

## INFLUENCIA DEL DESORDEN EN LA ESTADÍSTICA DE SEPARACIÓN DE NIVELES ELECTRÓNICOS DE LA NANOPARTÍCULA CU<sub>3568</sub>

L. Medrano<sup>1</sup>, C. Landauro<sup>2</sup>, J. Rojas<sup>3</sup>, J. Torres<sup>4</sup>, A. Guzmán<sup>5</sup>,  
S. Reátegui<sup>6</sup>, J. Arroyo<sup>7</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia del desorden en la estadística de separación de niveles electrónicos de una nanopartícula de cobre con 3568 átomos (Cu<sub>3568</sub>). La configuración más estable de dicha partícula fue obtenida de la simulación de dinámica molecular empleando el potencial de Johnson para cobre. Los resultados indican que al incluir poco desorden en la energía de sitio del hamiltoniano tipo tight-binding, la distribución de separación de niveles más cercanos se asemeja a la distribución de Wigner. Sin embargo, al incrementar el desorden, la distribución se aproxima más a una de tipo Poisson, lo cual es esperado para sistemas fuertemente desordenados.

**Palabras clave:** Nanopartícula de cobre, separación de niveles, desorden.

### INFLUENCE OF DISORDER ON THE STATISTICS OF SEPARATION OF ELECTRONIC LEVELS OF NANOPARTICLES CU<sub>3568</sub>

#### ABSTRACT

In the present work we study the influence of disorder on the electronic level statistics of a copper nanoparticle with 3568 atoms (Cu<sub>3568</sub>). The most stable configuration was obtained from molecular dynamic simulations employing a Johnson's potential for copper. The results indicate that for weak disorder on the on-site energy of the tight-binding Hamiltonian, the nearest-neighbors level spacing distribution is similar to the Wigner distribution. However, for strong disorder the distribution changes to a Poisson-like distribution which is expected for strongly disordered systems.

**Keywords:** Copper nanoparticle, level-spacing statistics, disorder.

### INTRODUCCIÓN

Durante las pasadas dos décadas, nanopartículas metálicas (agregados finitos que contenían hasta unos pocos miles de átomos) han sido objeto de extensivas investigaciones teóricas y experimentales debido a sus peculiares propiedades

físicas y químicas<sup>[1-4]</sup>. La razón de tales propiedades se debe, principalmente, al tamaño finito de las nanopartículas, lo cual hace que la superficie de la misma juegue un papel importante a diferencia de sus contrapartes sólidas. Particularmente, en nanopartículas de cobre, se han desarrollado diferentes estudios sobre sus

1 Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, leonardoms20@gmail.com  
2 Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, clandauros@unmsm.edu.pe  
3 Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, jrojast@unmsm.edu.pe  
4 Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, ikkysams@gmail.com  
5 Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM, alguzduxtan@gmail.com  
6 Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, sreateguis@yahoo.es  
7 Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, jlarroyo16@gmail.com

propiedades estructurales y electrónicas<sup>[5-6]</sup>, puesto que estas nanopartículas tienen potenciales aplicaciones en óptica, magneto-electrónica (discos magnéticos) y sistemas catalizadores<sup>[7-9]</sup>.

Más aún, los últimos avances en nanotecnología han hecho posible manufacturar dispositivos electrónicos donde los electrones quedan confinados en estructuras finitas. Sin embargo, los procesos para manufacturar dichos dispositivos requieren de una alta tecnología que no está libre de ciertas dificultades técnicas llevando a desviaciones del prototipo ideal. Esas desviaciones van a afectar (en menor o mayor grado) las propiedades electrónicas en tales dispositivos. Entonces, efectos de desorden en estos sistemas pueden ayudar a ahondar en el entendimiento de los resultados experimentales en dispositivos electrónicos reales (con menor o mayor grado de desorden dependiendo de las limitaciones experimentales). Por ejemplo, existen reportes que indican que en sistemas bajo la presencia de desorden se produce el fenómeno de localización de Anderson, lo cual se evidencia con la transición metal-aislante<sup>[10-12]</sup>.

Dentro del contexto indicado líneas arriba, en el presente trabajo, analizaremos el espectro de energías de la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$  y la influencia del desorden sobre el mismo. Para ello, utilizaremos la estadística (distribución) de separación de niveles más cercanos, la cual es una herramienta importante para caracterizar las propiedades electrónicas de un sistema<sup>[13-17]</sup>. Antes de calcular esta propiedad, será necesario realizar el método de reescalado (del inglés, *unfolding*) a las autoenergías del sistema obtenidas por diagonalización directa del hamiltoniano *tight-binding* empleado aquí. De esa manera, podremos comparar nuestros resultados con aquellos esperados dentro de la teoría de matrices aleatorias (RMT, del inglés *random matrix theory*)<sup>[18]</sup>.

Este artículo está organizado de la siguiente manera: en la Sección 2, se indican los detalles estructurales de la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$ .

En la Sección 3, se presenta el hamiltoniano *tight-binding* y el método de recursión. En la Sección 4, se indican algunos conceptos básicos sobre la estadística de separación de niveles. Los resultados y discusiones son presentados en la Sección 5. Finalmente, las conclusiones del trabajo son dadas en la Sección 6.

## ESTRUCTURA DE NANOPARTÍCULAS

La nanopartícula de cobre con 3568 átomos fue preparada mediante la simulación con dinámica molecular (MD) empleando un campo de fuerza derivado del potencial de Johnson<sup>[19]</sup> para el cobre, el cual está basado en el método conocido como Embedded Atom Method (EAM). De ese modo se obtuvo la configuración de mayor estabilidad; es decir, la configuración correspondiente a la situación de mínima energía.

El análisis estructural fue realizado mediante el estudio de la función correlación de pares (PCF),  $g(r)$  la cual ha sido ampliamente usada para describir la estructura atómica en estados amorfos, líquidos y cristalinos<sup>[20]</sup>. Además, se usó la técnica de vecinos comunes (CNA), introducida por Honeycutt y Andersen<sup>[21]</sup>, la cual define cuatro índices (i, j, k, m) para las relaciones entre los pares de átomos en el sistema de tal manera que se pueda analizar el ambiente estructural local.

## HAMILTONIANO TIGHT-BINDING

Para determinar las propiedades electrónicas de esta nanopartícula empleamos un hamiltoniano *tight-binding*, similar al usado en<sup>[22]</sup> que está dado por

$$H = \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} |\vec{R}\rangle H_{R,R'} \langle \vec{R}'|$$

Donde:  $\{|R\rangle\}$  es la base ortonormal (tipo atómica) centrada en el sitio  $R$  con un orbital  $s$  en cada sitio. Los elementos de matriz  $H_{R,R'}$  vienen dados por:

$$H_{R,R'} = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{si } \vec{R} = \vec{R}' \\ t_0 & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| = r_c \\ 0 & \text{si } |\vec{R} - \vec{R}'| > r_c \end{cases}$$

Con  $\varepsilon_0$  y  $t_0$  como la energía de sitio y el parámetro hopping, respectivamente.  $r_c$  se define como la semisuma de las distancias de los primeros y segundos vecinos más cercanos en la red FCC del Cu. Las posiciones atómicas  $\{\vec{R}\}$  conocidas de la simulación MD (mire sección anterior), son fijadas para determinar las propiedades electrónicas.

En este trabajo, aparte de realizar la diagonalización directa del hamiltoniano para obtener las autoenergías y autoestados, usaremos un procedimiento alternativo conocido como el método de recursión de Haydock<sup>[23]</sup> mediante el cual se puede calcular la densidad de estados local (LDOS) resolviendo la función de Green

$$\eta_{\vec{R}}(E) = \lim_{\zeta \rightarrow 0} \left\{ -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\vec{R}\vec{R}}(E + i\zeta) \right\}$$

Luego, la densidad de estados total se obtiene al sumar la LDOS sobre todas las posiciones atómicas (para mayores detalles mire Ref.<sup>[24]</sup>). Adicionalmente, nosotros introducimos desorden en la energía de sitio del hamiltoniano *tight-binding*, el cual es controlado por el parámetro (intensidad del desorden), tal que ahora:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + r_n, \quad r_n \in \left[ -\frac{W}{2}, \frac{W}{2} \right]$$

### ESTADÍSTICA DE SEPARACIÓN DE NIVELES

Para calcular la distribución de separación de niveles de autoenergías más cercanas,  $P(s)$ , se aplicó el método de reescalado de las autoenergías por expansión polinomial como se indica en la Ref.<sup>[14]</sup>. En el presente estudio solo fue necesario emplear polinomios de noveno grado para ajustar la

integral de la densidad de estados (IDOS). Para alcanzar esto, se definen los niveles reescalados como  $e_i = N_{av}(Ei)$ . Donde:  $Ei$  es el  $i$ -ésimo nivel de energía y  $N_{av}(Ei)$  la IDOS suavizada (es decir, ajustada al polinomio). Los espaciamientos de niveles se definen entonces como  $s_i = e_{i+1} - e_i$ <sup>[25]</sup>.

Es bien sabido que sistemas desordenados que se encuentran en el régimen metálico (régimen débilmente desordenado) presentan una distribución  $P(s)$  (en unidades de la separación media  $\langle s \rangle$ ) de tipo:

$$P_W(s) = \frac{\pi^2}{2} s \exp\left(-\frac{\pi}{4} s^2\right)$$

La cual es conocida como la distribución de Wigner, y es una buena aproximación a la  $P(s)$  correspondiente al ensamble Gaussiano ortogonal (GOE) de RMT. Mientras que en el régimen aislante (régimen fuertemente desordenado) la distribución de separación de niveles sigue la ley de Poisson<sup>[15]</sup>; es decir,

$$P_P(s) = \exp(-s)$$

Para estadísticas intermedias, se han desarrollado numerosas distribuciones que interpolan entre los dos casos extremos mencionados líneas arriba. Aunque ninguna es completamente satisfactoria teóricamente, sirven para evaluar cuantitativamente el grado de desorden de un sistema dado. La más utilizada es la distribución de Brody<sup>[26]</sup>:

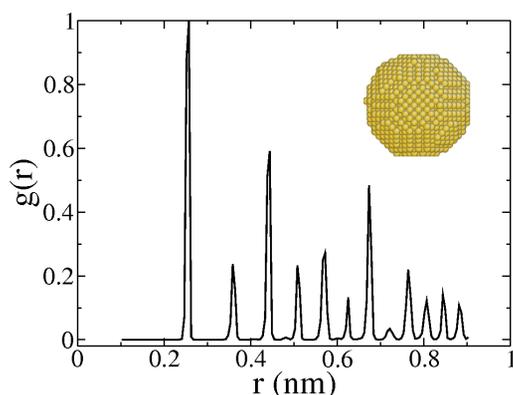
$$P(s, \omega) = \alpha(\omega + 1) s^\omega \exp(-\alpha s^{\omega+1})$$

$$\text{con } \alpha = \left( \Gamma \left[ \frac{\omega + 2}{\omega + 1} \right] \right)^{\omega+1}$$

Esta distribución interpola entre el caso Poisson (correspondiente a  $\omega = 0$ ) y el caso Wigner (correspondiente a  $\omega = 1$ )<sup>[18]</sup>. El parámetro estadístico  $\omega$  de la distribución de Brody está relacionado con la repulsión energética entre los niveles.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis estructural de la nanopartícula de  $\text{Cu}_{3568}$ , a través del estudio de la función de correlación de pares, nos indica que el sistema corresponde a una estructura cristalina con picos bien definidos (ver Figura N.º 1). Además,  $g(r)$  es muy semejante a la que se obtiene para un *bulk* de cobre a 300 K<sup>[27]</sup>. Este resultado es comprobado con el análisis de índices de pares, ya que el porcentaje de abundancia del índice 1421, correspondiente a la estructura FCC es bastante alto.



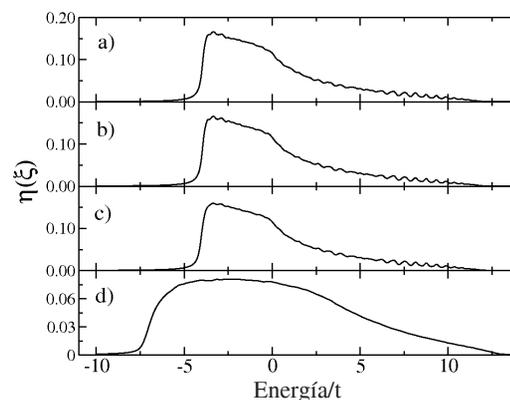
**Figura N.º 1.** Función de correlación de pares de la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$ . El arreglo atómico para esta nanopartícula es mostrado dentro de la gráfica.

Por otro lado, en el estudio de las propiedades electrónicas de esta nanopartícula, se obtuvo una densidad de estados que es principalmente definida por los átomos internos del sistema (*bulk*), siendo la contribución de la superficie despreciable. Esto es de esperarse, ya que en un análisis previo realizado a un conjunto de nanopartículas de cobre de diferentes tamaños, se obtuvo que, desde el punto de vista electrónico, nanopartículas con diámetros más grande que 3 nm (alrededor de los 2000 átomos) se comportan similar a su contraparte sólida. Dicho valor es cercano al encontrado por Reinhard<sup>[28,29]</sup>.

Cuando se introduce el desorden en la energía de sitio se observa que el rango de energías permitidas aumenta (ver figura 2),

ya que la repulsión de niveles es proporcional al grado de desorden. Para pequeños valores de desorden ( $W/t=0.1$  y  $W/t=1.0$ ), no se pudo observar cambios fuertes en la DOS; sin embargo, cuando  $W/t=10.0$ , el rango de energías se incrementó notoriamente y la DOS presenta una estructura marcadamente diferente a los casos anteriores (ver Figura N.º 2).

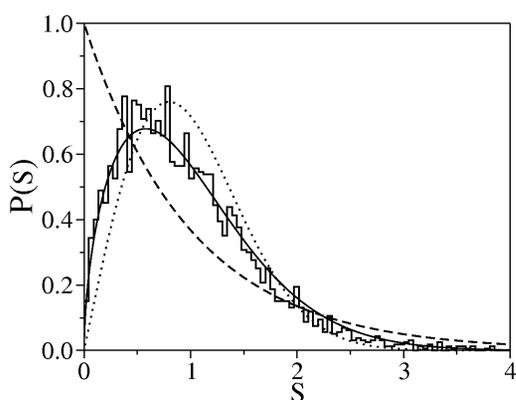
Para realizar el análisis estadístico del espectro de energías, se calculó la distribución de separación de niveles más cercanos y se obtuvo que la  $P(s)$  correspondiente a la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$  sin desorden ( $W/t = 0.0$ ) presenta un comportamiento cercano a la distribución supuesta por Wigner (ver Figura N.º 3), ya que se encontró un parámetro de Brody  $\omega = 0.56$ , lo cual se considera cercano a la distribución de Wigner<sup>[26]</sup>. Si observamos en la Tabla N.º 1, para la nanopartícula  $\text{Cu}_{2057}$  (sin incluir desorden), se obtuvo una  $P(s)$  con  $\omega = -0.06$ . Este valor, por el contrario, está más cerca de una distribución tipo Poisson, con lo cual se puede concluir en primera instancia que a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta la  $P(s)$ , cruza de una distribución cercana a una tipo Poisson a la supuesta por Wigner, contrario a lo que se reporta en<sup>[30]</sup>:



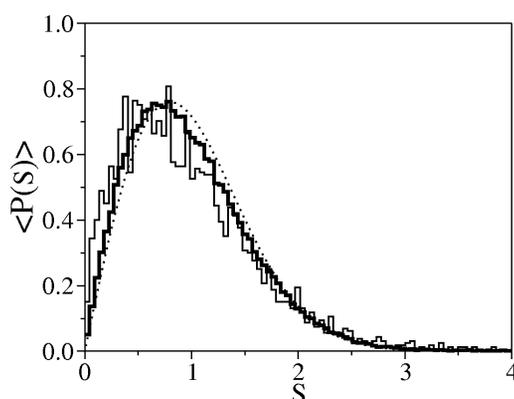
**Figura N.º 2.** Variación de la densidad de estados total en función de la intensidad de desorden: a)  $W/t = 0.0$ , b)  $W/t = 0.1$ , c)  $W/t = 1.0$  y d)  $W/t = 10.0$ .

Cuando se introduce desorden en la energía de sitio del hamiltoniano *tight-binding*, la

distribución de separación de niveles sufre una transición (ver Figura N.º 4), la cual se puede estudiar mejor mediante el análisis del parámetro de Brody obtenido al ajustar la  $P(s)$  para cada grado de desorden (ver Tabla N.º 1) Para desórdenes débiles, se obtiene un cercano  $\omega$  a 1, que corresponde a la distribución supuesta por Wigner; pero si se continúa aumentando el desorden en el sistema, se puede observar que el parámetro de Brody comienza a disminuir y si el desorden es suficientemente grande, se espera una distribución tipo Poisson correspondiente a sistemas fuertemente correlacionados. Esta transición es conocida mayormente como la transición de Anderson metal-aislante. Resultados similares fueron reportados en un estudio de grafeno<sup>[16]</sup>. La rapidez con la cual se produce la transición de la distribución de Wigner a Poisson con el incremento de desorden depende claramente del tamaño de la nanopartícula, esto se puede corroborar con los parámetros de Brody colocados en la Tabla N.º 1 para las nanopartículas  $\text{Cu}_{2057}$  y  $\text{Cu}_{3568}$ .



**Figura N.º 3.** Distribución de separación de niveles para la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$  sin desorden (histogramas) y su ajuste correspondiente con la distribución de Brody (línea sólida). Además, se muestra la distribución de Poisson (líneas cortadas) y la de Wigner (líneas punteadas).



**Figura N.º 4.** Distribución de separación de niveles para la nanopartícula  $\text{Cu}_{3568}$  con diferentes grados de desorden, (histograma con línea delgada) y (histograma con línea gruesa). Además se muestra la distribución de Wigner (líneas punteadas).

**Tabla N.º 1.** Parámetros de Brody del ajuste realizado a  $P(s)$  de las nanopartículas  $\text{Cu}_{2057}$  y  $\text{Cu}_{3568}$  con diferentes grados de desorden.

$W/t$	0.0	0.1	1.0	10.0
N	$\omega$			
2057	-0.06	0.38	0.83	0.64
3568	0.56	0.66	0.85	0.64

## CONCLUSIONES

Existen dos principales conclusiones que resultan de este trabajo conjuntamente con un análisis previo a un conjunto de nanopartículas no mostrado aquí: a) se ha mostrado que a medida que la nanopartícula aumenta su tamaño la distribución de separación de niveles se acerca a la distribución supuesta por Wigner; y b) cuando el sistema es débilmente desordenado la distribución de separación de niveles es de tipo Wigner, pero cuando el desorden se incrementa fuertemente la distribución tiende a una de tipo Poisson; estas dos situaciones son ampliamente esperadas para sistemas débil y fuertemente desordenados en el marco de la teoría de matrices aleatorias.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores están agradecidos al Consejo Superior de Investigación del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento otorgado a través de los proyectos Con-Con N.º 071301081 y N.º 090701021.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Eberhardt W. *Surface Science*, 500. 2002; 242-270.
- [2] Li S, Alemany M, Chelikowsky J. *Phys Rev B* 2005; 71: 165433.
- [3] Harada M, Saijo K, Sakamoto N. *Collo, Surf. A: Physicoche Eng Aspec* 2009; 349: 176-188.
- [4] Golovnev IF, Golovneva EI, Fomin VM, *Compu Materials Scien* 2006; 37: 336-348.
- [5] Kabir M, Mookerjee A, Bhattacharya AK. *Phys Rev A* 2004: 69: 043203.
- [6] Lammers U, Borstel G. *Phys Rev B* 1994; 49 24.
- [7] Zimmerman R, Williams DE, Gasic B, Elsamadicy A, Evelyn A, Poker D, Hensley D, Larkin D. *Nucl Instrum Methods B* 2000; 166/167: 892.
- [8] Fukuzawa H, Yuasa H, Hashimoto S, Koi K, Iwasaki H, Takagishi M, Tanaka Y, Sahashi M. *IEEE Trans Magn* 2004; 40: 2236.
- [9] Hansen PL, Wagner JB, Helveg S, Rostrup-Nielsen JR, Clausen BS, Topsøe H. *Science* 2002; 295: 2053.
- [10] Amanatidis I, Evangelou SN. *Phys Rev B* 2009; 79: 205420.
- [11] Bellissard J. *J Statist Phys* 2004; 116.
- [12] Evangelou SN, Katsanos DE. *J Statist Phys* 1996; 85.
- [13] Mirlin AD. *Physics Reports* 2000; 326: 259-382.
- [14] Grossi G, Peroncelli L, Rahman N. *Chem Phys Lett*. 1999; 313: 639-646.
- [15] Grimm U, Römer RA, Schreiber M, Zhong JX. *Mater Sci Eng A* 2000.
- [16] Higareda MF, Saldaña HH, Sánchez RA. *Physica A*. 2006; 372: 368-373.
- [17] Yi L, Sheng P. *Physica B*. 2001; 296: 98-106.
- [18] Molina RA. (Tesis Doctoral). Madrid: Universidad Complutense; 2001.
- [19] Johnson RA. *Phys Rev B*. 1989; 39: 12554.
- [20] Stillinger FH, Weber TA. *Phys Rev B*. 1982; 48: 22.
- [21] Honeycutt JD, Andersen HC. *J Phys Chem*. 1987; 91: 4950.
- [22] Lobato I, Rojas J, Landauro CV, Torres J. *J Phys: Condens Matter*. 2009; 21: 055301.
- [23] Haydock R, Heine V, Kelly ML, Bullen DW. Academic Press, United Kingdom. *Solid State Phys*. 1980; 35: 216.
- [24] Torres J. (Tesis de Licenciatura). Lima-Perú: Universidad San Marcos; 2009.
- [25] Schreiber M, Grimm U, Römer RA, Zhong JX. *Comp Phys Communi*. 1999; 121-122: 499-501.
- [26] Meyer H, Anglès d'Auriac JC. *Phys Rev E*. 1997; 55: 5.
- [27] Zhang L, Xu SN, Zhang CB, Qi Y. *Compu Materials Scie*. 2009; 47: 162-167.
- [28] Reinhard D, Hall BD, Berthoud P, Valkealahti S, Monot R. *Phys Rev Lett*. 1997; 79: 8.
- [29] Reinhard D, Hall BD, Berthoud P, Valkealahti S, Monot R. *Phys Rev B*. 1998; 58: 8.
- [30] Batsch M, Zharekeshev IK, Kramer B. *Solid State Communications*. 1995; 95(6): 353-356.