos de Na, de tamaños entre 55 y 360 átomos (Figura 1.2). Además, para determinar su estructura, se usó foto-espectrometría de electrones complementada con cálculos numéricos con base en DFT de la densidad de estado electrónicos.

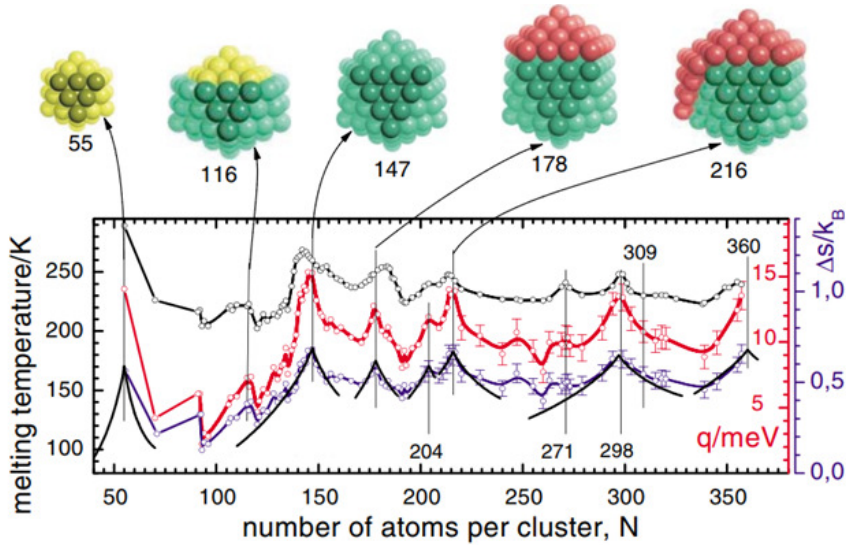


Figura 1.2: Fusión de cúmulos de Sodio a diferentes tamaños. Se tiene la temperatura de fusión (negro), calor latente de fusión por átomo (q , rojo), y el cambio de entropía en la fusión por átomo (ΔS , morado) [1].

Se encontró que el calor latente y el cambio de entropía asociados a la fusión alcanzan picos en tamaños donde los cúmulos pueden adoptar formas de alta simetría como el icosaedro, el cual se puede formar de forma perfecta en los tamaños 55, 147 y 309 para este rango de tamaños. Estos picos se presentan con la excepción de los cúmulos de 309 átomos. Se encontró evidencia de que estos cúmulos adoptan una nueva configuración antes de la fusión (que ocurre a ~ 230 K). Esto se ve reflejado primero en la ausencia de máximos en el calor latente y en el cambio de entropía de fusión en este tamaño de cúmulo, cosa que se esperaba por la alta estabilidad de los cúmulos en la estructura icosaédrica, que es la que tienen a bajas temperaturas.

Adicionalmente reportaron un cambio en el espectro fotoelectrónico aproximadamente 40 K antes de la fusión, lo que indica un cambio en la composición estructural de los cúmulos en el ensamble, sin embargo, se menciona que esta transición no se ve reflejada ni en la curva calórica ni en la capacidad calorífica del ensamble.

Aproximaciones Teóricas

Los primeros en tratar este problema desde una perspectiva teórica fueron el grupo de Noya *et al.* [5], que realizaron un estudio de la estabilización de cúmulos a diversos tamaños usando una técnica de Templado en Paralelo con Dinámica Molecular y el modelo de interacción de Gupta [12]. Pero fueron incapaces de reproducir alguna transición a temperaturas menores que las de fusión.

Posteriormente el grupo de Reyes-Nava *et al.*, abordó este problema usando nuevamente Dinámica Molecular y el modelo de interacción de Gupta, pero esta vez usando el método del histograma múltiple para el muestreo de los microestados [6]. De la simulación se encontró que el cúmulo tiene dos configuraciones de alta estabilidad, siendo el de mayor estabilidad el icosaedro tal como muestran los experimentos. La otra, con menor cohesión, es una variación del icosaedro a la que se denominó ico-hcp. Además las simulaciones muestran una transición sólido-sólido antes de la fusión entre ambas estructuras a 198K, comparable a la que determina el experimento 190K.

Después, nuevamente Reyes-Nava *et al.*, profundizan el estudio de los cúmulos Na₃₀₉ [2] pero ahora usando un modelo *ab initio*: Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Encontraron que la estructura propuesta anteriormente (ico-hcp) no podría ser la indicada por el experimento, esto debido a que su cohesión resultaba ser mucho menor que la de la estructura más estable (el icosaedro), por lo que no era posible la transición estructural a una temperatura menor que la de fusión. Tras analizar varios isómeros, se propuso un nuevo candidato a la estructura desconocida. Ésta se denominó ico-twisted, ver Figura 1.1. Además se calculó la

densidad de estados electrónicos para la nueva estructura y para la de mayor cohesión, datos que servirán para comparar con el espectro fotoelectrónico obtenido del experimento.

1.4.2. Transiciones de Fase en Cúmulos

El tema de transiciones de fase en sistemas finitos, como cúmulos, es algo que aún es parte de discusiones dado que las definiciones relacionadas a las transiciones de fase están con frecuencia ligadas al límite termodinámico. Pero no hay duda que algunos cúmulos metálicos son capaces de presentar comportamientos similares a sus contrapartes en el bulto en lo que respecta a fases sólidas y líquidas, así como en sus transiciones, e incluso son muy dados a presentar cambios en sus fases sólidas.

A continuación se presentan varios estudios sobre transiciones de fase en cúmulos desde una perspectiva teórica-computacional, con especial énfasis en las técnicas empleadas, y en los resultados que ayudan a comprender la naturaleza de estas transiciones. Estos se presentan con el nombre original del artículo y posteriormente se discute que aportan a la investigación.

Mechanisms of phase transitions in sodium clusters: From molecular to bulk behavior [4]

En este artículo se presentan con bastante detalle los métodos para el estudio numérico de la termodinámica de clústeres, así como qué parámetros se usan para describir sus fases. Se comparan dos modelos de interacción, un potencial de muchos cuerpos semi-empírico (específicamente el modelo del átomo embebido con la aproximación del segundo momento), por otro lado un modelo cuántico de enlace-fuerte. El muestreo de estados se hace por Monte Carlo y éstos son compilados usando el método del histograma múltiple.

Adicionalmente, este trabajo aporta ideas importantes para la comprensión de la fusión de cúmulos y su dependencia con el tamaño. Estudian cúmulos compuestos de 8 a 147 átomos, y encontraron que, cúmulos pequeños

(compuestos por menos de ~ 75 átomos) presentan transiciones pre-fusión que se reflejan como picos en la capacidad calorífica, y el resto de la termodinámica está altamente influenciada por estos fenómenos, que se presentan en menor instancia en cúmulos que pueden adoptar estructuras de capa cerrada (como icosaedros de 13 o 55 átomos). Mientras que en cúmulos más grandes (arriba de ~ 93 átomos) tienen un comportamiento más cercano al bulto, suavizado por los efectos de tamaño finito.

Structure Determination of Medium-Sized Sodium Clusters [13]

En este artículo se muestra el estudio de cúmulos de sodio con tamaños desde 39 a 350 átomos tanto de forma experimental, por medio de fotoespectroscopía de electrones a baja temperatura, como teórica, usando DFT. Este trabajo muestra la forma en la que se puede identificar la estructura que tienen los cúmulos en las mediciones experimentales. Comparando el espectro fotoelectrónico con la densidad de estados electrónicos del cúmulo estabilizado en alguna estructura de equilibrio. Así, se determina que los cúmulos Na_{309} del ensamble termalizado a bajas temperaturas poseen estructura icosaédrica.

Vibrational Spectrum, Caloric Curve, Low-Temperature Heat Capacity, and Debye Temperature of Sodium Clusters: The Na_{139} Case [14]

En este trabajo, el grupo de Garzón *et al.* usa al cúmulo Na_{139} como ejemplo de la implementación de técnicas teóricas para el análisis de la termodinámica y la estabilidad de cúmulos. Usan DFT no solo como herramienta para estabilizar los isómeros en los que el cúmulo es más estable, si no que también lo usan para calcular la densidad de estados electrónicos y la densidad de estados vibracionales. La densidad de estados electrónicos presenta buena concordancia con el espectro fotoelectrónico medido experimentalmente.

Las densidades de estados vibracionales de los isómeros, que no es más que

el conjunto de frecuencias de los modos normales de vibración del cúmulo, fueron usados para calcular la capacidad calorífica del sistema. Estos cálculos reproducen con bastante cercanía las mediciones experimentales, lo que da bastante confianza de las propiedades vibracionales de un cúmulo para el cálculo de la termodinámica.

The size-temperature “phase diagram” for small Lennard-Jones clusters [15]

Este es un estudio de las transiciones de fase que se presentan en cúmulos Lennard-Jones, de tamaños desde 10 hasta 147 átomos. El artículo se centra en el estudio de la capacidad calorífica de los ensambles de estos cúmulos que se obtuvieron usando las técnicas de Dinámica Molecular y Templado en Paralelo, con las interacciones dadas por el potencial de Lennard-Jones. Si bien estos cúmulos no buscan representar sistemas reales concretos, el comportamiento de estas curvas asemejan al de las capacidades caloríficas de cúmulos metálicos.

Se lograron observar dos tipos de transiciones de fase: la transición de sólido a líquido debido a la fusión del núcleo del cúmulo, y la transición de sólido a sólido que ocurre a temperaturas menores a la fusión y que encontraron se presenta principalmente en las capas exteriores del cúmulo. Este último tipo de transición sólo se observó en algunos tamaños, claramente excluyendo los “números mágicos” (13, 55 y 147) donde los cúmulos adoptaron la forma de icosaedros perfectos y muestran tanto una gran estabilidad, como altos picos en la capacidad calorífica.

Nonclassical Nucleation in a Solid-Solid Transition of Confined Hard Spheres [16]

En este artículo de Qi *et al.* se estudia la transición de fase sólido-sólido que ocurre dentro de coloides bajo ciertas condiciones. El estudio se realizó con una combinación de Dinámica Molecular y Monte Carlo. Qi y compañía encontraron que durante la transición existe una fase líquida intermedia. Si

bien este sistema es un tanto diferente al de cúmulos en el que estamos interesados, este tipo de estudios puede darnos una idea de los mecanismos por los que ocurre la transición. Es más, los autores concluyen que las fases líquidas intermedias pueden presentarse en metales.

Capítulo 2

Elementos Fundamentales

2.1. Fases y Transiciones de Fase

El formalismo termodinámico está construido con base en consideraciones macroscópicas. Por ello es natural que su aplicación a ensambles de cúmulos requiera justificarse. En este apartado se resumirá el formalismo con el que se describen los conceptos de fase y transiciones de fase de forma tradicional en sistemas macroscópicos, y con base en eso se presentará una forma en la que se pueden aplicar y entender estos conceptos en algunos sistemas finitos, específicamente en ensambles de cúmulos metálicos.

2.1.1. En el Bulto

Definiciones de Fase

En física, el concepto de *fase* puede encontrarse con varias definiciones que, si bien en la práctica suelen coincidir, la diferencia entre los principios en los que se basan pueden dar lugar a incongruencias. Como se verá cuando se aborden sistemas finitos. En una primera definición, una fase es un conjunto de estados de un sistema en los cuales posee tanto una composición química como propiedades físicas relativamente uniformes y que se encuentra en equilibrio termodinámico. Esta definición de carácter cualitativo carece de

formalismo. A continuación se construye una definición formal pero que se limita a sistemas macroscópicos:

Considere un sistema Ω de volumen $V(\Omega)$ que está descrito por el Hamiltoniano H_Ω , que podemos escribir como

$$H_\Omega = -k_B T \sum_n K_n \Theta_n, \quad (2.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, K_n son las constantes de acoplamiento o parámetros del sistema y las Θ_n son funciones de los grados de libertad dinámicos. Las constantes de acoplamiento son parámetros externos tales como la temperatura, campos, etc. que determinan el estado del sistema. La función de partición Z que está determinada por un conjunto de parámetros de acoplamiento $\{K_n\}$ está dada por

$$Z[\{K_n\}] \equiv \text{Tr} e^{-\beta H_\Omega}, \quad (2.2)$$

donde $\beta \equiv 1/k_B T$. Entonces definimos la energía libre como

$$F_\Omega[\{K_n\}] = -k_B T \log Z_\Omega. \quad (2.3)$$

Esta función nos da información de la termodinámica del sistema a través de sus derivadas $\partial F_\Omega / \partial K_n, \partial^2 F_\Omega / \partial K_n \partial K_m, \dots$ sin embargo, mientras Ω sea finito no tendremos información sobre transiciones de fase.

Podemos expresar la energía libre como

$$F_\Omega = V(\Omega) f, \quad (2.4)$$

donde f es la densidad de energía libre y podemos definirla como

$$f[K] \equiv \lim_{V(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega[K]}{V(\Omega)}, \quad (2.5)$$

o en un sistema definido en una red con $N(\Omega)$ sitios de red se expresa como

$$f[K] \equiv \lim_{N(\Omega) \rightarrow \infty} \frac{F_\Omega[K]}{N(\Omega)}, \quad (2.6)$$

cuando el límite existe y es independiente de Ω . El límite en las ecuaciones anteriores se conoce como límite termodinámico, y en ocasiones se impone la restricción de que el límite de $V(\Omega) \rightarrow \infty$ y $N(\Omega) \rightarrow \infty$ sean tomados simultáneamente de tal manera que $N(\Omega)/V(\Omega)$ permanezca constante.

Es precisamente al aplicar el límite termodinámico en la energía libre que surgen divergencias, que son las que dan origen a las transiciones de fase. También cabe mencionar que $f[K]$ es siempre continua, son sus fluctuaciones las que presentan discontinuidades y al mismo tiempo nos dan la termodinámica del sistema.

Entonces, llamamos fase al lugar geométrico en el espacio de las K en donde $f[K]$ es analítico, por otro lado llamamos fronteras de fase a las zonas donde $f[K]$ no es analítica. Es conveniente introducir el concepto de codimensión C , esta se refiere a la dimensión del espacio D menos la dimensionalidad asociada a un lugar geométrico D_S

$$C \equiv D - D_S \tag{2.7}$$

Tipos de Transiciones de Fase

Un buen ejemplo se puede ver en el diagrama de fase de un fluido como el agua (Figura 2.1), donde se pueden distinguir las distintas fases que tienen codimensión cero, que están separadas por líneas que representan las fronteras de fase, al ser líneas se les asocia la dimensión uno, al encontrarse en un espacio de dos dimensiones, estas tienen codimensión uno. Cabe destacar que las que llamamos fronteras de fase siempre son de codimensión uno.

Entonces podemos entender como transiciones de fase al proceso en el que se atraviesa una frontera de fase. Éste puede ser clasificada en dos clases dependiendo de la frontera de fase:

- **Transiciones de fase de primer orden:** en donde una o más $\partial f/\partial K_i$ son discontinuas en la frontera de fase.
- **Transiciones de fase continuas:** en donde todas las $\partial f/\partial K_i$ son

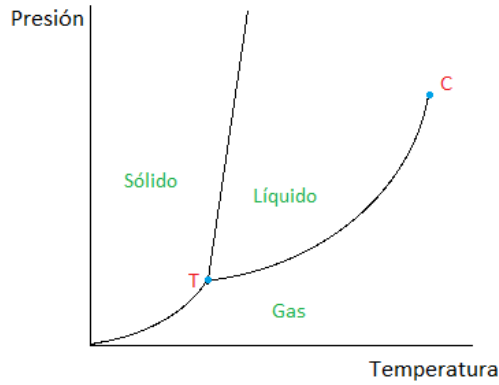


Figura 2.1: Diagrama de fases del agua.

contínuas en la frontera de fase, por lo tanto la discontinuidad se presentará en derivadas de mayor orden.

Una característica de las transiciones es cómo se comportan las diferentes propiedades del sistema alrededor de la temperatura crítica T_C , temperatura donde se presenta la transición de fase. Usando la temperatura relativa t

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (2.8)$$

tenemos que propiedades como la capacidad calorífica C se comporta como una ley de potencias cerca del punto crítico:

$$C \propto t^{-\alpha}. \quad (2.9)$$

De la misma manera otras propiedades como la longitud de correlación, susceptibilidad entre otras, presentan este comportamiento con otros exponentes (referidos con letras griegas $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \nu$). Estos exponentes son llamados exponentes críticos y no son independientes, se encuentran relacionados por leyes de escalamiento

$$\nu d = 2 - \alpha = 2\beta + \gamma \quad (2.10)$$

$$2 - \eta = \frac{\gamma}{\nu} = d \frac{\delta - 1}{\delta + 1}. \quad (2.11)$$

Se dice que si dos o más sistemas tienen los mismos exponentes críticos, estos pertenecen a la misma clase de universalidad.

2.1.2. En Sistemas Finitos

Ensamble de Sistemas Finitos

La forma en la que se estudia la termodinámica de sistemas finitos no es describiendo las propiedades termodinámicas de un solo sistema, más bien se describen las propiedades de un conjunto de sistemas idénticos al que llamamos ensamble, que es precisamente el objeto con el que se trabaja experimentalmente. En este caso el límite termodinámico se logra cuando los miembros del ensamble se considera infinito.

Es importante para que el ensamble sea capaz de proporcionarnos las características de un solo objeto. Es decir, que los miembros del ensamble no interaccionen directamente entre sí, modificando sus propiedades intrínsecas. La termodinámica surge de la estadística de los microestados de los miembros del ensamble, siendo éstos últimos idénticos entre sí. El tipo de ensamble está definido por uno de los parámetros de control del ensamble. En el ensamble canónico la temperatura es un parámetro de control, mientras que en el microcanónico lo es la energía.

“Fases” en Cúmulos

Si tomamos la primera definición que describimos de fase, en base a su equilibrio y a la uniformidad de sus propiedades físicas, es posible observarlas en ensambles de cúmulos, e incluso se pueden identificar fases sólidas y líquidas con base en la naturaleza del movimiento de los átomos de todos los miembros del ensamble. Tal y como son identificadas en sus contrapartes macroscópicas.

Así, una fase sólida del ensamble está caracterizada por el hecho de que el movimiento atómico en cualquiera de sus miembros posee una naturaleza oscilatoria. Es decir, los átomos de cada cúmulo oscilan en torno a sus

posiciones de equilibrio. Las cuales constituyen una estructura de equilibrio mecánico. Ésta corresponde a una fase sólida del ensamble. Por otra parte, la fase líquida del ensamble está caracterizada por el hecho de que el movimiento atómico en cada cúmulo posee un carácter difusivo. Es decir, cada átomo de cualquiera de sus cúmulos se mueve través de todo el volumen de él.

Un forma de identificar la fase líquida de un cúmulo es mediante el criterio de Lindemann con base en las fluctuaciones de las distancias internucleares. Criterio que también se usa para el bulto. Éste dice que la fusión debería empezar cuando la media cuadrática de la amplitud de las vibraciones atómicas superen el 10% de la distancia de primeros vecinos del cúmulo [17]. Además, las fases sólidas en cúmulos pueden aportar nueva información sobre el material ya que suelen presentarse en estructuras que no se encuentran en el material en bulto.

Retomando brevemente la defición formal que dimos de fase, ésta queda definida en función de sus límites. Los cuales se presentan como discontinuidades en el espacio de parámetros, y por lo general las transiciones ocurren en un punto. Este no es el caso para un ensamble de cúmulos. El experimento evidenciaba que sus transiciones ocurren sobre una región finita del espacio de parámetros (temperatura y presión).

Por lo tanto, no es posible usar todo el formalismo con el que se describen las fases en el bulto. También cabe mencionar que estudios han mostrado que tanto el punto de fusión como el calor latente (diferencia de energía entre la fase líquida y la sólida) se ven reducidos en el ensamble de cúmulos [7].

A pesar de eso, las similitudes entre lo que llamamos fases en ambos tipos de sistemas son suficientes para que valga la pena usar el mismo vocabulario siempre que se tengan en cuenta la diferencias entre cómo se definen en un sistema y en otro.

2.2. Experimentos con Ensamblas de Cúmulos de Sodio

En esta sección se describirán los experimentos realizados por el grupo de Schmidt *et al.*, por los cuales lograron medir tanto las propiedades termodinámicas como electrónicas del ensamble de cúmulos de sodio. Esto con el fin de comprender mejor los fenómenos por los que pasa el sistema, y a la vez poder conectar mejor las herramientas teóricas que usaremos con el objeto físico que queremos estudiar.

2.2.1. Experimentos Calorimétricos

Comunmente los experimentos en cúmulos libres se han hecho con cúmulos cargados de sodio, debido a varias razones: 1) Dado que se quiere trabajar con cúmulos con un número de átomos específico (que a la vez tienen una masa conocida) se necesita usar un espectrómetro de masas, lo que fuerza a usar iones. 2) Para elementos no metálicos, puede haber una gran diferencia entre la estructura electrónica y geométrica de cúmulos neutrales y cúmulos cargados positivamente. Debido a la naturaleza deslocalizada de los enlaces químicos, este no es el caso en metales. 3) De todos los metales disponibles, Sodio es el más fácil de tratar teóricamente, así como es la mejor realización del modelo de gas de electrones casi libres.

El método de calorimetría de cúmulos consiste en dos etapas. Primero se prepara un ensamble de cúmulos en un estado de equilibrio termodinámico controlando completamente el tamaño de sus miembros y la temperatura de él. Enseguida, se determina la distribución de cúmulos respecto de sus energías. El ensamble se prepara en varios estados de equilibrio termodinámico, aplicando el método una vez por cada estado. Por cada uno de ellos se determina la energía promedio de los cúmulos del ensamble. Así, por cada estado en que se preparó el ensamble se obtiene un punto de su curva calórica $(T, \langle E \rangle)$.

Cada una de las dos etapas está constituida por fenómenos físicos de

naturaleza diversa [8]:

Etapa 1: Preparación de cúmulos a un tamaño y temperatura específicos.

Se producen cúmulos iónicos en una celda de agregación de gases y se termalizan en un baño térmico (Figura 2.2). Este es un gas de helio a alrededor 70 Pa y temperatura variable T . Aquí, los cúmulos tienen suficientes colisiones para ser termalizados.

Los cúmulos dejan el baño para llevarlos a alto vacío y son transferidos a un espectrómetro de masas del tipo *time of flight*, donde se seleccionan los cúmulos de un tamaño particular.

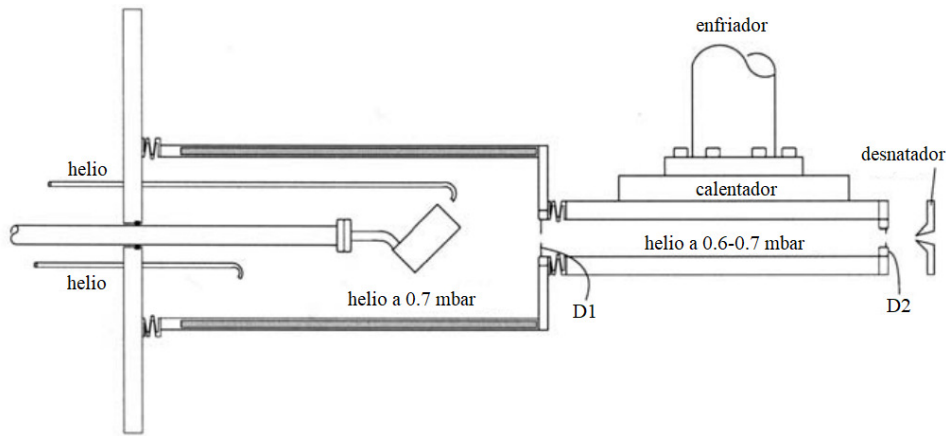


Figura 2.2: Fuente de agregación de gas para producir cúmulos iónicos termalizados. Se evapora sodio desde un contenedor pequeño e inclinado hacia una corriente de gas de helio frío. La formación de cúmulos se detiene efectivamente después del diafragma D1, debido a la baja densidad de átomos de sodio ahí. El gas de helio transporta a los cúmulos desde la zona fuente (izquierda) y a través de la zona de termalización. Ahí tienen de 10^5 a 10^6 colisiones con átomos de He, cuya temperatura T puede ser ajustada. Los cúmulos adquieren una distribución canónica de energía a la temperatura T .

Se considera que el ensamble tiene el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico, y que la presión del baño térmico es lo suficientemente pequeña para considerarse despreciable y que no se consideren efectos de volumen. En otras palabras el ensamble solo intercambia energía con el baño térmico de forma térmica y conserva sus propiedades al pasar al va-

cio. También se considera que una vez fuera de la cámara de agregación los cúmulos solamente interactúan con el baño térmico y no entre sí, por lo tanto se puede analizar a los cúmulos de ciertos tamaños por separado.

Etapa 2: Determinación de la energía promedio de los cúmulos.

Habiendo preparado el ensamble a una temperatura específica, los cúmulos se irradian con fotones, y pasan a un segundo espectrómetro de masas para luego medir la distribución de masa de los fragmentos, el análisis de ese espectro resulta en la determinación de la distribución de cúmulos respecto de su energías. De ésta última, se determina la energía promedio $\langle E \rangle$ de los cúmulos. Un esquema del proceso completo se ve en la Figura 2.3.

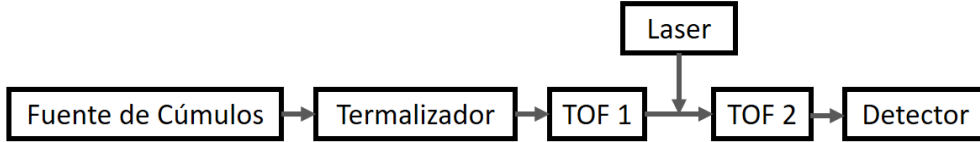


Figura 2.3: Esquema del experimento. Se producen cúmulos iónicos para después ser termalizados en un baño térmico de temperatura T . Se selecciona un tamaño de cúmulo a través de un primer espectrómetro de masas tipo *time of flight* (TOF1). Los cúmulos seleccionados absorben múltiples fotones de un pulso láser, y la distribución de los fragmentos cargados es medida por TOF2.

Para profundizar el análisis termodinámico, particularmente para la fusión del cúmulo, también se hace uso de una relación propia de los sistemas macroscópicos [1]. Se espera que los cúmulos del ensamble se fundan cuando la energía libre del ensamble ($U - TS$) sea la misma tanto en la fase sólida como en la líquida, donde U y S son la energía promedio por cúmulo y la entropía del ensamble respectivamente. Esto lo expresamos como

$$U_S - T_{SL}S_S = U_L - T_{SL}S_L, \quad (2.12)$$

lo que nos lleva a

$$T_{SL} = \frac{U_L - U_S}{S_L - S_S} = \frac{\Delta U}{\Delta S} = \frac{q}{\Delta s}, \quad (2.13)$$

donde $q = \Delta U/N$ es el cambio de energía debido a la transición o calor latente, y $\Delta s = \Delta S/N$ es el cambio de entropía debido a la transición, en este caso N se tomaría como el número total de átomos que constituyen a cada cúmulo del ensamble.

2.2.2. Experimentos Foelectrónicos

Adicional a la observación del comportamiento termodinámico de los cúmulos, se deseaba observar la forma de estos. Ya que, debido a su tamaño finito, se espera que la estructura geométrica de los cúmulos tenga gran influencia en su fusión. Si bien en estos experimentos no se lograron observar directamente las estructuras de los cúmulos, fue posible deducirla mediante una combinación de mediciones fotoelectrónicas y simulaciones del comportamiento electrónico de los cúmulos.

El experimento tiene casi la misma configuración que el descrito en la sección anterior. Difiere en que, después de seleccionar a los cúmulos por su tamaño (después de pasar por el espectrómetro TOF1), se les lleva a un espectrómetro fotoelectrónico donde los cúmulos son irradiados por un láser liberando algunos de sus electrones. Por último se determina la distribución de electrones respecto de su energía de enlace. A esto le llamamos el espectro fotoelectrónico del ensamble de cúmulos [1].

Adicionalmente, usando simulaciones *ab initio* (específicamente DFT) se calculó la densidad de estados electrónica de cúmulos de sodio con diferentes tamaños, y en algunos casos, con diferentes configuraciones de equilibrio mecánico. Esta información nos dice cómo están distribuidos los electrones en el cúmulo respecto a su energía de enlace, esta distribución está altamente influenciada por la estructura atómica del cúmulo.

Ahora hacemos la pregunta ¿cómo podemos comparar el espectro fotoelectrónico con la densidad de estados electrónicos si el primero recopila la información de todos los electrones del ensamble mientras que el segundo muestra solo la de un solo cúmulo? La respuesta a eso está en la condición en la que se encuentran los cúmulos dentro del ensamble en el experimento:

estos están en el vacío tan separados entre sí que es una buena aproximación considerarlos libres, además están tan separados que no hay problema con asumir que no hay interferencia entre los electrones al ser emitidos. Por lo tanto si todos los cúmulos del ensamble presentan la misma estructura, el espectro fotoelectrónico del ensamble tendrá la misma forma que la densidad de estados electrónicos de un único miembro de él [13].

De esta forma se puede determinar la estructura en la que se encuentran los cúmulos en los ensambles al comparar con los resultados de las simulaciones del cúmulo en cierta configuración. Claro, esto no funcionará si dentro del ensamble los cúmulos son capaces de presentar múltiples configuraciones ya que el espectro fotoelectrónico se mostraría como la superposición de las densidades de estados electrónicos de las diferentes configuraciones. Pero aún en esos casos, si hay una configuración dominante, aún podría ser posible identificarla. Los casos en los que no es posible identificar la estructura de los cúmulos puede ser por lo que se acaba de mencionar o por que los modelos teóricos no han sido capaces de reproducir esa estructura.

2.3. Termodinámica de un Ensamble de Cúmulos

A continuación se presentará con detalle la teoría detrás del método propuesto por Bixon y Jortner [3] para el cálculo de la termodinámica de cúmulos finitos. Este método hace una aproximación armónica para describir la interacción atómica. Funciona bajo la consideración de que se conocen todas las configuraciones de equilibrio del cúmulo, y por lo tanto su aplicación a las transiciones estructurales es muy simple.

2.3.1. Construcción de la Función de Partición

El sistema en el que estamos interesados es un ensamble canónico de cúmulos idénticos compuestos de N átomos cada uno. Con el fin de calcular

las propiedades termodinámicas de este ensamble es necesario describirlo mediante su correspondiente función de partición Z :

$$Z = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s}, \quad (2.14)$$

donde ϵ_s es la energía del microestado s , $\beta = 1/k_B T$, y k_B es la constante de Boltzmann. Sin embargo, obtener la función de partición de este sistema de forma directa presenta varias dificultades. Afortunadamente se puede construir esta función a través de la densidad de estados de su ensamble microcanónico correspondiente.

Si tomamos a un solo cúmulo y consideramos que su energía traslacional y rotacional es despreciable, y sólo tomamos en cuenta sus vibraciones, encontraremos que su energía como función de sus microestados $H(x_i, p_i)$ tendrá la forma de un paraboloides de dimensión $2n+1$. Siendo $2n$ la dimensión de su espacio fase (Figura 2.4), que estará determinado por

$$H = \sum_{i=1}^n \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \right), \quad (2.15)$$

donde ahora llamamos n a los $3N - 6$ grados de libertad vibracionales. Si hacemos un corte a una energía E' se formará una elipse, que en realidad es un elipsoide de dimensión $2n$. La ecuación de esa elipsoide es:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{p_i^2}{a^2} + \frac{x_i^2}{b_i^2} \right), \quad (2.16)$$

donde $a^2 = 2mE'$, y $b_i^2 = 2E'/m\omega_i^2$. El volumen de ese elipsoide V_{2n} representa el número de todos los microestados que puede poseer el cúmulo con una energía igual o menor que E' , y se calcula con base en los semiejes a y b_i de la siguiente forma [18].

$$V_{2n} = \frac{\pi^n}{\Gamma(n+1)} \prod_{i=1}^n ab_i$$

$$V_{2n} = \frac{2^n \pi^n}{h^n \Gamma(n+1)} E'^n \prod_{i=1}^n \omega_i^{-1}. \quad (2.17)$$

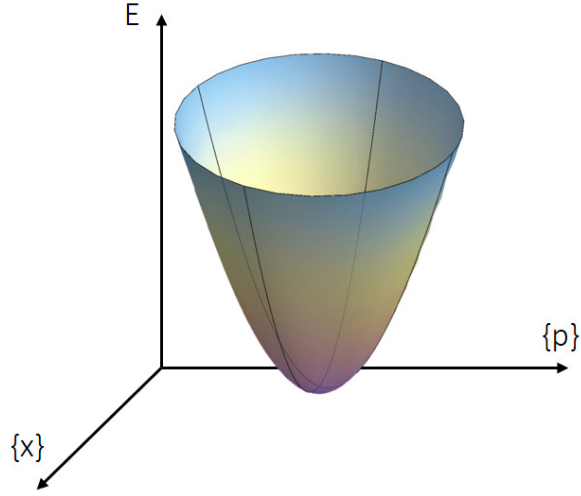


Figura 2.4: Hiper-superficie de energía de un sistema de partículas vibrantes bajo una estructura de equilibrio. Cada punto del plano inferior representa un conjunto de posiciones $\{x\}$ y momentos $\{p\}$.

Se introduce el factor h^n debido al producto de los elementos diferenciales $dx_i dp_i$ que se encuentran implícitos en el volumen. Entonces la densidad de estados $\Omega(E)$ representa la superficie de este paraboloides, que está determinada por la derivada con respecto a la energía de V_n , entonces:

$$\Omega(E) = \left. \frac{d}{dE'} \right|_E V_n = \frac{2^n \pi^n}{h^n \Gamma(n)} E^{n-1} \prod_{i=1}^n \omega_i^{-1}. \quad (2.18)$$

Ahora consideraremos que el cúmulo tiene la capacidad de estar en dos configuraciones de equilibrio cuyos estados de menor energía estarán separados por una diferencia de energía Δ , es decir $\Delta = E_{min}^1 - E_{min}^0$. Entonces nos encontraremos con dos paraboloides en el espacio fase (Figura 2.5). La forma de estos paraboloides estará determinado por su conjunto de frecuencias: $\{\omega_i^0\}$ asociadas a la estructura de mayor cohesión y $\{\omega_i^1\}$ que corresponden a la otra estructura.

Entonces la densidad de estados de este cúmulo a una energía E corresponderá a la suma de los perímetros de las dos elipses que se forman al cortar

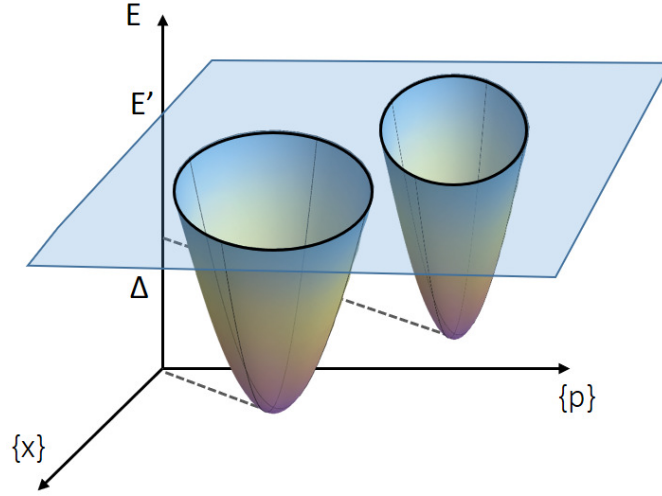


Figura 2.5: Hiper-superficie de energía de un sistema de partículas vibrantes que se pueden encontrar en dos posibles estructuras de equilibrio. Los mínimos de energía correspondientes a cada configuración están separados por una energía Δ . Se hace un corte a la energía E' , la suma de los puntos de las dos elipses formadas por ese corte representa el número de microestados que tienen esa energía.

los dos elipsoides a la energía E

$$\Omega(E) = \frac{2^n \pi^n}{h^n \Gamma(n)} \left(E^{n-1} \prod_{i=1}^n (\omega_i^0)^{-1} + R \theta(E) (E - \Delta)^{n-1} \prod_{i=1}^n (\omega_i)^{-1} \right), \quad (2.19)$$

donde $\theta(E)$ es la función paso y R es la multiplicidad relativa, que representa las diferentes formas en la que el cúmulo puede transformarse de la estructura de mayor cohesión a la otra. Esto puede interpretarse como que, desde la perspectiva del mínimo de menor energía en la hipersuperficie de energía, hay múltiples mínimos de mayor energía, aún cuando son efectivamente la misma estructura.

Una vez conocida la densidad de estados microcanónica, la función de partición canónica se obtiene como la transformada de Laplace de la densidad de estados

$$Z(\beta) = \mathcal{L}\{\Omega(E)\}(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E) dE, \quad (2.20)$$

$$Z(\beta) = \frac{2^n \pi^n}{h^n \beta^n} \left(\prod_{i=1}^n (\omega_i^0)^{-1} + R e^{-\beta \Delta} \prod_{i=1}^n (\omega_i)^{-1} \right), \quad (2.21)$$

que podemos expresar como

$$Z(\beta) = B \beta^{-N} [1 + A e^{-\beta \Delta}], \quad (2.22)$$

donde

$$B = \left(\frac{2\pi}{h} \right) \prod_{i=1}^n (\omega_i^0)^{-1}, \quad (2.23)$$

y

$$A = R \prod_{i=1}^n (\omega_i^0 / \omega_i). \quad (2.24)$$

2.3.2. Propiedades Termodinámicas

Teniendo Z , se puede calcular el resto de las propiedades termodinámicas del ensamble empezando con la energía interna

$$U(\beta) = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{N}{\beta} + \frac{\Delta A e^{-\beta \Delta}}{1 + A e^{-\beta \Delta}}. \quad (2.25)$$

Si expresamos la función anterior usando las variables reducidas $x = \beta \Delta$ y $y = U/\Delta$, obtenemos

$$y = \frac{N}{x} + \frac{A e^{-x}}{1 + A e^{-x}}, \quad (2.26)$$

cuyo comportamiento es independiente al valor de Δ . El análisis realizado por Bixon y Jortner demuestra que los parámetros que influyen más en el comportamiento de la curva calórica son N y A (Figura 2.6) mientras que Δ principalmente escala las curvas.

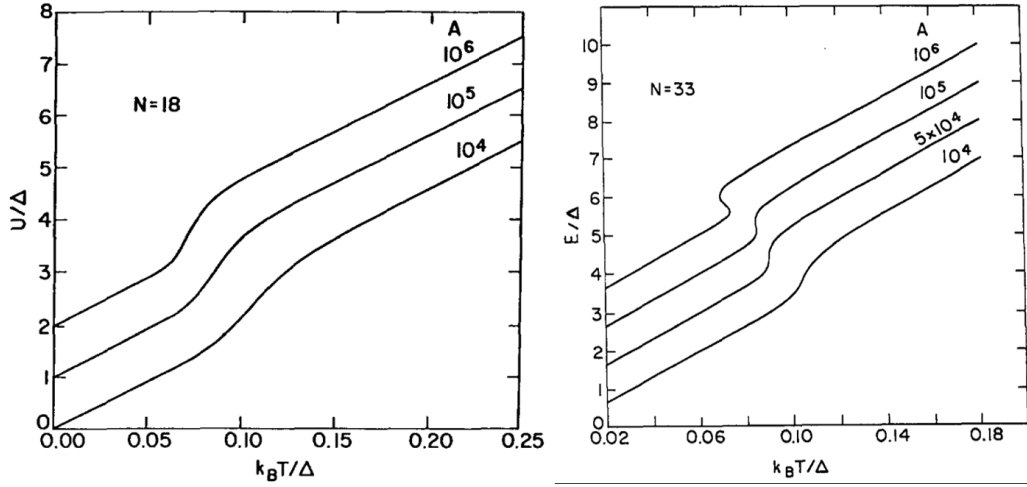


Figura 2.6: Ejemplos de curvas calóricas para la energía reducida E/δ usando múltiples valores de N y A [3].

2.4. Introducción a DFT

Teoría del Funcional de la Densidad (o DFT por sus siglas en inglés) es un método para el modelado computacional de sistemas de muchos cuerpos, particularmente usado para el estudio de la estructura electrónica de moléculas. A continuación se describe de forma breve los principios sobre los que está basado y sus más importantes consideraciones.

Partimos de la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo de un sistema de N electrones y M núcleos

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = E\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (2.27)$$

donde Ψ es la función de onda del sistema, \vec{x}_i representa la posición y el espín del i -ésimo electrón y \vec{R}_j es la posición del j -ésimo núcleo. \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema que puede ser representado como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \\ & - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \end{aligned} \quad (2.28)$$

uniendo los primeros términos y conservando el orden del resto lo podemos representar como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.29)$$

aquí \hat{T} representa la energía cinética mientras que \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{en} , y \hat{V}_{nn} representan las interacciones electrón-electrón, electrón-núcleo, y núcleo-núcleo, respectivamente.

Para simplificar el problema usamos la aproximación de Born-Oppenheimer. Con ella se aprovecha la gran diferencia entre las masas de los núcleos comparada con la de los electrones, que se refleja en que los núcleos se mueven muy lentos en comparación a los electrones. Así, es posible considerar que los electrones se mueven un campo de núcleos estáticos. Por lo tanto solo se consideran las contribuciones de los electrones a la energía cinética, y la interacción entre núcleos como constante.

De esta forma podemos reducir el Hamiltoniano a uno solo de los electrones

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (2.30)$$

y reducimos el problema a resolver la ecuación:

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = E_{elec} \Psi_{elec}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad (2.31)$$

donde Ψ_{elec} es la función de onda electrónica que depende sólo de los electrones las posiciones de los núcleos quedan como parámetros, y por practicidad nos referiremos a ella solo como Ψ y al operador Hamiltoniano electrónico como \hat{H} . Entonces la energía total la encontramos como:

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}. \quad (2.32)$$

2.4.1. Principio Variacional

El principio variacional nos dice que la energía obtenida del valor esperado de \hat{H} para cualquier función de onda de prueba Ψ_{prueba} será mayor que la energía del estado base:

$$\langle \Psi_{prueba} | \hat{H} | \Psi_{prueba} \rangle = E_{prueba} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.33)$$

Entonces la energía del estado base E_0 puede obtenerse de minimizar el funcional $E[\Psi]$, lo que también nos daría la función de onda del estado base Ψ_0 :

$$E_0 = \text{mín } E[\Psi] = \text{mín} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.34)$$

Habiendo definido un sistema de N electrones y un potencial nuclear externo V_{ext} (que está completamente determinado por los parámetros de \hat{V}_{nn} y \hat{V}_{en}), en principio se puede determinar su E_0 y Ψ_0 . Se dice que la energía del estado base es un funcional de N y de V_{ext} :

$$E_0 = E[N, V_{ext}]. \quad (2.35)$$

2.4.2. Densidad de Electrones

La aproximación fundamental que hace DFT, y la que le da origen a su nombre, es la de, en lugar de expresar la función de onda electrónica como función de las posiciones y espines de los electrones, expresarla como un funcional de la densidad de electrones $\rho(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, o $\rho(\vec{r})$, que está dada por

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.36)$$

donde $\rho(\vec{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del elemento de volumen $d\vec{r}_1$ con un espín arbitrario mientras que los otros $N - 1$ electrones tienen posiciones y espines arbitrarios representados por Ψ [19].

2.4.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los dos teoremas enunciados por Hohenberg y Kohn establecen la base teórica de DFT y en particular justifican el uso de la densidad de electrones como cantidad fundamental. El primer teorema dice

“El potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ es (hasta una constante) un funcional único de $\rho(\vec{r})$; y desde que $V_{ext}(\vec{r})$ fija a \hat{H} , vemos que el estado base completo del sistema es un funcional de $\rho(\vec{r})$.”

Lo que nos dice que con saber la densidad de electrones determina todas las propiedades del estado base. Como la energía es un funcional de la densidad de electrones, también deben serlo sus componentes,

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{en}[\rho], \quad (2.37)$$

ahora si separamos los términos cuya forma depende del sistema, como $E_{en} = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$, de los que no, la energía nos queda:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho], \quad (2.38)$$

donde $F_{HK}[\rho]$ es el funcional de Hohenberg-Kohn,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.39)$$

Hay que notar que este funcional es independiente del sistema. Y aunque se desconoce por completo la forma de la energía cinética, es posible separar la energía de la interacción electrón-electrón en su parte clásica $J[\rho]$ y su parte no clásica $E_{ncla}[\rho]$:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncla}[\rho] = J[\rho] + E_{ncla}[\rho]. \quad (2.40)$$

El segundo teorema no es otro más que el principio variacional [20]:

“ $F_{HK}[\rho]$, el funcional que proporciona la energía de estado base del sistema, proporciona la menor energía sí, y sólo si la densidad de electrones que se introdujo es la verdadera densidad del estado base, ρ_0 .”

Ésto puede ser expresado como:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{en}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (2.41)$$

2.4.4. Ecuaciones de Kohn-Sham

Encontramos que ahora nuestro problema se reduce básicamente a encontrar $F_{HK}[\rho]$,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + J[\rho] + E_{ncla}[\rho], \quad (2.42)$$

en donde solo $J[\rho]$ es conocida. La estrategia propuesta por Kohn y Sham es la de calcular primero la energía cinética de un sistema de referencia que tiene la misma densidad de electrones, pero sus componentes no interactúan entre sí:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}), \quad (2.43)$$

la energía cinética del sistema de referencia entonces sería:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.44)$$

Expresando el funcional en términos de T_S :

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.45)$$

donde E_{XC} es la llamada energía de intercambio y correlación, que básicamente contiene toda la información desconocida del sistema, se define por la ecuación:

$$E_{XC}[\rho] \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncla}[\rho], \quad (2.46)$$

donde T_C es el residuo de la verdadera energía cinética que no cubre T_S . Entonces, el siguiente paso es encontrar el conjunto de $\{\varphi_i\}$ que minimice la siguiente expresión:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{en}[\rho]. \quad (2.47)$$

El resultado son las ecuaciones de Kohn-Sham [21]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (2.48)$$

en donde:

$$V_{eff}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1,A}}. \quad (2.49)$$

V_{XC} es el potencial de intercambio y correlación que se define como la derivada funcional de E_{XC} con respecto a ρ ($V_{XC} = \delta E_{XC} / \delta \rho$). Entonces si fuéramos capaces de conocer V_{XC} y por lo tanto E_{XC} , podríamos conocer la energía exacta del sistema. Por lo tanto el cálculo que se realice con DFT será más preciso entre mejor sea el modelo de V_{XC} .

Capítulo 3

Metodología

Tal como se marcó en los objetivos, en este trabajo se busca describir una transición estructural que sufre un ensamble de cúmulos atómicos que se encuentra en equilibrio termodinámico. También se propone poder identificar los cambios en el espectro fotoelectrónico provocados por la transición. Para poder realizar ambas tareas, primero es necesario describir la termodinámica del sistema de cúmulos. Para eso usaremos un modelo simple de la termodinámica del ensamble propuesto por Bixon y Jortner [3]. Éste se basa en la descripción armónica de la estabilidad mecánica de los cúmulos que lo conforman. Únicamente requiere de dos propiedades del cúmulo en equilibrio mecánico: su energía cohesiva y su espectro de frecuencias de vibración.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema que muestra los pasos en los que se realizaron los cálculos numéricos, así como los resultados obtenidos de cada uno y cómo se relacionan. Primeramente se prepara al cúmulo en sus dos configuraciones de equilibrio que estamos estudiando, y se obtiene la diferencia de energía cohesiva del cúmulo entre ellas (Δ). Posteriormente, se calcula el espectro de frecuencias asociado a cada configuración de equilibrio. Con esto se podrán calcular tanto las propiedades termodinámicas del ensamble, así como las poblaciones de cúmulos que se encuentran en cada estructura en función de la temperatura. Entonces, con ayuda de las densidades de estados electrónicos de cada cúmulo, que ya se conocen, se pueden

estimar los cambios en el espectro fotoelectrónico del ensamble inducidos por su temperatura. Esto con el fin de tratar de reproducir los observados experimentalmente.

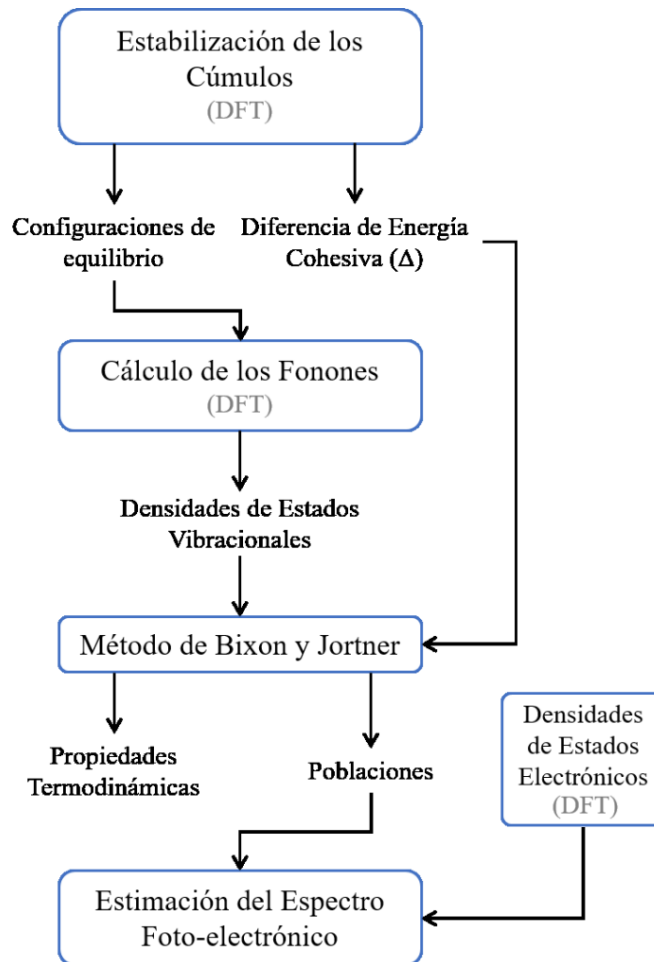


Figura 3.1: Esquema del método que se usó en este trabajo para los cálculos numéricos.

3.1. Estabilización de los Cúmulos

Como se vió anteriormente, el cúmulo está compuesto por una nube electrónica en interacción con un conjunto de núcleos. Mediante DFT es posible calcular el estado estacionario base de la nube electrónica inducido

por los núcleos en una configuración dada. Entonces calculamos la energía total del cúmulo $E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$, para todas sus posibles configuraciones nucleares. El conjunto de todas las correspondencias: configuración nuclear vs energía total, constituyen una hipersuperficie [Figura 3.2].

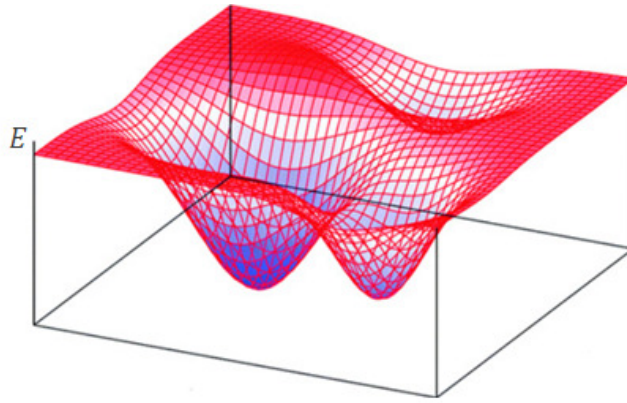


Figura 3.2: Hipersuperficie de energía de un cúmulo, los puntos del plano inferior representan configuraciones nucleares.

Las estructuras que queremos estudiar son de equilibrio mecánico y están representadas por mínimos en esa hipersuperficie. La estabilización de un cúmulo se refiere al proceso en el cual llevamos a un cúmulo a una configuración de equilibrio. Esto lo hacemos numéricamente usando el algoritmo del gradiente conjugado. En él introducimos una configuración nuclear cualquiera, y mediante el gradiente de la energía buscamos el mínimo local más cercano.

El software que usamos para realizar estos cálculos es el llamado VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [22] que trabaja con base en DFT, y en este caso usa una aproximación del gradiente generalizado para aproximar el funcional de correlación e intercambio [23]. Este programa es capaz de calcular tanto las configuraciones de equilibrio mecánico de cada cúmulo así como su energía cohesiva. Estudios sobre el desempeño de este programa han mostrado que tiene una incertidumbre de 0.8 meV/átomo en el valor de la



Figura 3.3: Logo de VASP

energía cohesiva [24], cantidad que parece irrelevante dadas las magnitudes en las que se dan las energías cohesivas, pero como se verá más adelante, al considerar la diferencia de cohesiones esta incertidumbre será determinante.

3.2. Cálculo del Espectro de Frecuencias

Para poder emplear el modelo de Bixon y Jortner, necesitamos el conjunto de modos normales de vibración de los átomos del cúmulo en cada una de sus configuraciones de equilibrio mecánico, a lo que nos referiremos también como el espectro de frecuencias correspondiente a cada configuración. Consideremos la energía potencial V de un cúmulo alrededor de una configuración de equilibrio usando una expansión en serie de Taylor:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right) q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i H_{i,j} q_j + \dots, \quad (3.1)$$

donde V_0 es la energía en el mínimo, las q_i representan los desplazamientos relativos, y $H_{i,j} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}$ son los elementos de la matriz Hessiana H . Considerando que todos los átomos del cúmulo son del mismo tipo entonces la energía cinética está dada por

$$T = \frac{1}{2} m \sum_i (\dot{q}_i)^2, \quad (3.2)$$

donde m es la masa del átomo.

Aproximando la energía de interacción atómica del cúmulo hasta términos cuadráticos en q_i y resolviendo las ecuaciones de Euler-Lagrange, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones de movimiento

$$m\ddot{q}_i = - \sum_j H_{i,j} q_j. \quad (3.3)$$

Asumiendo que los átomos se mueven de forma armónica en cada dirección, es decir $q_i(t) = q_i(0) \cos(\omega_i t)$, y al sustituirla en la ecuación anterior, estas se transforman una ecuación de eigenvalores:

$$\omega_i^2 q_i = \sum_j H_{i,j} q_j. \quad (3.4)$$

Donde los eigenvalores de la matriz H corresponden a los cuadrados de las frecuencias ω_i^2 de los modos normales de vibración. Y son precisamente éstos los que usaremos en la ecuación 2.21, donde ω_i^0 corresponde al espectro de frecuencias del cúmulo en la estructura del icosaedro, y ω_i^1 representa al espectro de frecuencias de ico-twisted.

Nuevamente el software usado es VASP, el cual usa un método de diferencias finitas para calcular la matriz Hessiana: cada átomo es desplazado en cada dirección independiente, las fuerzas que se originan de estos desplazamientos forman la matriz. El tamaño del desplazamiento es de 0.015 Å y se realizan en ambos sentidos.

3.3. Cálculo de las Propiedades Termodinámicas

Con propiedades termodinámicas del ensamble de cúmulos nos referimos específicamente a la curva calórica $U(T)$ y a su capacidad calorífica $C(T)$. Ellas, al mostrarnos el comportamiento térmico del ensamble, nos permiten identificar su transición estructural y la temperatura o rangos de temperatura

en la que ocurre. Éstas propiedades se calculan usando el modelo mostrado en la sección 2.3. Se calcula la curva calórica tanto de la ecuación 2.25, como de la ecuación 2.26 para valores independientes de Δ , y de esta forma tener más información del comportamiento térmico del sistema.

Además se calculará la capacidad calórica C como la derivada de la curva calórica

$$C(T) = \frac{dU}{dT}, \quad (3.5)$$

ya que esta es frecuentemente capaz de representar aspectos de la transición que no son tan evidentes en la curva calórica. En otras palabras esperamos que la transición estructural se presente como un máximo en la capacidad calórica de forma similar a como se presenta la fusión en cúmulos [6].

3.4. Consideraciones Geométricas

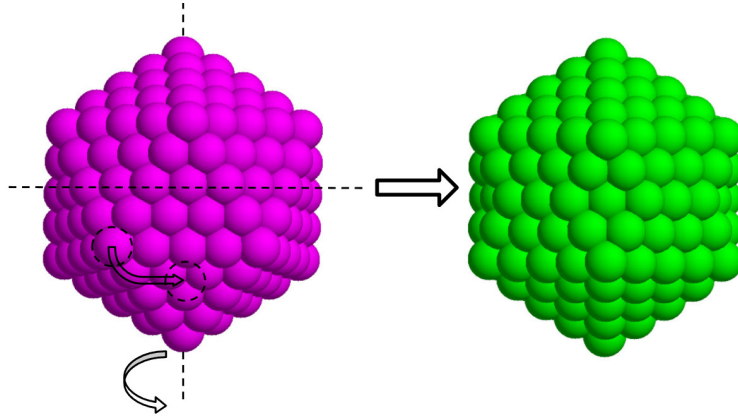


Figura 3.4: Ejemplo de transformación de la estructura icosaedro (magenta) a la ico-twisted (verde). El hemisferio inferior respecto a un eje se rota 36° .

Para realizar estos cálculos, hay que determinar R , que representa cuantas posibles estructuras ico-twisted se pueden formar de un icosaedro. La ico-twisted se puede formar de tomar un eje de simetría del icosaedro y rotar el hemisferio inferior de tal forma que los vértices de ambos hemisferios queden

paralelos (Figura 3.4), considerando que hay 5 vértices de un hemisferio que no están tocando el eje, existen 5 posibles ico-twisted para ese eje. Como el icosaedro tiene 6 ejes de simetría (Figura 3.5), entonces se pueden formar 30 estructuras ico-twisted de un icosaedro, o $R = 30$.

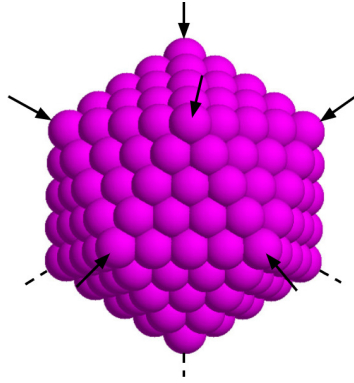


Figura 3.5: Ejes de simetría de Na_{309} .

3.5. Estimación del Espectro Fotoelectrónico

Una de las pruebas fundamentales que nos da el experimento de la existencia de una transición estructural en el ensamble de cúmulos Na_{309} , es el cambio en el espectro fotoelectrónico que ocurre antes de la fusión. Por lo tanto, la mejor forma de comprobar si la transición que proponemos es la encontrada, es reproduciendo teóricamente la dependencia respecto a la temperatura del espectro determinada experimentalmente.

Como se mencionó en el capítulo anterior el espectro fotoelectrónico del ensamble tiene una relación directa con la densidad de estados electrónica de los cúmulos que conforman ese ensamble. Por lo tanto, si tenemos las densidades de estados electrónicos de los dos posibles cúmulos que puede presentar el ensamble, entonces podríamos ser capaces de construir el espectro fotoelectrónico del ensamble, o al menos deducir su forma.

Para eso primero necesitamos saber en qué proporción aparecen cúmulos

tipo icosaedro o ico-twisted en el ensamble, a diferentes temperaturas. El primer término de la ecuación 2.21:

$$\frac{2^n \pi^n}{h^n \beta^n} \left(\prod_{i=1}^n (\omega_i^0)^{-1} \right), \quad (3.6)$$

proporciona la cantidad de estados del cúmulo con la estructura de mayor cohesión disponibles a la temperatura T , que en este caso es el icosaedro. Por lo tanto, la fracción de cúmulos que poseen esta configuración en el ensamble es

$$P(\beta) = \frac{\frac{2^n \pi^n}{h^n \beta^n} (\prod_{i=1}^n (\omega_i^0)^{-1})}{Z(\beta)}. \quad (3.7)$$

Conociendo cómo se distribuyen los cúmulos entre sus distintas poblaciones configuracionales. Podemos superponer las densidades de estados electrónicos correspondientes a ambas estructuras dándole el peso adecuado. Obteniendo así una estimación del comportamiento del espectro fotoelectrónico del ensamble en diferentes temperaturas de la transición. Las densidades de estados electrónicos tanto del icosaedro como del ico-twisted de Na_{309} fueron previamente calculados y reportados [2].

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presentarán dos tipos de resultados: Los primeros corresponden al comportamiento térmico del ensamble de cúmulos Na_{309} alrededor de la transición de la estructura icosaédrica a la ico-twisted. Principalmente la curva calórica y la capacidad calorífica. Además se calcularon las poblaciones de los cúmulos en diferentes estructuras dentro del ensamble en función de la temperatura. Estos resultados se obtuvieron de implementar el modelo de Bixon y Jortner, cuyos datos de entrada se obtuvieron principalmente de VASP que trabaja empleando DFT.

Los segundos resultados corresponden a una estimación de la forma del espectro fotoelectrónico del ensamble y cómo cambiaría a lo largo de la transición. Obtenida a partir de las densidades de estados electrónicos de los cúmulos estabilizados en ambas estructuras y de la dependencia de las poblaciones de cúmulos en las estructuras dadas con respecto a la temperatura.

4.1. Curvas Termodinámicas

Tras estabilizar el cúmulo en ambas estructuras, se encontró que adquiere energías cohesivas muy cercanas entre sí, separadas solo por una diferencia de $\Delta = 2.39 \text{ meV/átomo}$. Siendo, como se esperaba, el icosaedro el que tiene

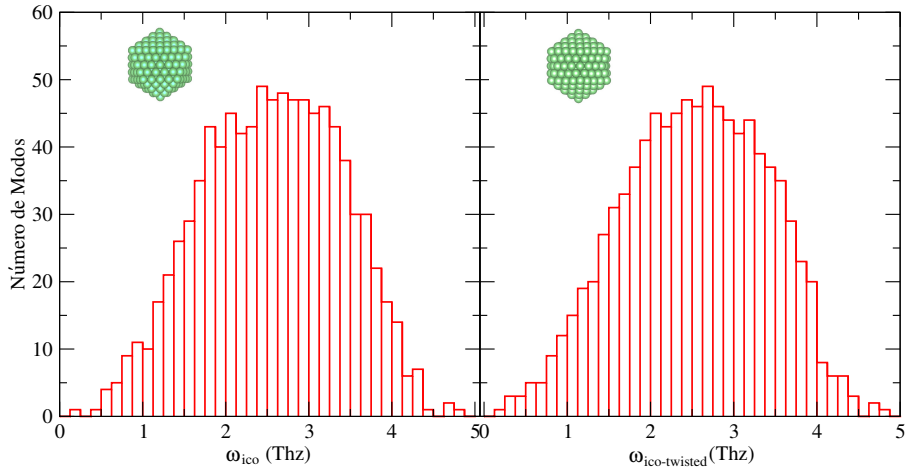


Figura 4.1: Densidad de estados vibracionales del cúmulo Na_{309} con la estructura de un icosaedro (izquierda), y la estructura ico-twisted (derecha). Se muestra una imagen del cúmulo correspondiente en la parte superior izquierda de cada gráfica.

mayor cohesión. Posteriormente se calcularon los modos de vibración del cúmulo en cada estructura, la distribución de éstos respecto de sus frecuencias se muestra en la Figura 4.1. Se puede apreciar de que, si bien no son idénticas, el espectro de frecuencias es bastante similar, lo que no es de extrañarse dada la similitud de las estructuras.

Usando esta información se procedió a calcular la función de partición y las demás propiedades. En la Figura 4.2 se muestran tanto la curva calórica como la capacidad calorífica del ensamble. Es precisamente en esta última donde se destaca la transición, que ocurre en el intervalo donde la capacidad calorífica cambia su valor, este tiene una amplitud algo menor a 200 K.

En tanto a la curva calórica, los cambios son apenas notables. Lo que es entendible, ya que uno espera que la energía para cambiar la estructura de los cúmulos sólidos, sea menor comparada a la energía necesaria para romper los enlaces que llevarían a la fase líquida. Haciendo un acercamiento en la curva calórica es posible observar el salto energético que requiere la transición. Siendo la diferencia entre la curva calórica tras la transición y una extensión de la misma antes de la transición (marcada con una línea

azul puneada). Éste salto es de ~ 2.4 meV/átomo, que es básicamente la diferencia de energía cohesiva entre los dos cúmulos.

Cabe hacer mención que en el modelo que se usó, el sistema está restringido a moverse alrededor de configuraciones de equilibrio mecánico, no se espera que estos resultados reflejen algo como la fusión, solamente la transición sólido-sólido. Dicho esto la temperatura de transición T_{SS} , que definimos como la temperatura donde la capacidad calorífica alcanza su máximo, es muy alta, tanto que supera significativamente la temperatura de fusión calculada experimentalmente (230 K).

Un análisis más profundo reveló que las temperaturas en las que se realiza la transición están fuertemente influenciadas por el valor de Δ . Lo que toma más relevancia al tomar en cuenta que la incertidumbre que tienen los resultados de VASP con respecto a la cohesión de un cúmulo es de ~ 0.8 meV/átomo [24]. Lo que se traduce a que Δ tenga una incertidumbre de 1.6 meV/átomo, valor que se encuentra en el mismo orden que el Δ calculado. En la Figura 4.3 se puede ver como cambia la temperatura de transición al cambiar Δ dentro del rango de su posible valor. Aquí se denotan principalmente dos cosas: primero que la dependencia parece ser prácticamente lineal con una pendiente de 143 K/(meV/átomo), al menos dentro de este intervalo; y segundo el amplio rango de temperatura de fusión que podría tener el sistema, de 228 K a 457 K.

Si bien con estos resultados no es posible demostrar que la transición observada experimentalmente consiste en que los icosaedros pasan a ser ico-twisted, tampoco descartan esta posibilidad. Teniendo en cuenta que la temperatura de fusión reportada (230 K [1]) experimentalmente se encuentra en este rango. El modelo de Bixon-Jortner la describiría con un $\Delta = 1.59$ meV/átomo. Si consideramos la termodinámica que tendría el sistema usando el mínimo valor que podría tener Δ , encontramos que la transición ocurre a temperaturas cercanas a las observadas experimentalmente.

Por otro lado, la diferencia de las temperaturas de transición, el comportamiento de la capacidad calorífica y de la fracción de cúmulos con cierta

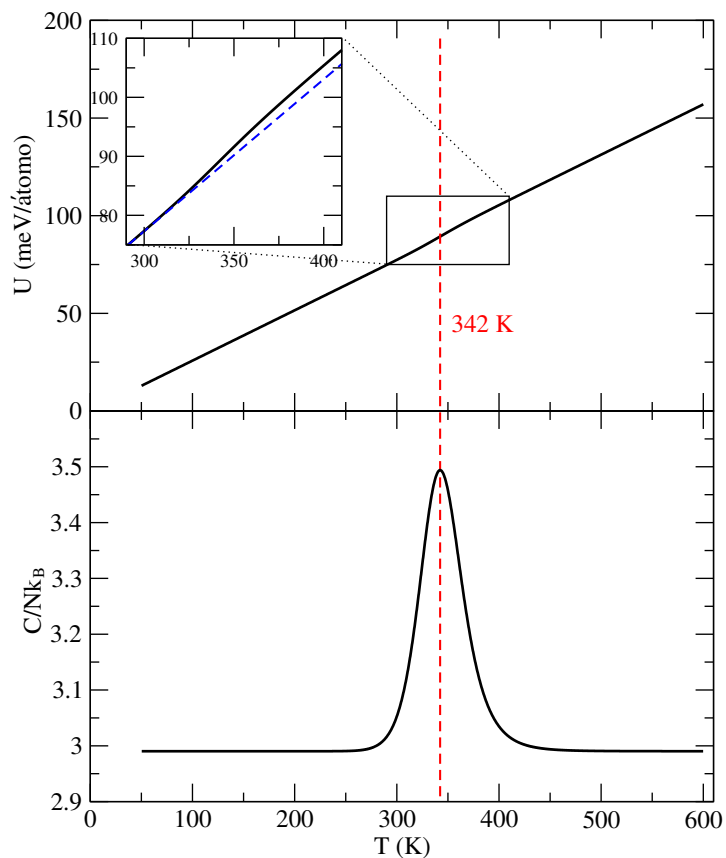


Figura 4.2: Curva calórica (superior) y capacidad calorífica (inferior) del ensamble de cúmulos Na_{309} , calculadas con $\Delta = 2.39$ meV/átomo. En el acercamiento a la curva calórica se muestra con una línea azul punteada la prolongación de la curva lineal antes de la transición para resaltar el salto. Se marca con una línea roja punteada la temperatura donde la capacidad calorífica alcanza su máximo (342 K).

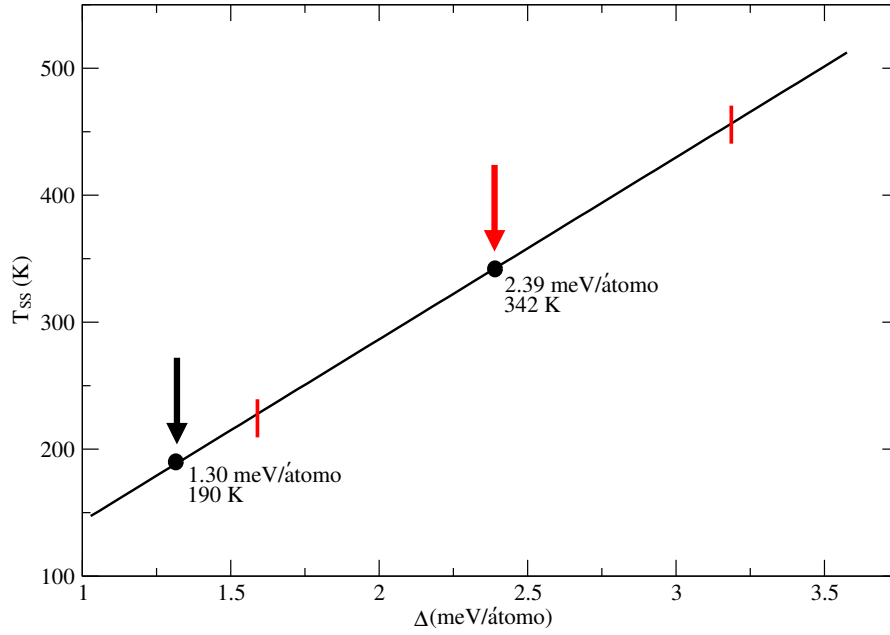


Figura 4.3: Predicciones del Modelo Armónico. La línea describe la dependencia de la temperatura de transición T_{SS} del ensamble respecto a la diferencia Δ de las cohesiones adquiridas por el cúmulo en sus estructuras de equilibrio mecánico. Se asume que tanto la multiplicidad relativa como la razón de frecuencias (ver sección 2.3) son las mismas para todos los valores de Δ . El modelo predice que la transición ocurre a $T_{SS} = 342$ K, en caso de que la estructura candidata ico-twisted efectivamente fuese la estructura candidata (punto señalado por flecha roja). Por otra parte, el modelo predice que el cúmulo en la estructura desconocida debe estar cohesionado con una energía $\Delta = 1.30$ meV/átomo menor que su máximo enlace, para reproducir la estimación experimental de la temperatura de transición $T_{SS} = 190$ K (punto señalado por flecha negra).

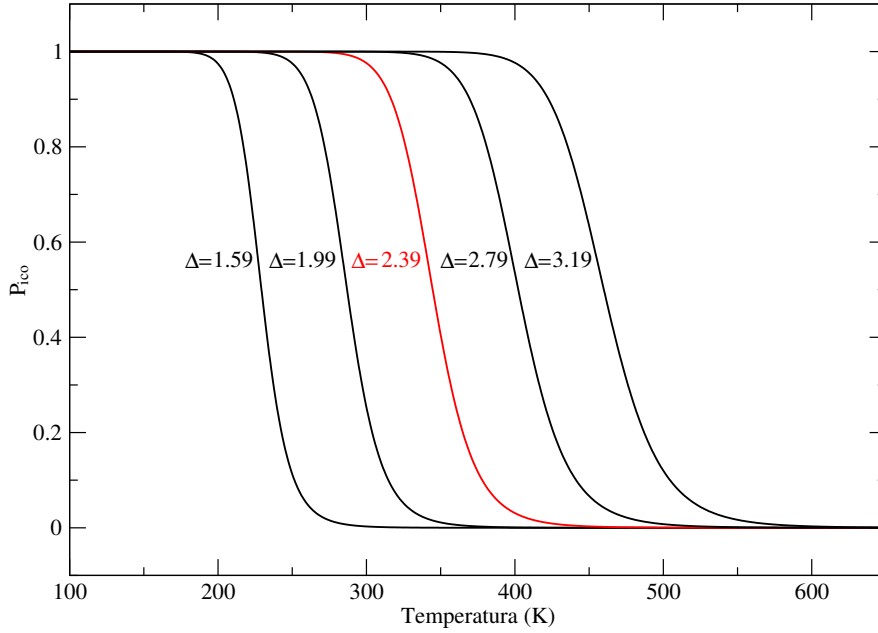


Figura 4.4: Dependencia de la fracción de icosaedros con respecto a la temperatura a diferentes valores de Δ que están dados en meV/átomo. Se denota con rojo la calculada con $\Delta = 2.39$ meV/átomo, que fue la que se obtuvo directamente de DFT.

estructura no cambian mucho con Δ . Esto se observa en la Figura 4.4 en donde se muestra la dependencia respecto a la temperatura de la fracción de cúmulos que poseen una estructura icosaedrica calculada a diferentes valores de Δ . Ciertamente, la extensión del rango de temperatura en el que el ensamble sufre la transición no se mantiene constante. Posee magnitudes de 130 y 200 K para $\Delta=1.59$ y 2.34 meV/átomo, respectivamente, las temperaturas a las que ocurre la transición son 228 y 342 K, correspondientemente. Cabe mencionar que los valores máximos de las capacidades caloríficas asociadas a los distintos valores de Δ , son prácticamente iguales. Lo que puede indicar que este valor también es independiente de Δ , o que estos cambios son muy pequeños como para observarlos en este intervalo.

Entonces se procedió a calcular las curvas en términos de Tk_B/Δ en lugar de T , para ver cómo su comportamiento independientemente al valor de Δ , siguiendo la ecuación 2.26. Empezando con la curva calórica adimen-

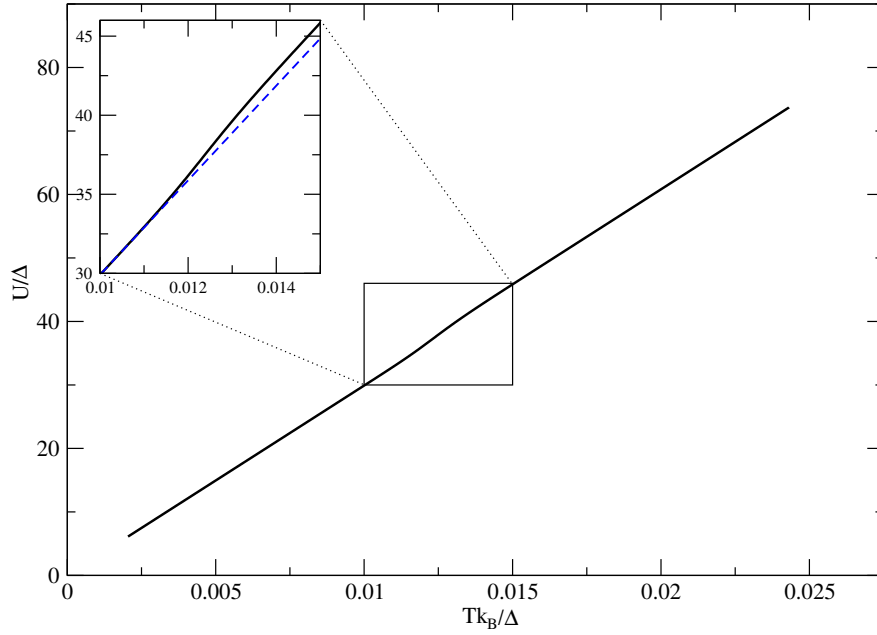


Figura 4.5: Curva calórica del ensamble de Na_{309} independiente de Δ . En el acercamiento se muestra con una línea azul punteada la extensión de la curva lineal antes de la transición para resaltar el salto que tiene una magnitud de aproximadamente Δ .

cional (Figura 4.5) cuyo comportamiento es tal como la calculada con $\Delta = 2.39 \text{ meV/átomo}$, y en el acercamiento se puede ver el salto energético de la transición que es de un Δ . Todas las capacidades caloríficas y poblaciones de icosaedros pasan a ser la misma curva al escalar la temperatura (Figura 4.6).

Lo que significa que Δ es un factor de escala. La forma adimensional de la curva calórica, ecuación 2.26, no solo confirma este escalamiento. Además, ella expresa que el resto de las propiedades armónicas del cúmulo en sus estructuras de equilibrio mecánico: espectros de vibración y multiplicidad relativa, determinan la forma precisa de la curva calórica.

De forma similar a los experimentales, para hacer una estimación del cambio de entropía debido a la transición, hacemos uso de la ecuación 2.13 pero aplicándola a la transición sólido-sólido en vez de la fusión. Dado que el calor latente q se traduce directamente a Δ , estimamos a Δs para el valor

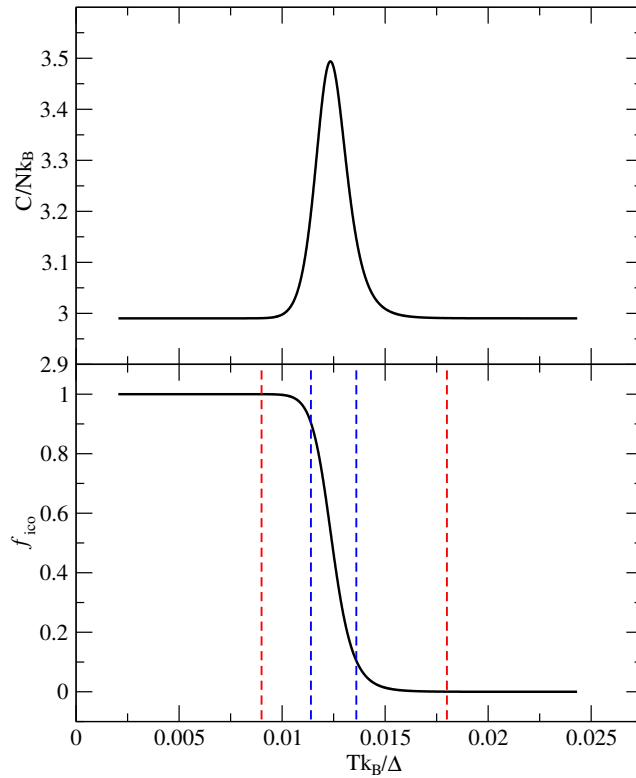


Figura 4.6: Capacidad calorífica y población de icosaedros en el ensamble en función de la temperatura ambos independientes de Δ . Se separan con líneas rojas punteadas la zona donde en el ensamble existe una combinación de icosaedros e ico-twisted, de las zonas donde todos los cúmulos poseen sólo una estructura. Adicionalmente se marca con líneas azules el intervalo donde los icosaedros pasan de formar del 90 % al 10 % de la población de cúmulos.

calculado de Δ , así como el máximo y el mínimo valor que puede tener. Adicionalmente agregando el valor que tendría que tener Δ para que T_{SS} coincida con la medida experimentalmente. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

T_{SS} (K)	q (meV/átomo)	Δs (k_B /átomo)
288	1.59	0.0809
342	2.39	0.0811
455	3.19	0.0813
190	1.30	0.0796

En esta se puede apreciar que el cambio de entropía no cambia mucho. Ésta propiedad es explicable por el hecho de que en todos los casos el número de microestados es el mismo. En todos los casos, tanto la multiplicidad relativa R como los espectros de vibración del cúmulo en ambas estructuras, son iguales.

4.2. Espectro Fotoelectrónico en Dependencia de la Temperatura

Si el ico-twisted es la estructura desconocida, es útil observar cómo se presenta esta transición. Notar que ésto implica suponer que los cúmulos del ensamble se funden cuando la temperatura de éste es mayor que 342 K. Efectivamente, tal suposición es falsa. El experimento demuestra que los cúmulos se funden cuando el ensamble en equilibrio termodinámico alcanza 230 K [1]. Aún así, resulta útil describir el cambio del espectro fotoelectrónico inducido por el cambio de temperatura. Para eso escogimos la dependencia con la temperatura de la fracción de icosaedros en la región en donde se esperan los cambios más acentuados en el espectro.

En la Figura 4.7, así como en la parte inferior de la Figura 4.6, podemos apreciar que tanto de la transición ocurre en un intervalo de extensión ~ 175 K (0.009 Kk_B/Δ). Al inicio, el ensamble empieza a presentar lentamente cúmulos ico-twisted, representados en la curva por la disminución de

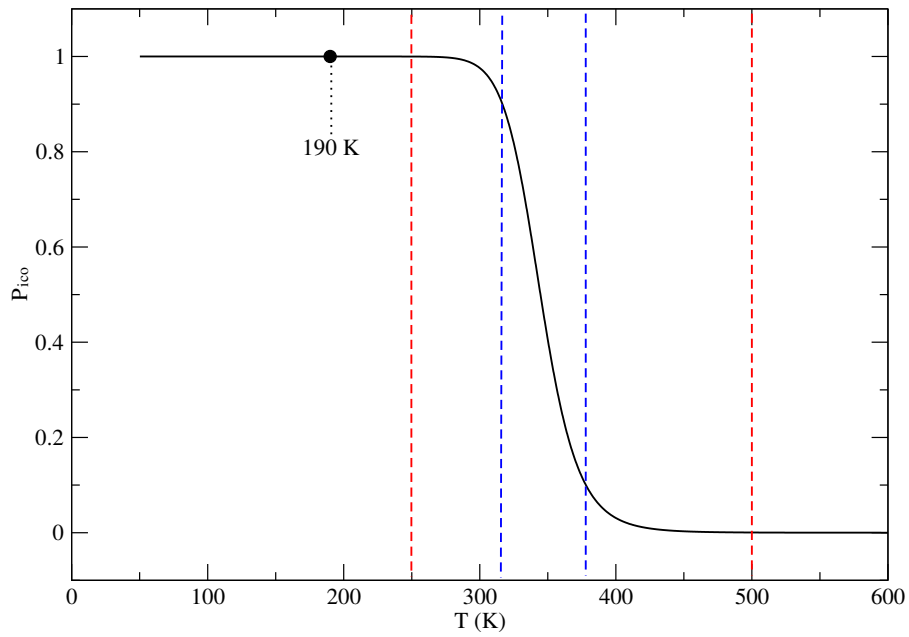


Figura 4.7: Fracción de cúmulos con la estructura de un icosaedro dentro del ensamble de Na_{309} con respecto a la temperatura, calculado con un $\Delta = 1.59$ meV/átomo. Se separan con líneas rojas punteadas la zona donde en el ensamble existe una combinación de icosaedros e ico-twisted, de las zonas donde todos los cúmulos poseen sólo una estructura. Adicionalmente se marca con líneas azules el intervalo donde los icosaedros pasan de formar el 90% al 10% de la población de cúmulos. También se señala la temperatura donde ocurre la transición en el experimento.

icosaedros. Después de eso, hay una disminución drástica en la población de icosaedros del ensamble (denotado por un intervalo marcado por líneas azules de amplitud ~ 55 K (0.0022 Kk_B/Δ), en el cual los icosaedros pasan de formar un 90 % de la población a un 10 %) y los cúmulos ico-twisted pasan a formar la mayor parte del cúmulo. Después se requiere una mayor temperatura para transformar por completo todos los cúmulos del ensamble, por lo que es posible que algunos cúmulos lleguen a fusionarse antes de presentar la estructura ico-twisted.

Usando esta estimación de las poblaciones de cúmulos con una estructura o la otra, se logró construir la forma que tendría el espectro fotoelectrónico a diferentes etapas de la transición. En la Figura 4.8 se pueden observar básicamente las formas de las densidades de estados electrónicos de icosaedro y del ico-twisted representados con una línea negra y una línea azul respectivamente. También se ve con una línea roja, la forma que tendría el espectro foto-electrónico cuando haya una igualdad en las poblaciones de icosaedros e ico-twisted, que ocurre a T_{SS} . Adicionalmente en la Figura 4.9 se muestran múltiples estimaciones del espectro a diferentes etapas de la transición, que tan rápido se alcanzan estas etapas está dado por las curvas mostradas en las Figuras 4.7 y 4.6.

Con esta información podemos darnos cuenta de cómo se da esta transición: poco a poco empiezan a aparecer cúmulos con otra estructura hasta que cierto punto incrementa altamente la tasa en la que estos aparecen, y finalmente el resto de la población de cúmulos con la primera configuración va desapareciendo lentamente. Si bien en la primera parte del proceso el espectro fotoelectrónico no cambia mucho, estos aún son notables. En efecto, concluimos que el cambio del espectro fotoelectrónico del ensamble inducido por su cambio de temperatura es suficientemente acentuado para evidenciar la transición estructural.

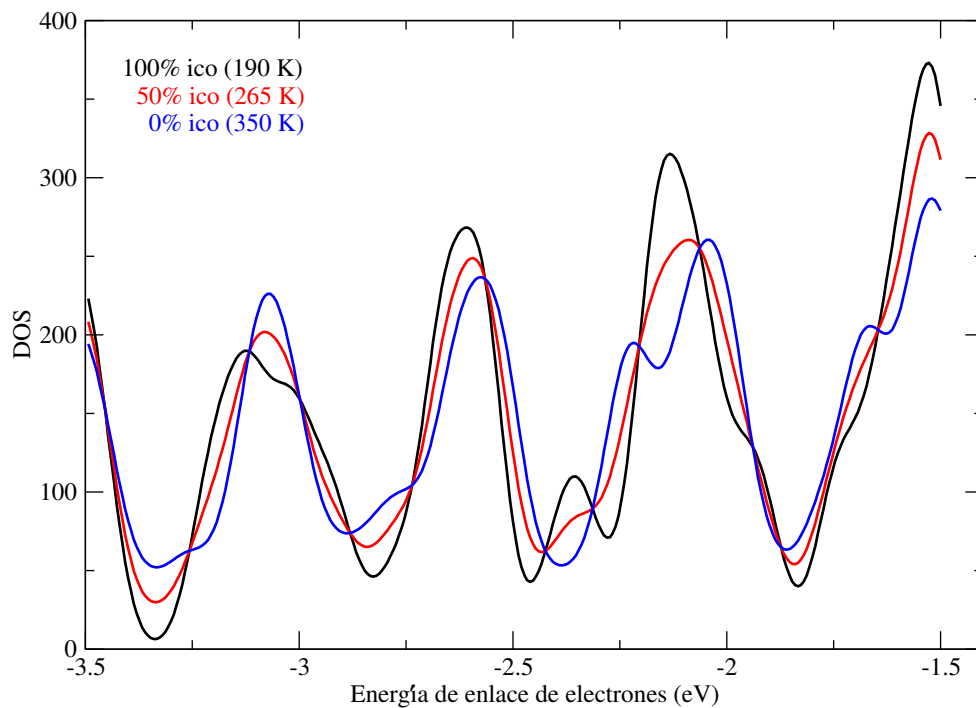


Figura 4.8: Estimación del espectro foto-electrónico del ensamblaje de Na₃₀₉ con diferentes fracciones de cúmulos con estructura icosaédrica: 100 % (negro), 50 % (rojo), y 0 % (azúl). Las temperaturas que aparecen entre paréntesis corresponden a las temperaturas donde se alcanzan esos porcentajes, según los cálculos realizados con $\Delta = 1.59$ meV/átomo.

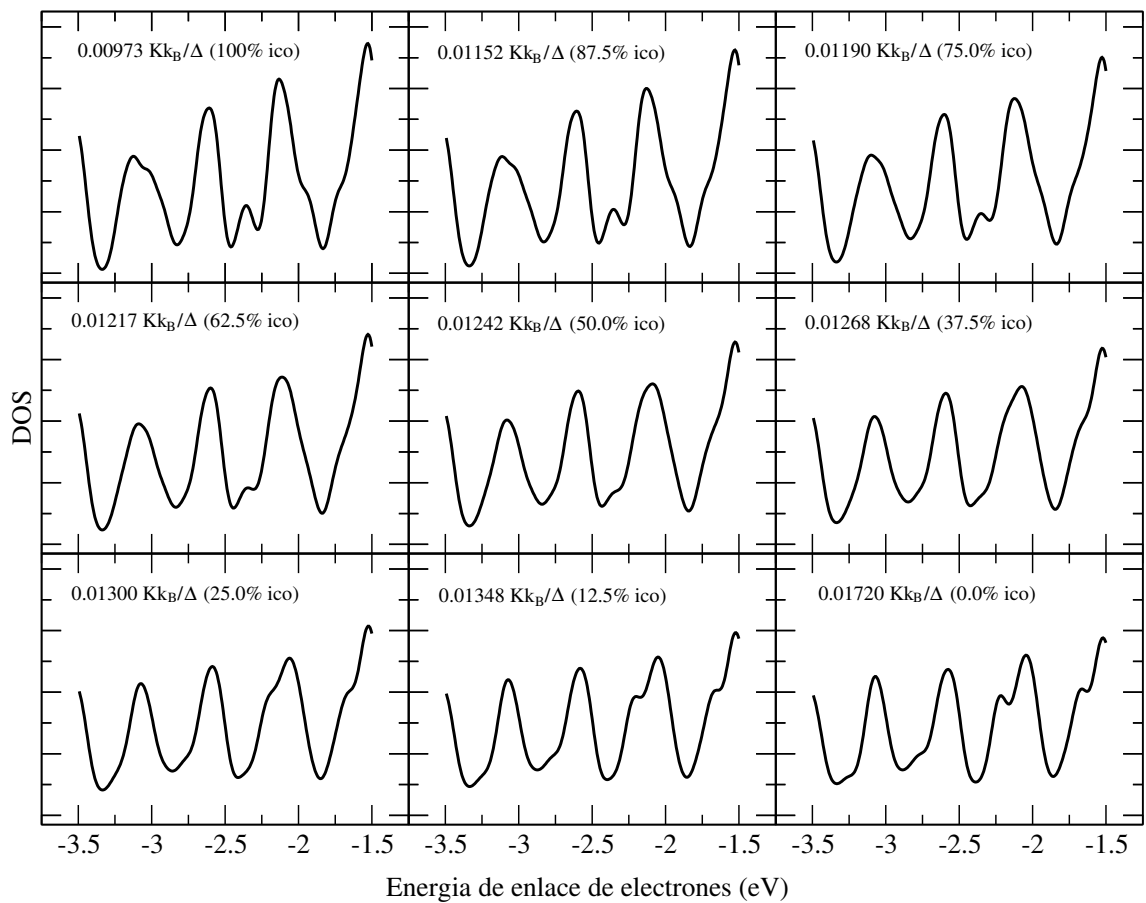


Figura 4.9: Estimaciones del espectro foto-electrónico del ensamble de Na_{309} a diferentes etapas de la transición. Cada espectro está acompañado con la temperatura relativa a Δ en la que se presenta ese espectro, así como la población de cúmulos con estructura icosaédrica que tiene el ensamble

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo se estudió la transición sólido-sólido que experimenta un ensamble de cúmulos Na_{309} , pasando de la estructura icosaedro a la propuesta ico-twisted. Aproximando las condiciones experimentales, el ensamble se considera efectivamente al vacío y en equilibrio termodinámico. Dado que los efectos de la presión del baño térmico se consideran despreciables este sistema cuenta con un solo grado de libertad que es la temperatura.

La transición se describió usando aproximaciones teóricas: DFT para obtener las propiedades mecánicas y electrónicas de los cúmulos, y un modelo armónico para el cálculo de las propiedades termodinámicas del ensamble. Se determinaron sus características complementando nuestros resultados teóricos con los resultados experimentales reportados. Específicamente se encontró que:

1. Tras calcular la curva calórica y capacidad calorífica del ensamble, se encontró que la transición ocurre de forma suave en un amplio intervalo de temperatura. Esta se nota principalmente en la capacidad calorífica ya que la curva calórica apenas se vé afectada durante la transición, lo que denota el bajo coste energético que requiere. En este caso llamamos temperatura de transición T_{SS} a la temperatura a la cual la capacidad calorífica alcanza su máximo.
2. Las transiciones sólido-sólido y sólido-líquido se traslapan parcialmen-

te. El incremento de la temperatura del ensamble desde su fase sólida más estable induce en él la transición de sus cúmulos de una estructura icosaédrica a la ico-twisted. Pero antes de finalizarla sus cúmulos empiezan a fundirse. Por esta razón es difícil identificar la estructura de forma experimental ya que normalmente lo hacen a través del espectro foto-electrónico del ensamble y la densidad de estados electrónicos del cúmulo en dicha estructura.

3. La temperatura donde ocurre la transición depende fuertemente de la multiplicidad relativa de la estructura propuesta R respecto al icosaedro, así como de la diferencia de energías cohesivas de los cúmulos en estas configuraciones (Δ). El problema con este último es que el cálculo numérico de la energías cohesivas viene con una incertidumbre que se encuentra en el mismo orden de magnitud que Δ , lo que se traduce a que la temperatura de transición termine teniendo una incertidumbre de más de 200 K.
4. Con el valor de Δ originalmente calculado se encontró que es despreciable la fracción del ensamble constituida por cúmulos en la estructura propuesta a temperaturas menores que la de fusión. Tras analizar otros posibles valores de Δ , es posible encontrar una notable fracción del ensamble compuesta de cúmulos transformados antes de la fusión en el rango entre 1.59 y 2.0 meV/átomo. La cual alcanza el 52% para el extremo inferior. Sin embargo estimamos que los cúmulos ico-twisted tendrían que formar aproximadamente el 25% de la población para ser observable, lo que solo se lograría en los valores entre 1.59 y 1.67 meV/átomo. Teniendo en cuenta que la incertidumbre de Δ es de 1.6 meV/átomo, la transición es observable en solo el 5% de los posibles valores de Δ .
5. Usando la relación de la ecuación 2.13, tenemos que la transición está caracterizada por un cambio de entropía $\Delta s \sim 0.0811 k_B/\text{átomo}$, a pesar de que la incertidumbre en el calor latente $q = \Delta$.

6. Una de las formas de describir una transición de fase de una sustancia es mediante su tipo u orden. Pero estas clasificaciones están definidas en el orden de la derivada del espacio fase en el que se presenta una no analiticidad, cosa que no se presenta en el ensamble de cúmulos. A pesar de eso, esta transición tiene similitudes con las transiciones de primer orden, por ejemplo la presencia de un calor latente.
7. Los cambios en el espectro fotoelectrónico del ensamble a medida que ocurre la transición se observan en un amplio intervalo de temperatura. Lo que causa que el espectro cambie de forma gradual a lo largo de la transición y no bruscamente como se describe experimentalmente.
8. Dado lo mostrado en los puntos 4 y 7, la probabilidad de que el espectro fotoelectrónico fuera capaz de reflejar la transición entre la estructura icosaédrica y la ico-twisted es muy baja, por lo tanto, se determinó que la estructura propuesta ico-twisted no es la causante de la transición estructural sugerida por los experimentos.
9. Para poder estimar la T_{SS} usando únicamente el espectro fotoelectrónico en función de la temperatura, sería necesario conocer el espectro a lo largo de toda la transición, lo que implica que se necesitaría que los cúmulos no se fundan antes que todos se transformen. En este caso se podría aproximar T_{SS} como el punto medio del intervalo donde ocurre la transición, o incluso por un análisis de la morfología del espectro.
10. A pesar de que la estructura propuesta es inconsistente con las propiedades termodinámicas y electrónicas obtenidas de experimentos con el ensamble, tras este trabajo podemos darnos una idea de que características debería tener esa estructura, particularmente en los elementos que usa el modelo de Bixon y Jorner para describir la transición. Dado que la transición no parece reflejarse en la curva calórica y capacidad calorífica medidas experimentalmente, es de esperarse que Δ sea muy pequeño de tal manera que el salto energético no sea muy apreciable

(característica que si cuenta ico-twisted). Por otro lado, para que la transición ocurra de forma más pronunciada se esperaría que la multiplicidad R fuera mayor y/o que las frecuencias ω_i sean más pequeñas.

11. Se puede hacer una estimación de las propiedades que debería tener esa estructura para que $T_{SS} = 190$ K, como lo afirma el experimento. Asumiendo que no tenga mucha diferencia en el producto de ω_i y que tenga la misma multiplicidad $R = 30$, Δ tendría que adoptar el valor de 1.3 meV/átomo, que no es un valor muy lejano al que medimos. Mientras que si queremos fijar un $\Delta = 1.59$ meV/átomo, que es el mínimo que podría adoptar nuestra propuesta, R tendría que tener un valor alrededor de 4000. Esto nos dice que la diferencia de energía cohesiva es el principal factor que determina a que temperaturas se realiza la transición.

La metodología presentada es efectiva para evaluar la posibilidad de que una estructura candidata realmente sea la estructura desconocida. El modelo de Bixon y Jortner incluso puede trabajar con la presencia de más de dos configuraciones de equilibrio mecánico, siempre y cuando se pueda obtener su respectivo espectro de frecuencias, por lo que se puede trabajar la teoría en la que hubo una transición sólido-sólido a múltiples estructuras, en las que puede estar incluidas la ico-twisted.

Por otro lado, aún quedan muchos problemas por resolver con los modelos teóricos. Dado que estimamos que el valor de Δ tiene que ser pequeño, y que los modelos que empleamos para su cálculo no nos da la precisión que necesitamos, podría ser necesario el uso de otra herramienta que nos de ese valor de forma más precisa, o buscar otro modelo que no requiera esa propiedad de forma directa para el cálculo de las propiedades termodinámicas. También es posible explorar otras posibles estructuras donde el cúmulo de Na_{309} sea estable, o incluso se puede considerar la transición a múltiples configuraciones.

Bibliografía

- [1] Hellmut Haberland, Thomas Hippler, Jörn Donges, Oleg Kostko, Martin Schmidt, and Bernd von Issendorff. Melting of Sodium Clusters: Where Do the Magic Numbers Come from? *Physical Review Letters*, 94(3):035701, January 2005.
- [2] Juan A. Reyes-Nava, Oscar Olvera-Neria, Francisco Pola-Albores, and Guillermo Ibáñez. A new equilibrium structure for the Na₃₀₉ cluster. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(4):73, April 2019.
- [3] M Bixon and Joshua Jortner. Energetic and thermodynamic size effects in molecular clusters. *The Journal of chemical physics*, 91(3):1631–1642, 1989.
- [4] F Calvo and F Spiegelmann. Mechanisms of phase transitions in sodium clusters: From molecular to bulk behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 112(6):2888–2908, 2000.
- [5] E. G. Noya, J. P.K. Doye, D. J. Wales, and A. Aguado. Geometric magic numbers of sodium clusters: Interpretation of the melting behaviour. *The European Physical Journal D*, 43(1):57–60, July 2007.
- [6] Juan A. Reyes-Nava, Joel Moreira, Joel Pantoja, Guillermo R. Ibáñez, and Ignacio L. Garzón. The structural transition of the Na₃₀₉ clusters. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(9):276, September 2016.
- [7] R. Kusche, Th. Hippler, M. Schmidt, B. von Issendorff, and H. Haberland. Melting of free sodium clusters. *The European Physical Journal D*

- *Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 9(1):1–4, December 1999.
- [8] H. Haberland. Melting of clusters. In *Atomic clusters and nanoparticles. Agregats atomiques et nanoparticules*, pages 29–56. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [9] M. Schmidt, J. Donges, Th. Hippler, and H. Haberland. Influence of energy and entropy on the melting of sodium clusters. *Physical Review Letters*, 90(10), mar 2003.
- [10] Martin Schmidt and Hellmut Haberland. Phase transitions in clusters. *Comptes Rendus Physique*, 3(3):327–340, 2002.
- [11] Martin Schmidt, Robert Kusche, Thomas Hippler, Jörn Donges, Werner Kronmüller, Bernd von Issendorff, and Hellmut Haberland. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms. *Physical Review Letters*, 86(7):1191–1194, feb 2001.
- [12] Raju P. Gupta. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 23(12):6265–6270, jun 1981.
- [13] Oleg Kostko, Bernd Huber, Michael Moseler, and Bernd von Issendorff. Structure Determination of Medium-Sized Sodium Clusters. *Physical Review Letters*, 98(4):043401, January 2007.
- [14] Huziel E. Saucedo, J. Jesús Pelayo, Fernando Salazar, Luis A. Pérez, and Ignacio L. Garzón. Vibrational spectrum, caloric curve, low-temperature heat capacity, and debye temperature of sodium clusters: The Na_{139+} case. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(21):11393–11398, 2013.
- [15] Pavel A. Frantsuzov and Vladimir A. Mandelshtam. Size-temperature phase diagram for small lennard-jones clusters. *Physical Review E*, 72(3), sep 2005.

- [16] Weikai Qi, Yi Peng, Yilong Han, Richard K. Bowles, and Marjolein Dijkstra. Nonclassical nucleation in a solid-solid transition of confined hard spheres. *Physical Review Letters*, 115(18), oct 2015.
- [17] Yaoqi Zhou, Martin Karplus, Keith D. Ball, and R. Stephen Berry. The distance fluctuation criterion for melting: Comparison of square-well and morse potential models for clusters and homopolymers. 116:2323–2329, 2002.
- [18] A. John Wilson. Volume of n-dimensional ellipsoid. *Scientia Acta Xaveriana*, 1(1):101,106, December 2009.
- [19] Max C. Holthausen Wolfram Koch. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2001.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, nov 1964.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, nov 1965.
- [22] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. 54(16):11169–11186, oct 1996.
- [23] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. 77(18):3865–3868, oct 1996.
- [24] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman, P. Blaha, S. Blugel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Du ak, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Granas, E. K. U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. R. Hamann, P. J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth,

D. Iu an, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepernik, E. Kucukbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordstrom, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunstrom, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. J. van Setten, V. Van Speybroeck, J. M. Wills, J. R. Yates, G.-X. Zhang, and S. Cottenier. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280):aad3000–aad3000, mar 2016.