

Efectos Superficiales en la Estadística de la Densidad Local de Estados en Nanopartículas Metálicas.

J. A. GASCÓN y H. M. PASTAWSKI

Fa.M.A.F - UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
CIUDAD UNIVERSITARIA - (5000) CÓRDOBA - ARGENTINA
e-mail: gascon@famaf.unc.edu.ar; horacio@famaf.unc.edu.ar

Resumen

El corrimiento en las energías de ionización de átomos superficiales de una nanopartícula metálica respecto del interior puede producir bandas superficiales. En un modelo simple de enlaces fuertes la proyección de la densidad de estados electrónicos (DOS) sobre estos sitios presenta dos estructuras independientes. Una caracterizada por el espaciamiento de niveles de los estados del interior y otra propia de los estados superficiales. La coexistencia de estas bandas quasi-ortogonales es evidente en el cálculo de la distribución de la densidad local de estados (LDOS). Ésta es proporcional, en la Resonancia Magnética Nuclear (NMR), al espectro de absorción determinado por la distribución de corrimientos de Knight de los núcleos magnéticos.

Abstract

The shift in the ionization energy on the surface atoms of a metallic nanoparticle with respect to the bulk, can produce surface bands. In a simple Tight Binding model the projection of the electronic density of states (DOS) on these sites presents two independent structures. One of them is characterized by the level spacing coming from the bulk and the other arises from the surface states. The coexistence of these quasi-orthogonal bands is evident in the distribution of the local density of states (LDOS). This is proportional, in the Nuclear Magnetic Resonance (NMR), to the absorption spectra determined by a distribution of Knight shifts of the magnetic nuclei.

Introducción

Diversos experimentos de NMR han mostrado efectos de tamaño en nanopartículas metálicas¹⁻³. El espectro de absorción se torna muy asimétrico y ancho al disminuir la temperatura o el tamaño de las partículas. Estudios de tiempo de relajación³ T_1 indican que el espectro es inhomogéneo, evidenciando fenómenos de naturaleza local. Recientemente, esto se ha interpretado⁴ considerando una descripción estrictamente local para el Paramagnetismo de Pauli. Si μ_B es el magnetón de Bohr y $N(\epsilon_F, \mathbf{r})$ la densidad local de estados (LDOS) en el nivel de Fermi, la susceptibilidad local de Pauli resulta:

$$\chi_p(\mathbf{r}) = \mu_B^2 N(\epsilon_F, \mathbf{r}). \quad (1)$$

Esta ecuación expresa que, debido a las condiciones de contorno finitas y a fenómenos de interferencia propios de los sistemas mesoscópicos, la polarización electrónica es *inhomogénea*.

La interacción hiperfina entre los espines nu-

cleares y los espines electrónicos produce diferentes corrimientos de la frecuencia de resonancia para cada núcleo en la nanopartícula, que resultan proporcionales a la LDOS,

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) \propto \chi_p(\mathbf{r})H, \quad (2)$$

donde H es el campo magnético externo. Esta es la clave para medir indirectamente la densidad local de estados mediante la Resonancia Magnética Nuclear.

En trabajos anteriores⁵ hemos calculado la forma de línea de NMR en nanopartículas metálicas según un modelo de Enlaces Fuertes (LCAO) considerando las fluctuaciones en la densidad local de estados. Un resultado notable es el comportamiento universal de las curvas respecto a la variación de la energía térmica $k_B T$ o al espaciamiento medio de niveles Δ en la energía de Fermi (inversamente proporcional al volumen de la partícula). Esto se traduce en una ley de escala para los corrimientos de Knight o para la susceptibilidad de Pauli⁶ cuyo parámetro relevante es $\delta \equiv k_B T / \Delta$. Aunque existen efectos

superficiales, sólo promueven un leve apartamiento de la ley universal. Sin embargo los cálculos previos no incluyen procesos de auto-consistencia que den una energía de ionización para los sitios superficiales diferente de los sitios del interior de la nanopartícula. Esto sería esperable tanto en una partícula metálica con átomos adsorbidos como en una partícula de composición única. En el presente trabajo introducimos *a priori* un corrimiento en las energías de sitio sobre la superficie respecto a las del interior⁷, mostrando la aparición de efectos superficiales marcados en la distribución de la LDOS y por consiguiente en la línea de NMR.

Resultados

El metal es descrito por el Hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^M E_i c_i^\dagger c_i + \sum_{j>i} \sum_{i=1}^M (V_{ji} c_j^\dagger c_i + V_{ij} c_i^\dagger c_j),$$

donde E_i es la energía del estado atómico s centrado en el i -ésimo sitio, y V_{ij} las energías cinéticas de salto entre sitios. M es el número de orbitales. Las energías de sitio son tomadas desordenadas según el modelo de Anderson. Todas las energías correspondientes a un único orbital s están distribuidas aleatoriamente entre $E_i - W/2$ y $E_i + W/2$. Para los sitios que llamaremos internos $E_i = 0$ y para los sitios que llamaremos superficiales $E_i = U$. Las interacciones entre partículas que dan lugar a transferencias de carga son tenidas en cuenta mediante un ensanchamiento (inhomogéneo) de los niveles de energía ($E_i \rightarrow E_i - i\Gamma_i$) de los sitios superficiales. Asumiendo que se cumple $\Gamma_i \ll V$ y despreciando efectos de localización podemos tomar $\Gamma_i = \eta_0$ para todos los sitios de la partícula. Como se muestra en la Ref. 4 el efecto de la temperatura resulta en un ensanchamiento adicional de los niveles de energía ($\eta = \eta_0 + k_B T$). Mediante la evaluación de la función de Green con el método de Fracción Continua de Matrices⁸ se calculó la distribución estadística de la densidad local de estados, tomando un ensamble de 100 configuraciones diferentes. Todas las densidades de estados obtenidas fueron normalizadas respecto de la densidad en un sitio inter-

no $N_0(\epsilon_F)$ para una partícula de $15 \times 15 \times 15$ orbitales, representando el metal macroscópico. De este modo se define $x = N(\epsilon_F, \mathbf{r}) / N_0(\epsilon_F)$, y $I(x)$ como la probabilidad de un dado valor x . En términos de los corrimientos en frecuencia $x = (\omega - \omega_0) / (\omega_K - \omega_0)$, donde ω_K es el corrimiento en frecuencia del metal macroscópico y ω_0 la frecuencia de los núcleos de metal en materiales dieléctricos (ej: sal). Los efectos cuánticos de tamaño se manifiestan de modo que el máximo de la línea de NMR va desde $x = 1$ (metal macroscópico) hacia $x = 0$ (sal) a la vez que la línea se ensancha y asimetriza a medida que la temperatura o el volumen de la partícula disminuyen.

Por conveniencia numérica estudiamos una partícula con $M = 7 \times 7 \times 7$ orbitales ordenados en una estructura cúbica simple. Para modelar las relaciones superficie volumen deseadas los sitios con energía U fueron elegidos sobre un lado del cubo. $M_s = 7 \times 7 = 49$ son orbitales superficiales y $M_i = 6 \times 7 \times 7 = 294$ son orbitales internos.

La figura 1 muestra la distribución de la LDOS de los sitios pertenecientes a la superficie.

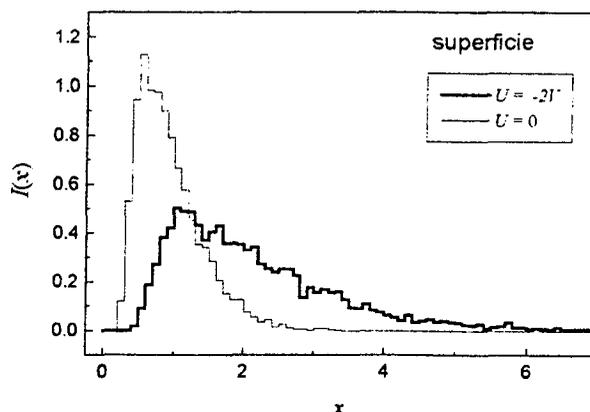


Figura 1: Distribución estadística de la densidad local de estados (LDOS) de los sitios superficiales cuando $U = -2V$ sobre los sitios superficiales (línea oscura) y cuando $U = 0$ (línea clara). $\epsilon_F = -3V$, $W = 1V$ y $\eta = 0.05V$.

Puede verse que el efecto de este corrimiento en las energías es ensanchar la distribución, insinuándose un doble pico. En la figura se compara la distribución de la densidad local de estados de los sitios superficiales cuando es puesto un corrimiento $U \neq 0$ (línea oscura),

respecto de la configuración homogénea con $U = 0$ (línea clara). Esto sugiere la existencia de varias escalas de fluctuaciones marcadas en la LDOS.

La Figura 2(a) muestra la proyección de la densidad de estados (DOS) sobre todos los sitios con energía superficial. Pueden verse dos estructuras, una de los estados de superficie con espaciamiento típico Δ_s y otra de espaciamiento típico Δ_i perteneciente a los estados del interior, los cuales entran con poco peso sobre la banda superficial como consecuencia de que U provee una barrera de energía que evita que se mezclen los estados de igual simetría ($k_{||}$).

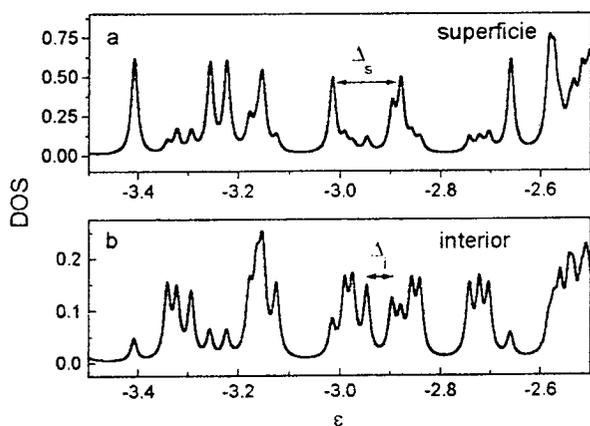


Figura 2: Densidad de estados proyectada sobre a) los sitios con energía U y b) los sitios internos. $M_s = 49$ y $M_i = 294$. $W = 1V$ y $\eta = 0.008V$.

La banda superficial provee la estructura global en la densidad de estados. La probabilidad de un dado valor

$$I(x) = \left(\frac{dx}{d\epsilon} \right)^{-1}$$

resultante de esta estructura dará valores de alta densidad con gran dispersión por las fluctuaciones de picos, y valores de baja densidad con mayor probabilidad por las fluctuaciones sobre valles. Del mismo modo la banda de los estados internos provee una estructura local con picos y valles locales que darán nuevamente una distribución de probabilidad asimétrica con un máximo. Por lo tanto, el producto de estas distribuciones da origen a los dos picos en la estadística de la LDOS de los sitios superficiales. La distribución de la LDOS sobre los sitios internos (Fig. 3) no muestra un ensanchamiento adicional respecto de la configuración con $U = 0$. La

justificación de esto puede verse en la proyección de la DOS sobre estos sitios (Fig. 2(b)): Los estados superficiales poseen una estructura menos densa y además entran con poco peso, por lo que la banda superficial es absorbida en la estructura de la banda interna y no resulta distinguible.

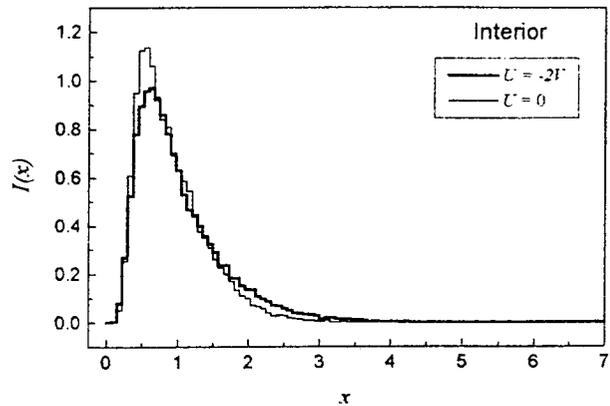


Figura 3: Distribución estadística de la densidad local de estados (LDOS) de los sitios internos cuando $U = -2V$ sobre los sitios internos (línea oscura) y cuando $U = 0$ (línea clara). $\epsilon_F = -3V$, $W = 1V$ y $\eta = 0.05V$.

La condición para que estos efectos se manifiesten en la distribución de la LDOS es tomar $\Delta_s > \Delta_i$ (teniendo en cuenta que los anchos de banda para un metal de 3 y 2 dimensiones son respectivamente $12V$ y $8V$), en este caso $\Delta_s \approx 4\Delta_i$. Esto garantiza que existan dos estructu-

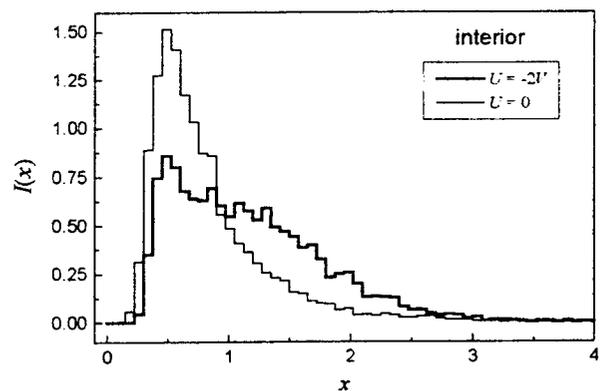


Figura 4: Los sitios con energía superficial están sobre toda la superficie de un cubo de $6 \times 6 \times 6$ orbitales. $M_s = 152$ y $M_i = 64$. $\epsilon_F = -3V$, $W = 1V$ y $\eta = 0.05V$.

ras bien marcadas en la DOS. Esto sugiere que si la relación es invertida, es decir $\Delta_i > \Delta_s$, los efectos podrían manifestarse sobre la distri-

bución de la LDOS de los sitios internos. La configuración debe ser tal que los sitios con energía superficial con $E_i = U$ estén en mayor proporción que los sitios internos con energía $E_i = 0$. Un caso donde la relación es invertida es para una estructura de $6 \times 6 \times 6$ orbitales, tomando los seis lados del cubo con energía $U = -2V$ ($M_s = 144$ y $M_i = 72$). En este caso $\Delta_i \approx 3.5\Delta_s$.

La Figura 4 muestra la distribución de la LDOS de los sitios internos para esta nueva configuración. La distribución (línea oscura) posee un sobre-ensanchamiento respecto del caso homogéneo (línea clara) por las mismas razones dichas anteriormente donde aquí la relación Δ_s / Δ_i es invertida.

Conclusiones

Según lo mostrado en nanopartículas metálicas se espera que el espectro de absorción de NMR de los núcleos internos o el de los núcleos superficiales, manifieste la presencia de estados de superficie en una forma de línea sobre-ensanchada. Existen en principio, dos formas en las cuales estos efectos pueden ser observados:

1) La técnica de NMR SEDOR (spin echo double resonance) que consiste en realizar una doble resonancia sobre dos especies acopladas por alguna interacción directa como la dipolar o indirecta vía los electrones de conducción. Un ejemplo muy interesante de aplicación es en la Ref. 9. Allí Makowka *et al* realizan SEDOR sobre Carbono y Platino en nanopartículas de Pt en cuya superficie se encuentra CO químicamente adsorbido. De este modo puede obtenerse el espectro de resonancia como contribución de los núcleos superficiales del platino. En dicho trabajo se observa la presencia de un segundo pico en la línea de SEDOR que creemos podría ser una manifestación de los estados superficiales.

2) También sobre la base de la quimi-adsorción de moléculas como CO sobre la superficie de nanopartículas metálicas se ha observado¹⁰⁻¹², en particular, que el NMR del Carbono presenta un corrimiento hacia un carácter metálico. No sólo se verifica la ecuación de Korringa sobre el tiempo de relajación T_1 (con $1/T_1 \propto (N(\epsilon_F, \mathbf{r}))^2 / k_B T$) sino que además la forma línea presenta la

inhomogeneidad propia de los efectos de tamaño. Es decir, debido a la mezcla de la banda de conducción del metal con los orbitales moleculares del CO, el corrimiento en frecuencia de los núcleos de C posee información de la LDOS de los núcleos superficiales del metal. Eventualmente un estudio de NMR de las moléculas adsorbidas también daría evidencia de estados superficiales.

Este trabajo fue realizado en el LANAIS de RMN (UNC-CONICET) con el aporte financiero de SeCyT-UNC, CONICOR y CONICET. Agradecemos discusiones con V. N. Prigodin, H.B. Brom y A. Bonivardi.

-
- 1 - W. P. Halperin, Rev. Mod. Phys. **58**, 533 (1986). H. B. Brom, D. van der Putten, and J. L. de Jongh, in *Physics and Chemistry of Metal Clusters*, edited by L. J. de Jongh (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1994)
 - 2 - H. E. Rhodes, P. K. Wang, H. T. Stokes, C. H. Slichter and J. H. Sinfelt, Phys. Rev. B **26**, 3559 (1982).
 - 3 - J. P. Bucher and J. J. van der Klink, Phys. Rev. B **38**, 11038 (1988)
 - 4 - K. B. Efetov and V. N. Prigodin, Phys. Rev. Lett. **70**, 1315 (1993).
 - 5 - H. M. Pastawski and J. A. Gascón, Phys. Rev. B **56**, 4887 (1997). H. M. Pastawski, J. A. Gascón and E. Medina, Anal. de la Asoc. Quím. Arg. **84**, 397 (1996)
 - 6 - Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik and I. I. Moiseev, Nature **384**, 621 (1996).
 - 7 - D. Kalkstein and P. Soven, Surface Science **26**, 85 (1971)
 - 8 - H. M. Pastawski, J. F. Weisz and S. Albornoz, Phys. Rev. B **28**, 6896 (1993).
 - 9 - C. D. Makowka, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt, Phys. Rev. B **31**, 5663, (1985).
 - 10 - L. R. Becerra, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt, Phys. Rev. B **52**, 11457 (1995).
 - 11 - S. E. Shore, J. P. Ansermet, C. P. Slichter and J. H. Sinfelt, Phys. Rev. Lett. **58**, 953, (1987).
 - 12 - K. W. Zilm, L. Bonneviot, G. L. Haller, O. H. Han and M. Kermarec, J. Phys. Chem. **94**, 8495, (1990)