

Capas electrónicas en nanopartículas

José María Pizarro

Dpto. de Física Teórica, Atómica y Óptica. Universidad de Valladolid

La aparición de una estructura de capas en las nanopartículas metálicas es uno de los trabajos pioneros en el área investigadora de la Nanociencia y se debe al trabajo experimental de los científicos W. Knight y colaboradores. Como iniciación en el área, es una buena idea hacer un pequeño resumen de este tema y entender uno de los conceptos más básicos de las nanopartículas y qué es la estructura de capas y la presencia de los números mágicos de átomos.

Introducción

Desde la década de los años 80, la Nanociencia ha sido una rama de la Ciencia en auge, con numerosas aplicaciones en diversas industrias, como la automovilística, farmacéutica o militar, por nombrar unas pocas. Fue gracias al trabajo pionero de *Knight et al.* en 1984 (con la fabricación de nanopartículas metálicas y la evidencia de una estructura de niveles discretos en las mismas) y *Kroto et al.* en 1985 (en la fabricación y en el estudio del fullereno C_{60}) por el cual la Nanociencia empezó a tomar importancia en el ámbito investigador y, más tarde, en el ámbito industrial.

Así pues, merece la pena hacer una revisión del experimento que realizaron en 1984 W. Knight y colaboradores sobre las nanopartículas de metales alcalinos [1]. Para ello, veremos si las teorías de sistemas multielectrónicos nos permiten explicar los resultados del experimento y, gracias a los cálculos computacionales, comentaremos si aparece o no esta estructura de capas.

No conviene perder de vista que este artículo es una revisión muy breve de un tema mucho más amplio y que se va a centrar sobre todo en los cálculos de la simulación y en ver si se reproducen o no los resultados experimentales. Para más información sobre la fabricación experimental de nanopartículas y la base teórica de los cálculos se pueden buscar las referencias bibliográficas que cito [2][3].

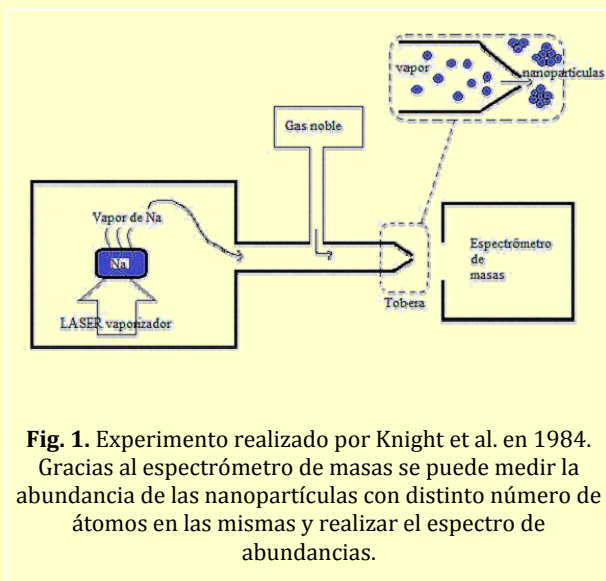
Experimento de Knight *et al.*, (1984)

Antes de comenzar a explicar el experimento de *Knight et al.* conviene decir qué es una nanopartícula. Una nanopartícula es una agrupación de átomos, de tamaño nanométrico ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), en el intervalo entre las moléculas y los sólidos macroscópicos, por lo que el rango de a qué llamamos una nanopartícula va desde una agrupación de 2 ó 3 átomos hasta decenas de miles de ellos. A la pregunta ¿qué diferencia una nanopartícula de un sólido macroscópico?, tenemos que responder diciendo que se diferencian siempre y cuando los átomos de la superficie del sistema en cuestión jueguen (nanopartícula) o no (sólido macroscópico) un papel importante en las distintas propiedades del mismo.

Por ejemplo, veremos en este caso que las nanopartículas no presentan las características bandas de energía (niveles continuos de energía) de los sólidos, si no que tienen una estructura de capas (niveles discretos de energía) similar a los átomos aislados o núcleos. Así pues, también podremos definir las nanopartículas como un sistema microscópico en el que el paso al sistema macroscópico se puede observar (entre otras propiedades a elegir) cuando las capas de energía pasan a ser bandas de energía.

Una vez definido lo que es una nanopartícula y lo que la diferencia de otros sistemas atómicos, vamos a ver en qué consiste el experimento que realizaron *Knight et al.* en 1984 sobre nanopartículas de metales alcalinos no mayores de unos cientos de átomos. Un esquema sencillo del mismo se puede ver en la Fig. 1. En este experimento, *Knight et al.* fabricaron las nanopartículas metálicas mediante el proceso

conocido como “expansión supersónica en una tobera” y que consiste en lo siguiente: se vaporiza una pieza de un metal alcalino (en este caso, sodio). El vapor del alcalino se empuja con un gas noble (que ejerce el papel de baño termostático) a una alta presión y se hace pasar por una tobera, en la cual el vapor sufre una expansión supersónica (es decir, los átomos alcalinos del vapor empiezan a colisionar en una zona pequeña y se van agrupando en nanopartículas de distintos tamaños). Estas nanopartículas, al colisionar, se calientan y tienden a evaporar átomos. Una vez que termina la expansión supersónica domina la evaporación hasta que se van enfriando las nanopartículas, creándose de tamaños entre 2 y 100 átomos mediante un proceso estadístico.



Se descubrió que las nanopartículas con menor tasa de evaporación (que corresponde a una energía de enlace entre los átomos mayor) son las más abundantes. Dichas nanopartículas seguían un patrón, con máximos en abundancia para unos números determinados de átomos (llamados números “mágicos”) en la nanopartícula ($N=8, 20, 40, \dots$). También se descubrió que la abundancia relativa para cada número de átomos en la nanopartícula dependía de la presión del gas noble (a más presión, las nanopartículas con mayor N se hacen más abundantes). Todo esto puede verse en la Fig. 2.

Estas nanopartículas mágicas, las cuales son las más abundantes, son también las más estables, por lo que presentan el potencial de ionización IP (que es la energía mínima para arrancar un electrón de la nanopartícula) más alto, tal y como se ve en la Fig. 3 para las nanopartículas de Potasio. Los picos en el espectro de abundancias y en el potencial de ionización para los números mágicos nos hacen

pensar en que existe una estructura de niveles discretos de energía en estas nanopartículas, correspondiéndose estos números mágicos a capas completas de electrones en las mismas, de forma similar a como sucede en átomos.

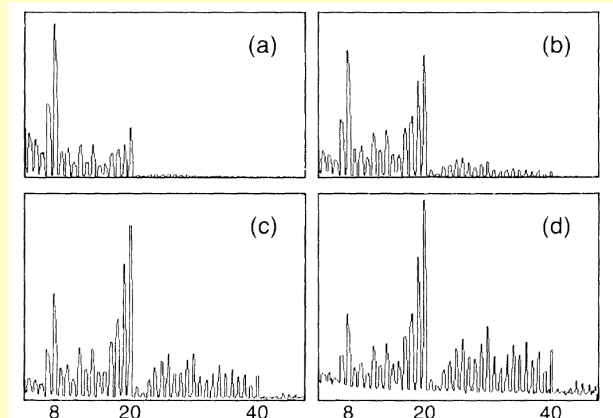


Fig. 2. Espectros de abundancia de nanopartículas de Sodio a distintas presiones del gas noble Argón. Tomado de la referencia [1].

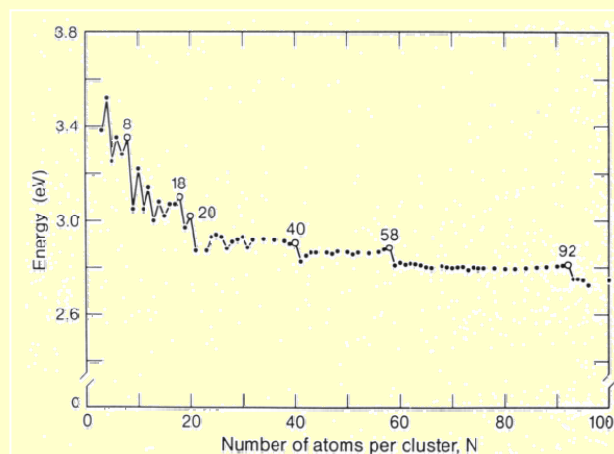


Fig. 3. Potenciales de ionización experimentales para las nanopartículas de Potasio. Tomado de la referencia [2].

Una vez entendido el experimento, vamos a ver si somos capaces de predecir esta estructura mediante unos cálculos computacionales basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) para el tratamiento de los electrones (es decir, el potencial electrónico) y el modelo Jellium esférico para tratar la estructura iónica de estas nanopartículas (es decir, el potencial iónico y la forma de las nanopartículas).

Cuando hablamos de “estructura iónica” nos estamos refiriendo a la estructura que tienen estas nanopartículas, similar a lo que ocurre en sólidos

cuando hablamos de estructuras cúbicas simples, *bcc*, *fcc*, etc.

Una breve descripción de la Teoría del Funcional de la Densidad

Como ya hemos comentado, la base del tratamiento de la parte electrónica de nuestro sistema está fundamentada en la DFT [4]. Esta teoría, parecida a la teoría de Hartree-Fock (HF), nos permite calcular todas las propiedades del sistema sin más que calculando la densidad electrónica en el estado fundamental del mismo (a diferencia de lo que ocurre en HF, la cual se basa en el cálculo de la función de onda total electrónica).

La DFT nos permite conocer los niveles de energía de las nanopartículas (el tratamiento del potencial iónico se hará en el siguiente apartado con el modelo Jellium, como ya hemos indicado) y precisa de dos teoremas de existencia, llamados teoremas de Hohenberg-Kohn. Estos dos teoremas nos aseguran que la energía total del estado fundamental del sistema E_0 se obtiene minimizando un cierto funcional de la densidad electrónica para el propio valor de la densidad electrónica fundamental ρ_0 :

$$E_0 = \min \left\{ E[\rho(\vec{r})] \right\}_{\rho_0}$$

$$\rightarrow \left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta [\rho(\vec{r})]} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$$

Donde $E[\rho(\vec{r})]$ es ese funcional de la densidad electrónica. La forma de este funcional se conoce de forma aproximada y se calcula a partir del potencial iónico (como hemos dicho, tratado en el modelo Jellium), el potencial de Hartree (contiene la interacción electrón-electrón) y la energía de intercambio-correlación (contiene la degeneración de intercambio debida al principio de Pauli y un término llamado energía de correlación), todos ellos dependientes de la densidad electrónica.

De forma usual, en la DFT se suele utilizar un modelo de partículas independientes (como en el modelo de Hartree) para definir la densidad electrónica a partir de unas funciones de onda que describen los orbitales de los electrones en el sistema. Así tenemos la densidad como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |u_i(\vec{r})|^2$$

donde las u_i son estas funciones orbitales electrónicas y N es el número de electrones de nuestro sistema.

Podremos entonces escribir el funcional a minimizar como:

$$E[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla^2 u_i(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} + \int V_{ion}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

donde el primer término del lado derecho de la igualdad es la energía cinética del modelo de partículas no interaccionantes (de ahí que salga un término de energía de correlación en E_{xc} que haga referencia a la parte interaccionante de la energía cinética que no consideramos en este término) y los otros tres términos hacen referencia a los potenciales y energías ya indicados anteriormente.

Pero, ¿cómo se calcula la densidad electrónica del estado fundamental y, a partir de ahí, la energía total y los niveles de energía que buscamos? Pues bien, dependiendo de cómo planteemos el término de intercambio-correlación de manera que se ajuste de forma correcta a nuestro problema concreto y como planteemos las funciones orbitales iniciales podremos resolverlo gracias a unas ecuaciones llamadas las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) de la DFT, las cuales se resuelven de forma autoconsistente y que son:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] u_i = \varepsilon_i u_i$$

Donde ε_i son los autovalores que nos dan los valores de energía de los estados electrónicos. Es decir, estos autovalores son los niveles discretos que buscamos.

Y ¿cómo se resuelven las ecuaciones de KS de forma autoconsistente? Pues se hace planteando una densidad electrónica inicial y calculando los diversos potenciales que hemos comentado. Una vez que tenemos estos potenciales y con las ecuaciones de KS, podemos calcular una nueva densidad electrónica a partir de las nuevas funciones orbitales u_i calculadas. Comparando la inicial y la nueva densidad, vemos si difieren mucho o poco y, dependiendo de nuestro criterio (usualmente de una diferencia entre densidades de $\Delta\rho=10^{-6}$ a.u.), habremos calculado nuestra densidad electrónica del estado fundamental o tendremos que repetir el mismo procedimiento pero esta vez con la nueva densidad electrónica. Así vamos calculando densidades de forma iterativa hasta que cumplamos el criterio de convergencia escogido (de forma usual, para unas pocas decenas de átomos en la nanopartícula, se precisan 200 ó 300 iteraciones).

Una vez calculada la densidad electrónica del estado fundamental, obtenemos los autovalores y podemos

para las nanopartículas y que nos permite mejorar nuestros cálculos para nanopartículas con electrones fuera de capas completas.

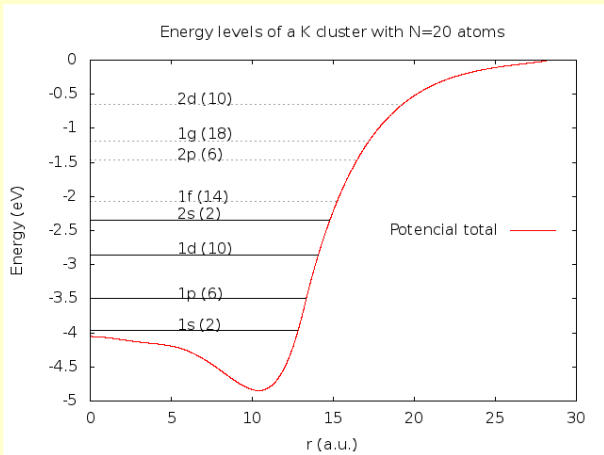


Fig. 5. Potencial efectivo (llamado “Potencial total”) de una nanopartícula neutra de Potasio de 20 átomos. Los niveles dibujados con línea continua están ocupados de electrones de acuerdo a la degeneración (número entre paréntesis) de los niveles de $2(2l+1)$ y los niveles discontinuos son niveles vacíos de electrones. Representación hecha gracias a los cálculos computacionales.

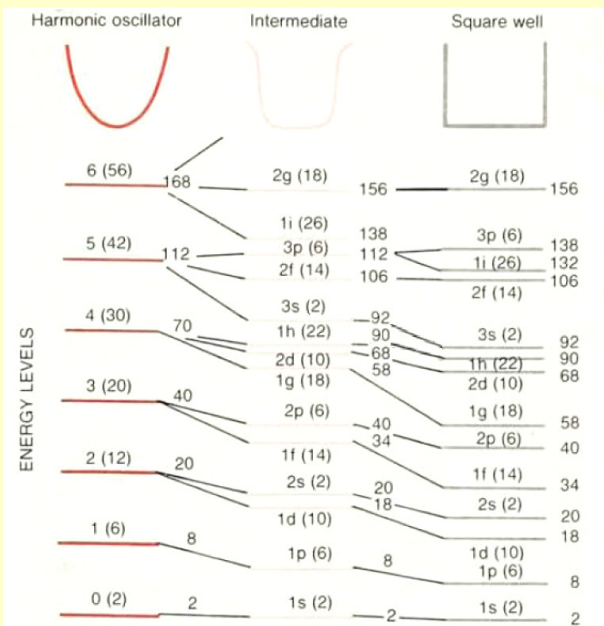


Fig. 6. Comparación entre los potenciales de oscilador armónico y de pozo cuadrado, donde el caso intermedio corresponde al potencial efectivo que se utiliza en este cálculo, como puede verse en la Fig. 4. Tomado de la referencia [7].

Como broche final, el modelo Jellium esférico nos permite caracterizar los diversos alcalinos mediante un único parámetro conocido como el radio de

Wigner-Seitz electrónico r_s , el cual se define como el radio de una esfera que corresponde a dividir el volumen total de la nanopartícula entre el número de electrones del mismo, lo que lleva a: $R=r_s N^{1/3}$

En el caso de metales monovalentes, este radio electrónico coincide con el radio de Wigner-Seitz de Física del Estado Sólido, lo que simplifica mucho el problema.

Metal	R_s [a.u.]
Li	3.27
Na	3.99
K	4.86
Rb	5.32
Cs	5.70

Tabla 1. Valores del valor del radio de Wigner-Seitz electrónico (que coincide con el usual de Sólidos) en unidades atómicas para los distintos alcalinos. Tomado del libro de la referencia [8].

Con todo esto, podemos aplicar el programa de simulación y ver si reproduce o no esta estructura de capas electrónicas que, después de tantas aproximaciones, buscamos. Para ello, calcularemos el potencial de ionización en función del número de átomos (o electrones, ya que coinciden para metales monovalentes y en el caso de una nanopartícula neutra) en la nanopartícula y veremos si salen esos máximos asociados a las capas completas de electrones.

$$IP(N) = E_0(N^+) - E_0(N)$$

Donde $IP(N)$ es el potencial de ionización de una nanopartícula con N átomos, $E_0(N^+)$ es la energía total del estado fundamental de la nanopartícula con N átomos y $(N-1)$ electrones de valencia y $E_0(N)$ es la energía total del estado fundamental de la nanopartícula neutra.

Tomando el Potasio como ejemplo, podemos ver las dos figuras (Fig.7 y Fig. 8) que nos dan la certidumbre de que existe una estructura de capas electrónicas en las nanopartículas de metales alcalinos. Este cálculo puede repetirse para cualquiera de los alcalinos citados en la Tabla 1.

Como vemos, están presentes estos picos buscados, aunque los valores obtenidos exceden el valor experimental esperado. Esto se debe a dos pequeños fallos que tiene el modelo Jellium esférico (en concreto, el problema está en la simetría considerada, lo que se mejoraría con el modelo Jellium deformado) y la LDA. El fallo en la LDA está en que hemos olvidado por completo el spin de los electrones, por lo que existirá un problema de cálculo de la densidad electrónica. Este fallo será

mayor si la nanopartícula tiene un número impar de electrones (en nuestros cálculos, el electrón que queda “desapareado” contribuye a la energía como si estuviese la mitad con spin up y la otra mitad con spin down). Para resolver este problema, se puede plantear la densidad electrónica como función de las variables de spin, con lo que entramos en la LSDA (LDA con spin).

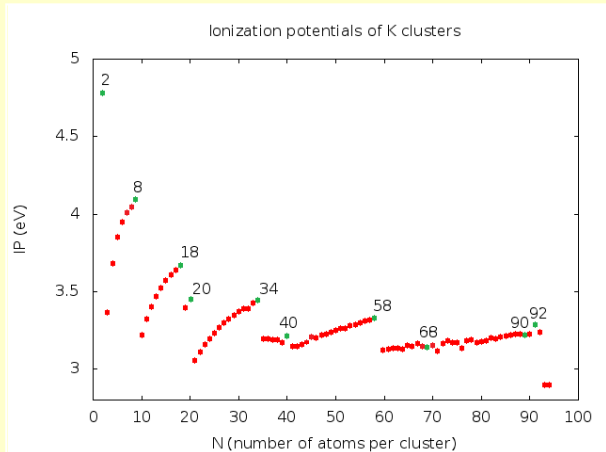


Fig. 7. Valores del potencial de ionización para las nanopartículas de potasio. Se puede comparar con el valor experimental de la Fig. 3 y ver que excede el valor esperado. Representación hecha gracias a los cálculos computacionales.

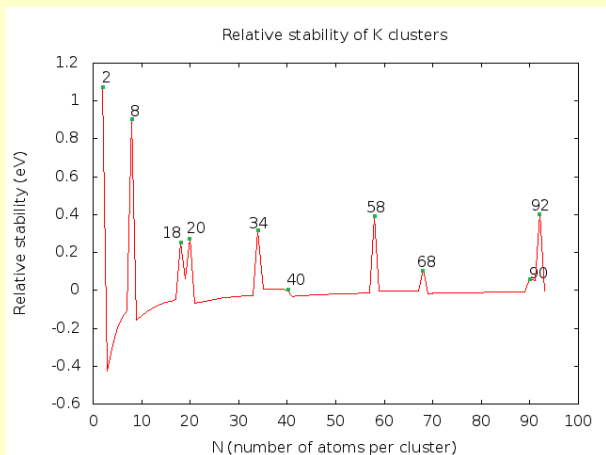


Fig. 8. Valores de la estabilidad relativa para las nanopartículas de potasio. En esta figura pueden verse mejor la aparición de los números mágicos y su relación con la estabilidad de la nanopartícula en concreto. Representación hecha gracias a los cálculos computacionales.

Para resaltar mejor la importancia de los números mágicos y su significado, se puede representar lo que

se conoce como estabilidad relativa $\Delta_2(N)$ en función del número de átomos. Esta magnitud nos dice como de estable es una nanopartícula con respecto al promedio de las que tiene un átomo menos y un átomo más.

$$\Delta_2(N) = E_0(N+1) + E_0(N-1) - 2E_0(N)$$

Los picos en esta magnitud nos darán las nanopartículas más estables y, por tanto, deberán coincidir con los picos observados en los potenciales de ionización.

A pesar de que en ambas figuras aparecen todos los números mágicos marcados, hay ciertos picos que casi no aparecen en la Fig. 7, aunque teóricamente deberían hacerlo (como son $N=68, 69$). La no aparición de estos picos tiene su justificación en que el gap entre los niveles 2d y 1h, así como el gap entre 1h y 3s, es pequeño. Así pues, solo podremos apreciar bien los picos en donde el gap entre niveles es lo suficientemente grande.

Resumen y conclusiones

Como ya indiqué al principio del artículo, buscábamos una estructura de niveles discretos en estas nanopartículas y la hemos encontrado gracias a la DFT y al modelo Jellium esférico, al menos de forma cualitativa. Es bastante remarkable como, a pesar de su sencillez, el modelo Jellium nos permite explicar este fenómeno y como su rango de aplicabilidad se extiende hasta nanopartículas más complejas que los alcalinos (que tienen la sencilla propiedad de que son monovalentes), incluso pudiéndose aplicar al caso de heteroclusters (que son nanopartículas compuestas de 2 o más metales) [9][10].

También, este estudio es aplicable al caso de algunos metales de transición [11][12] como la plata, el oro y el cobre (que tantas aplicaciones dan en la Nanociencia, empezando por aplicaciones para combatir las infecciones y acabando en tratamientos contra el cáncer).

Por último, el éxito de estos cálculos hubiese sido imposible si no hubiésemos aplicado los cálculos computacionales, por lo que conviene reconocer el mérito de esta forma de investigación.

Agradecimientos

Antes de nombrar las diferentes referencias bibliográficas me gustaría agradecer a Julio Alfonso Alonso la posibilidad de empezar mi carrera en la

Nanociencia con su ayuda en mi Trabajo Fin de Grado y con sus comentarios sobre este artículo. También me gustaría agradecer a María José López su ayuda con el programa utilizado, así como a Ricardo Díez Muiño por pasarnos el programa inicial. Por último, también agradezco a Abel Calle la idea y la oportunidad de escribir este artículo en la Revista de Ciencias.

Referencias

Aparte de las referencias que a continuación cito, este trabajo se ha realizado en base al Trabajo Fin de Grado presentado por mí en 2014 en Valladolid, por lo que puede consultarse en la base de datos de la Facultad de Ciencias dicho Trabajo.

- [1] W.D. Knight & K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders & M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters*, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2141 (1984).
- [2] J.A. Alonso, *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, Imperial College Press (2005).
- [3] M.P. Íñiguez & J.A. Alonso, *Propiedades de los microagregados atómicos*, *Investigación y Ciencia*, 167, 78 (1990).
- [4] W. Kohn, *Nobel Lecture Electronic Structure of Matter-Wave Functions and Density Functionals*, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1253 (1999).
- [5] S. Lundqvist & N. H. March, *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, Springer Science+Business Media, LLC (1983).
- [6] M. Brack, *The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches*, *Rev. Mod. Phys.*, 65, 677 (1993).
- [7] M.L. Cohen & W. D. Knight, *The Physics of Metal Clusters*, *Physics today* 43, 42 (1990).
- [8] N. W. Ashcroft & N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt College Publishers (1976).
- [9] C. Baladrón, J.A. Alonso & M.P. Íñiguez, *Stability and magic numbers of small K_xMg clusters*, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17 197-200 (1987).
- [10] C. Baladrón & J.A. Alonso, *Stability and magic numbers of hetero-atomic clusters of simple metals*, *Physica B* 154, 73-81 (1988).
- [11] I. Katakuse, Y. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai & H. Matsuda, *Mass distributions of negative cluster ions of Copper, Silver and Gold*, *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes*, 74, 33-41 (1986).
- [12] L.C. Balbás, A. Rubio & J.A. Alonso & G. Borstel, *Theoretical study of the stability of Ag_N^{2+} , Ag_N^+ , Ag_N , Ag_N^- and Na_N^- clusters as a function of size using the density functional formalism*, *Chemical Physics* 120, 239-24 (1988).
- [13] Kroto, H., Heath, J., O'Brien, S., Curl, R. and Smalley, R. (1985). *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature*, 318(6042), pp.162-163.