



Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Ciencias Químicas

“Generación de nanopartículas bimetálicas:
aleaciones, núcleo@coraza y de fases
segregadas. Un estudio teórico-experimental”

Lic. Ana Spitale

Director: Dr. Marcelo M. Mariscal

Co-Director: Dr. Manuel A. Pérez

Departamento de Matemática y Física - INFIQC

Córdoba, Diciembre de 2015

Signatura	N-1
Topografia	620-5
.....	
Nº	13841
Age	Autor
Dir	
Pro	
Exp	
Ord	
Lic	
Rem	
Fecha de	30/11

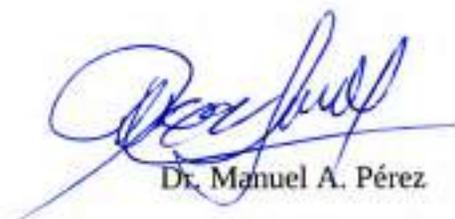
El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Matemática y Física de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Marcelo M. Mariscal y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar por el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Director:



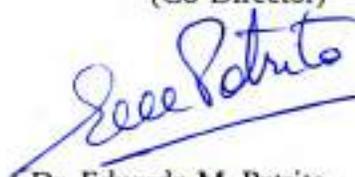
Dr. Marcelo M. Mariscal

Comisión de tesis:



Dr. Manuel A. Pérez

(Co-Director)



Dr. Eduardo M. Patrino



Dra. Adriana B. Pierini

Evaluador Externo:



Dr. Félix G. Requejo

“La ciencia es la expresión de una necesidad inherente al ser humano y, en todo caso, está ligada a la función superior de su naturaleza inteligente: la capacidad de crear.”

René Favaloro

“Después de todo, ¿qué es un científico entonces? Es un Hombre curioso que mira a través del ojo de una cerradura, la cerradura de la naturaleza, tratando de saber qué es lo que sucede.”

Jacques Cousteau

Agradecimientos

El desarrollo de un trabajo de tesis es un proceso largo y complejo, que exige un gran compromiso por parte de quien decide seguir ese camino. Pero hay muchas personas que se involucran directa o indirectamente en ese proceso, sin ser parte quizás de esa elección. Me gustaría agradecer a todos aquellos que hicieron posible mantener ese compromiso y me ayudaron en las distintas etapas de este proceso.

En primer lugar, me gustaría agradecer a la Facultad y a la UNC. Ambas instituciones contribuyeron a mi formación académica y a mi desarrollo personal. Me dieron un lugar en donde trabajar y lo hicieron de manera gratuita, lo cual no es una cuestión trivial. También a CONICET por otorgarme una beca para continuar con mis estudios, sin tener que preocuparme por cuestiones económicas y sin tener que trabajar en simultáneo.

En segundo lugar, quiero agradecer a mi director Marcelo y a mi co-director Manuel, ya que ambos sin conocerme decidieron darme la oportunidad de ser parte de sus grupos de trabajo, hace cinco años. Sus consejos, sus correcciones, sus charlas y, sobretudo, el ejemplo que me dieron, son parte fundamental de que yo hoy sea la profesional y la persona que soy.

En tercer lugar, mis compañeros de trabajo. Jime y Bel que desde el comienzo me ofrecieron su amistad, su guía y su consejo. Respondieron mis interminables preguntas y a cambio recibieron litros de mate y kilos de almohaditas de avena. Con el tiempo tuve la oportunidad de devolver toda esa enseñanza a quienes vinieron después, completando un círculo de estudiantes que no termina. A Guille, que por su cariño y buena onda se convirtió en la madre de todos los nuevos becarios, por las charlas compartidas, los mates y la catarsis de oficina. A Fer, Lau y Ger por los desayunos interminables. A Luis por compartir su mate y sus conocimientos sin límites en la oficina. A Lucas y Manu, los animadores de DMF, un especial agradecimiento por los asados organizados. Al resto de los integrantes del departamento, por las charlas intelectuales del mediodía que empujan los límites impuestos por la sociedad.

En cuarto lugar, mis amigos. Esas personas sin las cuales la determinación no me hubiera alcanzado. Las reuniones con ellos ayudaron a superar los momentos difíciles y también a celebrar los éxitos. Sergio, Aye, Loe, Meli, Marco, Juancito, Lara, Agus, Martín, Juansote, Pablo y Mono nuestro amor por la comida y la pachorra nos unió más que nunca.

Por último, el mayor agradecimiento es para mi familia. A mi mamá Giselle, mi papá Daniel, mi hermana Denise y a Esteban, ellos son mi vida entera. Es imposible tratar de poner en palabras lo que significan para mí, ellos y su apoyo constante, sólo quiero agradecer su amor incondicional y reconocer todo lo que han hecho por mí.

Resumen

Palabras clave: nanopartículas bimetálicas, nanopartículas desnudas, dinámica de Langevin gran canónica, síntesis.

Durante la presente tesis doctoral, se desarrolló el estudio tanto del aspecto experimental de la síntesis de nanopartículas (NPs), como del aspecto teórico del modelado de dicho sistema.

En el aspecto experimental, se estudió el mecanismo de formación y crecimiento de NPs “desnudas” de oro. El impacto de las condiciones de síntesis en la morfología final de las nanopartículas fue objeto de estudio fundamental. En este sentido, se investigó el efecto tanto de la concentración, como del tipo de ácido o de base presente en el medio de reacción. Además, se analizó cómo la presencia de halogenuros (cloruro y bromuro, específicamente) en dicho medio afecta los productos de la reacción.

Durante el desarrollo de esta tesis, también se trabajó en la síntesis de NPs bimetálicas de oro y paladio, utilizando dos métodos distintos. Por un lado, la reducción conjunta de los precursores metálicos y, por el otro, la siembra de semillas en baños metaestables.

En lo que respecta al método de co-reducción, en una síntesis típica, el reductor es agregado a una solución en donde los precursores solubles de todos los metales ya están presentes. En esta tesis, se estudió el efecto de la inversión del protocolo, es decir, cuando los precursores son agregados a una solución del agente reductor.

Por otro lado, el método de crecimiento mediado por semillas se basa en separar los procesos de nucleación y de crecimiento, mediante el cambio del medio en el que se lleva a cabo cada uno de estos procesos. Para ello, se estudió la química de los sistemas Pd-haluro y sus consecuencias en la nucleación de paladio por medio de la reducción química de precursores metálicos. Se exploró el efecto de las variables experimentales como el tipo y la concentración de haluro en la metaestabilidad de las soluciones. Luego, se realizó la deposición de paladio sobre las AuNPs, que funcionan como semillas, utilizando las soluciones (o baños) metaestables de Pd(II).

En cuanto al trabajo computacional, se contaba con un programa de dinámica molecular gran canónica, el cual permite simular la deposición electroquímica y la disolución de átomos metálicos sobre un electrodo. Durante este trabajo de tesis, se modificó dicho programa para aplicarlo a la investigación teórica de los mecanismos de crecimiento de NPs. Primero, se reemplazó la superficie por las distintas estructuras nanométricas. Entonces, se trabajó en la implementación del algoritmo de Ermak, el cual describe el movimiento de las partículas del sistema de acuerdo a las ecuaciones de movimiento de Langevin. Por último, dicho algoritmo se modificó para modelar la interacción de las NPs con un solvente implícito.

Esta dinámica de Langevin gran canónica fue utilizada para estudiar propiedades termodinámicas de NPs de oro y paladio tipo núcleo-coraza. También, se realizaron este tipo de simulaciones para estudiar el crecimiento de NPs de sistemas de interés en catálisis (Au-Pd y Cu-Pt) a partir de semillas metálicas. Finalmente, mediante DFT se investigó la adsorción de cloro en superficies de oro y paladio (puras y mixtas), para diferentes grados de cubrimiento.

Abstract

Key words: bimetallic nanoparticles, naked nanoparticles, grand canonical Langevin dynamics, synthesis.

During the present work, the study of both the experimental aspect of the synthesis of nanoparticles (NPs) and the theoretical aspect of modeling that system was addressed.

In the experimental aspect of NPs synthesis, the formation and growth mechanism of “naked” gold nanoparticles was studied. The impact of the synthesis conditions in the final morphology of the NPs was subjected to basic study. In this regard, the effect of nature and concentration of either acid or base present in the reaction medium was investigated. Moreover, it was analyzed how the presence of halide (chloride and bromide, specifically) in said medium affected the reaction products.

During the development of this thesis, we worked on the synthesis of gold and palladium bimetallic NPs, using two different methods. On one hand, the combined reduction of metallic precursors and, on the other hand, the seed mediated growth using metastable baths.

With respect to co-reduction method, in a typical synthesis, the reducing agent is added to a solution in which the soluble precursors of all metals are already present. In this thesis, the effect of reversing the protocol was studied, that is, when the synthesis is reversed and the precursors are added to a reducing agent solution.

Furthermore, the seed mediated growth method is based on separating nucleation and growth processes, by changing the environment in which each of these processes is carried. In this case, the chemistry of Pd-halide systems and its impact on the homogeneous nucleation by chemical reduction of metal precursors of palladium was studied. The effect of experimental variables such as the type and concentration of halide in the metastability of the solutions were explored. Then, palladium deposition was performed using the Pd(II) metastable solutions (or baths) on AuNPs, which act as seeds.

As for the computational work, there was a grand canonical molecular dynamics program in the research group, which simulated the electrochemical deposition and dissolution of metal atoms at certain electrode potential. During this thesis, the program was modified to apply it in the theoretical investigation of the growth mechanisms of NPs. First, the flat surface was replaced with different nanostructures. Once that was achieved, we worked in the implementation of Ermak's algorithm, which describes the particle's motion according to Langevin equations. Finally, the algorithm was modified by introducing a friction coefficient dependent of the coordination number of the atoms involved.

The Grand canonical Langevin dynamics program was used to study thermodynamic properties of gold and palladium core-shell NPs. Moreover, such simulations were also performed to study the growth of NPs of catalytic interest (Au-Pd and Cu-Pt), from metallic seeds. Finally, using DFT, the adsorption of chlorine atoms on different surfaces of gold and palladium (pure and mixed), for different degrees of coverage were investigated.

Índice General

Agradecimientos	7
Resumen.....	9
Abstract	11
Introducción	17
Nanopartículas metálicas	17
Nanopartículas bimetálicas	19
Agentes estabilizadores.....	20
Catálisis.....	22
Objetivos.....	23
Referencias.....	24
Parte I: Experimental	25
1. Técnicas de caracterización	27
1.1. UV-visible.....	27
1.2. Microscopias.....	29
Referencias.....	33
2. Síntesis de AuNPs.....	35
2.1 Esquema de síntesis	36
2.2 Efecto del pH	37
2.3 Efecto de las proporciones de reactivos.....	39
2.4 Efecto de los agentes estabilizadores.....	40
2.5 Estabilidad temporal	41
2.6 Reproducibilidad.....	43
Referencias.....	44
3. Síntesis de Au-Pd NPs	45
3.1 Co-reducción.....	45
3.2 Crecimiento mediado por semillas	48
Referencias.....	55
Conclusiones Parciales	57
Parte II: Computacional	59
4. Métodos Computacionales.....	61
4.1 Niveles de teoría	62
4.2 Modelado del sistema	64
Referencias.....	71
5. Estabilidad termodinámica Au-Pd.....	73
5.1 Criterio de estabilidad.....	74
5.2 Efecto de multicapas.....	74

Referencias	77
6. Efecto cinético en el crecimiento	79
6.1 Sistema Au-Pd.....	80
6.2 Sistema Cu-Pt.....	84
Referencias	89
7. Efecto de estabilizantes	91
7.1 Adsorción de cloro	94
Referencias	99
Conclusiones Parciales	101
Conclusiones Generales	105
Perspectivas.....	105
Publicaciones.....	106
Apéndice I: Programa.....	109
A.1 Lectura e Inicialización	110
A.2 Cálculos de Fuerza	111
A.3 Integración de ecuaciones de movimiento	112

Introducción

Introducción

La nanociencia es un campo multidisciplinar que comprende el estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales en la escala nanométrica. Esta área ha sido extensamente explorada por científicos procedentes de la química, la física, la biología, la medicina y las ingenierías, entre otras disciplinas, ya que tiene el potencial para optimizar los procesos industriales, crear productos innovadores y aportar soluciones a problemáticas críticas para la sociedad. Este gran desarrollo ha sido posible luego de la invención, en la década del '80, de los microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica, que permiten estudiar y manipular directamente la materia en esta escala tan pequeña. En la actualidad, se intenta utilizar el conocimiento existente para manipular y construir objetos de estos tamaños para que tengan propiedades determinadas, con el objetivo de ser utilizados para realizar una función específica dentro de un determinado dispositivo.

Nanopartículas metálicas

Una nanopartícula (NP) es una porción de materia con dimensiones entre 1 y 100 nm que puede estar constituida por átomos, iones o moléculas. En particular, las NPs metálicas están constituidas por átomos de uno o más metales. Se considera que las nanopartículas son el puente entre los materiales masivos y los átomos aislados, ya que sus propiedades difieren significativamente de las de estos dos grupos de materiales. A su vez, muchas de sus propiedades, como por ejemplo el punto de fusión, la conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento óptico, etc., dependen fuertemente del tamaño, la forma y la composición de las NPs. Esta dependencia se debe a dos factores. Por un lado, la alta relación que existe entre la cantidad de átomos superficiales y los internos y, por el otro, al comportamiento cuántico de la materia en estas escalas de tamaño, ya que en las nanopartículas los electrones se encuentran confinados.

Las propiedades únicas de las NPs hacen que estas sean de gran interés en diversas áreas de investigación y en muchas aplicaciones tecnológicas, como catálisis¹, magnetismo², biosensores³, liberación de fármacos⁴ y construcción de nanocircuitos⁵, entre otras.

Las nanopartículas no tienen un tamaño o composición fija, sino que pueden tener distintas medidas y, para un dado tamaño, pueden presentar varias morfologías. Las propiedades peculiares de estos sistemas se originan en el hecho de que se trata de objetos finitos y como

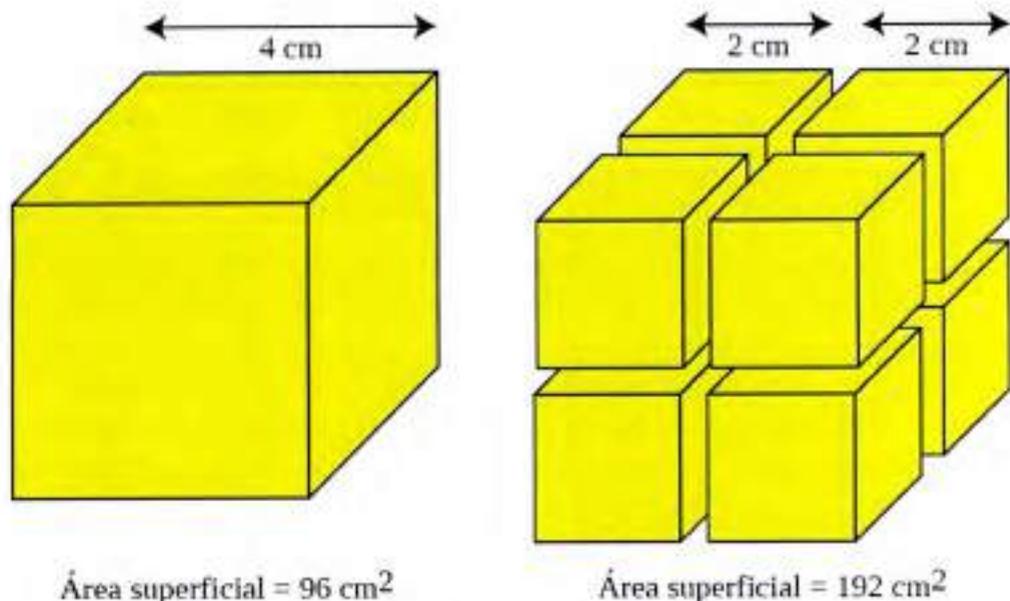


Figura 1: La relación superficie/volumen aumenta a medida que disminuye el tamaño de los objetos.

tales pueden tener o no estructura cristalina. Actualmente, es un desafío entender qué estructuras prevalecen para un dado tamaño o composición^{6,7,8}.

Entre las morfologías más habituales se encuentran las geometrías basadas en sólidos platónicos o en estructuras de empaquetamiento compacto. En general, estas estructuras pueden construirse a partir de un sitio central alrededor del cual la nanopartícula crece. Se puede considerar que están formadas por varias capas concéntricas alrededor del sitio central, como si fueran una cebolla. Así, el orden está determinado por el número de capas que forman la estructura, siendo el sitio central el de orden cero. Para cada geometría, existe una serie definida de números de átomos que componen dicha partícula en función del orden de la misma. A estos números se los llama “números mágicos”.

En primer lugar, se describirán las geometrías basadas en el empaquetamiento compacto de esferas. El octaedro, el octaedro truncado y el cuboctaedro pueden ser cortados de una red cubica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés). El octaedro consta de ocho caras triangulares, las cuales tienen estructura (1 1 1) con baja energía superficial. Esta morfología tiene mucha área superficial, la cual puede ser reducida al truncarlas. El octaedro truncado se obtiene al cortar las puntas del octaedro, obteniéndose una estructura con ocho caras hexagonales (1 1 1) y seis caras cuadradas (1 0 0). El caso extremo es el cuboctaedro, el cual tiene seis caras cuadradas (1 0 0) además de ocho triangulares (1 1 1).

Otra manera de disminuir la energía superficial es construir un poliedro sólo con planos (1 1 1), intentando mantener el área superficial al mínimo. Esto se logra con un icosaedro de 20 caras regulares, el cual, junto con el octaedro, es uno de los sólidos platónicos. Dicha estructura se forma con 20 tetraedros ligeramente deformados. Esta distorsión se traduce en una densidad de empaquetamiento menor que la de las estructuras fcc. Sin embargo, la reducción en energía superficial compensa por demás la tensión extra resultante. Dicha tensión aparece porque no todos los primeros vecinos de un átomo pueden estar a la misma distancia, ya que algunos enlaces están más estirados de lo que estarían optimizando sólo los enlaces locales. Es por esto que el concepto de tensión juega un rol fundamental en determinar cuál es la geometría más favorable de una nanopartícula.

Un arreglo alternativo es el decaedro, construido a partir de cinco tetraedros distorsionados que comparten un borde. En esta estructura, una vez más, el área superficial es muy alta. Esto

se reduce en el decaedro de Marks en donde, se truncan los bordes del decaedro regular para exponer planos (1 0 0) y en las puntas aparecen facetas (1 1 1) re-entrantes.

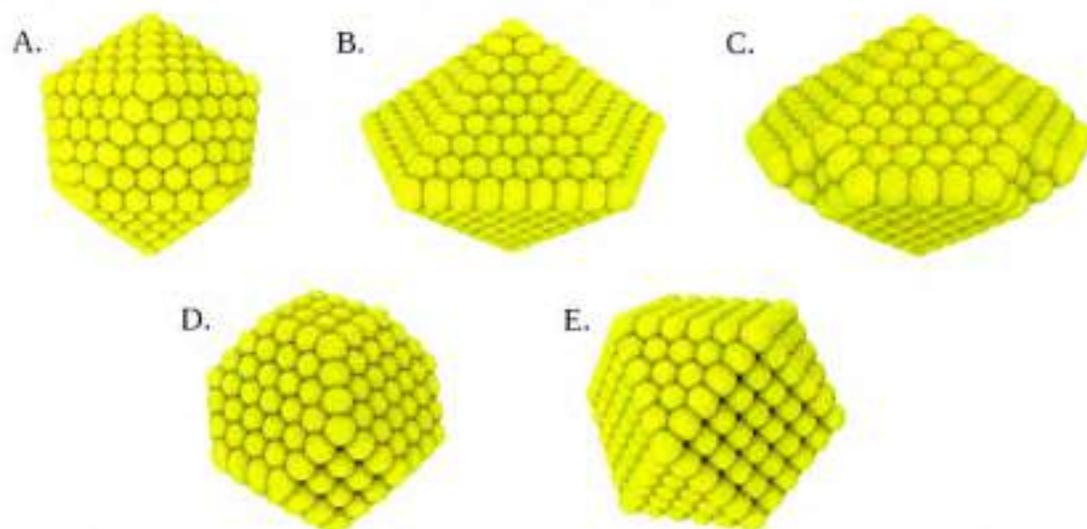


Figura 2: Algunas de geometrías utilizadas en el estudio de nanopartículas. A: Icosaedro. B: Decaedro. C: Decaedro de Marks. D: Octaedro truncado. E: Cuboctaedro.

Nanopartículas bimetálicas

La amplia gama de propiedades de las nanopartículas metálicas puede ser extendida significativamente si se considera la posibilidad de utilizar materiales bimetálicos o aleados. Una nanopartícula bimetálica (A_nB_m) puede ser sintetizada con un tamaño (cantidad de átomos, $n+m$) determinado y una composición (proporción entre los átomos, n/m) específica. Tal es así, que se ha acuñado el término “composómeros” para describir a los isómeros composicionales, en los cuales las nanoestructuras tienen el mismo número de átomos y la misma geometría pero diferente composición.

Es evidente que existen infinidad de combinaciones y composiciones posibles para las nanoaleaciones y, consecuentemente, uno de los objetivos más importantes de la nanociencia es intentar controlar las estructuras y composiciones finales de las mismas, mediante el método y las condiciones de síntesis. Así, las propiedades físicas y químicas podrían ser ajustadas para una aplicación en particular. No obstante, la composición no es la única manera de modificar las propiedades de las nanopartículas. El orden de los átomos dentro del material es también otro factor influyente. El término “homótopos” describe a los isómeros de nanopartículas aleadas con un número determinado de átomos ($N_T = n+m$), una composición fija (n/m) y una geometría particular pero que difieren en la manera que los átomos de A y B están ordenados.

En líneas generales, el grado de segregación o mezclado y el ordenamiento de los átomos en las nanoaleaciones A_nB_m dependen de varios factores⁹, entre ellos:

1- La fuerza relativa de los enlaces A-A, B-B y A-B. En general, si los enlaces A-B son más fuertes esto favorece la mezcla bimetálica, de otra manera se prefiere la segregación y el metal con mayor energía de cohesión (E_{coh}), es decir cuyo enlace es más fuerte, queda en el centro de la nanopartícula.

2- La energía superficial (E_{sup}) de A y B. El elemento con menor energía superficial tiende a estar ubicado en la superficie.

3- El tamaño relativo de los átomos. Los átomos más pequeños ocupan los lugares del centro, ya que es donde existe mayor compresión.

4- La transferencia de carga. El mezclado se favorece cuando existe la posibilidad de la transferencia electrónica entre los metales.

5- La fuerza de enlace con agentes estabilizantes. En el caso de nanopartículas pasivadas, el elemento que se enlaza más fuerte con el ligando es arrastrado a la superficie.

6- Efectos electrónicos específicos. Algunos tamaños, composiciones u ordenamientos son particularmente estabilizados por la estructura electrónica.

Existen cuatro tipos de patrones generales de ordenamiento, que se describen a continuación. En primer lugar, las nanopartículas tipo núcleo-coraza (o core-shell) que consisten en un centro de un metal (A) rodeado por una coraza de otro (B), aunque puede existir algún grado de mezclado entre las capas (Figura 3, A). Dentro de este grupo, existen nanoestructuras multicoraza que presentan corazas concéntricas alternadas A-B-A (Figura 3, B), las cuales se consideran un subgrupo particular de las tipo núcleo-coraza. En segundo lugar, existen las nanoaleaciones segregadas (también llamadas partículas de Janus) en donde los átomos de A y B se agrupan en subclusters con una interfase compartida entre ambos (Figura 3, C). Por último, están las nanopartículas mezcladas (Figura 3, D y E), las cuales pueden ser al azar (una solución sólida) u ordenadas (con una estructura pseudo-cristalina).

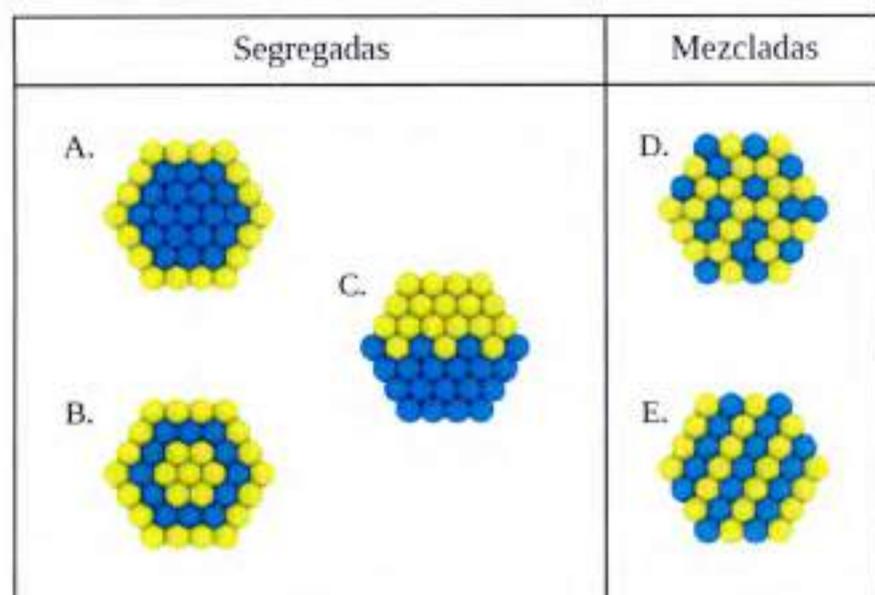


Figura 3: Diferentes tipos de patrones de ordenamiento de nanopartículas bimetálicas.

El interés principal en estas nanoaleaciones es que no solo tienen propiedades diferentes a las de las aleaciones masivas por el efecto de tamaño finito, sino que también es común observar que ciertas propiedades están especialmente aumentadas debido a efectos sinérgicos^{10,11} entre los metales.

Esta diversidad de propiedades en función de composición, estructura y ordenamiento ha provocado que las nanopartículas bimetálicas sean ampliamente utilizadas en áreas tan diversas como lo son la electrónica, medicina, sensores, óptica, catálisis, etc.

Agentes estabilizadores

Al ser tan pequeñas, las nanopartículas tienden a agregarse para reducir su energía superficial, por lo que, para evitar la coalescencia y mantenerlas dispersas en solución, es

común protegerlas o pasivarlas con una capa de ligandos en su superficie. Además, estos agentes estabilizadores ayudan a controlar no sólo el tamaño y la forma final de las nanoestructuras, sino también su solubilidad en diferentes medios¹².

Existen dos tipos de estabilización posible¹²: la electrostática, debido a la repulsión coulombica entre las nanopartículas a raíz de los iones adsorbidos en su superficie, y la estérica, debido a la acción de grandes moléculas orgánicas, como son polímeros, moléculas voluminosas donoras de S, P o N, etc. Otra manera de preservar las nanoestructuras es depositarlas sobre un sustrato sólido, pero este método dificulta el estudio de las propiedades (ya sean geométricas o electrónicas) de la partícula libre, ya que éstas pueden ser modificadas por el sustrato.

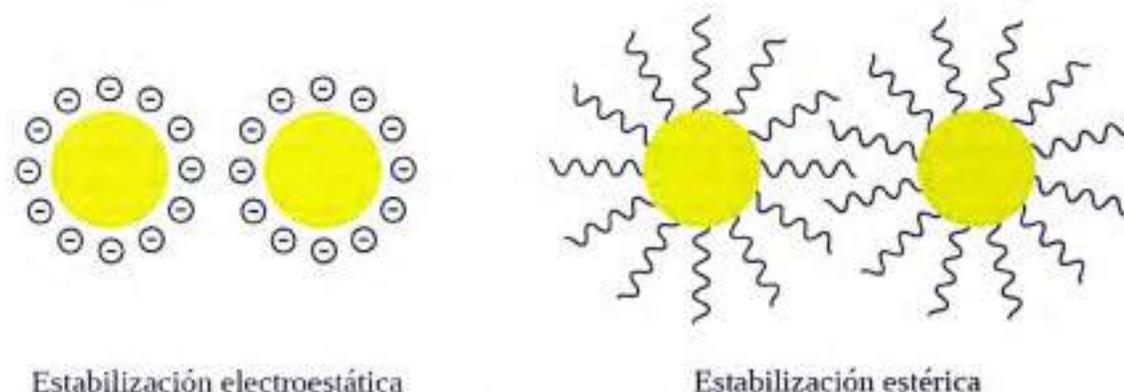


Figura 4: Distintos tipos de estabilización de nanopartículas.

La estabilización estérica tiene algunas desventajas, ya que los agentes protectores son los que resultan expuestos al entorno, modificando muchas propiedades del sistema, siendo la reactividad superficial de las nanopartículas una de las más afectadas. La existencia de estos agentes es problemática para aplicaciones catalíticas, ya que actúan como “armaduras orgánicas”, bloqueando el acceso de los reactantes a los sitios activos de la superficie. Además, la presencia de pasivantes aumenta la complejidad del sistema y genera nuevos interrogantes, tales como el grado de cubrimiento de la superficie, las interacciones no covalentes entre las moléculas y la transferencia de carga en la interfaz organo-metálica.

Por otro lado, las llamadas nanopartículas “desnudas” (o desprotegidas) no conllevan estas dificultades, ya que en realidad están electrostáticamente estabilizadas y, generalmente, las pequeñas moléculas o iones adsorbidos en la superficie son fácilmente desplazados por los reactivos durante las reacciones. Es por esto que en los últimos años se ha intentado crear estrategias de síntesis menos dependientes de la presencia de agentes estabilizantes de naturaleza voluminosa, favoreciendo el desarrollo de síntesis de nanopartículas libres de surfactantes. Otra manera de obtener este tipo de nanopartículas es la remoción de dichas moléculas, pero en general involucran procesos agresivos, que modifican a su vez a las nanoestructuras, como son: el lavado extensivo, la irradiación ultravioleta en presencia de ozono, el calentamiento a temperaturas moderadas (~200 °C), tratamientos con ácidos o bases, etc¹³. Es por esto que es mucho más recomendable la síntesis de nanopartículas desprotegidas desde un comienzo.

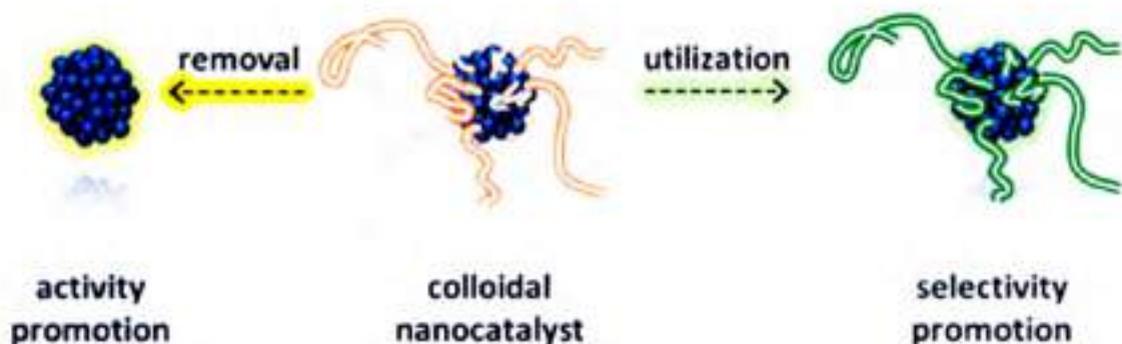


Figura 5: Estrategias para utilizar nanopartículas pasivadas. Figura extraída de Niu 2014¹³.

Catálisis

La catálisis es el proceso por el cual se modifica la velocidad de una reacción química determinada, debido a la participación de una sustancia adicional llamada catalizador, la cual no resulta alterada al finalizar la reacción. El catalizador funciona proporcionando un camino de reacción alternativo hacia el producto de reacción. La característica general de la catálisis es que la reacción catalítica tiene un menor cambio de energía libre de la etapa limitante que la reacción no catalizada correspondiente, resultando en una mayor velocidad de reacción a la misma temperatura. Esto se debe a que el estado de transición es diferente y de menor en energía en la reacción catalizada. Aunque los catalizadores no son consumidos por la propia reacción, pueden resultar inhibidos, desactivados o destruidos por procesos secundarios.

En la actualidad, el uso de catalizadores está ampliamente difundido en muchas áreas, como lo son sensores, energía, petroquímica, ambiente, etc¹⁴.

En este contexto, las nanopartículas son estructuras ideales para actuar como catalizadores heterogéneos. Dado que las reacciones catalíticas ocurren en la superficie de los materiales, la mayoría de los átomos de los catalizadores preparados a partir de materiales extendidos no participan en el proceso, ya que se encuentran en el interior de los mismos. La alta relación superficie/volumen de las nanoestructuras se traduce en una mayor actividad catalítica considerando una masa equivalente de catalizador disgregado en NPs, ya que existe una mayor cantidad de átomos accesibles en la superficie. Además, las nanopartículas son más reactivas químicamente, ya que poseen en su superficie mayor cantidad de bordes, vacancias y defectos, los cuales son los sitios de reacción. Otras ventajas de estas nanoestructuras son su mayor selectividad, su mayor duración y temperaturas de reacción más bajas¹⁵.

En este sentido, las nanoaleaciones proveen de otra ventaja adicional, la posibilidad de bajar los costos de los catalizadores. Así, se busca sintetizar partículas tipo núcleo-coraza A@B², donde A es un metal de bajo costo y menos activo catalíticamente (ej. Co, Ni, Cu, Fe) y B es más costoso y activo catalíticamente (ej. Pd, Pt, Ir), pero que, al mismo tiempo, se comportan de la misma manera que el catalizador monometálico. A su vez, la mutua influencia de diferentes átomos vecinos puede conducir a un comportamiento catalítico diferente (e incluso mejor) que el de los metales por separado, gracias al efecto sinérgico entre los metales.

Es importante aclarar que para lograr estas mejoras en los procesos de catálisis se debe controlar cuidadosamente el tamaño, la forma, la uniformidad, la composición y el

² Esta notación A@B es la que se utilizará durante la totalidad de la tesis e indica que el primer metal A se halla en el núcleo de la nanopartícula mientras que el segundo metal B está formando la coraza.

ordenamiento de las nanopartículas utilizadas, ya que de esto depende su comportamiento catalítico. Para controlar estos factores, el estudio del efecto de las condiciones de síntesis y los métodos de crecimiento en las características morfológicas de las nanoestructuras resultantes es decisivo y fundamental.

Objetivos

El objetivo general de la tesis es realizar un estudio de nanopartículas metálicas mediante simulaciones atomísticas y experimentos de síntesis controlada y su caracterización, para establecer cómo las condiciones termodinámicas y de síntesis afectan las características geométricas, de estructura cristalina, y de composición de las nanoestructuras.

En particular se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Implementar y desarrollar estrategias de síntesis para preparar y caracterizar NPs bimetalicas en forma de mezclas y núcleo@coraza. Principalmente se investigará el par Au y Pd como sistema bimetalico experimental modelo.
- Estudiar los procesos de nucleación y crecimiento presentes durante la síntesis de NPs bimetalicas (conformadas por Au y Pd) por métodos de simulación atomística, utilizando la computadora como laboratorio virtual.
- Investigar la estabilidad de NPs bimetalicas empleando síntesis controlada, caracterización con resolución atómica y experimentos teóricos de modo integrado para comprender los factores determinantes del fenómeno de segregación de fases.

Referencias

- ¹ M. A. Mahmoud, D. O'Neil, M. A. El-Sayed *Chem. Mater.* **26** **2014** 44–58
- ² R. J. Holmberg, A.-J. Hutchings, F. Habib, I. Korobkov, J. C. Scaiano, M. Murugesu *Inorg. Chem.* **52** **2013** 14411–14418
- ³ A. Ravalli, G. Marrazza *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** **2015** 3307-3319
- ⁴ M. R. Papasani, G. Wang, R. A. Hill *Nanomedicine: NBM* **8** **2012** 804-814
- ⁵ U. Banin, Y. Ben-Shahar, K. Vinokurov *Chem. Mater.* **26** **2014** 97–110
- ⁶ A. S. Barnard, L. A. Curtiss *ChemPhysChem* **7** **2006** 1544 – 1553
- ⁷ K. Bao, S. Goedecker, K. Koga, F. Lançon, A. Neelov *Phys. Rev. B* **79** **2009** 041405
- ⁸ S. I. Sanchez, M. W. Small, E. S. Bozin, J.-G. Wen, J.-M. Zuo, R. G. Nuzzo *ACS Nano* **7** **2013** 1542–1557
- ⁹ R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston *Chem. Rev.* **108** **2008** 845-910
- ¹⁰ M. O. Nutt, J. B. Hughes, M. S. Wong *Environ. Sci. Technol.* **39** **2005** 1346-1353
- ¹¹ N. Lopez, J. K. Norskov *Surf. Sci.* **477** **2001** 59-75
- ¹² H. Bönemann, R. M. Richards *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001** 2455-2480
- ¹³ Z. Niu, Y. Li *Chem. Mater.* **26** **2014** 72–83
- ¹⁴ L. Lloyd *Handbook of Industrial Catalysts* **2011** Ed. Springer: US
- ¹⁵ Z. Moshfegh *J. Phys. D* **42** **2009** 233001



**Parte I:
Experimental**

Técnicas de caracterización

Durante el desarrollo de este trabajo se han utilizado una gran variedad de técnicas para la caracterización de nanoestructuras, pudiendo dividir estos análisis en dos grandes áreas, la espectroscopia y la microscopia. A continuación se realizará una breve descripción de los fundamentos de cada una de las técnicas utilizadas, como así también del equipamiento de laboratorio empleado.

1.1. UV-visible

La técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-visible) utiliza radiación electromagnética de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible tradicional involucra la absorción de radiación UV-visible por una especie química activa, causando una transición electrónica de un estado basal a un estado excitado. Así, cuando un haz de radiación UV-visible atraviesa una disolución que contiene dicha especie absorbente, la intensidad del haz incidente (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que traspasa la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$), aunque, por aspectos prácticos, se utiliza la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$). Un espectro UV-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia versus longitud de onda en el rango medido. Esta comparación de intensidades lumínicas puede también atribuirse a procesos de dispersión por objetos que interactúan con la radiación de modo transitorio y se comportan como nuevos centros de emisión de radiación isotrópicos, generando así también la atenuación de la intensidad del haz incidente.

Las mediciones de los espectros UV-visibles del presente trabajo se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un equipo Shimadzu UV-1200.

1.1.1 *Plasmón superficial*

Una de las propiedades ópticas más importantes de muchas nanopartículas metálicas es la existencia de la resonancia del plasmón superficial. Se conoce como plasmón superficial a la

oscilación colectiva de electrones confinados dentro de la NP. Este comportamiento colectivo puede analizarse en los siguientes términos. El campo electromagnético oscilante que incide en la nanopartícula induce un dipolo eléctrico al desplazar en una dirección los electrones deslocalizados del metal, generando una carga neta negativa en un lado de la nanoestructura, como se puede ver en la Figura 1.1. Como los núcleos, junto a los electrones internos, no se mueven, constituyen una carga neta positiva. Esta separación de carga actúa como una fuerza restauradora del equilibrio. La condición de resonancia se establece cuando la frecuencia de los fotones incidentes coincide con la frecuencia natural de los electrones superficiales de la nanopartícula.

Cabe destacar que al analizar muestras con NPs la atenuación de la intensidad del haz incidente puede deberse tanto a la absorción de radiación como a su dispersión, razón por la cual la magnitud determinada experimentalmente denominada "absorbancia" (cuando la atenuación sólo se debe a la absorción de la radiación), se denomina "extinción" en el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas.

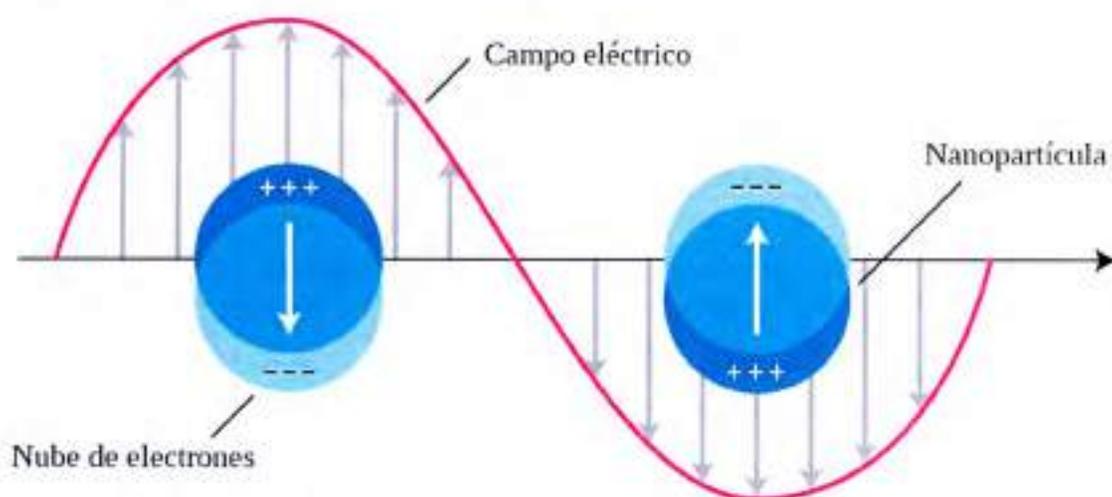


Figura 1.1: Esquema de la resonancia del plasmón superficial, donde los electrones libres de conducción de la nanopartícula metálica oscilan colectivamente debido al acoplamiento con la luz incidente.

En general, la posición del pico de resonancia del plasmón superficial en el espectro es característica de cada material. Los cambios en la forma y la posición del pico de absorción del plasmón superficial pueden ser relacionados con cambios en la superficie de las nanopartículas metálicas, ya que este depende del tamaño, la forma, el material que la compone y del medio circundante¹.

En el caso particular de las nanopartículas de oro (AuNPs), cuando su diámetro supera los 5 nm aproximadamente, presentan un máximo de absorción a 520 nm, que corresponde a la resonancia dipolar del plasmón superficial². Al incrementar el tamaño de las AuNPs dicho máximo se desplaza a longitudes de onda mayores. Cuando superan cierto diámetro (por encima de 100 nm) se definen máximos adicionales asociados a resonancias de orden superior (cuadropolos, octupolos, etc.) a longitudes de onda menores que la resonancia dipolar³.

Una propiedad importante de destacar es que cuando el tamaño de las AuNPs disminuye (cerca o menor de 2 nm) el pico de absorción debido a la resonancia del plasmón superficial es apenas detectable y muy ancho (debido a una disminución del recorrido libre medio de los electrones en la nanoestructura), pero entre 200 y 400 nm la absorbancia aumenta significativamente, debido a las transiciones electrónicas interbanda⁴. A medida que el tamaño de las AuNPs se incrementa, la intensidad del pico de absorción cerca de 520 nm aumenta, mientras que disminuye el ancho del mismo. Sin embargo, para tamaños mayores a 10 nm

vuelve a observarse un ensanchamiento de este pico, pero debido a otros efectos, como el crecimiento de la contribución de modos de oscilación multipolares de orden superior.

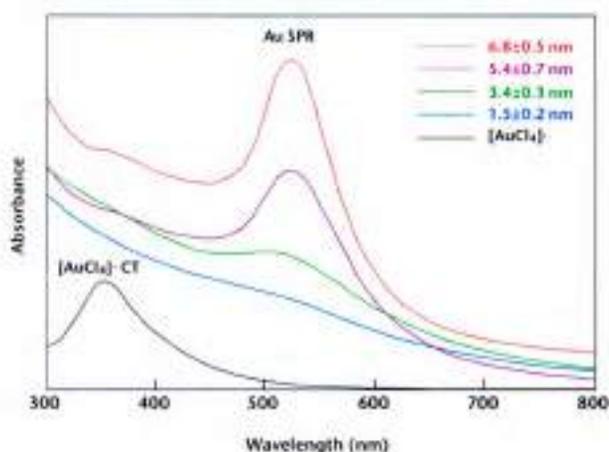


Figura 1.2: Espectros UV-visible de nanopartículas de oro de distintos tamaños. Figura extraída de Shimizu 2003².

Otro proceso que puede ser estudiado a partir de los cambios en el comportamiento plasmónico es la incorporación de un segundo metal que no exhibe plasmón superficial (cómo lo es el paladio) a una nanopartícula de oro. A medida que se incorpora paladio a las AuNPs es posible notar cambios significativos en el espectro UV-visible. Al aumentar la cantidad de Pd en la nanoestructura, la intensidad del pico de absorción decrece y su posición se desplaza hacia longitudes de onda menores. Las nanoestructuras puras de Pd no presentan plasmón superficial en el espectro UV-visible y sólo se observa un decaimiento exponencial en la absorción en toda la región de longitudes de onda⁵.

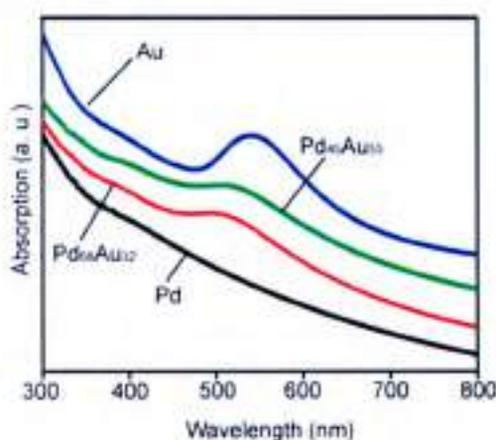


Figura 1.3: Espectros UV-visible de nanopartículas con distintas proporciones de oro y paladio. Figura extraída de Teng 2008⁵.

1.2. Microscopias

Un microscopio electrónico utiliza electrones en lugar de luz visible (fotones) para formar las imágenes de los objetos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar magnificaciones mucho mayores que los mejores microscopios ópticos, debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones de la luz visible. Estos microscopios son muy útiles para estudiar nanoestructuras ya que el haz de electrones puede ser enfocado hasta alcanzar resolución nanométrica.

1.2.1 TEM (BF/DF)

En un microscopio de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en inglés) se utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Este haz es filtrado para hacerlo prácticamente monocromático y un sistema de lentes magnéticas enfoca el ángulo de divergencia del haz. El haz resultante interactúa con la muestra y los electrones transmitidos son recogidos por una lente objetivo y proyectados al plano de imagen. Estos microscopios permiten obtener información de la morfología de las nanopartículas, ya que provee imágenes reales de alta resolución.

A su vez, utilizando un TEM de alta resolución se puede lograr una resolución al nivel del angstrom, permitiendo obtener información de la estructura de las nanopartículas, no sólo de su morfología. Tal es así que la última generación de microscopios con aberración corregida han aumentado la resolución más allá de los 100 pm.

Al trabajar con electrones transmitidos, es necesario emplear sustratos transparentes, es por esto que se utilizan grillas con cubierta de carbono. Una de las ventajas más grandes de estos microscopios es el alto contraste que existe entre los átomos metálicos de las nanoestructuras y las moléculas orgánicas o polímeros que se utilizan como surfactantes, permitiendo el estudio del resultado de una síntesis casi directamente.

Existen dos modalidades de trabajo en TEM, estas son la modalidad de campo brillante y la de campo oscuro. En el modo de campo brillante (BF, por sus siglas en inglés), una apertura se coloca en la parte trasera del campo focal de la lente objetivo, la cual permite el paso del haz directo solamente. En este caso, la imagen se forma directamente por la absorción de los electrones del haz por su interacción con la muestra. Así, áreas enriquecidas con átomos más pesados aparecen más oscuras en la imagen debido a un mayor efecto dispersivo del haz, mientras que áreas sin muestra se ven brillantes. En el modo de campo oscuro (DF, por sus siglas en inglés), el haz directo se bloquea mientras que se permite que los haces difractados atraviesen la lente objetivo. Como estos haces interactúan más fuertemente con la muestra, se obtiene información valiosa sobre defectos y fallas en la formación de las nanoestructuras. En la Figura 1.4 se muestra un esquema simplificado de la disposición de la fuente del haz, la muestra y el detector en un microscopio electrónico para distintos modos de trabajo.

Estas técnicas también tienen algunas limitaciones. Una de las más importantes es que mientras se toma la imagen de nanopartículas pequeñas, es posible romper enlaces y causar el desplazamiento de los átomos con el haz de electrones, dada su alta energía (~100-200 kV). Incluso es posible, si la energía es muy alta, provocar el calentamiento y fusión de las nanoestructuras, con la pérdida de su estructura y morfología.

1.2.2 STEM

La microscopía de transmisión electrónica de barrido (STEM, por sus siglas en inglés) es un modo de operación del TEM. Al igual que en un TEM, los electrones son acelerados para penetrar en la muestra, pero la diferencia es que el haz que se utiliza se encuentra aún más focalizado, lo que permite explorar espacialmente el sistema y formar la imagen. Así, el haz interactúa con una pequeña porción de la muestra por vez y el proceso de barrido es el que forma la imagen en su totalidad. Como resultado, varias señales son emitidas y de acuerdo al tipo y la posición del detector se analiza diferente información, como se puede ver en la Figura 1.4. En STEM, se detectan los electrones transmitidos a través de la muestra. Al igual que en TEM, existe la modalidad de campo brillante y la de campo oscuro. La ventaja de STEM es que las imágenes producidas son de muy buena resolución y permiten identificar la presencia de nanoestructuras con una alta relación señal/ruido.

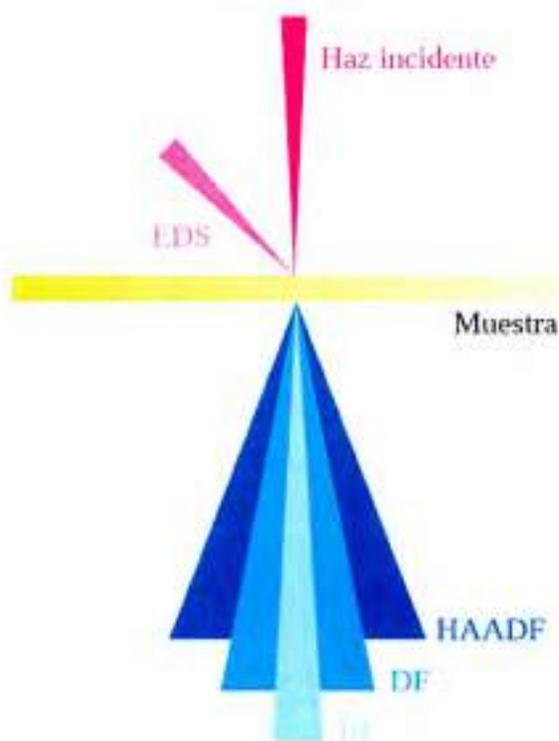


Figura 1.4: Esquema simplificado del arreglo de detectores en un microscopio de STEM.

1.2.2.1 HAADF

La técnica de imagen de campo oscuro de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) se utiliza en STEM para estudiar la estructura y composición de las nanoestructuras. La HAADF está basada en la diferencia en la capacidad de difracción de los electrones de los distintos elementos, lo cual permite obtener información química en simultáneo con la información estructural. Un detector anular acoplado a un STEM convencional se encarga de recoger los electrones dispersados elásticamente. Esta dispersión depende directamente de la sección eficaz de dispersión de cada elemento y, en consecuencia, del número atómico de los átomos de la muestra, como puede verse en la Figura 1.5. Esta dependencia con Z es muy útil para estudiar nanopartículas bimetálicas, ya que provee información fundamental respecto del ordenamiento de las especies químicas dentro de la nanoestructura.

1.2.2.2 EDS

La espectroscopia de rayos X dispersados (EDS, por sus siglas en inglés) se realiza haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones, causando la emisión de rayos X, cuyas energías dependen del material que se está analizando. Es posible escanear la muestra a lo largo de un eje para obtener una imagen describiendo la composición elemental de las nanoestructuras presentes. Esta es una técnica de alta resolución (se alcanzan resoluciones laterales de 1,5 nm) ampliamente utilizada, ya que su alta sensibilidad al número atómico permite distinguir entre metales adyacentes en la tabla periódica.

1.2.3 Preparación muestras y análisis de datos

Las muestras para las distintas microscopias fueron preparadas sin purificación previa, mediante la siembra de unas gotas de la solución coloidal sobre grillas de cobre con recubrimiento de Formvar, permitiendo la evaporación del solvente a temperatura ambiente. A los efectos de remover posibles restos de material orgánico de la muestra, las grillas preparadas se lavaron profusamente con etanol.

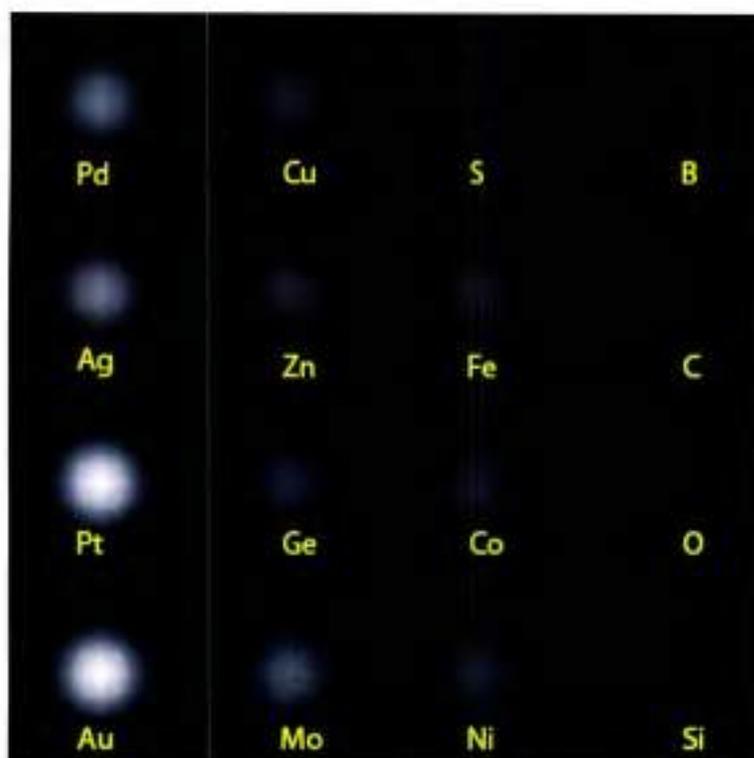


Figura 1.5: Micrografía simulada de STEM mostrando la intensidad de señal debido a la presencia de átomos de diferentes elementos. Figura extraída de Mariscal 2013⁶.

Para tomar las imágenes de STEM se utilizó un equipo Hitachi STEM-5500, operando a 30 kV, las imágenes de HAADF y EDS fueron tomadas en un microscopio JEOL JEM-ARM 200F y las imágenes de HRTEM se tomaron en un JEOL 2010F.

El análisis cuantitativo de la morfología de las NPs en las muestras se llevó a cabo mediante la elaboración de histogramas de los valores de diámetro determinados a partir de las imágenes producidas. Dichos histogramas se obtuvieron por medición del diámetro de más de 100 nanopartículas. Los valores de tamaño medio y la incerteza asociada se calcularon a partir de dichas medidas mediante el ajuste de los datos con una función gaussiana.

Referencias

- ¹ P. Mulvaney *Langmuir* 12 **1996** 788-800
- ² T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake *J. Phys. Chem. B* 107 **2003** 2719-2724
- ³ P. N. Njoki, I. S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C.-J. Zhong *J. Phys. Chem. C* 111 **2007** 14664-14669
- ⁴ H. Kawasaki, H. Yamamoto, H. Fujimori, R. Arakawa, Y. Iwasaki, M. Inada *Langmuir* 26 **2010** 5926-5933
- ⁵ X. Teng, Q. Wang, P. Liu, W. Han, A. I. Frenkel, W. Wen, N. Marinkovic, J. C. Hanson, J. A. Rodriguez *J. Am. Chem. Soc.* 130 **2008** 1093-1101
- ⁶ M. M. Mariscal, O. A. Oviedo, E. P. M. Leiva *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications* **2013** Ed. Springer-Verlag: New York

Síntesis de AuNPs

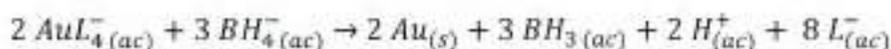
Las nanopartículas metálicas en general, y las de oro (AuNPs) en particular, han atraído la atención de la ciencia en los últimos veinte años debido a sus potenciales aplicaciones en medicina, biotecnología, catálisis y ciencias de los materiales, como ya se dijo en la Introducción. Todas las posibles aplicaciones requieren nanopartículas de larga estabilidad, que sean capaces de mantener sus propiedades físicas y químicas invariantes en el tiempo. Además, las diferentes aplicaciones requieren una variedad de funcionalizaciones superficiales distintas.

Para la síntesis de AuNPs, el método que posee mayores rendimientos de síntesis, y por lo tanto resulta de mayor interés para la industria, es la síntesis a partir de la reducción de sus correspondientes iones metálicos en el seno de un líquido. La variedad de condiciones que se han empleado para sintetizar AuNPs es muy diversa. Entre los factores que afectan la morfología y la estabilidad de las NPs producidas por los distintos métodos pueden incluirse la naturaleza química de la especie precursora, el solvente, los agentes estabilizantes, la naturaleza del agente reductor y el pH, entre otros. A grandes rasgos, en base al solvente utilizado, se pueden diferenciar dos rutas sintéticas. Por un lado, las NPs en medio orgánico se pueden obtener mediante modificaciones del clásico método de Brust-Schiffrin¹. Por otra parte, en medio acuoso, se obtienen por variaciones del método de reducción con citrato de Turkevich-Frens^{2,3}. Otros métodos de síntesis se basan en la obtención de AuNPs dentro de microemulsiones, micelas, membranas, u otros sistemas anfifílicos⁴.

Pensando en una futura aplicación en catálisis, es necesario disponer de NPs sin agentes surfactantes y de larga estabilidad, lo cual ha llevado a explorar métodos de síntesis alternativos, en donde las nanoestructuras sólo están estabilizadas electrostáticamente. También con este objetivo, se busca maximizar la relación superficie/volumen de las NPs, disminuyendo su tamaño, para lograr una mayor actividad catalítica considerando una masa equivalente de catalizador. Por otro lado, una de las principales limitaciones en el desarrollo de enfoques conjuntos teóricos/experimentales es la brecha de tamaño. Actualmente, debido a las limitaciones computacionales, los cálculos de dinámica molecular están limitados a sistemas con tamaños de hasta 5000 átomos (lo cual representa NPs de ~8 nm de diámetro),

mientras que a menudo, los experimentos implican tamaños mucho más grandes. Es por esto que es importante también lograr la síntesis de partículas pequeñas (< 10 nm).

El método seleccionado para investigar durante este trabajo de tesis, como ya se indicó, es la síntesis de NPs a partir de la reducción de sus correspondientes precursores metálicos en solución. La reacción de un precursor de oro con borohidruro (un reductor fuerte que reacciona instantáneamente con el precursor de oro presente en el medio) puede escribirse como sigue:



Esta reacción corresponde a la oxidación de dos equivalentes redox correspondientes al ion hidruro, pero el proceso puede incluir 6 equivalentes redox más, hasta producir BO_3^{3-} , aunque de potencia reductora menor.

Aunque esta reacción es conocida, el mecanismo de formación y crecimiento de las nanopartículas de oro no es comprendido completamente. El efecto de las condiciones de síntesis en la morfología final de las nanopartículas es todavía un objeto de estudio fundamental. En este capítulo, se investigó el efecto tanto de la naturaleza, como de la concentración ya sea de ácido o de base en el medio de reacción. Además, se analizó cómo la presencia de halogenuros en dicho medio afectaba los productos de la reacción.

2.1 Esquema de síntesis

Para el desarrollo de estos experimentos, se trabajó con ácido tetracloroáurico (HAuCl_4 , Carlo Erba) como precursor de oro y con borohidruro de sodio (NaBH_4 , Tetrahedron) como reductor. Las soluciones fueron preparadas en el momento con agua MilliQ previamente enfriada ($\sim 2^\circ\text{C}$) y se mantuvieron en heladera hasta su uso, para evitar la reacción con el solvente. El diseño experimental utilizado en esta etapa se muestra en la Figura 2.1, a continuación.

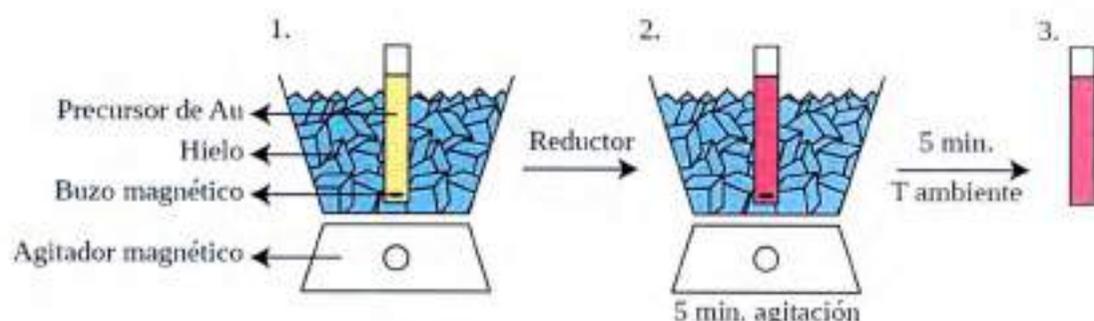


Figura 2.1: Esquema del diseño experimental utilizado para sintetizar AuNPs.

En todos los ensayos realizados, NaBH_4 fue el último reactivo agregado, bajo agitación magnética vigorosa. En todas las experiencias la concentración de HAuCl_4 utilizada fue de 0,1 mM, mientras que la del reductor varió entre 0,6 y 2,4 mM. Se utilizaron distintas concentraciones de NaOH , HCl y H_2SO_4 a fin de estudiar el efecto del pH en la síntesis. Además, variando las concentraciones de NaCl y KBr se estudió el efecto de los haluros sobre la estabilidad de las AuNPs. En todos los casos, los espectros UV-visibles se tomaron después de 10 minutos de reacción con el agente reductor.

Las experiencias se realizaron en un baño de hielo, buscando las condiciones más favorables para reducir el tamaño de las NPs producidas. Durante la nucleación y las primeras etapas de crecimiento de las NPs, la concentración y el potencial químico de los precursores en solución suelen ser altos. En tales condiciones, el crecimiento no está limitado por difusión

y el paso limitante es la incorporación de los átomos en la superficie de la NP. Cuando la concentración de precursores disminuye con el tiempo de reacción, el proceso pasa a ser limitado por la difusión de las especies en la solución. Estos procesos se ven afectados fuertemente por los cambios en la temperatura del sistema, ya que la mayoría de los solventes aumentan su viscosidad (η) al bajar la temperatura. Esta dependencia es exponencial, siendo la expresión más común la ecuación de Arrhenius donde η es proporcional a $\exp(\text{cte}/T)$. En el caso del agua, la sensibilidad a la temperatura es de 3 % por grado centígrado a temperatura ambiente⁵. Estos cambios en la viscosidad de la solución generan cambios en el coeficiente de difusión de los precursores, que tienden a difundir a menores velocidades. De esta manera, el proceso se ve fuertemente ralentizado, manteniendo relativamente constante el potencial químico de la solución y favoreciendo la formación de núcleos por sobre el crecimiento de las mismas.

2.2 Efecto del pH

Como ya se discutió en la sección 1.1.1, las nanopartículas esféricas de oro de diámetros mayores a 2 nm presentan un pico de absorción entre 510-520 nm debido a su característica resonancia del plasmón superficial (SPR) y las soluciones de estos coloides son de color rojo. Cuando el tamaño disminuye ($d < 2$ nm), el pico de SPR es apenas notable, pero en la zona entre 200 y 400 nm hay un aumento significativo de la absorción, debido a transiciones electrónicas interbanda (TEI). Esta solución es de color naranja⁶.

En la Figura 2.2 se muestran los espectros UV-visible de las nanopartículas obtenidas a través del método de síntesis explicado en la sección 2.1, en presencia de distintas especies reguladoras del pH. En la síntesis en medio básico, el espectro UV-visible (línea negra) tiene dos zonas diferenciadas. En primer lugar, se destaca el pico de SPR característico de AuNPs esféricas cerca de 520 nm. En segundo lugar, hay una fuerte absorción en la zona TEI, lo que indica la presencia de NPs pequeñas, según lo explicado anteriormente. Los rasgos del espectro estarían indicando la presencia de AuNPs con diámetros muy variados entre 1 y 10 nm. Además, el ancho del pico señala que las NPs son poco uniformes en tamaño, de acuerdo a lo discutido anteriormente.

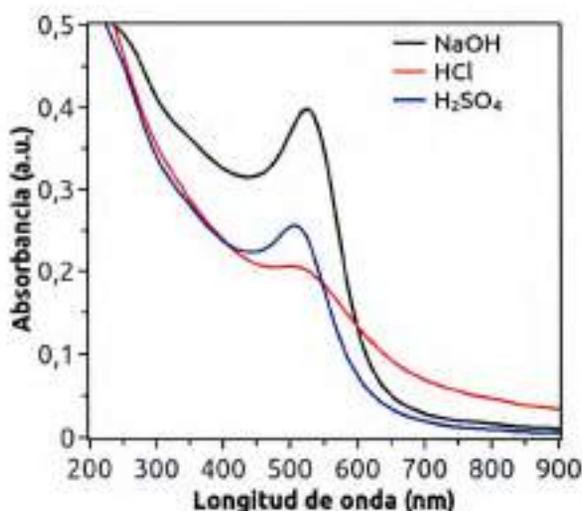
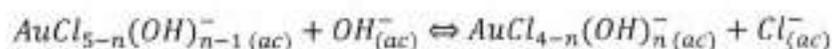


Figura 2.2: Espectro UV-visible del resultado de la reacción de 0,1 mM de HAuCl_4 con 0,1 mM de: NaOH (línea negra), HCl (línea roja) y H_2SO_4 (línea azul), 10 minutos después de la adición de NaBH_4 ($[\text{NaBH}_4]_{\text{final}}=0,6$ mM).

Una posible explicación de la polidispersión observada está relacionada con el cambio de la reactividad de los complejos de oro presentes en la solución. La adición de una base en el medio de reacción desencadena una serie de sustituciones de los iones Cl^- de la esfera interna

de coordinación del Au(III) por iones OH⁻, lo cual produce distintos hidroxocomplejos de oro⁷, de acuerdo a la reacción general:



Goia *et al.*⁷ proponen que este reemplazo afectaría enormemente la reactividad de los compuestos, ya que estos nuevos complejos de oro son progresivamente más estables. Esto se reflejaría en una velocidad de reacción más lenta, lo cual es desfavorable ya que algunos autores han propuesto que para obtener nanocristales monodispersos y uniformes la nucleación debe ocurrir instantáneamente. Según Tao *et al.*⁸ si se permite que la nucleación se extienda en el tiempo, los reactantes se agotan de forma desigual en la solución, generando variaciones en la tasa de crecimiento de los núcleos formados a distintos tiempos de reacción.

Otro factor influyente en la morfología final de las AuNPs es el proceso de madurado de Ostwald, a través del cual las partículas más pequeñas se disuelven y las especies disueltas se redepositan en las superficies de las partículas más grandes. Al incorporar el medio básico en la reacción este proceso estaría impedido o ralentizado, ya que no existen complejos estables de Au(I), especie intermediaria durante el madurado, a pH muy alto. Independientemente de qué proceso sea el responsable de los resultados obtenidos, la síntesis en medio básico no es recomendable para obtener AuNPs monodispersas.

En el caso de la síntesis ácida, se observa que existe una diferencia sustancial entre los espectros de los productos obtenidos cuando HCl o H₂SO₄ son empleados para controlar el pH durante la síntesis. En la reacción con ácido sulfúrico, se observa la presencia del pico de SPR característico y una baja absorción en la zona TEI. Esto indica que las NPs formadas tienen un diámetro aproximado de 5 nm. Mientras que en el espectro de la reacción con ácido clorhídrico, el pico de SPR es de baja intensidad, muy ancho hacia longitudes de onda mayores, y hay baja absorción en la zona TEI, lo cual señala la presencia de NPs más grandes con una alta polidispersión en sus diámetros.

La diferencia en los productos obtenidos no se debe al pH del medio, ya que ambas soluciones contienen ácidos fuertes y tienen pH similares. En literatura se han propuesto algunas posibles explicaciones de este fenómeno. La discrepancia se origina en la presencia de los iones Cl⁻ que, se cree, inhiben la nucleación de las NPs, favoreciendo el proceso de crecimiento de los pocos núcleos que se forman. Langille *et al.*⁹ determinaron que los haluros afectan el crecimiento de las NPs a través de dos vías distintas pero cooperativas. En primer lugar, los halógenos presentes en solución forman complejos con las especies de oro, ya sea el Au³⁺ del precursor remanente o el Au⁺ intermediario en la reacción de reducción del metal. Esto afecta tanto el potencial de reducción, como la solubilidad de estos iones en la solución, disminuyendo así su tasa de reducción. Este efecto no se observaría en el caso del sulfato que no es capaz de formar complejos tan estables con el oro. En segundo lugar, los halogenuros se adsorben fuertemente en la superficie de las AuNPs. El cloruro tiene una energía de adsorción específica mayor que el sulfato, como puede verse en las energías de enlace en la Tabla 2.1. Se ha reportado que los núcleos de las NPs tienen que superar cierto tamaño crítico para crecer¹⁰, pero los autores proponen que el cloruro secuestraría átomos de oro al adsorberse fuertemente sobre la superficie. Así, destruiría los núcleos incipientes, manteniendo el oro en solución. De esta forma, sólo sobreviven unos pocos núcleos que pueden crecer consumiendo la especie precursora, formando NPs grandes.

Tabla 2.1: Energías de disociación de enlace de diferentes especies sobre oro.

Au-Cl	Au-SO ₄	Au-Au
280 ± 13 kJ/mol ¹¹	232 kJ/mol ¹²	226,2 ± 0,5 kJ/mol ¹¹

2.3 Efecto de las proporciones de reactivos

La reacción química descrita en el comienzo del capítulo se ve afectada por la relación de la concentración de los reactivos, ya que el aumento de la concentración del agente reductor favorece el proceso de nucleación. En la Figura 2.3 se muestran los espectros UV-visible de las nanopartículas obtenidas para valores crecientes de concentración de reductor.

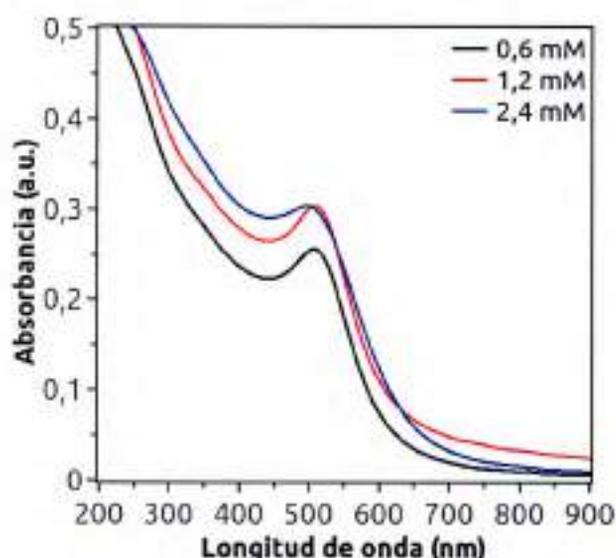


Figura 2.3: Espectro UV-visible del resultado de la reacción de 0,1 mM de HAuCl_4 , 0,1 mM de H_2SO_4 , 10 minutos después de la adición de 0,6 mM (línea negra), 1,2 mM (línea roja), y 2,4 mM (línea azul) de NaBH_4 .

En el espectro correspondiente a la síntesis con 0,6 mM de borohidruro está presente el pico de SPR característico, y la absorción en la zona de transiciones electrónicas interbanda es moderada. Esto indicaría que las NPs formadas tienen un diámetro aproximado de 5 nm. A medida que la concentración del agente reductor aumenta, los perfiles muestran cambios significativos. Con el aumento de la concentración del reductor de 0,6 a 1,2 mM, se observa un aumento de la extinción en la totalidad del perfil, con una disminución relativa de la intensidad del pico de SPR, en comparación a la de la zona TEI. Al duplicar nuevamente la concentración del reductor, la extinción aumenta principalmente en la zona TEI. Esta variación de las propiedades ópticas señala la disminución del tamaño promedio de las partículas de la solución a medida que se aumenta la concentración de borohidruro.

Existen diferentes modelos del mecanismo a través del cual se forman y crecen las nanopartículas, los cuales todavía se encuentran en discusión, ya que es muy difícil obtener evidencia concluyente para sustentarlos. Por un lado, Jana *et al.*¹³ proponen un mecanismo en dos etapas: primero una nucleación lenta, seguida de un estallido de nucleación y crecimiento simultáneo, mediado por las semillas. Por otra parte, Pölte y colaboradores¹⁴ plantean un mecanismo donde la etapa inicial es una rápida formación de núcleos y, a continuación, hay un paso de coalescencia de los núcleos en partículas más grandes. La tercera etapa comprende el crecimiento lento de las partículas mediante difusión sostenida por la reducción continua del precursor de oro. Adicionalmente, este proceso está acompañado de la coalescencia de partículas. Posteriormente, las partículas crecen rápidamente a su tamaño final.

Aunque todavía no existe un consenso sobre cuál es el modelo más acertado, lo que sí tienen en común estos mecanismos es que en las primeras etapas hay una formación rápida de núcleos de $\text{Au}(0)$. Esto se debe a la reducción del precursor de oro por la acción del agente reductor presente en el medio. Al aumentar la concentración del agente reductor, la tasa de

nucleación aumenta, generando una gran cantidad de núcleos pequeños, lo que se manifiesta en los espectros como un aumento de la extinción en la zona TEI, agotando prácticamente la cantidad de oro disponible. Así, la etapa siguiente de crecimiento, que termina de formar las NPs, se prolonga hasta consumir completamente la especie precursora pero sin alterar significativamente el tamaño de las mismas.

2.4 Efecto de los agentes estabilizadores

Debido a que la síntesis no involucra el agregado de agentes estabilizantes, es posible suponer que las AuNPs sintetizadas están estabilizadas electrostáticamente producto de la repulsión coulombica ocasionada por los iones adsorbidos en su superficie. Suponiendo válida la hipótesis de que el agregado de iones haluro potenciaría dicha estabilización, se estudió la síntesis en medio ácido, con adición de iones cloruro y bromuro.

En la Figura 2.4 se muestran los espectros UV-visible de las nanopartículas obtenidas, en presencia de los iones halogenuros, después de la reacción con agente reductor. Además, se incluye el espectro del resultado de la síntesis sin el agregado de estos compuestos, donde la concentración de cloruros como máximo puede ser 0,4 mM para una reacción cuantitativa del AuCl_4^- .

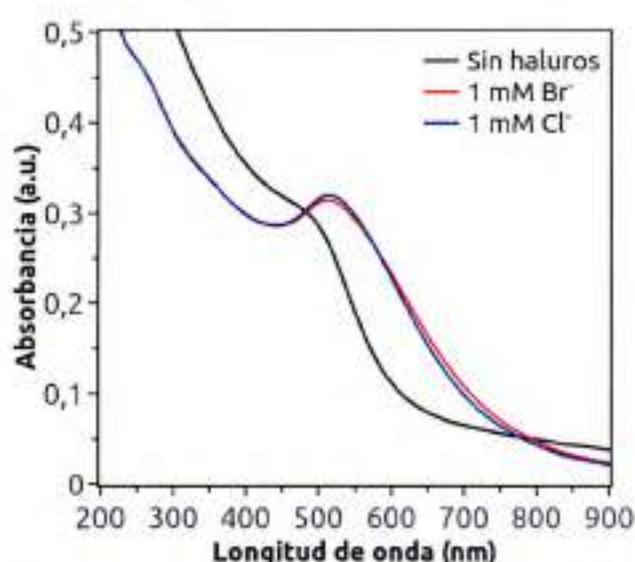


Figura 2.4: Espectro UV-visible del resultado de la reacción de 0,1 mM de HAuCl_4 , 0,1 mM de H_2SO_4 sin haluros (línea negra) y con 1 mM de KBr (línea roja) o 1 mM de NaCl (línea azul), 10 minutos después de la adición de NaBH_4 ($[\text{NaBH}_4]_{\text{final}}=1,2 \text{ mM}$).

En la síntesis sin haluros, el espectro del producto muestra un pico de SPR de baja intensidad, característico de AuNPs esféricas, montado sobre una fuerte absorción en la zona de transiciones electrónicas interbanda. Esto indica la presencia de NPs de muy pequeño diámetro ($> 2 \text{ nm}$). Por otro lado, en el espectro de las NPs sintetizadas en presencia de haluros, el pico de SPR se encuentra resuelto, aunque todavía montado sobre el perfil descendente producto de las contribuciones de las TEI. En ambos casos, la absorción en la zona TEI es menor que la observada para la síntesis sin cantidades adicionales de haluros. Esto señalaría que las partículas obtenidas en estas condiciones de síntesis son de mayor tamaño que en ausencia de haluros. Además, el ancho del pico señala que las NPs son poco uniformes en tamaño.

Contrariamente a lo esperado, los espectros indican que los iones haluros lejos de estabilizar nanoestructuras más pequeñas, producen NPs más grandes y con gran polidispersión en su tamaño. Langille *et al.*⁹ encontraron que los potenciales de reducción de

los complejos de oro (I) con haluros decrecen en el orden $Au^+ > [AuCl_2]^- > [AuBr_2]^-$ ($1,69 > 1,15 > 0,96$ V). Esto significa que la adición de iones bromuro o cloruro disminuye el poder oxidante de las especies de Au^+ . Así, como en el caso del HCl analizado en la sección 2.2, los iones serían capaces de inhibir la nucleación de NPs, etapa inicial de la formación de las mismas, favoreciendo el crecimiento de los pocos núcleos que se generan.

2.5 Estabilidad temporal

En las secciones previas se analizaron diferentes factores fisicoquímicos que influyen en la síntesis de NPs, modificando las características morfológicas de los productos. Las AuNPs obtenidas mediante de la reacción de 0,1 mM de $HAuCl_4$, 0,1 mM de H_2SO_4 con 2,4 mM de $NaBH_4$ a 0 °C cumplen con los objetivos explicados en la sección 2.1, respecto al tamaño de las mismas. A continuación, se analizó el comportamiento de las mismas en el tiempo.

La línea negra de la Figura 2.5 muestra un espectro típico de las NPs obtenidas a través de la síntesis descrita en el párrafo anterior. Después de 5 minutos de reacción, el pico de SPR característico de las AuNPs esféricas no está completamente definido y se registra una fuerte absorción en la zona de transiciones electrónicas interbanda, que resulta de la contribución de dos poblaciones diferentes. Por un lado, la extinción en la zona TEI debido a las NPs pequeñas y, por el otro, el pico de SPR, apenas resuelto, es asociado a partículas esféricas de aproximadamente 3 nm de diámetro^{6,15}.

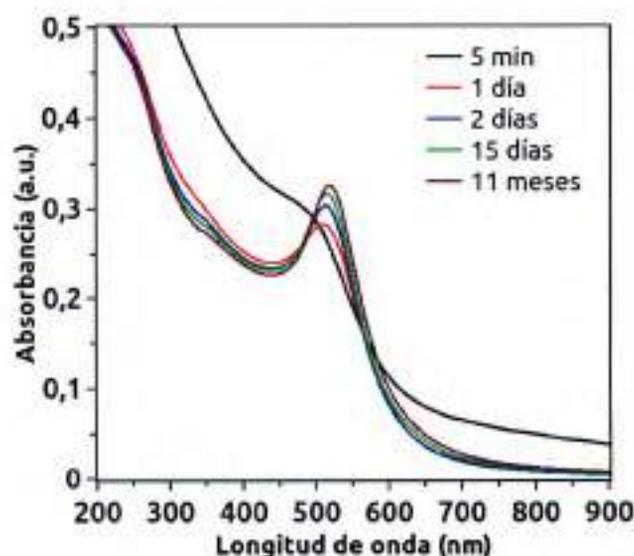


Figura 2.5: Espectro UV-visible de las AuNPs sintetizadas después de: 5 min (línea negra), 1 día (línea roja), 2 días (línea azul), 15 días (línea verde) y 11 meses (línea rosa). Síntesis realizada mediante la reacción de 0,1 mM de $HAuCl_4$, 0,1 mM de H_2SO_4 con 2,4 mM de $NaBH_4$ a 0 °C

Después de 1 día y hasta los 11 meses, se tomaron periódicamente espectros UV-visible de la misma muestra, la cual fue conservada a temperatura ambiente. Las líneas de color en la Figura 2.5 muestran estos espectros, obtenidos en diferentes estadios de la reacción. En todos los casos, el pico característico de AuNPs se encuentra resuelto, sugiriendo la formación de nanopartículas de oro de aproximadamente 5 nm de diámetro^{6,15}. Durante el primer día (línea roja), el espectro sufre varias modificaciones. La extinción en la zona TEI disminuye mientras que la intensidad del pico de SPR aumenta. Estos cambios pueden ser atribuidos al crecimiento de las NPs de tamaños pequeños hasta ~5 nm. Este proceso de cambio continúa durante las siguientes semanas y la absorción del pico de SPR continúa aumentando hasta que se observa un pico intenso y bien definido a ~520 nm. Después de 15 días y hasta 11

meses, el espectro permanece prácticamente invariante, lo cual indica que la maduración de las AuNPs está completa.

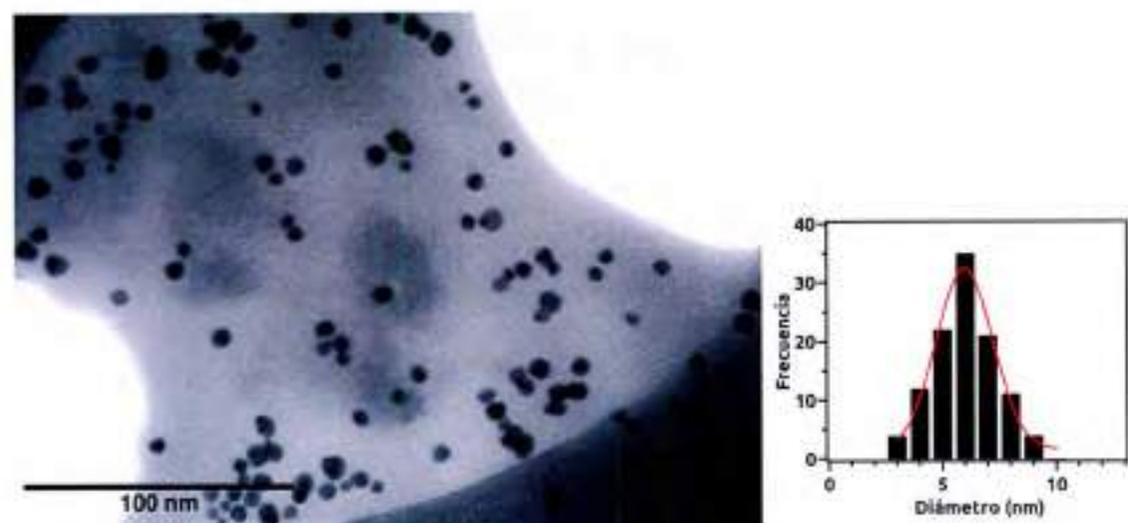


Figura 2.6: Imagen STEM de campo brillante de las AuNPs (izquierda) 11 meses después de su síntesis con el histograma de distribución de tamaños (derecha).

La Figura 2.6 muestra una imagen de STEM de las NPs después de 11 meses de maduración y un histograma de la distribución de tamaños de las partículas. Al observar la figura se aprecia que las nanopartículas exhiben forma esférica con un diámetro promedio de 6 nm con una dispersión de ± 1 nm. Este resultado es consistente con el diámetro inferido a partir del espectro UV-visible. Las NPs no muestran signos de agregación, en acuerdo con la evidencia espectroscópica analizada.

Es muy importante remarcar que en la ruta de síntesis presentada las NPs están “desnudas” (excepto por los iones cloruro), ya que ningún agente estabilizante es agregado. Aun así, las nanopartículas se mantienen estables y no se agregan, manteniendo sus propiedades ópticas constantes en el tiempo. Aunque existen muchos trabajos estudiando la síntesis de AuNPs, sólo unos pocos analizan la estabilidad en el tiempo de las mismas. En la Tabla 2.2 se consignan los agentes estabilizantes usados, el tamaño resultante y la duración reportada para nanopartículas preparadas mediante varias síntesis. Es importante destacar que la mayoría de estas NPs cuentan con el agregado de agentes estabilizantes que, como ya se dijo, dificultan la posibilidad de utilizarlas en futuras aplicaciones tecnológicas. Además, en todos los casos, la estabilidad informada es menor al tiempo de estabilidad alcanzado por las NPs producidas con el método que se presenta en este manuscrito.

Tabla 2.2: Comparación de agentes estabilizantes usados, tamaño resultante y duración de diferentes síntesis de AuNPs.

Agente estabilizador	Tamaño	Duración	Referencia
PEG-thiol	20 nm	48 horas	Qian (2011) ¹⁶
DMT	6-7 nm	4 meses	Kannan (2008) ¹⁷
PEO- <i>b</i> -PCL	3-6 nm	6 meses	Filali (2005) ¹⁸
PATP	1 nm	6 meses	Han (2009) ¹⁹
Péptidos	5-15 nm	6 meses	Serizawa (2009) ²⁰
PVP	7 nm	6 meses	Zhou (2009) ²¹
-	12 nm	6 meses	Scaiano (2006) ²²
-	6 nm	11 meses	Tesis presente

2.6 Reproducibilidad

Al contabilizar los estudios enfocados en la síntesis de nanopartículas de oro, en la estabilidad de las mismas y en la reproducibilidad de la síntesis propuesta, se observa que la mayoría de los artículos publicados se enfocan en la primera de estas categorías, dejando de lado las otras dos. En este contexto, es de suma importancia lograr que el método de síntesis de las AuNPs desarrollado sea reproducible, tanto para la ciencia básica como para que éstas puedan ser destinadas a diversas aplicaciones, ya que solo es posible establecer una relación causa-efecto entre variables experimentales y morfología cuando se dispone de un protocolo sintético reproducible. En la Figura 2.7 se exponen los espectros UV-visible de cuatro muestras sintetizadas siguiendo el mismo método, en ocasiones diferentes.

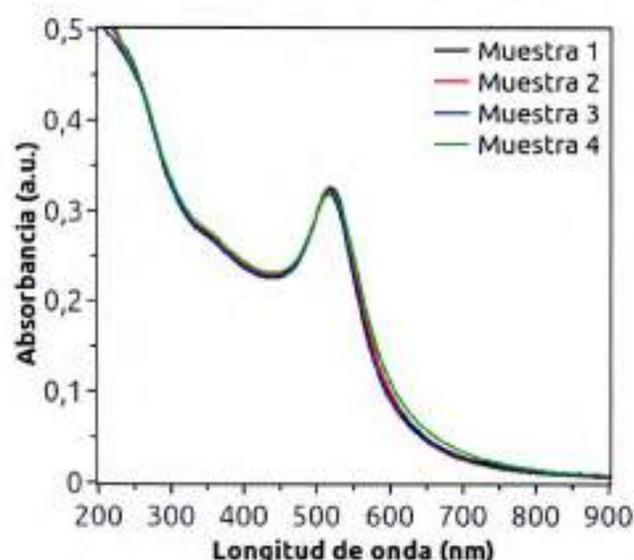


Figura 2.7: Espectro UV-visible de las AuNPs sintetizadas mediante la reacción de 0,1 mM de HAuCl_4 , 0,1 mM de H_2SO_4 con 2,4 mM de NaBH_4 a 0 °C, en cuatro ocasiones diferentes después de 15 días.

Existe un muy buen acuerdo en términos de intensidad, ancho y forma del pico de SPR en los mismos. Esto indica que las poblaciones de nanopartículas obtenidas en cada caso son prácticamente idénticas. En un contexto donde los resultados para un mismo método de síntesis varían de un autor¹³ a otro²³, la reproducibilidad obtenida en estos experimentos es de remarcable importancia. En otros casos, la reproducibilidad se mejora mediante la adición de agentes estabilizadores muy fuertemente enlazados con la superficie de las NPs¹, lo cual es una desventaja para su posterior funcionalización para aplicaciones específicas, como se discutió en la Introducción.

Referencias

- ¹ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Whyman *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994** 801-802
- ² J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier *Discuss. Faraday Soc.* **11** **1951** 55-75
- ³ G. Frens *Nature: Phys. Sci.* **241** **1973** 20-22
- ⁴ P. Zhao, N. Li, D. Astruc *Coord. Chem. Rev.* **257** **2013** 638-665
- ⁵ W. M. Haynes *CRC Handbook of Chemistry and Physics* **2013** Ed: CRC Press
- ⁶ T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake *J. Phys. Chem. B* **107** **2003** 2719-2724
- ⁷ D.V. Goia, E. Matijević *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **146** **1999** 139-152
- ⁸ A. R. Tao, S. Habas, P. Yang *Small* **4** **2008** 310
- ⁹ M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, C. A. Mirkin *J. Am. Chem. Soc.* **134** **2012** 14542-14554
- ¹⁰ D.H. Everett *Basic Principles of Colloid Science* **1988** Ed. Royal Society of Chemistry: London
- ¹¹ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Editor-in-Chief: David R. Lide. 95th ed, 2014-2015
- ¹² S. Venkatachalam, T. Jacob *Z. Phys. Chem.* **221** **2007** 1393-1406
- ¹³ N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy *Chem. Mater.* **13** **2001** 2313-2322
- ¹⁴ J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann, R. Kraehnert *J. Am. Chem. Soc.* **132** **2010** 1296-1301
- ¹⁵ G. L. Nealon, B. Donnio, R. Greget, J.-P. Kappler, E. Terazzi, J.-L. Gallani *Nanoscale* **4** **2012** 5244-5258
- ¹⁶ W. Qian, M. Murakami, Y. Ichikawa, Y. Che *J. Phys. Chem. C* **115** **2011** 23293-23298
- ¹⁷ P. Kannan, S. A. John *Nanotechnology* **19** **2008** 085602
- ¹⁸ M. Filali, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, J.-F. Gohy *Langmuir* **21** **2005** 7995-8000
- ¹⁹ J. Han, Y. Liu, R. Guo *J. Am. Chem. Soc.* **131** **2009** 2060-2061
- ²⁰ T. Serizawa, Y. Hirai, M. Aizawa *Langmuir* **25** **2009** 12229-12234
- ²¹ M. Zhou, B. Wang, Z. Rozynek, Z. Xie, J. O. Fossum, X. Yu, S. Raaen *Nanotechnology* **20** **2009** 505606
- ²² K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang, J. C. Scaiano *J. Am. Chem. Soc.* **128** **2006** 15980-15981
- ²³ B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed *Chem. Mater.* **15** **2003** 1957

Síntesis de Au-Pd NPs

Es sabido que las nanopartículas presentan propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas excepcionales. El caso de las nanoaleaciones es de particular importancia ya que constituyen un tipo de catalizadores innovadores, debido a que sus propiedades fisicoquímicas pueden ser seleccionadas (potencialmente) variando la composición y el orden de los átomos, además del tamaño y la forma de las mismas. Particularmente, el sistema Au-Pd es uno de los más atrayentes en catálisis. Distintas nanoaleaciones de estos metales con estructuras tipo núcleo-coraza y tipo aleatorias se han utilizado como catalizadores en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas¹, la conversión de acetileno a etileno², la oxidación de alcoholes a aldehídos, la hidrogenación selectiva del butadieno³ y la reacción de Ullmann de cloruros de arilo en agua⁴.

Debido a la amplia diversidad de potenciales aplicaciones de los nanocatalizadores de Au-Pd se torna fundamental comprender la estructura, composición superficial y mecanismos de crecimiento de los mismos. En la última década, se ha determinado que las condiciones de síntesis son cruciales para obtener nanoaleaciones de diversos tamaños, composición química y estructura morfológica. Es interesante destacar que, si las reacciones de reducción se llevan a cabo secuencialmente, se obtienen resultados muy diferentes, dependiendo del orden en que se añaden los compuestos.

En este capítulo se trabajó en la síntesis de nanopartículas (NPs) bimetálicas de oro y paladio, utilizando dos métodos distintos. Por un lado, la reducción conjunta de los precursores y por el otro, la siembra de semillas en baños metaestables.

3.1 Co-reducción

En lo que respecta al método de co-reducción, en una síntesis típica, el reductor es agregado a una solución en donde los precursores solubles de todos los metales ya están presentes. Teóricamente, durante la reducción, la especie metálica con mayor potencial redox formará los núcleos al reducirse primero y, a continuación, se depositará la coraza del

segundo metal sobre los mismos. Sin embargo, se ha demostrado que este método es muy versátil, ya que es posible producir distintos homótopos de las nanopartículas, es decir, que tienen la misma composición, pero difieren en el orden de las especies metálicas.

Diferentes autores han evidenciado que la co-reducción se trata de un procedimiento altamente sensible, tanto a la naturaleza del agente reductor⁵, como a la del estabilizante utilizado⁶. Kuai *et al.*⁵ reportaron que al usar bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en vez de polivinilpirrolidona (PVP) como agente reductor el producto de reacción son Au/Pd NPs tipo mezcla aleatoria en vez de las tipo núcleo-coraza que obtenían en primera instancia. Los autores atribuyen este fenómeno al cambio de la fuerza del agente reductor. A su vez, DeSantis y colaboradores⁶ obtienen Au/Pd NPs con diferentes morfologías al reemplazar CTAB por cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC) como agente estabilizante.

La amplia gama de posibles resultados se transforma en un problema, ya que, como se discutió en la sección 2.6, la reproducibilidad de la síntesis es muy importante, como así también la robustez de la misma. En esta tesis, se estudió el efecto de la inversión del protocolo, es decir, cuando se invierte la síntesis y los precursores son agregados a una solución del agente reductor.

3.1.1 Esquema de síntesis e inversión del protocolo

El diseño experimental utilizado en esta etapa se muestra en la Figura 3.1, a continuación.

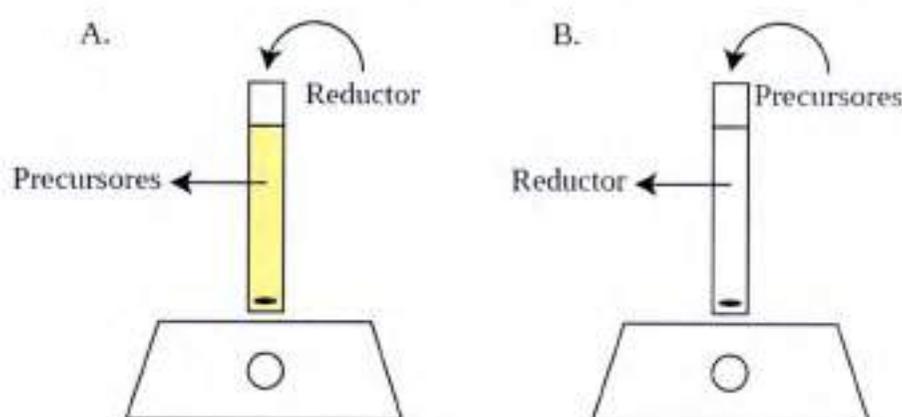


Figura 3.1: Esquema del diseño experimental utilizado para la co-reducción.

Se trabajó con ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como precursor de oro, tetracloropaladato (II) de sodio (Na_2PdCl_4) y el reductor empleado fue borohidruro de sodio (NaBH_4). En todos los casos el agregado final se realizó bajo agitación magnética vigorosa. En todas las experiencias la concentración de ambos precursores utilizada fue 0,05 mM, la del agente reductor fue 0,6 mM. Además, en todas las soluciones se adicionaron 10 mM de bromuro de potasio (KBr) y 2 mM de ácido acético (HAc).

3.1.2 Caracterización

En la figura 3.2 se muestran los cambios espectroscópicos obtenidos en la síntesis de NPs bimetalicas llevada a cabo mediante el protocolo de mezcla directa. El perfil de extinción correspondiente a la solución acuosa conteniendo AuCl_4^- y PdCl_4^{2-} (línea negra) es la curva envolvente resultante de la contribución a la absorción de ambos agentes precursores⁷, donde se destacan nítidamente dos picos entre 300 y 500 nm. La adición del agente reductor da lugar a un perfil espectral notablemente más simple (línea roja), donde la extinción decrece con la longitud de onda. Algo importante de destacar es que el perfil espectral obtenido como

resultado de la co-reducción difiere del perfil obtenido para la reducción de AuCl_4^- , el cual exhibe un pico característico a 520 nm asociado con la formación de AuNPs.

A partir de este espectro, es posible inferir que la co-reducción no conduce a la formación de AuNPs, pudiendo entonces tener lugar la formación de nanoaleaciones de ambos metales, aunque no sea posible determinar de qué homótopo se trata en esta instancia.

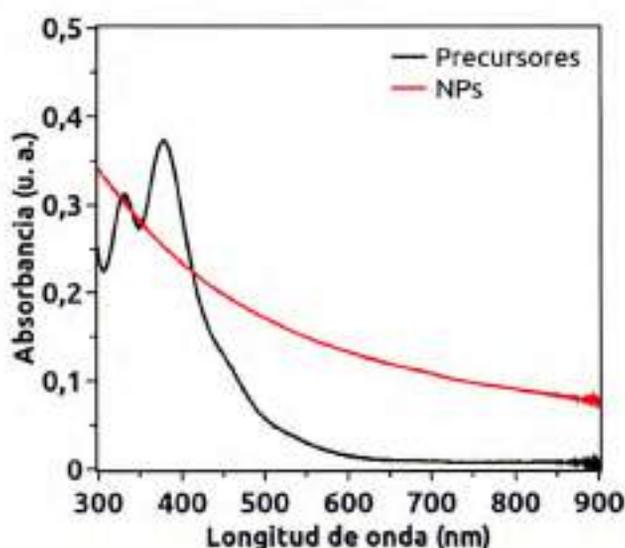


Figura 3.2: Espectro UV-visible de 10 mM de KBr, 2 mM de HAC, 0,05 mM de HAuCl_4 y 0,05 mM de Na_2PdCl_4 antes (línea negra) y 5 minutos después (línea roja) de la adición de NaBH_4 ($[\text{NaBH}_4]_{\text{final}}=0,6$ mM).

Cuando se invierte el protocolo de mezclado de la síntesis y los precursores son agregados a una solución conteniendo el agente reductor, se obtienen resultados como los que muestran en la Figura 3.3. El espectro de las NPs resultantes del protocolo invertido (línea roja) no presenta diferencias significativas respecto de las que se obtienen mediante la ruta de síntesis normal (línea negra). Esto indicaría que ambas reacciones producen nanoestructuras similares.

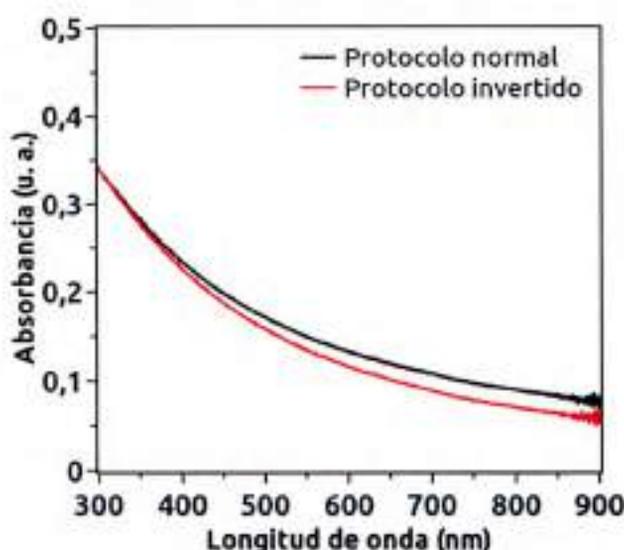


Figura 3.3: Espectro UV-visible de las nanopartículas preparadas mediante el protocolo de co-reducción normal (línea negra) y el invertido (línea roja).

La Figura 3.4 muestra una imagen representativa de HAADF-STEM de las NPs sintetizadas con ambos protocolos. Ambas muestras presentan morfologías y tamaños similares, en acuerdo con la evidencia espectroscópica. Las imágenes no evidencian zonas con marcadas diferencias de contraste, pero se puede notar que la intensidad de átomos colindantes es muy distinta. Suponiendo que son columnas de átomos de la misma altura aproximada⁸, esta diferencia sería debido a variaciones locales en la composición elemental de las mismas. En base a este análisis, se puede concluir que las nanopartículas formadas por el método de co-reducción tienen una distribución aleatoria de los metales, ya sea por el protocolo normal o por el invertido.

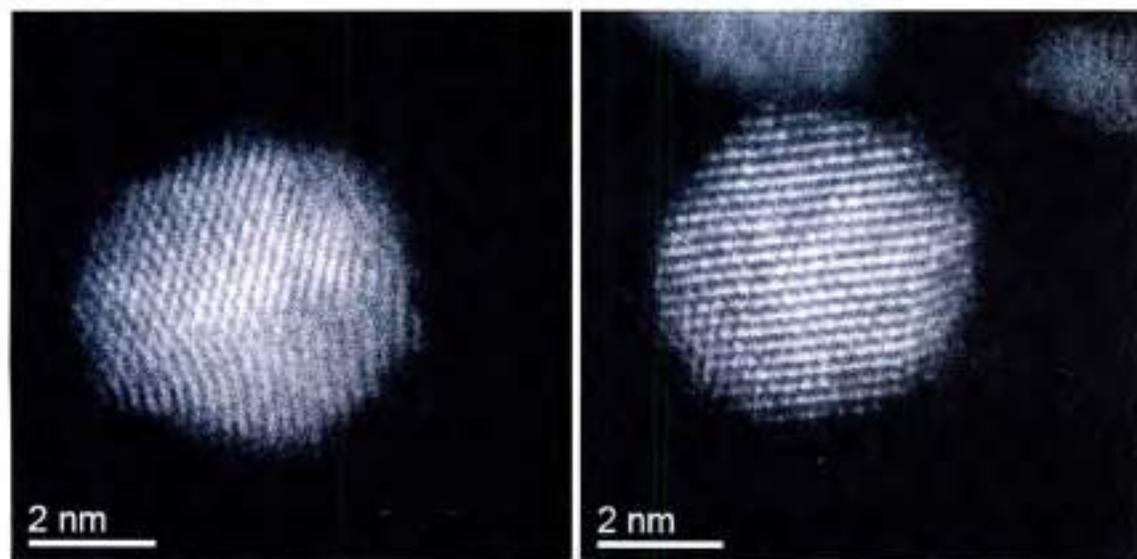


Figura 3.4: Imagen de HAADF-STEM de las nanopartículas sintetizadas mediante el protocolo de co-reducción normal (derecha) y mediante el protocolo invertido (izquierda).

3.2 Crecimiento mediado por semillas

Este método de síntesis se basa en separar los procesos de nucleación y de crecimiento, mediante el cambio del medio ambiente químico en el que se lleva a cabo cada uno de estos procesos⁷. En un primer paso, a partir de la nucleación homogénea controlada, se obtienen nanopartículas pequeñas que se denominan "semillas". En un segundo paso, estas semillas se inyectan en una solución que contiene los agentes precursor y reductor que se encuentran en estado metaestable, es decir que la nucleación homogénea se encuentra inhibida o ralentizada. Estas soluciones metaestables se denominan comúnmente "baños de crecimiento" o "soluciones de amplificación". Una característica importante de estos baños es que la reducción puede ser activada aplicando alguna perturbación al sistema. En este caso, la superficie de las semillas funciona como un sitio de nucleación heterogénea para la deposición del segundo metal, la cual es termodinámicamente más favorecida que la nucleación homogénea⁹.

Varios autores han usado exitosamente este método para sintetizar NPs núcleo-coraza de Au@Pd, reduciendo sales de paladio sobre semillas de oro^{10,11,12,13}. Sin embargo, uno de los problemas más comunes en la producción de nanopartículas bimetálicas mediante la reducción sucesiva es la formación secundaria de NPs monometálicas, también conocida como nucleación homogénea secundaria. En tales condiciones, los productos de síntesis son una mezcla de nanoestructuras bimetálicas, ya sea tipo mezcla o tipo núcleo-coraza, junto con nanopartículas monometálicas correspondientes al precursor reducido en última instancia. Estos variados productos de síntesis llevan a la necesidad de posteriores etapas de separación y purificación de las nanoestructuras de interés. Ferrando *et al.*¹⁴ proponen que, para evitar

estos productos indeseados, se deben utilizar agentes reductores débiles, para lograr la reducción controlada del segundo metal sobre las semillas del primero.

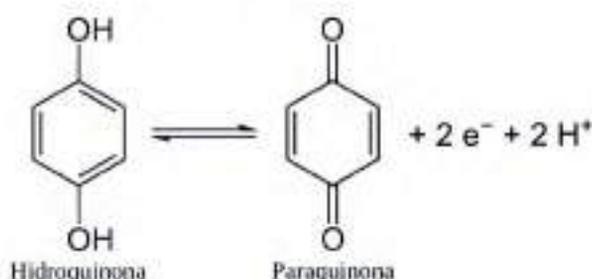
Se investigaron diferentes estrategias para la obtención de baños de crecimiento de paladio. En primer lugar, se estudió la química de los sistemas Pd-haluro y sus consecuencias en la nucleación de paladio por medio de la reducción química de precursores metálicos. Para esto, se exploró el efecto de las variables experimentales como el tipo y la concentración de haluro en la metaestabilidad de las soluciones. En segundo lugar, se realizó la deposición de paladio, utilizando las soluciones (o baños) metaestables de Pd(II) desarrolladas durante el trabajo de tesis, sobre las AuNPs resultantes de la síntesis explicada en la sección 2.5, que funcionan como semillas.

3.2.1 Baños metaestables de paladio

En trabajos previos del grupo de investigación, se demostró que la nucleación homogénea de oro por reducción química de complejos aniónicos de Au(III) (AuX_4^-) esta cinéticamente inhibida o ralentizada por la presencia de iones haluros⁷. En este estudio también se mostró que este efecto es mayor cuando la estabilidad del complejo Au-haluro aumenta. Este conocimiento sobre la inhibición de la nucleación mediante iones haluros puede ser empleado como una base para el desarrollo de un método de crecimiento mediado con semillas para producir nanoestructuras bimetalicas.

3.2.1.1 Esquema de síntesis

Se trabajó con tetracloropaldato de sodio (Na_2PdCl_4 , Sigma Aldrich $\geq 99.99\%$) como precursor de paladio y el reductor empleado fue hidroquinona ($1,4-(OH)_2C_6H_4$, Anedra), un reductor moderado cuya reacción redox es muy conocida y se muestra a continuación. En ella, dos electrones son transferidos para dar paraquinona ($1,4-(O)_2C_6H_4$) y protones. Una ventaja es que esta reacción ocurre sin un cambio estructural grande de la molécula orgánica. Además, los grupos funcionales de las formas moleculares reducida y oxidada (hidroquinona y paraquinona, respectivamente) no tienen carga, por lo que es poco probable que actúen como agentes estabilizantes de las NPs producidas.



En todas las experiencias la concentración de Na_2PdCl_4 y de hidroquinona (HQ) utilizada fue de 0,1 mM. Variando las concentraciones de NaCl y KBr entre 1 y 50 mM se estudió su efecto sobre la metaestabilidad de los baños de Pd. En todos los casos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y el reductor se adicionó a una solución que contenía el precursor metálico y el ion haluro.

3.2.2.2 Efecto de los haluros

En la parte izquierda de la Figura 3.4 se muestra el espectro UV-visible de una solución del precursor de paladio sin iones halógenos adicionales antes de la incorporación del agente reductor (línea negra) y el del resultado de la reacción luego de 30 minutos del agregado de HQ (línea roja). El perfil de extinción correspondiente a la solución acuosa de $PdCl_4^{2-}$ (línea negra) es la curva envolvente resultante de la contribución a la absorción de los distintos

complejos haloacuoso de paladio, $\text{PdCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}^{2-n}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$)¹⁵, donde es posible identificar dos hombros apenas definidos entre 200 y 400 nm.

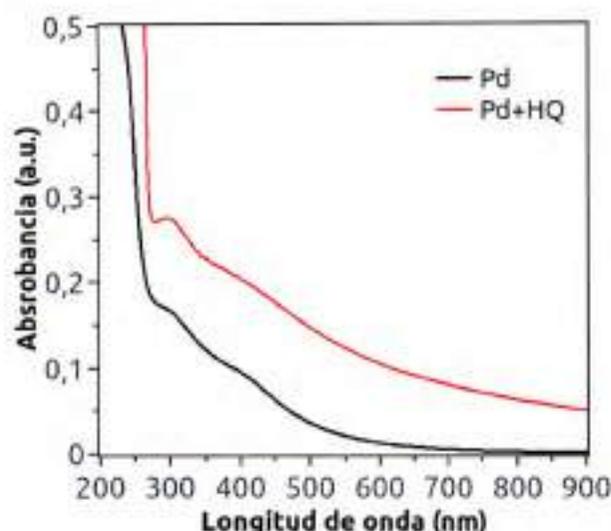


Figura 3.4: Espectro UV-visible (izquierda) de la solución de 0,1 mM de Na_2PdCl_4 antes (línea negra) y 30 minutos después (línea roja) de la adición de HQ ($[\text{HQ}]_{\text{final}}=0,1$ mM). Imagen STEM de campo oscuro de las PdNPs (derecha).

Después de la adición de HQ, se observa la aparición de un perfil creciente con un aumento gradual en la absorción hacia longitudes de onda menores, sobre el cual se superpone a 300 nm un pico correspondiente a la absorción del agente reductor remanente¹⁶. Como ya se discutió en la sección 1.1.1, las nanopartículas de paladio no presentan picos de resonancia de plasmon superficial en el espectro UV-visible, siendo el decaimiento exponencial de la extinción en toda la región de longitudes de onda el indicador característico de su formación. Así, a partir de la evidencia espectroscópica, se puede inferir que se han formado nanopartículas de paladio (PdNPs).

El panel de la derecha de la Figura 3.4 muestra una imagen de STEM del producto obtenido. En la imagen se observa un claro contraste entre el fondo y las partículas, las cuales aparecen brillantes. Esta micrografía confirma la presencia de PdNPs en la solución. En general, se puede decir que sus tamaños y morfologías son muy diversos. Esto se debe a que, en estas condiciones, la síntesis procede sin control del proceso de nucleación, formando partículas polidispersas, de diferente forma y tamaño.

En la Figura 3.5 se muestran los espectros de los productos de las reacciones en presencia (rojo) y ausencia (negro) de iones Cl^- . En la figura también se muestran los espectros de las soluciones, previos al agregado de HQ (líneas discontinuas). Es oportuno destacar que sólo se incluyen los resultados obtenidos usando la concentración 10 mM de NaCl , pero éstos son representativos del comportamiento encontrado en todos los experimentos. En este caso, los espectros antes de la adición de HQ no presentan diferencias significativas, ya que el agregado de cloruros en el medio de reacción sólo modifica ligeramente la proporción de los distintos complejos haloacuoso de paladio presentes en la solución.

Después de la adición del agente reductor, se obtiene en ambos casos el perfil decreciente indicador de la presencia de PdNPs, superpuesto al pico de HQ remanente a 300 nm. Esto se observó para todas las concentraciones de NaCl utilizadas, e incluso en la más alta (50 mM) se comienzan a distinguir señales de la nucleación de nanopartículas después de 30 minutos de la adición de reductor. Teniendo en cuenta los tiempos necesarios para desarrollar los

experimentos, se considera que la metaestabilidad observada es prácticamente despreciable. Es por esto que se descarta el uso de este haluro como componente de los baños metaestables del precursor de paladio.

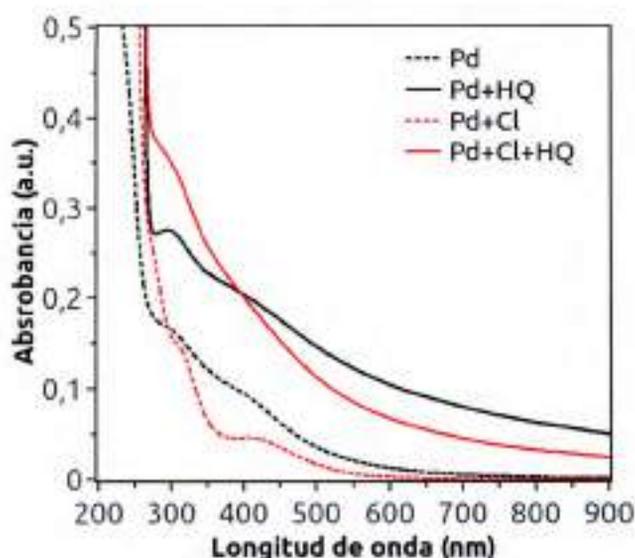


Figura 3.5: Espectro UV-visible de la solución con 0,1 mM de Na_2PdCl_4 ausencia (línea negra) y en presencia (línea roja) de 10 mM de NaCl, antes (líneas de puntos) y 30 minutos después (líneas llenas) del agregado de HQ ($[\text{HQ}]_{\text{final}}=0,1$ mM).

En la Figura 3.6 se comparan los espectros de las reacciones en presencia (azul) y ausencia (negro) de iones Br^- antes (líneas de puntos) y después (líneas llenas) del agregado de HQ. En este caso, los espectros de ambas soluciones antes de la adición de HQ presentan diferencias muy marcadas. El perfil de extinción correspondiente a la solución acuosa de PdCl_4^{2-} con iones Br^- (línea discontinua azul) presenta dos picos bien definidos a ~ 330 y ~ 245 nm, los cuales deben atribuirse¹⁷ al complejo PdBr_4^{2-} . Esto se debe a que al agregar el nuevo haluro, ocurre un intercambio de ligandos, en donde el bromuro reemplaza al cloruro en la primera esfera de coordinación del complejo de paladio.

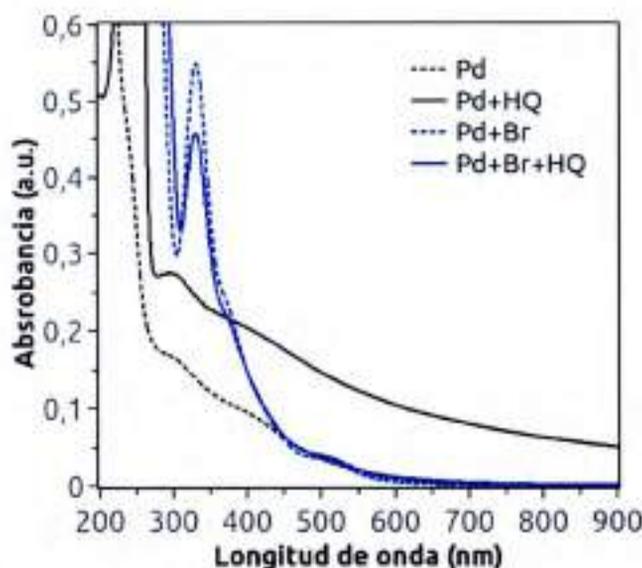


Figura 3.6: Espectro UV-visible de la solución con 0,1 mM de Na_2PdCl_4 ausencia (línea negra) y en presencia (línea azul) de 10 mM de KBr, antes (líneas de puntos) y 30 minutos después (líneas llenas) del agregado de HQ ($[\text{HQ}]_{\text{final}}=0,1$ mM).

Al adicionar HQ a la solución, no hay cambios importantes en el espectro UV-visible de la muestra con iones Br^- . Por un lado, los picos del precursor metálico se mantienen y, además, no se observa el perfil decreciente, indicador de la formación de nanopartículas. Esto evidencia que se ha formado un baño metaestable de paladio, en donde la nucleación homogénea está inhibida, al menos temporalmente. Para todas las concentraciones de haluro estudiadas se obtiene algún tiempo de metaestabilidad, pero 10 mM es la menor concentración de KBr en la cual esta inhibición es completa y se mantiene en el tiempo, pudiendo durar hasta un día. Es por esto que se seleccionó esta composición para continuar con el estudio de la deposición de paladio sobre AuNPs en el crecimiento mediado por semillas.

3.2.2 Deposición de paladio

3.2.2.1 Esquema de síntesis

En general, 1 mL de solución de semillas de AuNPs se diluyó en 8 mL de agua MilliQ y, a continuación, se incorporó 1 mL del baño metaestable de Pd. Como ya se dijo en la sección anterior, el baño de Pd seleccionado contiene 0,1 mM de Na_2PdCl_4 , 0,1 mM de HQ y 10 mM de KBr. Después de 5 minutos bajo agitación, se adicionaron 100 μL de HQ 10 mM y se dejó la solución sin agitación por 30 minutos. Finalmente, se agregaron dos alícuotas de 5 μL de Na_2PdCl_4 10 mM con 30 minutos de separación. Esta síntesis se realizó a temperatura ambiente.

El diseño experimental utilizado en esta etapa se muestra en la Figura 3.7, a continuación.

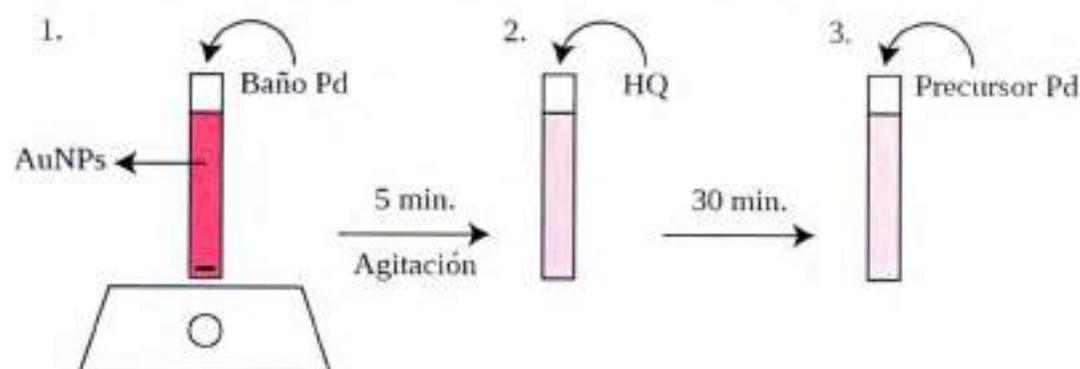


Figura 3.7: Esquema del diseño experimental utilizado para sintetizar NPs mediante el crecimiento mediado por semillas.

3.2.2.2 Caracterización

En la Figura 3.8 se muestra el espectro UV-visible de las AuNPs usadas como semillas antes y después de la adición de la solución metaestable de paladio. El espectro de las semillas de AuNPs (línea negra) exhibe el pico característico de SPR alrededor de 520 nm, en consistencia con NPs de ~ 5 nm de diámetro¹⁰. Al agregar la solución metaestable de Pd(II), el espectro resultante muestra un incremento gradual en la absorción hacia el longitudes de onda pequeñas y un perfil decreciente con un aumento notable en la extinción, en el cual el pico de SPR es apenas visible.

Para interpretar esta evidencia es preciso considerar algunos resultados posibles. Por un lado, podría romperse la metaestabilidad espontáneamente y activarse el proceso de nucleación homogénea de PdNPs. Mientras que, por otro lado, podría tener lugar la nucleación heterogénea de Pd sobre la superficie de las AuNPs. Considerar la evidencia espectral que se observaría en cada uno de estos casos permite distinguir entre ellos.

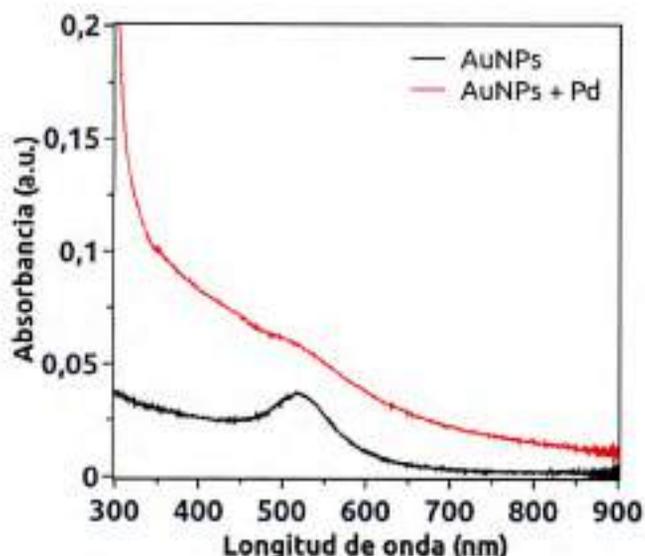


Figura 3.8: Espectro UV-visible de la solución con 1 mL de semillas de AuNPs antes (línea negra) y después (línea roja) de todos los agregados de Pd.

En la primera situación, se formaría una suspensión coloidal mixta de AuNPs y PdNPs y, por lo tanto, el perfil espectral debería mostrar las contribuciones independientes de ambas poblaciones de NPs, es decir, un perfil espectral suma de los perfiles de extinción de AuNPs y PdNPs separados. Por el contrario, el perfil obtenido exhibe solamente la atenuación de la intensidad del pico de SPR asociado con las AuNPs. A partir de esta evidencia, puede inferirse que se ha formado una capa de paladio, la cual domina las propiedades ópticas de las nanopartículas¹⁹. Este resultado también sugiere que la nucleación homogénea de PdNPs es despreciable. Sin embargo, esta observación no ayuda a determinar si la atenuación de la resonancia del oro es debido a la formación de una capa de paladio o a una mezcla superficial de Au-Pd, debido a que ambos homótopos tendrían espectros similares²⁰.

La Figura 3.9 muestra una imagen representativa de HAADF-STEM de las nanoestructuras producidas, luego de 5 minutos del último agregado de Pd(II). La imagen de STEM muestra un claro contraste entre los átomos en el núcleo y los de la coraza, indicando la separación de las especies químicas. Este contraste aparece debido a la diferencia entre los números atómicos de los metales, como se explicó en la sección 1.2.2.1. Así, puede afirmarse que el oro se encuentra en el centro de la NP rodeado de paladio, confirmando la presencia de nanopartículas tipo núcleo-coraza de Au@Pd.

El diámetro calculado del núcleo, a partir de las imágenes, es de $6,7 \pm 0,1$ nm, dando un espesor promedio de la coraza de $1,3 \pm 0,8$ nm. Este valor es consistente con el calculado teóricamente (1,39 nm) usando la siguiente ecuación²¹:

$$D_{core-shell} = D_{core} \left(1 + \frac{V_{Pd}[Pd]}{V_{Au}[Au]} \right)^{1/3}$$

donde D_{core} es el diámetro del núcleo de Au medido experimentalmente (6 nm, ver sección 2.5), V_{Pd} y V_{Au} y $[Pd]$ y $[Au]$ son los volúmenes y concentraciones molares de oro y paladio, respectivamente.

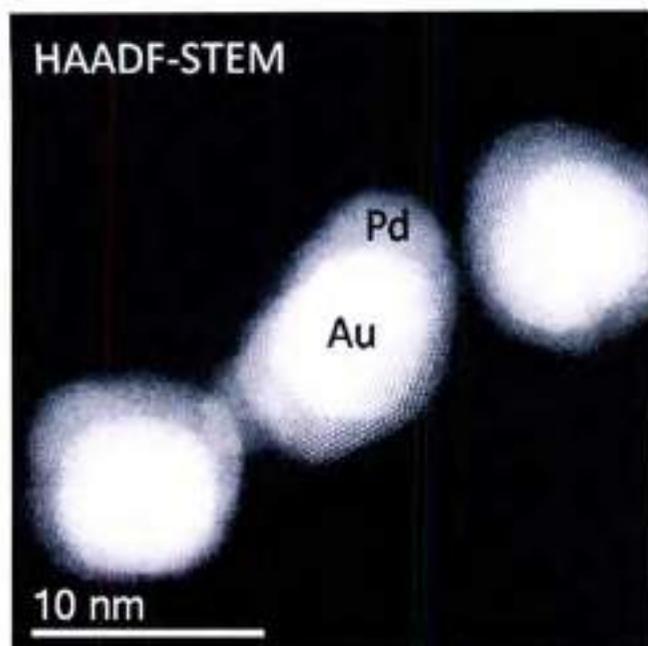


Figura 3.9: Imagen de HAADF-STEM de las nanopartículas de Au@Pd sintetizadas a través del método de crecimiento mediado por semillas.

La distribución de oro y paladio fue estudiada con más detalle por EDS. La Figura 3.10 muestra el perfil de Au y Pd, medido a través del centro de una nanopartícula individual (marcado en verde en la imagen insertada). Tanto la señal de Au como la de Pd son claramente visibles a través de toda la partícula. El espectro de EDS indica que la región superficial está enriquecida con átomos de paladio, mientras que el núcleo está principalmente constituido por oro. Es importante destacar que la forma esferoidal de la semilla es capturada por el perfil de EDS, en el cual se detecta una mayor intensidad de señal en el centro de la NP.

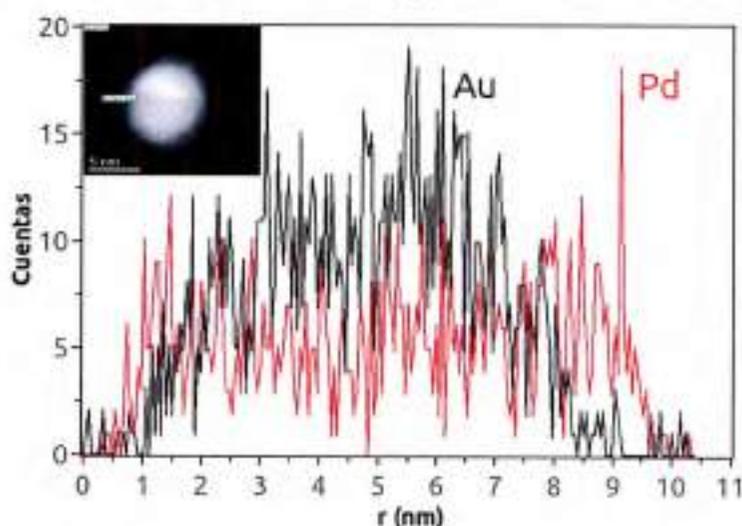


Figura 3.10: Espectro de EDS con el perfil de Au (línea negra) y Pd (línea roja), medido a través del centro de la nanopartícula de Au@Pd de la foto.

Referencias

- ¹ J. Xu, T. White, P. Li, C. He, J. Yu, W. Yuan, Y.-F. Han *J. Am. Chem. Soc.* 132 **2010** 10398
- ² E. Gross, I. Popov, M. Asscher *J. Phys. Chem. C* 113 **2009** 18341
- ³ N. El Kolli, L. Delannoy, C. Louis *J. Catal.* 297 **2013** 79–92
- ⁴ L. Zhang, A. Wang, J. T. Miller, X. Liu, X. Yang, W. Wang, L. Li, Y. Huang, C.-Y. Mou, T. Zhang *ACS Catal.* 4 **2014** 1546–1553
- ⁵ L. Kuai, X. Yu, S. Wang, Y. Sang, B. Geng *Langmuir* 28 **2012** 7168–7173
- ⁶ C. J. DeSantis, A. C. Sue, M. M. Bower, S. E. Skrabalak *ACS Nano* 6 **2012** 2617–2628
- ⁷ R. Moiraghi, O. A. Douglas-Gallardo, E. A. Coronado, V. A. Macagno, M. A. Pérez. *RSC Adv.* 5 **2015** 19329–19336
- ⁸ M. M. Mariscal, O. A. Oviedo, E. P. M. Leiva *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications* **2013** Ed. Springer-Verlag: New York
- ⁹ J.P. Wilcoxon *Frontiers in Nanoscience* 3 **2012** 43
- ¹⁰ J.-W. Hu, Y. Zhang, J.-F. Li, Z. Liu, B. Ren, S.-G. Sun, Z.-Q. Tian, T. Lian *Chem. Phys. Lett.* 408 **2005** 354–359
- ¹¹ Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, X. Jiang, W. Chu, Z. Li, Y. Ma, W. Zhou, S. Xie *Nano Lett.* 6 **2006** 2290–2294
- ¹² A. Villa, D. Wang, D. Su, G. M. Veith, L. Prati *Phys.Chem. Chem.Phys.* 12 **2010** 2183–2189
- ¹³ A. R. Wilson, K. Sun, M. Chi, R. M. White, J. M. LeBeau, H. H. Lamb, B. J. Wiley *J. Phys. Chem. C* 117 **2013** 17557–17566
- ¹⁴ Ferrando, R., Jelinek J., Johnston, R. L. *J. Chem. Rev.* 3 **2008** 845
- ¹⁵ L. I. Elding, L. F. Olsson *J. Phys. Chem.* 82 (**1978**) 69-74
- ¹⁶ A. Kiss, J. Molnar, C. Sandorfy *Bull. Soc. Chim. Fr.* 16 (**1949**) 275-280
- ¹⁷ S. C. Srivastava, L. Newman *Inorg. Chem.* 6 **1967** 762–765
- ¹⁸ T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa, M. Miyake *J. Phys. Chem. B* 107 **2003** 2719–2724
- ¹⁹ A. Henglein *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 6683
- ²⁰ M. B. Cortie, A. M. McDonagh *Chem. Rev.* 111 **2011** 3713–3735
- ²¹ J. H. Hodak, A. Henglein, M. Giersig, G. V. Hartland *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 11708–11718

Conclusiones Parciales

En resumen, en la primera parte de la tesis se estudiaron diferentes estrategias sintéticas para la preparación de nanopartículas y nanoestructuras bimetalicas mediante métodos de química coloidal.

En particular, en el Capítulo 2 se estudió el efecto de distintos parámetros fisicoquímicos en la síntesis de AuNPs por reducción de sales de oro con borohidruro de sodio. Se analizó el efecto del pH, de los agentes estabilizadores y de las proporciones de reactivos.

En primer lugar, en medio básico, la síntesis no es recomendada, ya que los iones oxhidrilo reemplazan progresivamente a los iones de la esfera interna de coordinación del oro. Esto genera diferentes especies precursoras, lo cual produce AuNPs polidispersas. En segundo lugar, en medio ácido, la naturaleza del agente regulador del pH es fundamental. Se determinó que especies que contienen iones haluros inhiben la nucleación, favoreciendo la formación de NPs grandes y polidispersas. Por la misma razón, no se recomienda usar estos iones para favorecer la estabilidad electrostática de las NPs. Por último, se encontró que la tasa de nucleación aumenta al aumentar la relación entre los reactivos, generando una gran cantidad de núcleos pequeños, lo que favorece la formación de NPs pequeñas y monodispersas.

De esta manera, se optimizaron las condiciones experimentales para formular un método de síntesis altamente reproducible para la preparación de AuNPs pequeñas ($d = 6 \text{ nm}$), con un grado de dispersión bajo ($\pm 1 \text{ nm}$) y de remarcable estabilidad como sistema coloidal (aproximadamente un año). Otro factor a destacar es que las nanoestructuras están “desnudas”, ya que la estabilización es puramente electrostática. Esto es fundamental, porque facilita su uso para catálisis.

En el Capítulo 3, se investigó la formación de nanopartículas bimetalicas de oro y paladio a través de dos métodos muy bien diferenciados. Por un lado, se estudió la co-reducción de ambos precursores metálicos con borohidruro de sodio. Esta ruta sintética permitió la preparación de nanopartículas esféricas bimetalicas Au-Pd de tipo mezcla aleatoria, siendo un aspecto destacable la independencia de las características morfológicas de las nanoestructuras producidas con diferentes protocolos de mezclado. Por otro lado, se estudió el método de

crecimiento mediado por semillas. Las investigaciones abordaron el estudio de las condiciones experimentales para lograr la metaestabilidad de mezclas del agente reductor y el precursor de paladio. Posteriormente, se utilizaron las soluciones metaestables en conjunto con las AuNPs (producidas mediante la síntesis desarrollada) como semillas. Se caracterizaron las nanopartículas obtenidas mediante distintas técnicas. Cuando las semillas de oro se agregan a la solución metaestable de paladio, la nucleación heterogénea de Pd(II) es activada y conduce a la deposición de paladio en la superficie de las AuNPs, produciendo NPs tipo núcleo-corza Au@Pd.



Parte II:

Computacional



Métodos Computacionales

Es posible definir la ciencia como el conocimiento que se obtiene mediante la observación de patrones regulares, de razonamientos y de experimentación, a partir de los cuales se generan preguntas, se construyen hipótesis, se deducen principios y se elaboran leyes generales por medio de un método científico. Es decir, la ciencia es un esfuerzo sistemático que construye y organiza el conocimiento en forma de explicaciones y predicciones sobre el universo que nos rodea. Tradicionalmente, se utilizan enfoques tanto experimentales como teóricos para descubrir las leyes que gobiernan determinados fenómenos.

Las simulaciones computacionales usan modelos abstractos para simular el comportamiento de un sistema bajo ciertas condiciones, mediante la implementación de algoritmos. Mientras que los tiempos y escalas de los fenómenos son en sí mismos una dificultad experimental, esto no sucede al momento de simularlas. Es por esto que un amplio rango de fenómenos físicos pueden ser estudiados por este medio, desde la escala molecular hasta la galáctica.

En ciencia de los materiales, antes de que comenzaran a aplicarse las simulaciones computacionales, la única manera de predecir las propiedades de una sustancia era usando una teoría que ofreciera una descripción aproximada de dicho material. Las aproximaciones son inevitables, ya que hay pocos sistemas para los cuales sus propiedades de equilibrio pueden ser calculadas exactamente. Dado que la ciencia de materiales trata con las propiedades de sistemas conformados por muchos átomos o moléculas, si se quiere calcular las propiedades de los mismos, no hay posibilidad de encontrar la respuesta usando sólo lápiz y papel.

Las simulaciones numéricas son esencialmente experimentos virtuales. Es importante destacar que transformar una teoría en un algoritmo requiere conocimiento teórico significativo, y un entendimiento físico y matemático detallado del fenómeno de interés. Así, en el procedimiento de modelado de un sistema de interés, siempre se deben tener en cuenta los procesos implicados en su formación natural, y tratar de incorporar todos esos factores para hacer el modelo tan realista como sea posible.

De esta manera, las simulaciones ocupan un lugar entre los experimentos y la teoría y existe una retroalimentación entre estos tres enfoques. En general, es posible probar la validez de una teoría o hipótesis en particular comparándola directamente con los resultados de un experimento. Por otro lado, es posible comparar los resultados experimentales con los obtenidos en la simulación. Si ambos no están de acuerdo, entonces significa que el modelo debe ser revisado. De este modo, las simulaciones intentan ofrecer explicaciones a los experimentalistas y asistirlos en la interpretación de sus resultados. Además, se pueden comparar los resultados de una simulación con los predichos por una teoría analítica aplicada al mismo modelo. Si se encuentra que el modelo y la teoría arrojan resultados dispares, entonces podemos deducir que la teoría debe ser revisada, o bien, es necesario corregir el modelo y las condiciones utilizadas en las simulaciones. En este último caso, la simulaciones actúan como un experimento diseñado para probar una teoría. Así, las simulaciones tienen un rol dual, como un puente entre modelos y predicciones teóricas por un lado y entre modelos y resultados experimentales, por el otro.

Además del interés académico, existe un interés tecnológico en realizar simulaciones computacionales. Esto se debe a que las simulaciones son capaces de predecir resultados de experimentos que no pueden realizarse fácilmente, ya sea porque es difícil, o muy costoso, alcanzar determinadas condiciones experimentales en un laboratorio, como altas presiones o temperaturas extremas. A su vez, las simulaciones permiten en algunos casos predecir las propiedades de materiales que aún no han sido sintetizados, permitiendo eliminar experimentos que resultarían poco fructíferos.

En general, las simulaciones computacionales ofrecen una ruta directa entre los detalles microscópicos del sistema y las propiedades macroscópicas de interés experimental. Esto no quiere decir que todas las propiedades pueden ser medidas directamente en una simulación. La mayoría de las cantidades que se pueden medir en una simulación no se corresponden directamente con las propiedades que se miden en experimentos de laboratorio. Esto se debe a que un experimento mide el promedio de una propiedad entre todas las partículas del sistema y durante el tiempo de la medición. Entonces, si se desea usar simulaciones computacionales como una contraparte numérica de un experimento, es necesario saber qué tipo de promedios se intenta calcular.

4.1 Niveles de teoría

Dependiendo de las características del sistema o fenómeno que se estudia es posible utilizar diferentes niveles de teoría para describirlo. Usualmente, de acuerdo al nivel de teoría, los métodos de simulación computacional se clasifican como: *ab-initio*, semi-empíricos y clásicos. Cabe aclarar que la siguiente descripción de estos métodos es breve y de ninguna manera exhaustiva.

Los métodos *ab-initio* derivan de principios teóricos, como la resolución de la ecuación de Schrödinger, sin incluir parámetros experimentales, y tienen en cuenta en el cálculo todos los electrones del sistema. Con este nivel de teoría, pueden obtenerse resultados de muy alta calidad, pero sólo se pueden aplicar en sistemas muy pequeños y con pocos electrones, debido a que son extremadamente costosos computacionalmente. En general, se considera el sistema de estudio en vacío.

Los cálculos semi-empíricos están basados en los *ab-initio*, pero algunas de las partes más costosas del cálculo son reemplazadas por aproximaciones. Para corregir los errores asociados a estas aproximaciones se utilizan parámetros, los cuales son elegidos intentando reproducir lo mejor posible algunas propiedades experimentales conocidas. Al igual que en los cálculos *ab-*

initio el sistema se encuentra en vacío o inmerso en un solvente implícito. Este tipo de cálculo es más veloz, pero es necesario contar con un buen conjunto de parámetros.

Existe un método de cálculo intermedio entre estos dos niveles de teoría, el cual se denomina método de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT), el cual se describe con más detalle a continuación en la sección 4.1.1.

Por último, los cálculos clásicos omiten la descripción cuántica y el sistema se resuelve sin necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger. Así, es posible tratar sistemas de gran tamaño y es posible incluir los efectos del medio en el que están inmersos, ya sea de manera implícita o explícita. Los parámetros necesarios para los cálculos provienen de experimentos o de cálculos *ab-initio*.

En el caso de las nanoestructuras, el estudio computacional de sus propiedades dinámicas y de equilibrio es sumamente interesante. Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad son de alta precisión, como ya se dijo, y ofrecen la posibilidad de tratar una amplia variedad de sistemas, pero sólo de hasta unos pocos cientos de átomos. La principal desventaja de este tipo de cálculo es que consumen mucho tiempo. Los métodos clásicos, por otro lado son mucho más fáciles y rápidos de implementar desde un punto de vista computacional. Su mayor desventaja es la precisión de estos cálculos, que tiene que ser revisada en cada caso, ya que es posible utilizar una descripción demasiado simplificada que no incluya efectos físicos importantes. Durante el desarrollo del trabajo de tesis se utilizaron principalmente cálculos clásicos, aunque también se recurrió a cálculos de DFT, en los casos que fue necesario una descripción electrónica detallada.

4.1.1 DFT

El propósito de esta sección es el de presentar muy sintéticamente la base teórica correspondiente al método de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT, por sus siglas en inglés). La DFT es una reformulación de la mecánica cuántica en términos de la densidad electrónica de un sistema¹.

En primer lugar, debido a la gran diferencia entre las masas de los núcleos y de los electrones, una aproximación bastante utilizada es la de desacoplar la dinámica nuclear con la electrónica, la cual se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. En esta aproximación los núcleos se mantienen fijos y se considera a los electrones moviéndose en un campo electrostático generado por los núcleos.

Hohenberg y Kohn (HK) establecieron el formalismo básico de la teoría del funcional de la densidad electrónica². El primer teorema demuestra que la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, define de manera unívoca a este potencial. Entonces, la densidad electrónica del estado fundamental determina el Hamiltoniano completo, es decir, el Hamiltoniano es un funcional de la densidad. Esto significa que todas las propiedades electrónicas del sistema están determinadas de manera unívoca por la densidad electrónica.

El segundo teorema de HK muestra que a partir del principio variacional se puede obtener la densidad electrónica del estado fundamental, que está relacionada a un funcional universal, que es independiente del potencial externo. Este funcional tiene en cuenta el término de la energía cinética y de interacción entre las partículas.

Aunque los teoremas de HK colocan a la densidad como variable y reducen el problema de $3N$ variables a un problema de 3 variables, sigue siendo imposible calcular cualquier propiedad de un sistema porque el funcional universal es desconocido. Kohn y Sham (KS)

mostraron que es posible obtener la densidad electrónica bajo ciertas condiciones³. El formalismo de KS consiste en sustituir el sistema real de electrones interactuantes en un potencial externo por un sistema auxiliar de electrones no interactuantes en un potencial efectivo, donde ambos sistemas presentan la misma densidad electrónica en el estado fundamental. Los orbitales de KS y los autovalores son cantidades auxiliares sin ningún significado físico directo. Es importante destacar que el potencial efectivo depende de la densidad, lo que implica la no linealidad del sistema de ecuaciones y por lo tanto se debe resolver de manera autoconsistente.

En general, este potencial efectivo, $v_{ef}[n](r)$, se puede expresar como función de tres términos, como se muestra a continuación:

$$v_{ef}[n](r) = v_{ext}(r) + v_H[n](r) + v_{xc}[n](r)$$

El primer término $v_{ext}(r)$ es el potencial estático externo que es generado por los núcleos. El segundo $v_H[n](r)$ es el potencial de Hartree y tiene en cuenta la interacción electrónica clásica. El último término $v_{xc}[n](r)$ se denomina potencial de correlación e intercambio, el cual incluye la diferencia entre la energía cinética exacta y la energía cinética del sistema de electrones independientes (termino de correlación de la energía cinética) y además contiene la contribución no clásica de la interacción entre los electrones, de la cual el intercambio es parte. Para resolver este problema de manera satisfactoria es crucial tener un potencial de correlación e intercambio lo más preciso posible. Las aproximaciones más utilizadas para este potencial son la aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés)¹ y la aproximación de gradientes generalizados (GGA, por sus siglas en inglés)¹. En LDA se asume que el potencial de correlación e intercambio en un cierto punto en el espacio depende solamente del valor de la densidad en ese punto. La forma funcional se obtiene a partir del potencial de correlación e intercambio de un gas de electrones homogéneos con la misma densidad. Cuando en la aproximación LDA se incluye además los gradientes de la densidad se origina la aproximación GGA.

4.2 Modelado del sistema

El modelo utilizado en el presente trabajo de tesis fue desarrollado inicialmente por M. M. Mariscal y colaboradores^{4,5} para estudiar el fenómeno de deposición metálica en superficies planas cristalinas. Para esto, se modela el electrodo metálico en contacto con una solución que contiene iones metálicos. La celda de simulación consta de tres partes principales, las cuales se muestran en la Figura 4.1. La parte inferior (zona A) contiene las capas cristalinas de átomos metálicos, los cuales se mueven siguiendo una dinámica molecular determinista. Las interacciones de estos átomos se calculan con el potencial del átomo embebido (EAM, por sus siglas en inglés). En la solución electrolítica (zonas B y C), sólo los átomos metálicos se modelan explícitamente. Las partículas de estas zonas no interactúan entre ellas, si no que experimentan un potencial constante μ , el cual determina el potencial efectivo del electrodo.

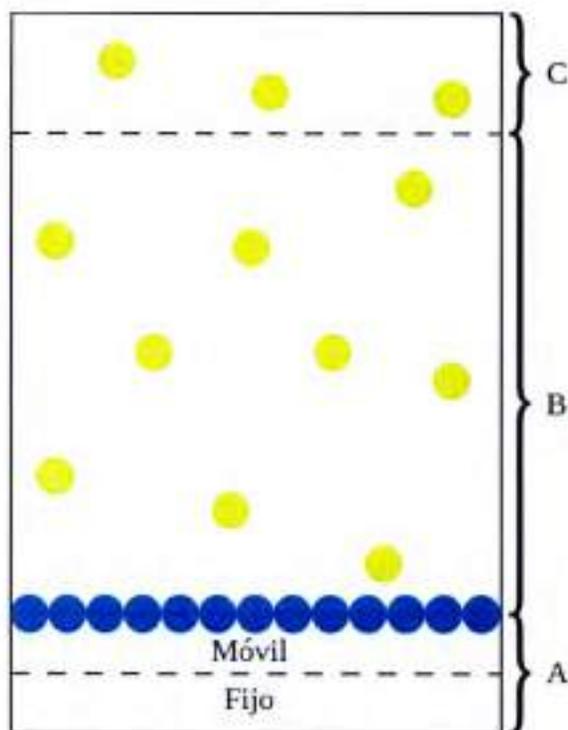


Figura 4.1: Esquema representativo del sistema modelo original. A: Partículas gobernadas por dinámica molecular. B: Partículas gobernadas por ecuaciones de Langevin. C: Reservorio de partículas.

Este potencial constante μ representa al potencial químico, el cual se define como el trabajo necesario para agregar una partícula al sistema a presión y temperatura constante. Cambiando el potencial μ , cambia la fuerza impulsora de la deposición metálica, ya que al aumentar μ , aumenta la fuerza impulsora. Se considera μ_0 el valor para el cual la deposición y la disolución de partículas están en equilibrio. Entonces, el sobrepotencial (η) para la deposición está dado por: $\mu - \mu_0 = -ze_0\eta$, en donde z es la valencia del ion metálico en solución. Por convención, un sobrepotencial negativo favorece la deposición. Para evitar confusiones asociadas con esta convención electroquímica, aquí no se discuten sobrepotenciales, sino el potencial μ respecto de μ_0 , el cual se define igual a cero. Así, valores positivos de μ denotan una fuerza impulsora de la deposición.

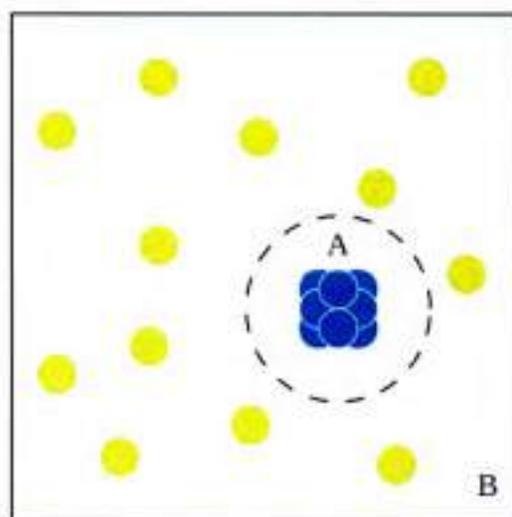


Figura 4.2: Esquema representativo del sistema modelo no planar. A: Partículas de la nanoestructura. B: Partículas de la solución.

Durante la tesis, este modelo fue extendido para ser utilizado en sistemas no planares, como clusters, nanoalambres y nanopartículas. Como se muestra en la Figura 4.2, en este nuevo modelo, la celda de simulación contiene dos regiones diferenciadas: la región de la nanoestructura y una región mucho más grande de la solución. Además, el solvente tampoco se modela de manera explícita, sino que se incorpora de manera implícita en el baño térmico que da origen al movimiento aleatorio de las partículas de la solución. Así, la solución sólo contiene partículas metálicas, las cuales pueden ser del mismo elemento que los átomos de la nanopartícula o de uno diferente, permitiendo el estudio de sistemas aleados. A su vez, todos los átomos de la nanopartícula interactúan a través de potenciales calculados utilizando EAM y se mueven de acuerdo a las ecuaciones de Langevin pero con una adaptación para modelar la interacción con el solvente implícito. Este método fue denominado dinámica de Langevin en el ensamble gran canónico (gcLD, por sus siglas en inglés). Es importante remarcar que esta novedosa metodología no se encuentra implementada en ningún software de simulaciones computacionales. A continuación, se explican los fundamentos básicos del modelo. A su vez, el detalle del programa utilizado durante el trabajo de tesis se encuentra en el Apéndice A.

4.2.1 Ensamble Gran Canónico

Un ensamble es una idealización que consiste en considerar un conjunto de un gran número de sistemas, cada uno de los cuales es una réplica a nivel macroscópico del sistema que se está estudiando, pero con diferentes estados dinámicos de las partículas que lo constituyen. Cada uno de estos estados representa un estado microscópico posible para el sistema. Distintas restricciones macroscópicas derivan en diferentes tipos de ensambles, con características particulares. En general, se definen tres ensambles termodinámicos importantes. En primer lugar, un sistema aislado, que no intercambia materia ni energía con el entorno, se representa con el ensamble microcanónico. En segundo lugar, un sistema cerrado que intercambia energía, pero no materia con el entorno, se representa con el ensamble canónico. Por último, un sistema abierto, que intercambia materia y energía con el entorno, se representa con el ensamble gran canónico.

El ensamble gran canónico (μ, V, T) es el ideal para simular el crecimiento o disolución de cristales, ya que durante la simulación ni la energía (E) ni el número de partículas (N) se mantiene constante. Así, los parámetros que se controlan son el volumen de la caja de simulación (V), la temperatura (T) y el potencial químico (μ).

La función de partición gran canónica (Ξ) está dada por:

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} \sum_n e^{-(E_n - \mu N_n) / k_b T}$$

en donde n es un índice que corre sobre todos los estados posibles y k_b es la constante de Boltzmann. Su principal interés radica en que, una vez conocida la expresión para Ξ , a partir de ella se pueden derivar las funciones de estado del sistema, como la energía libre, energía interna, presión, temperatura, entropía, etc.

4.2.2 Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (DM) clásica es una técnica computacional que consiste en observar la evolución temporal de un sistema, para su estudio estructural, dinámico y energético. En la DM clásica, la evolución temporal del sistema se obtiene resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton para cada partícula que conforma el sistema de estudio. En la Figura 4.3 se muestran esquemáticamente las partes básicas que componen una DM.

El conjunto total de todas las posiciones y momentos posibles de las partículas del sistema a estudiar se conoce como espacio de las fases. Considerando un sistema de N partículas, el espacio de las fases es un hiperespacio $6N$ -dimensional, compuesto por dos subespacios. Primero, el espacio configuracional, un subespacio $3N$ -dimensional, formado por los N vectores $r_i(t)$, de tres componentes cada uno. Y segundo, el espacio de momentos, otro subespacio $3N$ -dimensional, formado por los N vectores $p_i(t)$. En un instante dado de la simulación, el conjunto de posiciones y momentos de las N partículas se representa como un punto en el espacio de las fases. Este punto se desplaza temporalmente, a medida que el sistema evoluciona, formando una trayectoria en el espacio de las fases. Así, cada simulación es un recorrido particular dentro del espacio de las fases de dicho sistema.

Para obtener datos de una DM, las propiedades que se desean medir deben poder expresarse en función de las posiciones y momentos de las partículas del sistema. El conjunto de propiedades que se pueden medir (observables) definen el estado del sistema. Las propiedades que dependen de las posiciones se llaman estáticas, mientras que las que dependen de los momentos se llaman dinámicas. Las herramientas de la mecánica estadística proveen la relación entre las propiedades microscópicas y las macroscópicas del sistema.

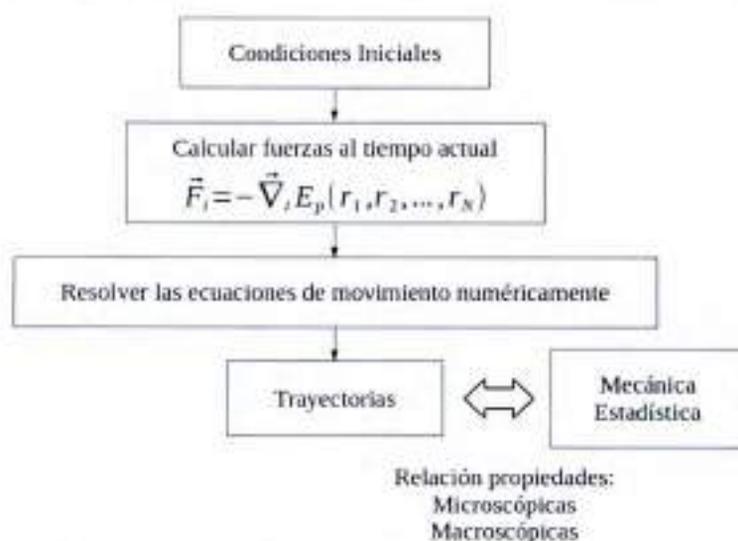


Figura 4.3: Diagrama esquemático de un código de DM.

4.2.2.1 Movimiento Browniano/Ecuaciones de Langevin

Cuando se procura simular una nanopartícula inmersa en un solvente, el movimiento de las moléculas de solvente es de poco interés y es costoso computacionalmente incluirlas en una DM estándar. En estos casos se adopta un modelo en el cual las partículas de solvente son omitidas y su efecto sobre la nanopartícula se representa como una combinación de fuerzas aleatorias y fricción, que actúan sobre los átomos en contacto con la solución. Con este objetivo, se agregan dos términos a la segunda ley de Newton para aproximar los efectos de los grados de libertad deseados. Así, todos los átomos del sistema se mueven de acuerdo a la ecuación de Langevin:

$$\frac{dv}{dt} = -\nu\gamma + \vec{F}_P + \vec{F}_R$$

en donde ν es el coeficiente de fricción, F_P es la fuerza que proviene del potencial (EAM) y F_R es una fuerza aleatoria que actúa en cada átomo. Aunque este método no representa enteramente al solvente (las interacciones electrostáticas se descartan), sí logra representar el movimiento estocástico de los átomos debido a la interacción con el fluido agitado

térmicamente. El detalle del algoritmo utilizado para integrar las ecuaciones de movimiento en el programa desarrollado durante el trabajo de tesis y su implementación se encuentran en el Apéndice A.

En el caso particular del modelo desarrollado, todos los átomos del sistema se mueven siguiendo estas ecuaciones, pero los átomos de la nanopartícula cuentan con una adaptación para modelar la interacción con el solvente implícito. Dado que no todos los átomos de la nanoestructura interactúan de la misma forma con la solución, por ejemplo los átomos del interior de la misma no “sienten” el efecto del solvente, es necesario determinar un coeficiente de fricción (γ) para cada caso. La manera en que se implementó fue generando una función para relacionar el orden de enlace (o número de coordinación) de cada átomo con la fricción que cada uno sufre. A continuación, en la Figura 4.4 se muestra como ejemplo un cubooctaedro truncado de 561 átomos, cada uno de los cuales está coloreado en función de su coordinación, junto con la función (γ vs. orden de enlace) implementada.

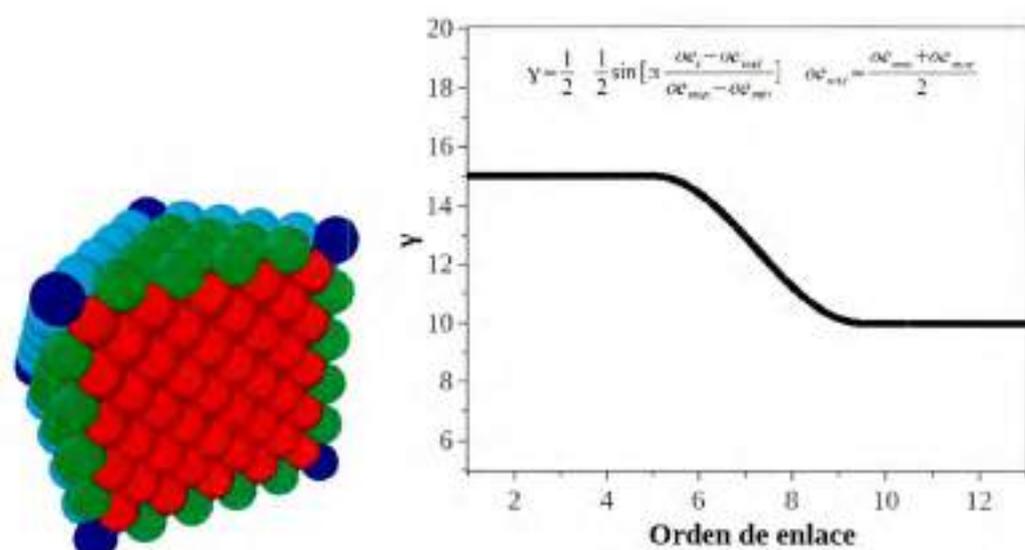


Figura 4.4: Sección transversal de una nanopartícula (izquierda). Los átomos están coloreados de acuerdo a su orden de enlace. Dependencia del coeficiente de fricción con el orden de enlace de los átomos (derecha). En rojo se muestran los átomos con orden de enlace 12, en verde los de 9, en celeste los de 5 y en azul los de 3.

4.2.3 EAM

Como se mencionó anteriormente, los cálculos clásicos son una herramienta muy poderosa que permite estudiar muchos sistemas de interés. La base de todo cálculo clásico es la selección de los potenciales de interacción entre las partículas del sistema. Un potencial de interacción es una función matemática para calcular la energía potencial de un sistema de átomos que ocupan determinadas posiciones en el espacio. En general, pueden ser escritos como una serie de términos que dependen de la posición de uno, dos, tres o más átomos. Estos potenciales deben intentar reproducir el comportamiento del sistema real lo mejor posible. Uno de los potenciales interatómicos más conocidos es el potencial de a pares de Lennard-Jones, el cual funciona muy bien para representar gases nobles.

El método del átomo embebido (EAM) es un potencial interatómico en donde la fuerza ejercida sobre los átomos depende del entorno local de cada átomo. Este potencial es ampliamente utilizado para describir sistemas metálicos. Fue desarrollado por Daw y Baskes en 1984⁶ y está basado en la teoría del funcional de la densidad. Los autores derivan una

expresión para la energía total de un metal, utilizando la energía de embebimiento, la cual depende de la densidad electrónica. Así, cada átomo en un sólido puede ser considerado como una impureza embebida en el resto de los átomos, los cuales son representados como un medio de densidad electrónica ρ . Como la energía de una impureza es un funcional de la densidad electrónica del sistema no perturbado (sin impurezas), la energía cohesiva de un sólido puede ser calculada a partir de la energía de embebimiento.

Esta energía de embebimiento resulta en un término de muchos cuerpos y es responsable de la cohesión del sistema. Por otro lado, es necesario mantener el término de a pares para representar la repulsión o interacción de corto alcance. En este contexto, la energía total de un átomo (E_i) se puede escribir como:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i)$$

en donde φ_{ij} representa la interacción de a pares entre dos átomos i y j separados por r_{ij} y F_i es la energía de embebimiento. El EAM considera la densidad electrónica ρ como una superposición de las densidades individuales de los demás átomos del sistema.

$$\rho_i = \sum_j f_j(r_{ij})$$

en donde $f_j(r_{ij})$ es la densidad electrónica en el sitio del átomo i a causa del átomo j separados por r_{ij} . La forma analítica de esta función fue desarrollada por Johnson y colaboradores⁷ y tiene la forma:

$$f_j(r_{ij}) = \frac{f_e e^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^n}$$

en donde r_e es la distancia de equilibrio entre primeros vecinos y β y λ son parámetros ajustables del potencial. El numerador de la función describe una densidad electrónica con simetría esférica, mientras que el denominador es una función de normalización. De la misma manera, la interacción de a pares (φ_{ij}) se calcula como:

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A e^{-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^m} - \frac{B e^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^n}$$

en donde A , B , α y κ son 4 parámetros ajustables del potencial.

En resumen, para un elemento puro a , el potencial de EAM está compuesto por tres funciones: la energía de a pares φ , la densidad electrónica ρ y la energía de embebimiento F . En el caso de una combinación de elementos, el potencial contiene no sólo las tres funciones para cada uno de los elementos, sino también la energía de a pares φ_{ab} entre los elementos a y b . En el código utilizado, los potenciales están normalizados y se utilizan radios de cortes unificados, por lo que esta energía puede ser construida a partir de los potenciales EAM puros de la siguiente manera:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right)$$

De este modo, el método EAM sienta las bases sobre las cuales surgen diferentes potenciales, dependiendo de las formas funcionales propuestas para ϕ , ρ y F . Durante el desarrollo del trabajo de tesis, se utilizaron las expresiones analíticas y los parámetros propuestos por Johnson *et al.*⁷, los cuales se detallan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros del EAM utilizados durante el trabajo de tesis.

	Cu	Pt	Au	Pd
r_s	2.556 162	2.771 916	2.885 034	2.750 897
f_s	1.554 485	2.336 509	1.529 021	1.595 417
ρ_s	21.175 871	33.367 564	19.991 632	21.335 246
ρ_r	21.175 395	35.205 357	19.991 509	21.940 073
α	8.127 620	7.105 782	9.516 052	8.697 397
β	4.334 731	3.789 750	5.075 228	4.638 612
A	0.396 620	0.556 398	0.229 762	0.406 763
B	0.548 085	0.696 037	0.356 666	0.598 880
κ	0.308 782	0.385 255	0.356 570	0.397 263
λ	0.756 515	0.770 510	0.748 798	0.754 799
F_{00}	-2.170 269	-1.455 568	-2.937 772	-2.321 006
F_{01}	-0.263 788	-2.149 952	-0.500 288	-0.473 983
F_{02}	1.088 878	0.528 491	1.601 954	1.615 343
F_{03}	-0.817 603	1.222 875	-0.835 530	-0.231 681
F_0	-2.19	-4.17	-2.98	-2.36
F_1	0	0	0	0
F_2	0.561 830	3.010 561	1.706 587	1.481 742
F_3	-2.100 595	-2.420 128	-1.134 778	-1.675 615
η	0.310 490	1.450 000	1.021 095	1.130 000
F_r	-2.186 568	-4.145 597	-2.978 815	-2.352 753

Referencias

- ¹ C. Fiolhais, F. Nogueira, M. A. L. Marques *A Primer in Density Functional Theory en Lecture Notes in Physics* **2003** Ed. Springer-Verlag: Berlín
- ² P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev.* 136 **1964** B864
- ³ W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev.* 140 **1965** 1133–1138
- ⁴ W. Schmickler, K. Pötting, M. Mariscal *Chem. Phys.* 320 **2006** 149–154
- ⁵ M. Mariscal, E. Leiva, K. Pötting, W. Schmickler *Appl. Phys. A* 87 **2007** 385–389
- ⁶ M. S. Daw, M. I. Baskes *Phys. Rev. B* 29 **1984** 6443
- ⁷ X. Zhou, R. Johnson, H. Wadley *Phys Rev B* 69 **2004** 144113 (Ap A)

Estabilidad termodinámica Au-Pd

La certeza sobre qué estructura van a presentar la mayoría de las NPs de un determinado tamaño al sintetizarse, mejoraría las posibilidades de lograr aplicaciones prácticas de las mismas. El estudio de la estabilidad termodinámica de los diferentes conformeros y homótopos de las NPs permite encontrar los estados de mínima energía del sistema y, de esta manera, establecer cuáles serán las conformaciones más probables de obtener como resultado de una síntesis.

Desde una perspectiva teórica, la energética, estructura y orden químico de las nanopartículas (NPs) bimetalicas de oro y paladio han sido reportadas en numerosas ocasiones. Liu *et al.*¹ realizaron simulaciones de dinámica molecular y encontraron que los homótopos más estables son las NPs tipo núcleo-coraza Pd@Au, mezcla aleatoria Au/Pd y núcleo-coraza Au@Pd, en orden decreciente. Además, determinaron que, aunque las NPs del tipo Pd@Au son las más favorables energéticamente, es posible que estas coexistan con otras estructuras en los experimentos, debido a que la diferencia entre las energías de las distintas configuraciones es pequeña. Más tarde, se han utilizado algoritmos genéticos^{2,3} para encontrar las estructuras de mínima energía de este sistema. En estos trabajos, se tomó la energía de enlace y la segunda derivada de la energía como criterios de estabilidad. Estos autores encontraron que la conformación del tipo núcleo-coraza Pd@Au y la tipo mezcla Au/Pd generalmente conducen a nanoaleaciones de Au/Pd del tipo mezcla aleatoria.

Neyman *et al.*⁴ presentaron resultados de cálculos de DFT que muestran que la segregación de átomos de Au en la superficie de las NPs es favorable termodinamicamente, donde los sitios más estables para la sustitución por oro son los bordes de las PdNPs. Además, se encontró que la formación de estructuras con átomos de oro localizados en el centro de las nanoaleaciones es desfavorable energéticamente con respecto a NPs monometálicas de Au y Pd de la misma forma y tamaño. O. A. Oviedo y colaboradores⁵ demostraron, en el marco de la termodinámica estadística, que aunque depósitos de oro sobre núcleos de paladio pueden ser termodinamicamente más estables que el oro masivo para ciertos tamaños de NPs, ese no es el caso para depósitos de Pd con respecto al material masivo.

Estos resultados son compatibles con lo esperado, si se considera que la energía superficial (E_{sup}) y la de cohesión (E_{coh}) del paladio (2000 mJ/m^2 y $3,89 \text{ eV/átomo}$, respectivamente) son mayores que la del oro (1500 mJ/m^2 y $3,81 \text{ eV/átomo}$, respectivamente)⁶. Sin embargo, en general los experimentos^{7,8} muestran la presencia principalmente de NPs del tipo Au@Pd. Esta discrepancia se origina en que la mayoría de los cálculos que predicen estructuras tipo núcleo-coraza Pd@Au como las más estables, se realizan considerando sólo una monocapa (1 ML) del metal externo. Además, estos cálculos son siempre en vacío y nunca se considera el efecto de un solvente o de moléculas pasivantes. No obstante, en un trabajo reciente Johnston y colaboradores⁹ analizaron el efecto de las multicapas. En este reporte los autores sugieren que para tamaños grandes y múltiples capas, las estructuras tipo Au@Pd podrían ser más estables que las Pd@Au.

En función de los resultados experimentales mostrados y los antecedentes teóricos descritos, en este capítulo, se estudiaron las variaciones de la estabilidad de NPs bimetálicas tipo núcleo-coraza en función del número de monocapas metálicas presentes. Para ello, se utilizó la dinámica de Langevin gran canónica para calcular la energía total de estas estructuras, variando el tamaño tanto del núcleo como de la coraza.

5.1 Criterio de estabilidad

En esta tesis, se ha calculado la energía total de varias estructuras del tipo núcleo-coraza utilizando el potencial del átomo embebido y se comparó su estabilidad mediante el exceso de energía (Δ), un parámetro que se define como¹⁰:

$$\Delta = \frac{E_{\text{NP}} - n_{\text{Pd}} E_{\text{Pd}}^{\text{bulk}} - n_{\text{Au}} E_{\text{Au}}^{\text{bulk}}}{(n_{\text{Pd}} + n_{\text{Au}})^{2/3}}$$

donde E_{NP} es la energía total de la nanopartícula núcleo-coraza, $E_{\text{Pd}}^{\text{bulk}}$ y $E_{\text{Au}}^{\text{bulk}}$ son las energías cohesivas del paladio y del oro y n_{Pd} y n_{Au} son la cantidad de átomos de paladio y oro en la NP, respectivamente. En este contexto, E_{NP} es la energía configuracional de una nanoestructura $A_n B_m$ de tamaño $N = n + m$. Así definida, E_{NP} es la diferencia de energía entre esta configuración específica ($A_n B_m$) y la energía de los átomos separados ($n A + m B$), por lo tanto es siempre un valor negativo. Por otra parte, Δ representa el exceso de energía de la nanopartícula $A_n B_m$ respecto a los n átomos A y los m átomos B en el sólido masivo.

El exceso de energía es un parámetro muy utilizado para determinar la estabilidad de los distintos homótopos de nanopartículas bimetálicas, ya que cuanto más estable es una configuración morfológica, más pequeño se torna dicho parámetro Δ ¹¹. Usando este criterio, Rossi *et al.*¹² estudiaron clusters de 34, 38 y 45 átomos compuestos por Ag-Ni y Ag-Cu. Los autores encontraron que, en ambos casos, la configuración más favorable son nanoaleaciones del tipo núcleo-coraza, con plata en la coraza y cobre o níquel en el núcleo. Además, en el trabajo se confirma que los resultados teóricos coinciden con resultados experimentales. Barron y colaboradores¹³ utilizan este parámetro para determinar que en nanoestructuras de 13 átomos de Ag-Au la mezcla aleatoria es energéticamente favorecida.

5.2 Efecto de multicapas

Durante este trabajo, se realizaron cálculos de energía total, utilizando NPs con diferentes formas, emulando las geometrías halladas en experimentos. Se trabajó con cuboctaedros (Co), icosaedros (Ih), decaedros (Dh) y decaedros de Marks (Dm). Se varió el tamaño tanto del núcleo como de la coraza de las nanopartículas para estudiar las variaciones de la estabilidad. Para calcular la energía total de una configuración se simuló 10^6 pasos de dinámica molecular a 50 K y se promedió la energía de cada NP durante la corrida. Una vez obtenido dicho valor, se computó el exceso de energía (Δ) para cada configuración. La Figura 5.1

muestra el exceso de energía en función del tamaño de la NP para cuboetaedros recubiertos por distintos números de monocapas.

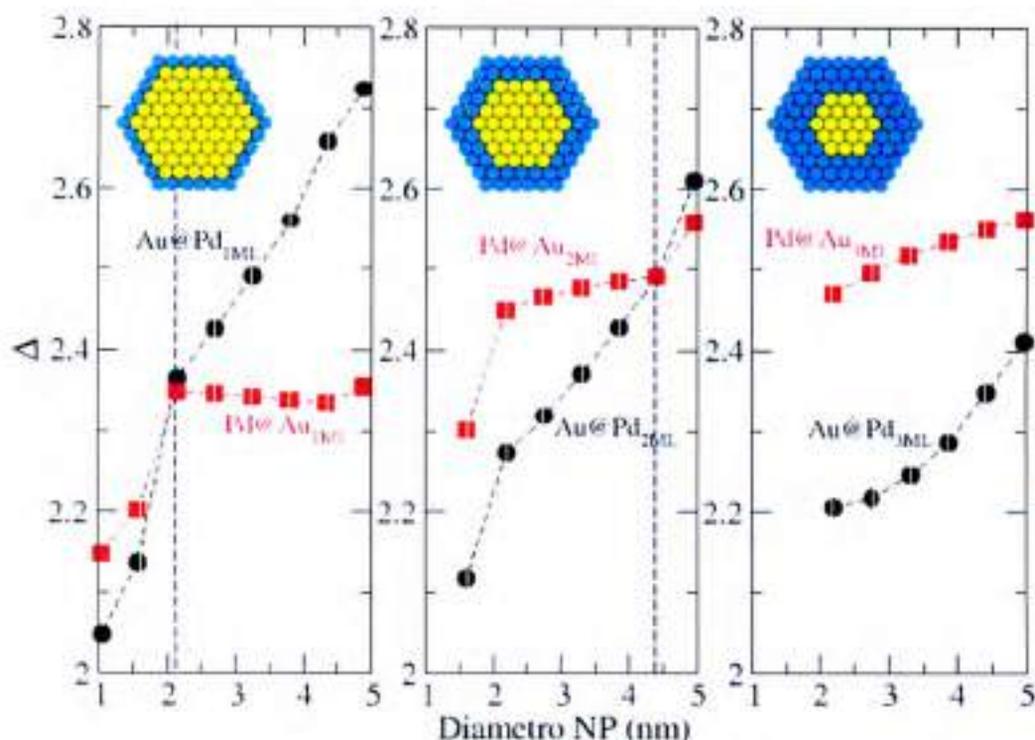


Figura 5.1: Exceso de energía en función del tamaño de la NP para estructuras núcleo-coraza con diferentes espesores de coraza (1 ML, 2ML y 3 ML) para el cuboetaedro. Los símbolos negros representan las NPs Au@Pd y los símbolos rojos, las Pd@Au.

En el caso de los cuboetaedros cubiertos por sólo una ML (primer panel de la Figura 5.1) el sistema Au@Pd es más estable, pero sólo para tamaños menores a 2 nm de diámetro, mientras que para tamaños mayores, la estructura núcleo-coraza Pd@Au es termodinámicamente favorecida. A medida que aumenta el número de capas que rodea al núcleo, se observa que este entrecruzamiento ocurre a mayores tamaños. Por ejemplo, para dos ML aparece cerca de 4,5 nm (segundo panel de la Figura 5.1) y para 3 ML se espera cerca de 6,5 nm por interpolación (tercer panel de la Figura 5.1). Esto se debe a dos efectos simultáneos. Por un lado, el aumento del número de capas externas de Au conduce a una destabilización energética de las NPs Pd@Au. Por otro lado, las NPs Au@Pd con recubrimientos delgados de Pd no son muy favorables energéticamente, pero su estabilidad aumenta a medida que la coraza metálica aumenta su espesor.

Este comportamiento se observó en todas las geometrías estudiadas. La figura 5.2 muestra el exceso de energía en función del tamaño de la NP para icosaedros recubiertos por distintos números de monocapas. Para esta morfología, el cruce de la estabilidad de los homótopos aparece cerca de 2,5 nm para una ML (primer panel de la Figura 5.2), para dos ML cerca de 5 nm (segundo panel de la Figura 5.2) y para 3 ML se espera cerca de 15 nm por interpolación (tercer panel de la Figura 5.2).

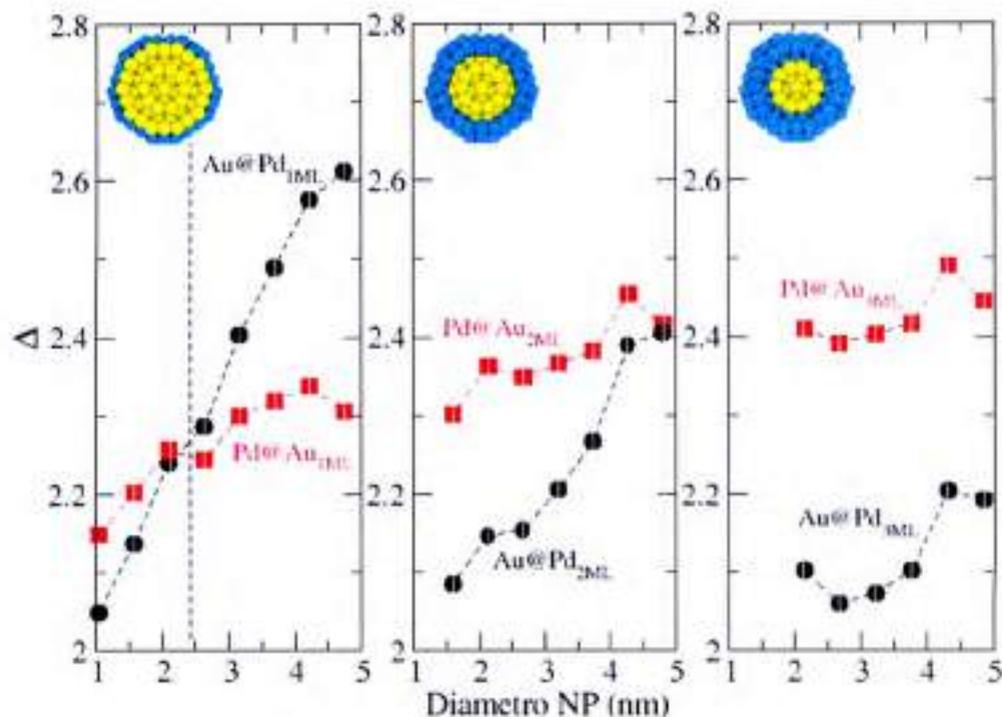


Figura 5.2: Exceso de energía en función del tamaño de la NP para estructuras núcleo-coraza con diferentes espesores de coraza (1 ML, 2ML y 3 ML) para el icosaedro. Los símbolos negros representan las NPs Au@Pd y los símbolos rojos, las Pd@Au.

En resumen, los resultados encontrados explican las diferencias entre las estructuras predichas teóricamente y las encontradas experimentalmente. Como ya se explicó, los experimentos muestran la presencia principalmente de NPs del tipo Au@Pd, mientras que la mayoría de los trabajos teóricos predicen estructuras tipo Pd@Au como las más estables. En esta sección se demostró que esta discrepancia se origina en que la mayoría de los cálculos que predicen estructuras tipo núcleo-coraza Pd@Au como las más estables, se realizan considerando sólo 1 ML del metal externo. Esta situación no es realista, ya que en ningún trabajo experimental se presentan estructuras con éstas características.

Referencias

- ¹ H. B. Liu, U. Pal, A. Medina, C. Maldonado, J. A. Ascencio *Phys. Rev. B* 71 **2005** 075403
- ² R. Ismail, R. L. Johnston *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 **2010** 8607–8619
- ³ F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Mottet, G. Barcaro, A. Fortunelli *J. Phys. Chem. C* 113 **2009** 9141
- ⁴ I. V. Yudanov, K. M. Neyman *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 **2010** 5094–5100
- ⁵ O. A. Oviedo, L. Reinaudi, M. M. Mariscal, E. P. M. Leiva *Electrochimica Acta* 76 **2012** 424–429
- ⁶ C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* **2005** Ed. Wiley
- ⁷ L. Kuai, X. Yu, S. Wang, Y. Sang, B. Geng *Langmuir* 28 **2012** 7168–7173
- ⁸ C. J. DeSantis, A. C. Sue, M. M. Bower, S. E. Skrabalak *ACS Nano* 6 **2012** 2617–2628
- ⁹ A. J. Logsdail, R. L. Johnston *RSC Advances* 2 **2012** 5863–5869
- ¹⁰ C. L. Cleveland, U. Landman *J. Chem Phys.* 94 **1991** 7376–7396
- ¹¹ F. Baletto, Chapter 8 in *Metal Clusters and Nanoalloys. Nanostructure Science and Technology Series* **2013** Editado por M. M. Mariscal, et al. Ed. Springer.
- ¹² G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando *Phys. Rev. Lett.* 93 **2004** 105503
- ¹³ H. Barron, L. Fernández-Seivane, H.-Ch. Weissker, X. López-Lozano *J. Phys. Chem. C* 117 **2013** 21450–21459

Efecto cinético en el crecimiento

El conocimiento de la estructura es el primer paso para entender cualquier propiedad de los sistemas materiales condensados, debido a que la estructura subyacente determina las propiedades de los materiales. En el caso particular de las nanopartículas, estas pueden sufrir cambios dramáticos en su morfología por la adición de un solo átomo^{1,2}.

Lógicamente, la certeza de qué estructura van a presentar la mayoría de las NPs de un determinado tamaño al sintetizarse bajo ciertas condiciones experimentales mejoraría las posibilidades de aplicaciones de las mismas. Sin embargo, la realidad es más complicada. Es difícil realizar una comparación directa entre las estructuras más estables desde el punto de vista termodinámico y los resultados experimentales. Estas diferencias no se deben necesariamente a una falla en los modelos termodinámicos, sino a que en muchos casos la estructura final de las NPs es determinada por procesos cinéticos que ocurren durante el crecimiento, antes que por la termodinámica³.

Es necesario considerar que la escala de tiempo de la formación de las nanoestructuras varía entre una fracción de microsegundo hasta unos milisegundos. En esta escala temporal, las NPs no necesariamente pueden alcanzar la estructura de mínima energía a medida que crecen, sino que quedan atrapadas en configuraciones metaestables que tienen un tiempo de vida muy largo. De todas formas, el conocimiento de las condiciones de síntesis que llevan a la formación de estructuras específicas o sobre el camino cinético que sigue un sistema particular bajo ciertas condiciones termodinámicas, mejorarían las posibilidades de lograr aplicaciones prácticas.

En este sentido, las simulaciones computacionales pueden proveer valiosa información a nivel atómico (cualitativa y cuantitativa) sobre los fenómenos involucrados en el crecimiento de las NPs. Grochola *et al.*⁴ utilizaron una dinámica molecular modificada para simular los procesos de nucleación, coalescencia y crecimiento cinético de nanopartículas de oro en fase gaseosa. En este estudio, el ambiente de crecimiento se logró introduciendo periódicamente átomos de oro en la celda de simulación, la cual inicialmente sólo contenía un grupo central

de cuatro átomos de oro en vacío, que se considera como el núcleo semilla. Los autores encontraron que las morfologías obtenidas eran, en orden de aparición, icosaedros, decaedros, bipirámides triangulares truncadas y octaedros truncados.

Según la información disponible, no existen antecedentes de estudios sobre los procesos cinéticos involucrados en el crecimiento de nanoaleaciones. Así, utilizando la dinámica de Langevin en el ensamble gran canónico (gcLD) descrita en el Capítulo 4 se realizaron simulaciones de crecimiento de NPs bimetálicas mediante esta novedosa metodología, la cual, cabe remarcar, no se encuentra implementada en ningún software de simulaciones computacionales.

Uno de los objetivos más importantes de este trabajo es estudiar los procesos involucrados en el crecimiento de nanopartículas mediante la combinación de análisis teóricos y experimentales. Así, en el desarrollo de este capítulo, las predicciones teóricas serán contrastadas con hallazgos experimentales.

El primer sistema estudiado fueron las NPs bimetálicas de Au-Pd y, para comparar los resultados computacionales, se utilizaron los resultados experimentales ya expuestos en la parte experimental de esta tesis, en la sección 3.2.2.

Por otro lado, en colaboración con el grupo del Prof. M. J. Yacaman (UTSA, San Antonio, TX - EEUU) se sintetizaron NPs bimetálicas de Cu/Pt de ~ 3 nm de tipo mezcladas. Estas partículas fueron caracterizadas por distintas técnicas de microscopía electrónica, las cuales permitieron obtener información atómica detallada de las distribuciones de Cu y Pt en las nanoestructuras. Es por esto que son candidatas ideales para compararlas con los resultados obtenidos durante las simulaciones atomísticas.

6.1 Sistema Au-Pd

Para el primer sistema analizado, se empleó la técnica de gcLD para comprender el mecanismo de crecimiento de NPs bimetálicas, partiendo de semillas de oro inmersas en una solución de átomos de paladio. Se trabajó en cinco etapas consecutivas, dando una totalidad de 100 ns de dinámica. Durante la simulación, el potencial químico se mantuvo en 1 eV y el coeficiente de fricción de la solución se fijó en 15 ps^{-1} . Además, la temperatura de trabajo fue 300 K, emulando las condiciones experimentales. En la Figura 6.1 se muestra una selección de las configuraciones obtenidas durante las distintas etapas de la simulación de deposición de paladio sobre un decaedro de 609 átomos (Dh^{609}) y un octaedro truncado de 586 átomos (OT^{586}) de oro, los cuales son utilizados como semilla inicial.

En la Figura 6.1, se puede observar que, en las primeras etapas del proceso de deposición sobre el Dh^{609} , los átomos de Pd empiezan a nuclear en las caras (1 1 1), cerca de los bordes. A medida que el número de átomos aumenta, la segunda capa de Pd empieza a crecer antes de que la primera monocapa (ML) se complete y en ningún caso se observa un mecanismo de crecimiento capa por capa. En el caso del OT^{586} , las facetas (1 0 0) son preferidas para la adsorción de átomos de Pd en las primeras etapas de deposición. Además, se evidencia un cierto grado de mezclado entre los metales, similar a lo presentado en el caso del decaedro. Una vez más, la segunda capa de Pd comienza a crecer antes de que la primera ML se complete.

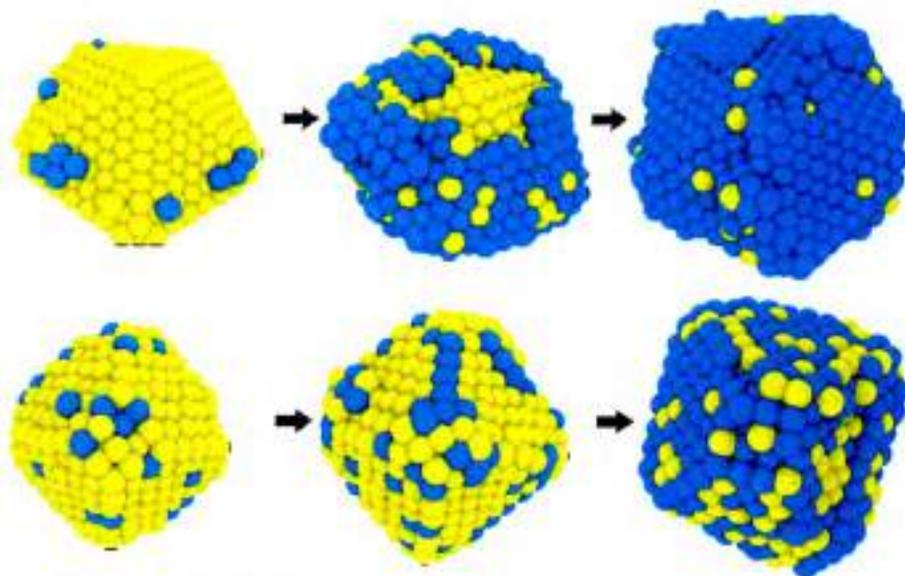


Figura 6.1: Instantáneas tomadas a distintos tiempos de simulación del proceso de deposición de Pd (azul) sobre una semilla de Au (amarillo) a $T=300$ K. Se muestran los resultados de la gLD del Dh⁶⁰⁹ (panel superior) y del OT⁶⁸⁶ (panel inferior). Los átomos de la solución no se muestran.

Es posible establecer una analogía de los procesos que ocurren durante la deposición metálica sobre la superficie de NPs con los que ocurren sobre superficies monocristalinas. Sintéticamente, el crecimiento epitaxial (ya sea homogéneo o heterogéneo) de átomos metálicos sobre superficies monocristalinas depende de la fuerza de la interacción entre los átomos que se adsorben (adátomos) y la superficie. Básicamente, existen tres modelos diferenciados de crecimiento sobre fases condensadas planas⁵. En el modelo de Volmer-Weber, las interacciones adátomo-adátomo son más fuertes que los del adátomo con la superficie, dando lugar a la formación de aglomeraciones tridimensionales (o islas) de las partículas adsorbidas. En contraposición, en el modelo de Frank-van der Merwe, la atracción superficial es mayor, llevando a la formación de monocapas completas. Este crecimiento capa por capa es bidimensional, por lo que una película completa se forma antes del crecimiento de una capa posterior. Por último el crecimiento de Stranski-Krastanov es un modelo intermedio, en donde el crecimiento capa por capa 2D se combina con el de islas 3D. La transición entre ambos modos ocurre en un espesor de capa crítico, que depende de las propiedades químicas y físicas del sustrato y de los adátomos, tales como energías superficiales y parámetros de red. Es interesante observar que estos conceptos originalmente desarrollados para superficies planas, también pueden aplicarse al crecimiento en NPs. Por ejemplo, en el sistema Au-Pd se observa un crecimiento acorde con el modelo de Volmer-Weber.

Para determinar el patrón de ordenamiento de las NPs obtenidas se calculó la concentración relativa de cada tipo de átomo a través de la nanoestructura. La ventaja de este perfil es que puede ser comparado directamente con los resultados experimentales de espectroscopia de rayos X dispersados (EDS). En la Figura 6.2 se muestran los perfiles de concentración obtenidos para ambas estructuras.

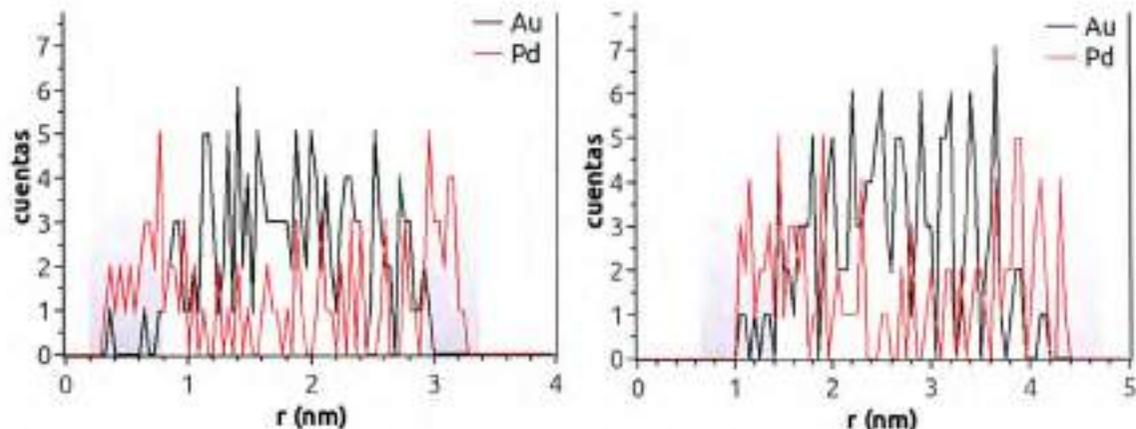


Figura 6.2: Perfiles elementales de Au (línea negra) y Pd (línea roja) a través de las nanoestructuras obtenidas en la gcLD. Semilla Dh^{609} (izquierda) y TO^{586} (derecha). Las zonas marcadas en gris corresponden a la coraza de la NP.

Las curvas correspondientes al oro y al paladio son observadas a través de ambas nanoestructuras. Ambos perfiles elementales indican que la región superficial está enriquecida con átomos de paladio, mientras que el núcleo está principalmente constituido por oro. En el caso del Dh^{609} , la estructura final obtenida es una NP de tipo núcleo-coraza Au@Pd. Sin embargo, se puede observar un cierto grado de mezcla en la superficie de la NP, incluso en estadios intermedios, antes de que la semilla de Au esté completamente cubierta por Pd. Esto se debe a la naturaleza intrínseca de la dinámica, la cual es capaz de reproducir los mecanismos concertados de difusión de los átomos. En el caso del TO^{586} , la estructura final también es una NP de tipo núcleo-coraza, pero el grado de mezclado de los elementos en la superficie es más marcado. En ambos casos, los perfiles simulados de EDS son muy similares al perfil experimental, expuesto en la sección 3.2.2. Esta estructura también ha sido observada experimentalmente por otros autores⁶ para otros sistemas.

Para caracterizar con más detalle cómo ocurre el proceso de deposición de átomos de Pd en los diferentes sitios de la NP, se computó la ocupación de los mismos en función del tiempo. El número de coordinación de cada átomo determina a qué sitio pertenece. Así, los átomos internos están enlazados a 10 o más átomos. Coordinaciones entre 9 y 6 corresponden a átomos en las facetas de la NP, mientras que la coordinación de 5 y 4 se relaciona con los átomos de los sitios de borde. Los números de coordinación menores son consistentes con átomos en los vértices de la nanoestructura o a defectos de la superficie. En la Figura 6.3 se muestra la ocupación relativa (OR) de cada uno de estos sitios (vértice, borde, faceta o interno) en función del tiempo de simulación para ambas estructuras.

Para el caso del Dh^{609} , los átomos de Pd ocupan inicialmente los sitios de los vértices de la NP, seguidos por los bordes y las caras. Esto podría deberse a las diferencias de energía superficial de los átomos en los distintos sitios de la NP (vértices > bordes > facetas), lo cual está relacionado con la disminución de la coordinación de los mismos. En el caso de la semilla OT^{586} de oro, si bien los vértices y los bordes se ocupan en primer lugar, y las facetas y el núcleo a continuación, estas diferencias no están tan marcadas como en el caso del Dh^{609} . Como ya se explicó, inicialmente se observa que los átomos de paladio se adsorben en los sitios de las caras (1 0 0), aprovechando que las caras son más abiertas y luego difunden hacia los bordes de las caras (1 1 1), más compactas.

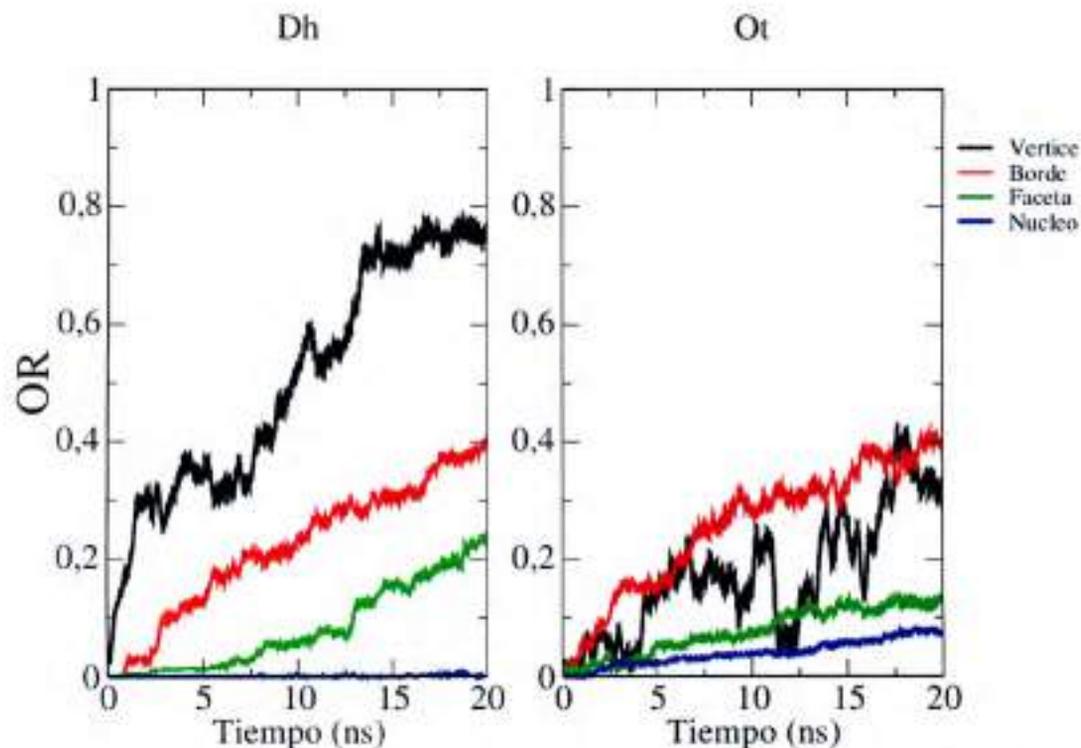


Figura 6.3: Ocupación relativa (OR) de los vértices (línea negra), los bordes (línea roja), las facetas (línea verde) y el núcleo (línea azul) del decaedro de 609 átomos (Dh) y del octaedro de 568 átomos (Ot).

Al analizar la primera derivada de la ocupación relativa de cada sitio (OR'), es posible detectar las transferencias de átomos entre los distintos sitios. Esta información permite obtener una clara imagen de cómo el mecanismo de crecimiento evoluciona hacia la estructura final de tipo núcleo-coraza, observada en los experimentos. En la figura 6.4 se muestra un detalle de los sitios de borde y de faceta en donde se puede apreciar dicho fenómeno. La derivada positiva indica la incorporación de átomos al sitio, mientras que la negativa indica la pérdida de los mismos. En el gráfico se puede observar cómo la incorporación y pérdida de átomos en ambos sitios están relacionadas, ya que cuando se produce el escape de átomos de paladio en los bordes simultáneamente se detecta la aparición de los mismos en las caras de la NP.

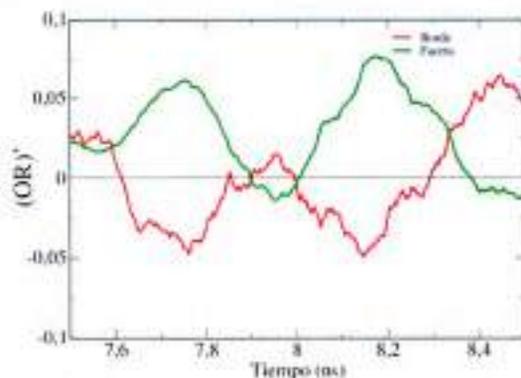


Figura 6.4: Derivada primera de la ocupación relativa (OR') de los sitios de borde (rojo) y los de facetas (verde).

Las configuraciones atómicas finales que se muestran en la Figura 6.1 fueron utilizadas para la simulación de imágenes de microscopía HAADF-STEM. Para obtener estas micrografías simuladas se utilizó el método de multicapas implementado en el paquete

*xHREM*⁷ de Ishizuka⁸, el cual aplica un algoritmo basado en Transformadas Rápidas de Fourier. Para la simulación de HAADF-STEM, la partícula introducida como muestra es diseccionada mediante 20 cortes transversales a la dirección del haz de electrones y cada porción es tratada independientemente mediante un potencial promedio proyectado. En acuerdo con los experimentos mencionados en la sección 3.2.2, el microscopio simulado trabajó con un haz de electrones de voltaje igual a 200 kV, con una resolución cercana a 0,1 nm. La comparación de las imágenes simuladas y las tomadas en los experimentos se presentan en la Figura 6.5 a continuación.

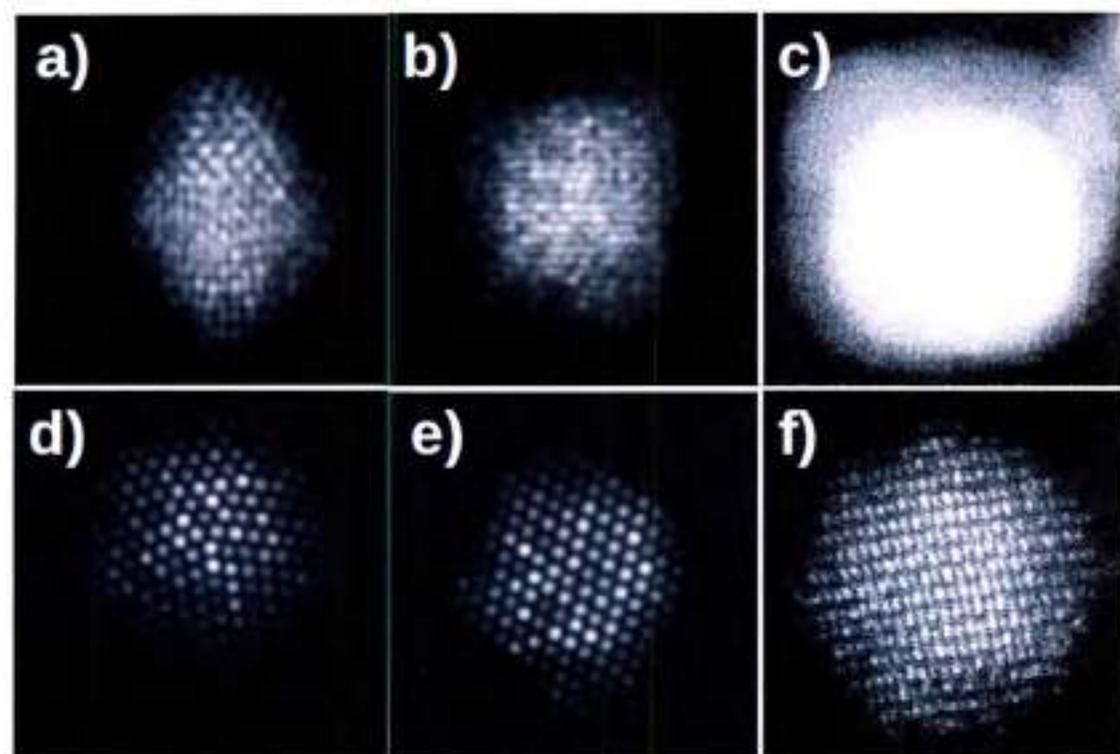


Figura 6.5: Comparación de imágenes simuladas de HAADF-STEM de NPs bimetalicas tipo núcleo-coraza Au@Pd con resultados experimentales. a) y d) Resultados de la gCLD del Dh⁶⁰⁹. b) y e) Resultados de la gCLD del OT⁵⁸⁶. c) y f) Imágenes experimentales.

Como puede observarse, las micrografías simuladas son semejantes a las obtenidas experimentalmente y es posible realizar una comparación directa entre ambas. En los dos casos las zonas enriquecidas con oro aparecen más brillantes que las regiones ricas en paladio, dado que la intensidad de la señal depende fuertemente del número atómico (Z), como se explicó en la sección 1.2.2.1. La estructura tipo núcleo-coraza es claramente visible en las estructuras del panel superior, mientras que en el de abajo es más notable la mezcla de las dos especies en la superficie.

6.2 Sistema Cu-Pt

Las nanopartículas basadas en Pt son frecuentemente estudiadas debido a su utilidad en electrocatálisis en celdas de combustible y su alta reactividad con moléculas orgánicas, lo que las hace capaces de convertirlas fácilmente a CO₂. A su vez, hay un interés creciente en combinar el Pt con un segundo metal para producir NPs con actividades catalíticas superiores al metal puro debido a efectos sinérgicos^{9,10,11,12}. Particularmente, combinando Pt con un segundo metal como Ni, Co, Cu, Fe, Ru o Ti, ha sido posible producir NPs con desempeño electrocatalítico superior en la oxidación de CO^{13,14}, la oxidación de metanol¹⁵, y el almacenamiento y detección de hidrógeno¹⁶.

Recientemente, varios grupos han trabajado en la síntesis de nanopartículas de Cu-Pt de tipo núcleo-coraza y mezcladas, obteniendo morfologías muy variadas, como cubos, esferas, nanotubos, estructuras huecas, entre otras^{17,18,19}. Estas partículas exhiben excelente actividad catalítica para la oxidación de CO, la oxidación de metanol, la oxidación de ácido fórmico en comparación con otras NPs basadas en Pt²⁰.

En este trabajo, la síntesis experimental de NPs de Cu/Pt fue desarrollada por el grupo del Prof. M. J. Yacamán (en el marco de una colaboración). Para producirlas, primero, los iones metálicos de H_2PtCl_6 en solución acuosa son transferidos a tolueno mediante una extracción. Para ello se utiliza bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) como agente de transferencia de fase. En un segundo paso, el acetato de cobre, junto con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), se disuelven en tolueno. Esta mezcla es calentada a 120 °C bajo agitación magnética. Luego, se adiciona borohidruro de sodio ($NaBH_4$) a esta misma solución, la cual cambia su color de verde oscuro a marrón, indicando la formación de CuNPs. En ese momento, se agrega una alícuota de la solución de Pt. Después de 5 minutos se agrega una última alícuota de $NaBH_4$ y se detiene el calentamiento. Una vez que la solución alcanza temperatura ambiente, se separan los productos de reacción mediante centrifugación, se lavan con etanol y el producto final se redispersa en tolueno.

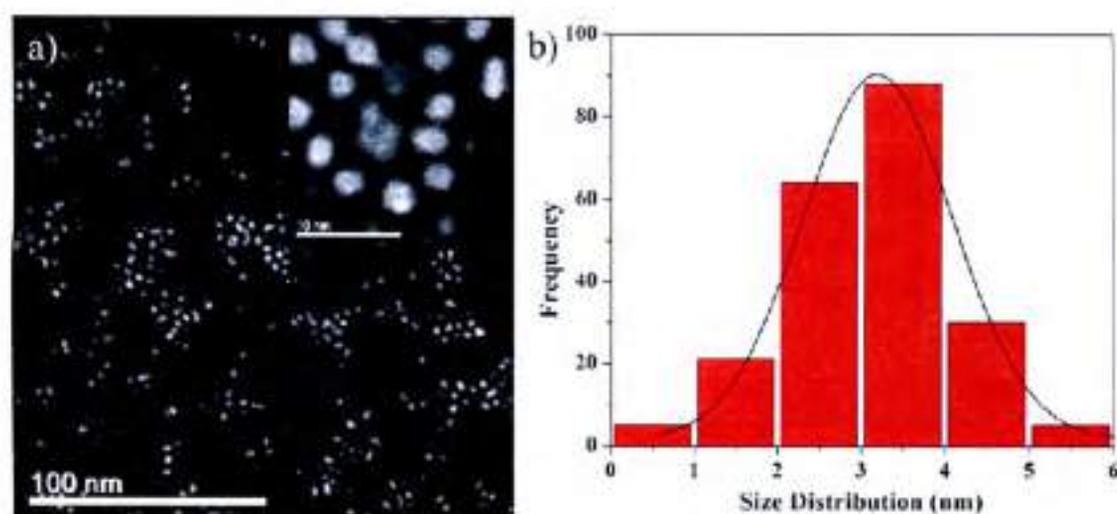


Figura 6.6: a) Imagen de STEM de las nanopartículas bimetalicas de Cu-Pt. El recuadro en a) muestra una imagen de HAADF-STEM de la muestra. b) Histograma de distribución de tamaños. El diámetro promedio de las NPs es 3.0 ± 1.0 nm. Figura extraída de Khanal 2015²¹.

Las partículas obtenidas por medio de esta síntesis fueron caracterizadas por distintas técnicas de microscopía electrónica, las cuales permitieron obtener información atómica detallada de la distribución de Cu y Pt en las nanoestructuras. La Figura 6.6 muestra una micrografía de campo ampliado representativa de las nanopartículas de Cu-Pt sintetizadas. Las nanoestructuras aparecen esféricas y tienen un diámetro promedio de 3.0 ± 1.0 nm, indicando que la población de partículas es monodispersa.

La Figura 6.7 (panel a) muestra una imagen de HAADF-STEM de las NPs de Cu-Pt obtenidas. Adicionalmente, la distribución de Cu y Pt en la nanoestructura fue estudiada mediante espectroscopia de rayos X dispersados (EDS). La Figura 6.7 (panel b) muestra los perfiles elementales de cada especie medidos a través del centro de una nanopartícula. Ambas señales son claramente visibles a través de toda la partícula. Además, los espectros de EDS indican la presencia de átomos de Pt en la superficie de la misma. Esta evidencia indica que se trata de NPs de tipo mezcla aleatoria. Estas estructuras fueron utilizadas para compararlas con los resultados obtenidos durante las simulaciones atomísticas.

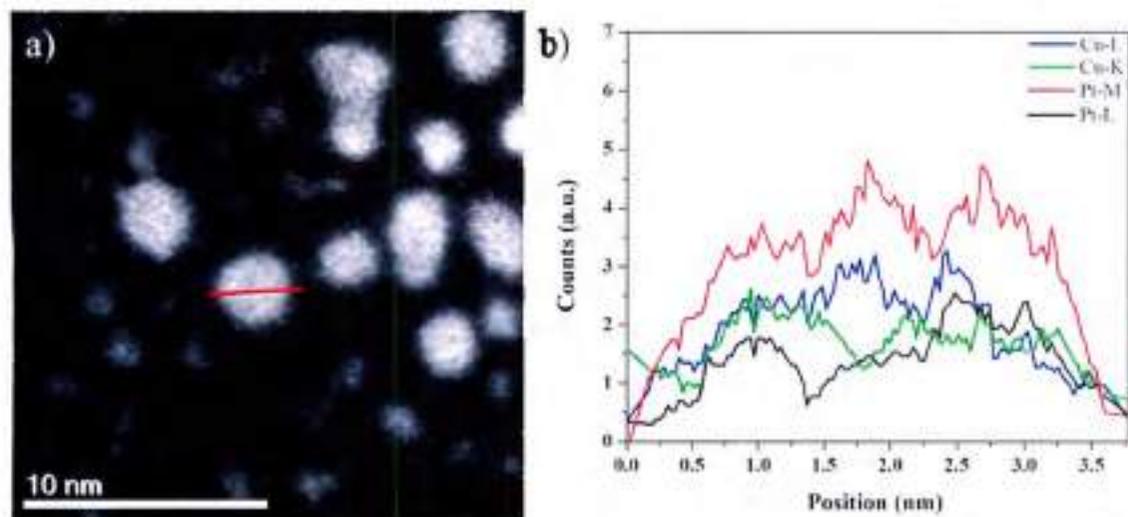


Figura 6.7: a) Imagen de HAADF-STEM de las nanopartículas bimetálicas de Cu-Pt. b) Perfiles elementales de Cu y Pt medidos a través del centro de una nanopartícula individual (marcada en rojo en el panel a). Figura extraída de Khanal 2015²¹.

Avanzando en la comprensión de este sistema, se realizaron varias simulaciones de dinámica de Langevin gran canónica para explorar el mecanismo de crecimiento de átomos de platino en semillas de cobre. Utilizando la evidencia experimental mostrada, se emplearon semillas de Cu con forma de octaedro truncado (OT), de diferentes tamaños, $N=201$ y $N=586$. Se realizaron simulaciones de 20 ns. Durante las corridas, la temperatura se mantuvo en 393 K, emulando la temperatura experimental de 120 °C. Además, el potencial químico se mantuvo en 1 eV y el coeficiente de fricción de la solución se fijó en 15 ps^{-1} .

En la Figura 6.8 se muestran algunas imágenes tomadas durante la evolución temporal de la deposición de Pt sobre las semillas de Cu.

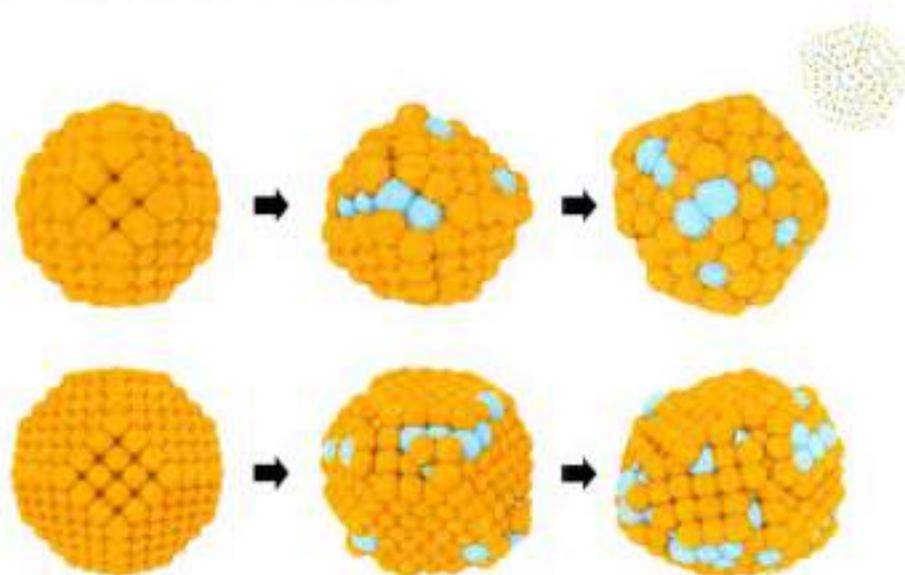


Figura 6.8: Instantáneas tomadas a distintos tiempos de simulación del proceso de deposición de Pt (celeste) sobre un octaedro truncado de Cu (naranja) de 201 (panel superior) y 586 átomos (panel inferior) a $T=393 \text{ K}$. En el recuadro se muestra una representación alternativa de la estructura final. Los átomos de la solución no se muestran.

En ambos casos la deposición comienza sobre las caras (1 0 0) preferencialmente, debido a que sobre las caras abiertas la energía de adsorción²⁰ es más favorable. Para la semilla OT^{201} , el diámetro final es de 1,8 nm aproximadamente, mientras que para la OT^{586} fue de cerca de

2,6 nm. Aunque estos valores son ligeramente menores al obtenido de manera experimental (~3 nm), están dentro del intervalo esperado, considerando que si se permitieran tiempos más largos de dinámica la NP continuaría su crecimiento.

Por otro lado, un hecho importante a destacar es que la semilla OT^{201} exhibe una transición estructural de *fcc* a icosaedro después que se depositan ~30 átomos de Pt, como se puede ver en el detalle de la Figura 6.8 (panel superior). Se realizaron varias simulaciones para este sistema y en el 50% de los casos se observa esta transición. En el caso de la semilla OT^{586} , la estructura *fcc* se mantiene durante toda la corrida. Aunque este tipo de transiciones estructurales dependientes de la concentración relativa de las especies ha sido observada en otros sistemas (Fe/Ni y Fe/Co)²², es la primera vez que se reporta en NPs de Cu/Pt. La razón de este cambio morfológico no está claro aún y debe ser estudiado con mayor detalle.

Para este sistema también se calculó la concentración relativa de cada tipo de átomo a través de la nanoestructura. Se muestran en la Figura 6.9 los perfiles de Cu y Pt correspondientes.

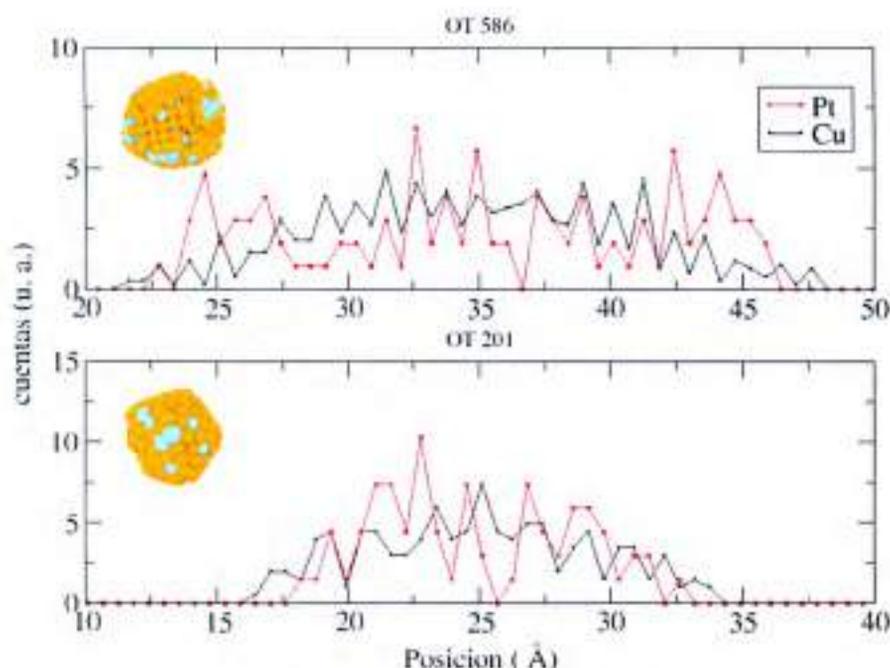


Figura 6.9: Perfiles elementales de Cu (línea negra) y Pt (línea roja) a través de las nanoestructuras obtenidas en la *gcLD*. Semilla TO^{586} (panel superior) y TO^{201} (panel inferior).

Los perfiles elementales de Cu y Pt están presentes a lo ancho de toda la partícula. La forma de los espectros es muy similar, indicando la distribución homogénea de estos dos metales en la nanoestructura. Este resultado confirma que las NPs resultantes son del tipo mezcla aleatoria con un enriquecimiento de Pt en las capas bajo la superficie.

Las configuraciones finales de las dinámicas, se usaron para la simulación de microscopía HAADF-STEM, utilizando el mismo método descrito en la sección 6.1. En la Figura 6.10 se muestran las imágenes de la simulación de STEM. En estas, las regiones enriquecidas en Pt aparecen más brillantes debido al contraste por la diferencia en número atómico. Bajo la suposición de que la altura de las columnas atómicas es bastante uniforme, estas diferencias se asocian a las diferencias locales en la composición elemental. Así, se concluye que no hay segregación de fases, confirmando la presencia de NPs mezcladas. Una vez más, las imágenes muestran un buen acuerdo con los resultados experimentales.

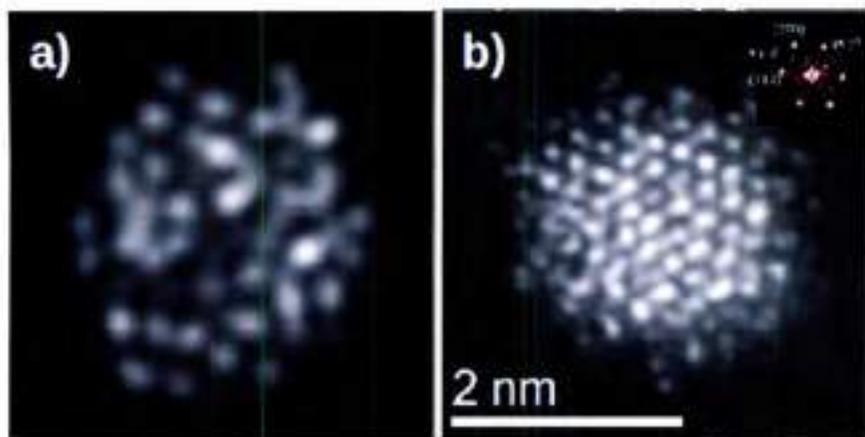


Figura 6.10: Comparación de imágenes simuladas de HAADF-STEM de NPs bimetálicas Cu/Pt con resultados experimentales. a) Resultado de la gLD del OT²⁰¹. b) Imagen experimental.

Se puede decir, entonces, que los resultados de las simulaciones de gLD predicen estructuras muy similares a las observadas en los experimentos. Es importante destacar que las simulaciones atomísticas tradicionales, como la dinámica molecular, son una herramienta importante para predecir estructuras, las cuales pueden ser directamente correlacionadas con las observadas en los experimentos. Sin embargo, no puede dejarse de lado el hecho de que, en los experimentos convencionales, las NPs no se mantienen en vacío, sino que están expuestas a solventes, los cuales generan fricción. En estos casos las colisiones esporádicas perturban el sistema y pueden generar diferentes estructuras y caminos evolutivos. En este sentido, la gLD es más realista que la dinámica molecular tradicional, sin la necesidad de modelar explícitamente las moléculas de solvente (con el costo computacional adicional que esto conlleva).

Referencias

- ¹ A. S. Barnard, L. A. Curtiss *ChemPhysChem* 7 **2006** 1544 – 1553
- ² K. Bao, S. Goedecker, K. Koga, F. Lançon, A. Neelov *Phys. Rev. B* 79 **2009** 041405
- ³ A. S. Barnard *Acc. Chem. Res.* 45 **2012** 1688–1697
- ⁴ G. Grochola, S. P. Russo, I. K. Snook *J. Chem. Phys.* 126 **2007** 164707
- ⁵ N. Ashcroft, N. D. Mermin *Solid state physics* **1976** Ed. Brooks/Cole: South Melbourn
- ⁶ S. W. T. Price, J. M. Rhodes, L. Calvillo, A. E. Russell *J. Phys. Chem. C* 117 **2013** 24858-24865
- ⁷ <http://www.hremresearch.com/>
- ⁸ K. Ishizuka *Proc. International Symposium on Hybrid Analyses* **1998** 69-72
- ⁹ R. F. Service *Science* 315 **2007** 172
- ¹⁰ Z. Peng, H. Yang *Nano Today* 4 **2009** 143-164
- ¹¹ C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati *Catal. Today* 102 **2005** 203-212
- ¹² C. Li, Y. Yamauchi *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 **2013** 3490-3496
- ¹³ A. Chen, P. Holt-Hindle *Chem. Rev.* 110 **2010** 3767-3804
- ¹⁴ J. Wu, A. Gross, H. Yang *Nano Lett.* 11 **2011** 798-802
- ¹⁵ Y. Liu, M. Chi, V. Mazumder, K. L. More, S. Soled, J. D. Henao, S. Sun *Chem. Mat.* 23 **2011** 4199-4203
- ¹⁶ L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber *Nature* 420 **2002** 57-61
- ¹⁷ D. Xu, Z. Liu, H. Yang, Q. Liu, J. Zhang, J. Fang, S. Zou, K. Sun *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 **2009** 4217-4221
- ¹⁸ M. Mohl, D. Dobo, A. Kukovecz, Z. Konya, K. Kordas, J. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan *J. Phys. Chem. C* 115 **2011** 9403-9409
- ¹⁹ D. Xu, S. Bliznakov, Z. Liu, J. Fang, N. Dimitrov *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 **2010** 1282-1285
- ²⁰ P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara *Nat. Chem.* 2 **2010** 454-460
- ²¹ S. Khanal, A. Spitale, N. Bhattarai, D. Bahena, J. J. Velazquez-Salazar, S. Mejía-Rosales, M. M. Mariscal, M. J. Yacaman *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 **2014** 1371–1379
- ²² L. J. Meng, X. Y. Peng, K. W. Zhang, C. Tang, J. X. Zhong *J. Appl. Phys.* 111 **2012** 024303

Efecto de estabilizantes

La adsorción de haluros sobre nanopartículas metálicas es de gran importancia experimental, ya que muchas soluciones de electrolitos contienen aniones halogenuros, los cuales tienden a adsorberse específicamente en la interfaz metal-solvente. La presencia de esta nueva especie tiene un impacto significativo en la actividad catalítica de la superficie, por ejemplo es sabido que los haluros y sulfatos disminuyen la velocidad de reducción de oxígeno en Au y Pt¹. Además, se ha informado que el cloro aumenta la selectividad de la epoxidación de estireno sobre Au (1 1 1)² y actúa como un veneno en la oxidación de CO en partículas de oro^{3,4}. Es por esto que es importante incluirlos en el modelo teórico.

Desde este punto de vista, es factible realizar estudios mediante dinámica de Langevin, considerando la interacción de miles de átomos a diferentes temperaturas y por tiempos de hasta cien nanosegundos. Además, hay que destacar la importancia de que el solvente está incluido, aunque sea de manera implícita, para modelar adecuadamente las propiedades del sistema. El problema reside en que dentro del método del átomo embebido, el potencial de interacción de los haluros no está parametrizado. Por otro lado, los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad son los más confiables, debido a la inclusión explícita de las interacciones electrónicas entre las especies. Sin embargo, debido a la alta complejidad y el elevado costo computacional, sólo es posible trabajar con sistemas pequeños de hasta 100 átomos aproximadamente. Además, sólo es posible trabajar en vacío a 0 K, simulando tiempos de unos pocos picosegundos.

No obstante, mediante DFT se obtienen datos valiosos en el estudio de la adsorción de haluros sobre NPs. La naturaleza del enlace con la superficie (si es iónico, covalente o físico), la fuerza de la interacción de los diferentes haluros con diferentes sustratos y el sitio de adsorción preferido, por ejemplo. Respecto a la naturaleza de la especie que se adsorbe en la NP, algunos autores han considerado una carga total neutra del sistema, a la cual se refieren como adsorción de halógenos, mientras que otros autores consideraron la adsorción de un haluro (X) con una carga total de -1, la cual es conocida como adsorción de halogenuros. Las

energías de enlace de estos cálculos no son iguales, pero las tendencias son siempre similares⁵.

La investigación de las interacciones de halógenos con superficies metálicas ha sido abordada mediante DFT en numerosos sistemas. Migani *et al.*⁶ realizaron un estudio sistemático de la estructura y enlace de F, Cl, Br e I sobre las superficies (1 1 1), (1 1 0) y (1 0 0) de Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, y Au. Los autores encuentran una correlación entre la ionicidad del enlace y la función trabajo del metal, de manera tal que mayores funciones trabajo estarían asociadas a enlaces más covalentes. Más tarde, Baker y colaboradores⁷ determinaron que el carácter del enlace entre Cl y la superficie (1 1 1) de oro es principalmente covalente. Pasti *et al.*^{8,9} estudiaron mediante DFT la adsorción de halógenos (Cl, Br e I) en superficies (1 1 1) de Pd, Pt, Cu, Au y las mismas superficies (a su vez) con una monocapa de paladio. Encontraron que las energías de adsorción disminuye según $\text{fcc} > \text{hcp} > \text{bridge} > \text{top}$. También Roman y colaboradores¹⁰ publicaron que los halógenos preferencialmente se adsorben en los sitios fcc de la superficie (1 1 1) de distintos metales de transición (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag y Au) y establecieron que cuanto mayor es la función trabajo del metal, mayor es la estabilidad de la adsorción en dicho sitio. En general, en los trabajos reportados, los cubrimientos son bajos y no se consideran multicapas de un metal sobre otro.

En este capítulo, se utilizaron simulaciones de DFT para el estudio de la adsorción de átomos de cloro en diferentes superficies metálicas monocristalinas de oro y paladio (puras y mixtas). Se trabajó con siete superficies diferentes: una de oro puro (Au), una de paladio puro (Pd), una de paladio expandido con el parámetro de red del oro (Pde) y cuatro mixtas, las cuales consisten en una superficie de oro cubierta con n capas de paladio (en donde n varía entre 1 y 4). La superficie de paladio expandida es interesante de incluir en la comparación, porque los átomos de paladio de las capas superiores de las superficies mixtas están sujetos a tensión estructural, dada la diferencia del parámetro de red del oro y del paladio observada experimentalmente (4,07 Å y 3,88 Å, respectivamente)¹¹. Así, el sistema Pde aporta información para establecer una diferencia entre dichos efectos de tensión y posibles efectos electrónicos producto de la interacción de ambos metales.

Los cálculos de DFT se realizaron usando el código de Quantum ESPRESSO¹² empleando el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof¹³ dentro de la aproximación de gradientes generalizados (GGA-PBE, por sus siglas en inglés) para modelar el intercambio electrónico y la correlación. Los pseudopotenciales utilizados son de tipo "Ultrasoft".

En primer lugar, las superficies puras fueron modeladas con una celda de 4 láminas de átomos metálicos, tanto en la dirección (1 1 1) como en la (1 0 0), en donde las dos capas superiores se dejaron relajar y las dos inferiores se mantuvieron fijas en las posiciones ideales del metal masivo. Estas posiciones ideales se determinaron a partir de un parámetro de red calculado de 4,174 Å para el oro y de 3,97 Å para el paladio, los cuales están muy cercanos a los valores experimentales ya mencionados¹¹. En el caso de las celdas mixtas, se trabajó con 4 capas de oro con n capas de paladio encima (en donde n varía entre 1 y 4), de las cuales solo las dos capas inferiores de oro se mantuvieron fijas. Para asegurar que no exista interacción artificial entre las superficies se dejó una gran cantidad de vacío entre las celdas (~12 Å). En segundo lugar, se trabajó con celdas de distintos tamaños para analizar el efecto del cubrimiento. Se utilizó un muestreo centrado de Monkhorst-Pack de 12x12x1 puntos k en el caso de las celdas de mayor cubrimiento (1 ML), de 3x3x1 en las de cubrimiento intermedio (0,33 ML) y de 6x6x1 en las de menor cubrimiento (0,25 ML). Dado que el átomo de cloro tiene un electrón desapareado, se realizaron cálculos de prueba con polarización de espín pero no se encontraron variaciones significativas en la energía de adsorción. Es por esto que los cálculos realizaron sin polarización de espín.

Cuando una especie se adsorbe sobre una superficie ordenada existen diferentes sitios sobre los cuales puede enlazarse. Estos sitios se diferencian entre sí por la coordinación que tendrá la especie adsorbida, es decir, el entorno químico. Se consideraron cinco conformaciones posibles. Un sitio mono-coordinado (top, en ambas superficies), es decir, adsorción exactamente sobre un átomo metálico. Un sitio bi-coordinado (brg, en ambas superficies), es decir, adsorción entre dos átomos superficiales. Dos sitios tri-coordinados (fcc y hcp, en la superficie (1 1 1)), que se diferencian entre sí por la disposición de la segunda capa metálica. Un sitio tetra-coordinado (hlw, en la superficie (1 0 0)), en donde el átomo está adsorbido entre 4 átomos metálicos. Los sitios de adsorción característicos de ambas superficies se muestran en la figura 7.1.

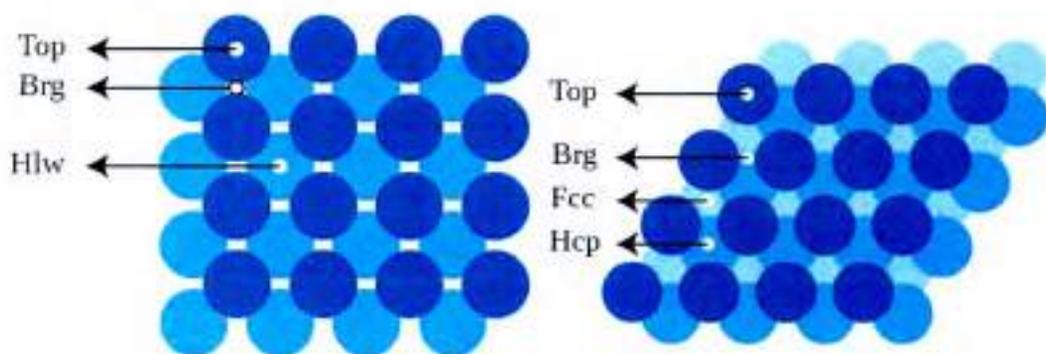


Figura 7.1: Sitios de adsorción característicos sobre la superficie (1 0 0) (izquierda) y la (1 1 1) (derecha).

La energía de adsorción del cloro en la superficie (E_{Ads}) se calcula como sigue:

$$E_{Ads} = E_{Tot} - E_{Su} - \frac{1}{2}E_{Cl_2}$$

en donde E_{Tot} es la energía de la superficie con el cloro adsorbido, E_{Su} es la energía de la superficie relajada y E_{Cl_2} es la energía de una molécula de cloro en el vacío. Así, cuanto más negativo es el valor obtenido, más estable es la estructura formada y al hablar de *mayor energía* se hace referencia a su valor absoluto. Para obtener la E_{Tot} del sistema se fijan las primeras dos capas metálicas y las capas superiores junto con el cloro se dejan relajar libremente. Esto posibilita no sólo la adsorción del halógeno, sino que también permite la posible reestructuración de la superficie para dar estructuras de mayor estabilidad. Es importante aclarar que, en la práctica, dicha reestructuración implica un ligero desplazamiento de los átomos metálicos respecto de su posición de equilibrio.

Además, hay otras energías de interés que pueden ser calculadas. La energía de interacción entre los átomos de cloro (E_{Cl-Cl}) sobre la superficie se calcula como:

$$E_{Cl-Cl} = E_{Cl}^* - \frac{1}{2}E_{Cl_2}$$

en donde E_{Cl}^* es la energía del cloro ordenado sobre la superficie, pero eliminando los átomos metálicos, y E_{Cl_2} es la energía de una molécula de cloro en el vacío. Este valor representa el costo energético de formar la superestructura de halógenos, sin tener en cuenta la interacción sustrato-adsorbato.

La energía de reestructuración (E_{Rec}) también aporta información muy valiosa y se calcula como:

$$E_{Rec} = E_{Su}^* - E_{Su}$$

en donde E_{Su}^* es la energía de la superficie una vez adsorbidos los átomos de cloro, pero eliminando los átomos de cloro, E_{Su} es la energía de la superficie relajada. Este valor representa el costo energético de reestructurar la superficie, debido a la interacción con los átomos de halógeno.

Finalmente, se puede considerar una energía de adsorción alternativa E_{Ads}^* calculada de la siguiente manera:

$$E_{Ads}^* = E_{Tot} - E_{Su}^* - E_{Cl}^*$$

Este valor representa la energía de adsorción "pura" debido sólo a la interacción sustrato-adsorbato, ya que no tiene en cuenta ni el costo energético de formar la superestructura de halógenos ni el de reestructurar la superficie.

De esta manera, es posible analizar las distintas contribuciones a la energía de cada estructura de equilibrio obtenida. En todo el capítulo, al comparar las diferencias energéticas entre las superficies (1 0 0) y (1 1 1), se calculó el cambio de energía, como $\Delta E = E_{(111)} - E_{(100)}$. Así, valores positivos indican que la superficie (1 0 0) es más estable y los negativos que la más estable es la (1 1 1).

7.1 Adsorción de cloro

En la Figura 7.2 se resumen los valores de energía de adsorción obtenidos para el cubrimiento máximo de cloro en los diferentes sitios sobre las superficies (1 0 0) y (1 1 1).

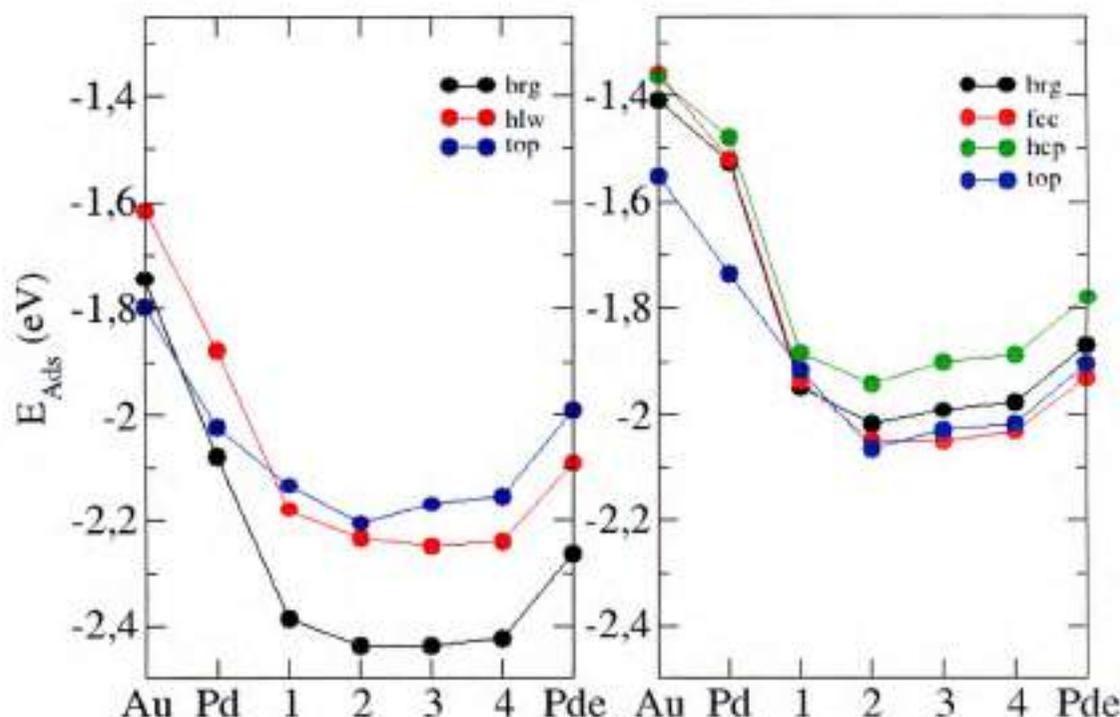


Figura 7.2: Energía de adsorción del cloro (E_{Ads}) en los diferentes sitios de las superficies (1 0 0) (izquierda) y (1 1 1) (derecha) de diferentes composiciones. El cubrimiento del haluro es de 1 ML. Las líneas son una guía visual.

Existen dos grandes diferencias entre ambas superficies. En primer lugar, las energías calculadas para la superficie (1 0 0) son mayores a las de la (1 1 1). En segundo lugar, en la superficie (1 0 0) las energías en cada sitio están bien diferenciadas, siendo el sitio bi-coordinado (brg) el más estable. En el caso de la (1 1 1), esto no sucede y todos los sitios tienen energías similares.

Para este cubrimiento, se encontró que el sistema de cloro adsorbido sobre oro es el menos estable de todos, mientras que las superficies mixtas son las más estables, aunque no hay una diferencia marcada entre 1 y 4 capas. Estas estructuras en particular muestran una estabilidad superior incluso a la formada por paladio expandido, indicando que existe un efecto sinérgico entre ambos metales. En la Figura 7.3 se muestran las estructuras más estables para cada superficie.

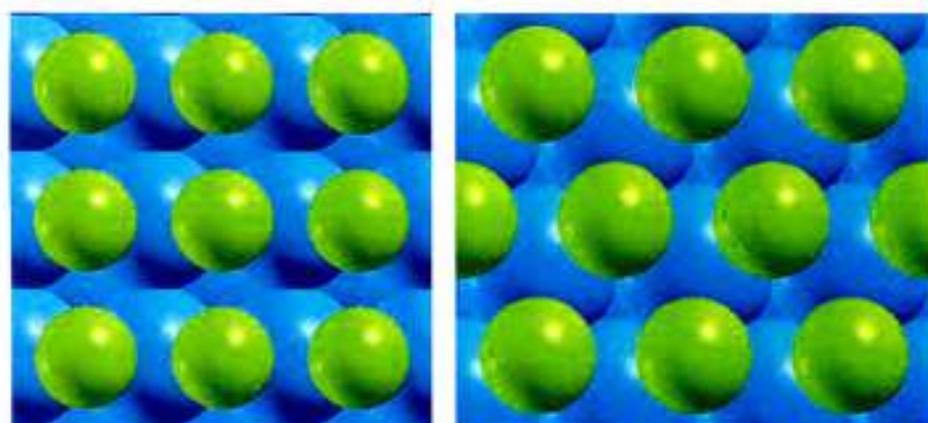


Figura 7.3: Esquema de la estructura más estable de cloro adsorbido sobre las superficies (1 0 0) (izquierda) y (1 1 1) (derecha) para un cubrimiento de 1 ML. En celeste se muestra el paladio y en verde, el cloro.

Al calcular las diferentes contribuciones energéticas para las estructuras más estables de cada sistema, se encuentra que tanto el ΔE_{Cl-Cl} como el ΔE_{Rec} son muy pequeños, mientras que la diferencia en ΔE_{Ads}^* es de 0,35 eV. Esto indica que las diferencias observadas entre ambas superficies se deben principalmente a la fuerza de atracción sustrato-adsorbato, que es mayor en la superficie (1 0 0). En la tabla 7.1 se consignan todas las energías calculadas.

Tabla 7.1: Diferentes energías calculadas para las estructuras más estables de cada sistema. Las energías están en eV.

1 ML			
	(1 1 1)	(1 0 0)	Δ
E_{Ads}	-2,02	-2,44	0,42
E_{Cl-Cl}	0,65	0,56	0,09
E_{Rec}	0,00067	0,0068	-0,0061
E_{Ads}^*	-1,05	-1,40	0,35

En la Figura 7.4 se resumen los valores de energía de adsorción obtenidos para un cubrimiento de 0,25 ML de cloro en los diferentes sitios sobre las superficies (1 0 0) y (1 1 1). Para la superficie (1 1 1) al realizar los cálculos de la adsorción de cloro en el sitio brg, se encontró que el cloro migra hacia los sitios adyacentes, lo cual indica que este sitio es demasiado inestable para la adsorción del halógeno, por lo que no fue incluido en el gráfico.

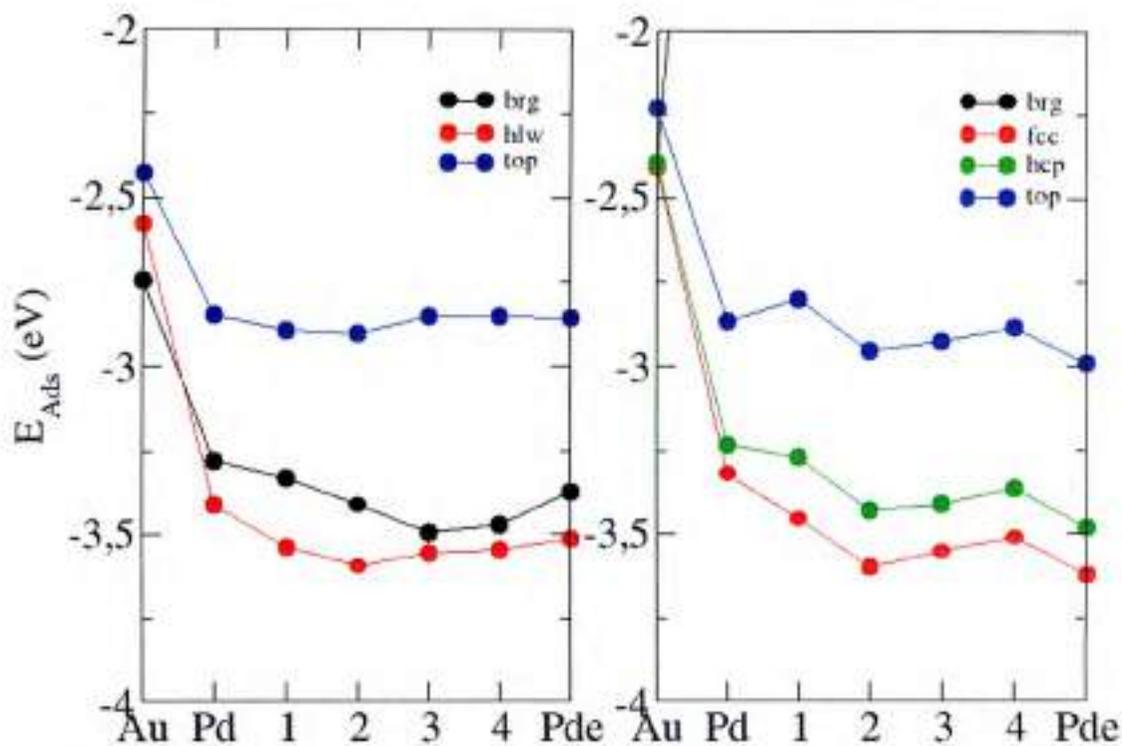


Figura 7.4: Energía de adsorción del cloro (E_{Ads}) en los diferentes sitios de las superficies (1 0 0) (izquierda) y (1 1 1) (derecha) de diferentes composiciones. El cubrimiento es de 0,25 ML. Las líneas son una guía visual.

En este caso, las energías calculadas en las dos superficies cristalinas son similares. Una vez más, los sistemas compuestos por Au puro, conducen a las estructuras menos estables en todos los casos. Para la superficie (1 1 1), el sitio de adsorción más estable es el fcc, mientras que para la (1 0 0), es el hlw, como se muestra en la Figura 7.5. Para este cubrimiento no hay diferencias significativas en las energías de adsorción sobre las superficies de Pd y las mixtas. También sobre Pde se calcula una energía similar, lo cual estaría indicando que el efecto sinérgico desaparece.

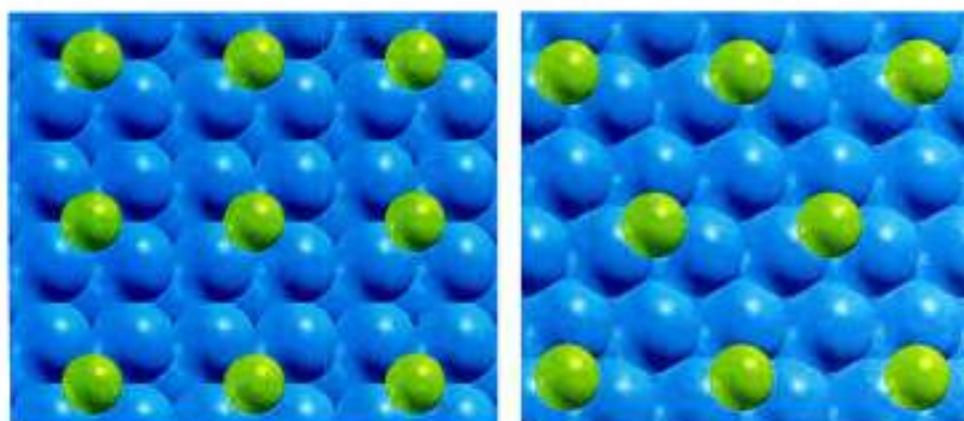


Figura 7.5: Esquema de la estructura más estable de cloro adsorbido sobre las superficies (1 0 0) (izquierda) y (1 1 1) (derecha) para un cubrimiento de 0,25 ML. En celeste se muestra el paladio y en verde, el cloro.

El análisis de las diferentes contribuciones energéticas para las estructuras más estables de cada sistema muestra que, para este grado de cubrimiento, las superficies son similares en todos los aspectos. Si bien la superficie (1 0 0) sufre más reestructuración que la (1 1 1), este gasto energético se ve compensado por la mayor interacción sustrato-adsorbato que se logra en la primera superficie. En la tabla 7.2 se consignan todas las energías calculadas.

Otro valor interesante para analizar es el de la interacción cloro-cloro, que es mayor en este cubrimiento que para 1 ML. Si bien uno esperaría que al aumentar el cubrimiento la repulsión entre los halógenos aumente, con la consecuente desestabilización del sistema, los valores de E_{Cl-Cl} indican lo contrario. La razón de este fenómeno no está claro aún y debe ser estudiado con mayor detalle.

Tabla 7.2: Diferentes energías calculadas para las estructuras más estables de cada sistema. Las energías están en eV.

0,25 ML			
	(1 1 1)	(1 0 0)	Δ
E_{Ads}	-3,60	-3,60	0
E_{Cl-Cl}	1,716	1,718	-0,002
E_{Rec}	0,047	0,084	-0,037
E_{Ads}^*	-3,76	-3,79	0,036

Finalmente, se estudió una capa de cloro adsorbida con una superestructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ sobre las diferentes superficies. Esta estructura es una de las observadas experimentalmente en superficies de oro (1 1 1), cuando el cubrimiento de halógeno es de un tercio¹. En el panel de la izquierda de la Figura 7.6 se resumen los valores de energía de adsorción obtenidos.

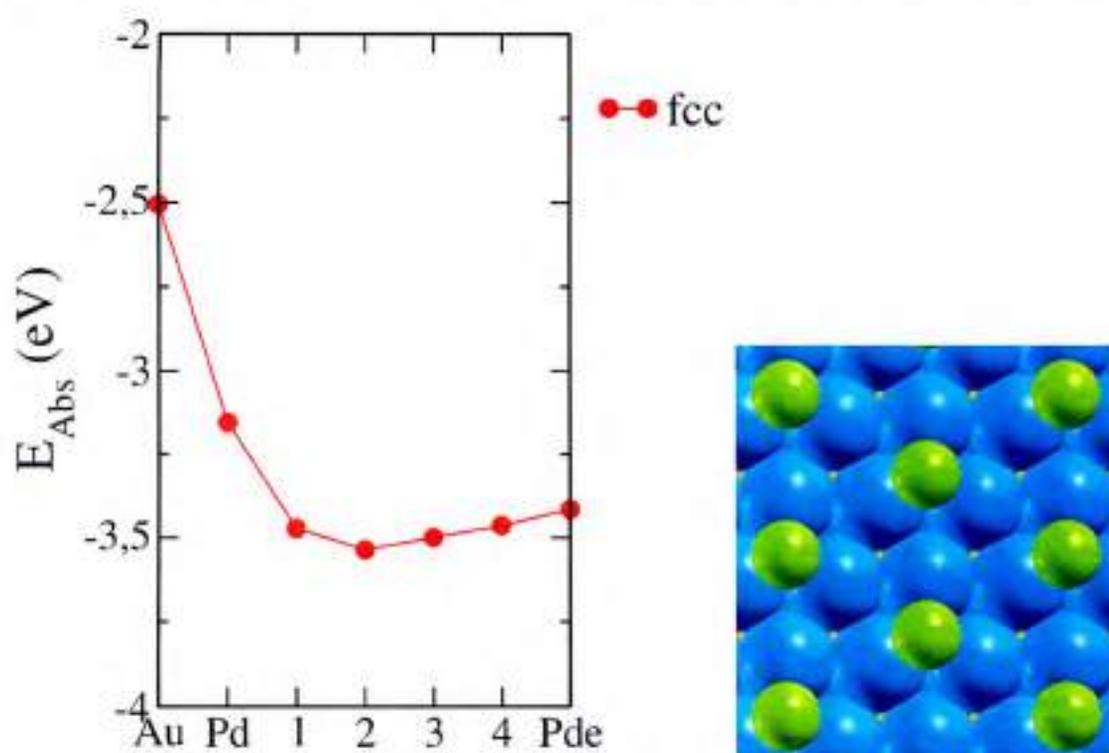


Figura 7.6: Energía de adsorción del cloro (E_{Ads}) en el sitio fcc de las superficies (1 1 1) de diferentes composiciones (izquierda). La línea es una guía visual. Esquema de la estructura más estable de cloro adsorbido (derecha). En celeste se muestra el paladio y en verde, el cloro. El cubrimiento es de 0,33 ML.

En este sistema, nuevamente la superficie compuesta por Au puro conduce a la estructura menos estable, mientras que la compuesta por oro y dos monocapas de Pd es la más estable. En los sistemas mixtos las energías son similares a la de Pde y menores a la de Pd puro.

Entonces, se deduce que la tensión estructural del paladio es la principal responsable de la minimización de la energía de adsorción, aunque no de manera exclusiva.

Tabla 7.3: Diferentes energías calculadas para la estructura más estable del sistema. Las energías están en eV.

0,33 ML	
	(1 1 1)
E_{Ads}	-3,54
E_{Cl-Cl}	1,68
E_{Rec}	0,074
E_{Ads}^*	-3,64

En la tabla 7.3 se consignan las distintas energías calculadas para la superficie con dos capas de paladio, con los átomos de cloro adsorbidos. Este caso es similar al cubrimiento de 0,25 ML. La energía de interacción entre halógenos es significativa, mientras que la energía de reestructuración invertida es casi despreciable.

En general, se encontró que el sitio de adsorción fcc es el más estable para las superficies (1 1 1), mientras que el h1w es más favorable en las (1 0 0), excepto para cubrimientos altos de cloro en donde la repulsión entre los átomos domina sobre la estabilización proveniente de la adsorción. Estos resultados están de acuerdo con lo publicado por otros autores^{8,10}.

En resumen, se observó que en todos los cubrimientos estudiados, el cloro se adsorbe más fuertemente en las superficies de paladio (ya sean puras o mixtas) que en las de oro. Una de las consecuencias para el sistema de nanopartículas, es que la presencia de iones Cl⁻ en la solución favorecería la segregación del Pd en la superficie de la nanoestructura, dada la fuerza de su enlace.

Referencias

- ¹ O. M. Magnussen *Chem. Rev.* 102 **2002** 679–725
- ² D. S. Pinnaduwege, L. Zhou, W. W. Gao, C. M. Friend *J. Am. Chem. Soc.* 129 **2007** 1872
- ³ P. Broqvist, L. M. Molina, H. Gronbeck, B. Hammer *J. Catal.* 227 **2004** 217–226
- ⁴ H. S. Oh, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang, S. R. Bare, H. H. Kung, M. C. Kung *J. Catal.* 210 **2002** 375–386
- ⁵ M.T.M. Koper, en: C.G. Vayenas, B.E. Conway, R.E. White (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry* 36 **2003** Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York
- ⁶ A. Migani, F. Illas *J. Phys. Chem. B* 110 **2006** 11894–11906
- ⁷ T. A. Baker, C. M. Friend, E. Kaxiras *J. Am. Chem. Soc.* 130 **2008** 3720–3721
- ⁸ I.A. Pasti, S.V. Mentus *Electrochim. Acta* 55 **2010** 1995–2003
- ⁹ I.A. Pasti, S.V. Mentus *ECS Trans.* 25 **2010** 79–87
- ¹⁰ T. Roman, F. Gossenberger, K. Forster-Tonigold, A. Groß *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 **2014** 13630–13634
- ¹¹ C. Kittel *Introduction to Solid State Physics* **2005** Ed. Wiley 8th ed.
- ¹² P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch *J. Phys.: Condens. Matter* 21 **2009** 395502
- ¹³ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* 77 **1996** 3865

Conclusiones Parciales

En resumen, en la segunda parte de la tesis se estudiaron los aspectos termodinámicos y cinéticos del crecimiento y estabilidad de diferentes nanopartículas bimetalicas, mediante dinámica de Langevin gran canónica. Además, mediante DFT, se analizó el rol del cloro en la segregación de los metales en estas estructuras.

En primer lugar, se determinó que la presencia de multicapas en la coraza influye fuertemente en la estabilidad termodinámica de las NPs de tipo núcleo-coraza. Para el sistema Au-Pd, esto se debe a dos efectos simultáneos. Por un lado, el aumento del número de capas externas de Au conduce a una desestabilización energética de las NPs Pd@Au y, por otro lado, las NPs Au@Pd aumentan su estabilidad a medida que la coraza metálica aumenta su espesor. Esto conduce a una inversión en la estabilidad de estos dos confórmeros.

En segundo lugar, se utilizó la dinámica de Langevin gran canónica (gcLD) para estudiar el crecimiento de NPs de Au-Pd y Cu-Pt a partir de semillas metálicas de diferentes morfologías y tamaños. Las estructuras obtenidas se caracterizaron de manera tal que pudieran ser comparadas con las producidas mediante experimentos. Se simularon imágenes de STEM y espectros de EDS de las mismas. Se encontró que la gcLD predice estructuras acordes a las encontradas en experimentos, tanto para NPs tipo núcleo-coraza como para las de tipo mezcla aleatoria, confirmando la robustez del método.

Para el sistema Au-Pd, la estructura final obtenida es una NP de tipo núcleo-coraza Au@Pd, con un cierto grado de mezcla en la superficie de la NP. Por otro lado, para el Cu-Pt, las NPs resultantes son del tipo mezcla aleatoria con un enriquecimiento de Pt en las capas bajo la superficie. En ambos casos, se intentó realizar las simulaciones en condiciones similares a las de los experimentos, utilizando la misma temperatura de trabajo. En este sentido, la gcLD es más realista que la dinámica molecular tradicional, ya que en los experimentos convencionales, las NPs no se mantienen en vacío, sino que están expuestas a solventes, los cuales generan fricción. Así, las colisiones esporádicas perturban el sistema y generan diferentes estructuras y caminos evolutivos, lo cual permite obtener estructuras comparables con las de los experimentos.

Finalmente, se estudió la adsorción de cloro en diferentes superficies de oro y paladio (puras y mixtas), para determinar la influencia del mismo en la estabilidad de las NPs. Se estableció que los átomos de cloro se adsorben más fuertemente en superficies de paladio que en las de oro, en todos los grados de cubrimiento analizados. Una de las consecuencias de estos resultados en la síntesis de nanopartículas, es que la presencia de iones Cl^- en la solución favorecería la segregación del Pd hacia la superficie de la nanoestructura, dada la mayor fuerza de su enlace, respecto al enlace con oro.

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

El objetivo general planteado en esta tesis fue realizar un estudio mediante simulaciones atomísticas y experimentos de síntesis controlada y caracterización de nanopartículas metálicas (NPs), para establecer cómo las condiciones termodinámicas y de síntesis de nanoaleaciones bimetalicas afectan las características geométricas, de estructura cristalina, y de composición de las nanoestructuras. En este sentido, la posibilidad de contrastar los resultados computacionales con los experimentales enriqueció el análisis de los resultados y permitió comprender más profundamente los sistemas nanoestructurados.

En el aspecto experimental de la tesis, se lograron desarrollar estrategias de síntesis para preparar NPs bimetalicas de oro y paladio de tipo mezcla aleatoria y núcleo-coraza. Se estudió también la síntesis de NPs de oro y su estabilidad temporal. Para caracterizar dichas nanoestructuras, se utilizaron diversas técnicas que permitieron obtener información a nivel atómico de la morfología y composición de las mismas.

A su vez, en el aspecto teórico del trabajo, se adaptó e implementó el programa de dinámica de Langevin en el ensamble gran canónico. Esto permitió estudiar los procesos de crecimiento presentes durante la síntesis de NPs bimetalicas en dos sistemas de gran interés en catálisis (Au-Pd y Cu-Pt). Analizando la ocupación relativa de los diferentes sitios de las nanoestructuras, se observó como el ordenamiento de las especies presentes evoluciona hacia las distintas estructuras finales, mediante la difusión de los átomos metálicos a través de los distintos sitios de las NPs. En ambos sistemas, se encontró que los átomos se adsorben en los sitios de las caras más abiertas y luego difunden hacia los bordes de las caras más compactas. También se realizaron aportes significativos en el estudio de la estabilidad termodinámica de NPs bimetalicas de tipo núcleo-coraza, al incorporar el efecto de las multicapas metálicas en la coraza.

Perspectivas

A partir de los estudios y discusiones presentados en este trabajo de tesis doctoral, las perspectivas de trabajos futuros son diversas.

Respecto al trabajo computacional, la dinámica de Langevin en el ensamble gran canónico podría ser aplicada a otros sistemas metálicos de interés, ya sean puros o aleaciones. Otro tópico interesante de desarrollar es la implementación en este programa de la interacción de los átomos metálicos con los electrolitos presentes en la solución, mejorando aún más el modelado del nanosistema.

Respecto al trabajo experimental, un punto interesante sería el estudio del desempeño catalítico de las nanopartículas producidas mediante el método desarrollado durante el trabajo de tesis. Además, sería importante realizar un estudio sistemático del crecimiento de la coraza de paladio sobre las semillas de oro, buscando lograr la deposición de espesores controlados de la coraza. También, es interesante explorar el estudio de los baños metaestables de distintos precursores metálicos, para analizar la posibilidad de extender el método de crecimiento mediado por semillas a otros sistemas.

Parte de los resultados del trabajo realizado durante el desarrollo de la tesis doctoral fueron publicados en revistas internacionales:

1. Spitale, A., Pérez, M. A., Mejía-Rosales, S., Yacaman, M. J. y Mariscal, M. M. "Gold-Palladium core@shell nanoalloys: experiments and simulations" *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 **2015** 28060-28067.
2. Khanal, S., Spitale, A., Bhattarai, N., Bahena, D., Velazquez-Salazar, J. J., Mejía-Rosales, S., Mariscal, M. M. y Yacaman, M. J. "Synthesis, characterization, and growth simulations of Cu-Pt bimetallic nanoclusters" *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 **2014** 1371-1379.
3. Macchione, M. A., Douglas-Gallardo, O. A., Pérez, L. A., Passarelli, N., Moiraghi, R., Spitale, A., Bahena, D., Oliva, F. Y., Mariscal, M. M., Yacamán, M. J., Coronado, E. A., Macagno, V. A. y Pérez, M. A. "One-Step/One-Pot Decoration of Oxide Microparticles with Silver Nanoparticles" *Journal of Colloid and Interface Science* 428 **2014** 32-35.

Apéndice A



Apéndice I: Programa

Durante el desarrollo de esta tesis, se utilizó un programa de dinámica de Langevin gran canónica, que fue desarrollado e implementado por el grupo de investigación. El lenguaje de programación en el cual está construido el código es Fortran. A continuación se detallan sintéticamente las partes que conforman dicho programa y su funcionamiento.

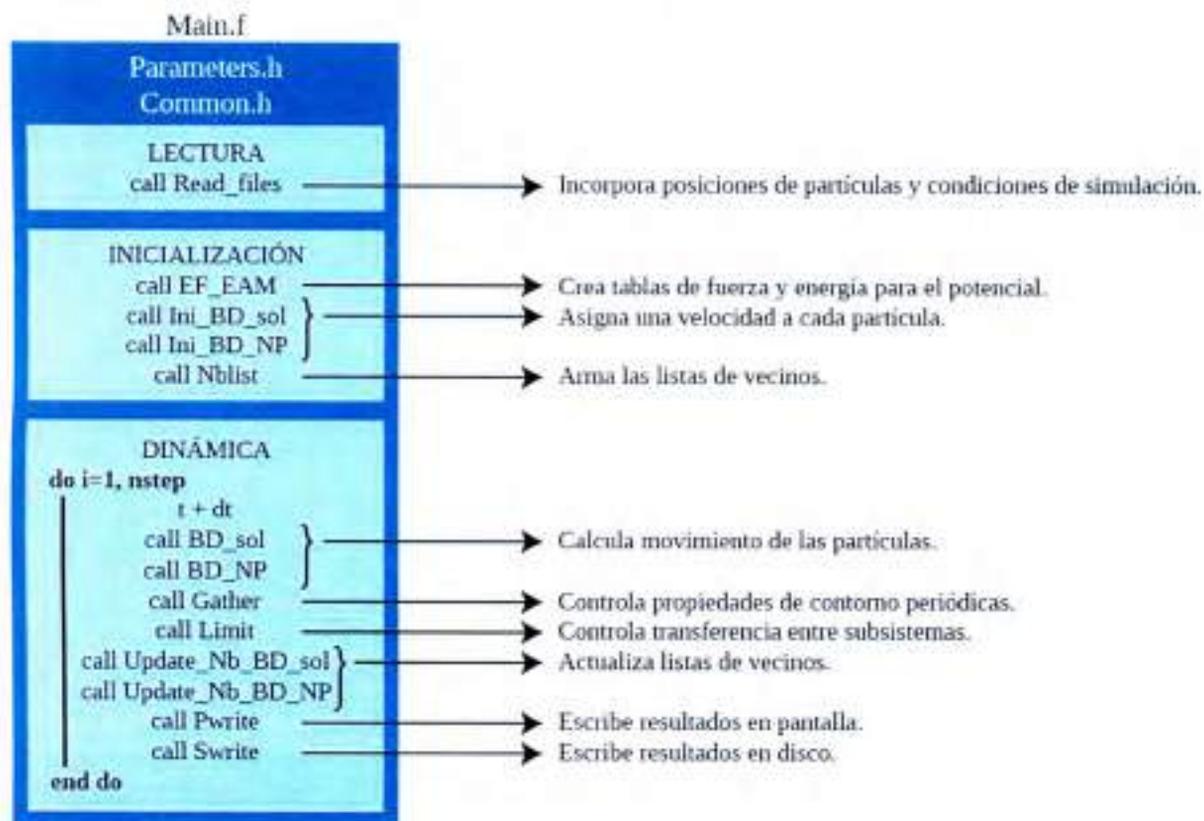


Figura A.1: Diagrama de los componentes, con sus funciones, del programa utilizado en el presente trabajo.

A.1 Lectura e Inicialización

Para comenzar una simulación es necesario indicar los parámetros de la corrida, tales como la temperatura (T), la longitud del paso de tiempo (dt), la cantidad de pasos a realizar ($nsteps$), la cantidad y el tipo de átomos a simular, etc. Esta información se introduce en el programa a través de una tarjeta de entrada, que es leída al comienzo de la simulación.

A continuación, las posiciones iniciales de todas las partículas deben especificarse. Para ello, el programa lee una segunda tarjeta de entrada, en donde las coordenadas x , y , z de los átomos de la partícula y de la solución están previamente asentadas. Las posiciones de los átomos de la nanoestructura se construyen una vez elegido el tamaño y la geometría de la misma. En el caso de los átomos en la zona de la solución, la manera más simple de simular un líquido es colocarlos en posiciones aleatorias dentro de la caja de simulación. Como existe la posibilidad de que haya partículas superpuestas, lo cual no es físicamente posible y se traduce en fuerzas desproporcionadas, existen dos subrutinas encargadas de corregir este problema. Además, en esta tarjeta, se indica el tamaño de la caja de simulación, la especie química de cada átomo y si dicho átomo pertenece a la solución o a la nanoestructura.

Por último, se asigna la velocidad inicial de cada partícula, siguiendo una distribución de Maxwell adecuada a la temperatura y corregida para que el momento total de sistema sea nulo y que no exista la traslación de la caja de simulación como un todo.

A.1.1 Condiciones Periódicas de Contorno

La limitación de las simulaciones por computadora es la velocidad de ejecución de los programas y la capacidad de almacenamiento disponible, por lo que el número de partículas en una dinámica que es posible simular es acotado. En general, se trabaja con sistemas de hasta diez mil átomos, lo cual trae una complicación adicional. Si estos átomos estuvieran contenidos, la mayor parte de ellos estaría en la superficie o en contacto con el recipiente, por lo que experimentarían fuerzas muy diferentes que aquellos del interior. Es por esto que se utilizan condiciones periódicas de contorno (CPC).

Las condiciones periódicas de contorno son una abstracción que permite el estudio de una pequeña porción del sistema macroscópico eliminando los efectos de superficie. La caja de simulación que contiene a las partículas es la celda primaria, cuyos límites están dados por las dimensiones de la caja de simulación. Esta celda a su vez, se encuentra replicada periódicamente en las tres direcciones de los ejes. Las celdas son réplicas exactas de la celda primaria y son llamadas celdas imágenes. Cada una de estas celdas imágenes tiene el mismo tamaño que la celda primaria y contiene el mismo número de partículas, que son imágenes de las partículas contenidas en la celda primaria, como se muestra en la Figura A.2. El conjunto de esta celda y sus infinitas imágenes conforman el sistema macroscópico de interés.

Es importante aclarar que los límites entre las celdas son ficticios. Al ser réplicas exactas, cuando una partícula de la caja primaria se mueve, las partículas imágenes se mueven de la misma manera, por lo que cuando una partícula abandona la celda primaria, otra ingresa por el borde opuesto con la misma velocidad. Así, el número de partículas es siempre constante.

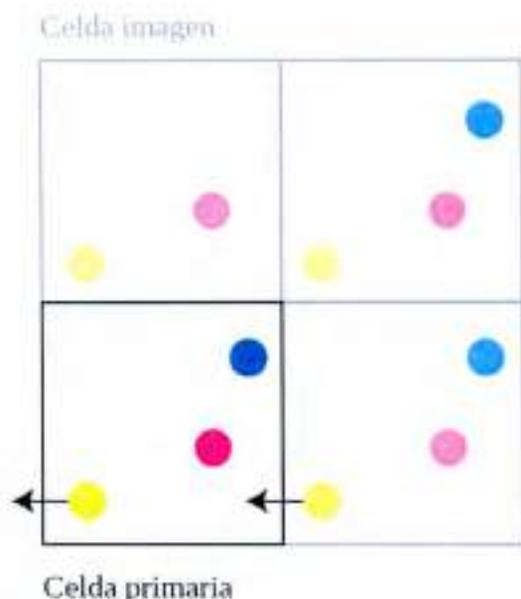


Figura A.2: Esquema ilustrativo de las condiciones periódicas de contorno en el sistema.

Existe una consecuencia del uso de las CPC que es importante destacar. Es la llamada convención de imagen mínima, que consiste básicamente en considerar la interacción de una partícula sólo con las imágenes más cercanas de las restantes partículas del sistema, como se muestra en la Figura A.3.

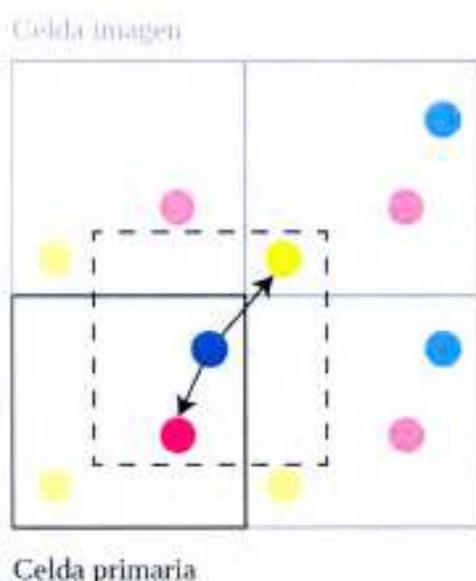


Figura A.3: Esquema ilustrativo de la convención de imagen mínima en el sistema.

A.2 Cálculos de Fuerza

El paso siguiente es uno de los más costosos dentro de cualquier dinámica: el cálculo de las fuerzas que actúan en cada una de las partículas. Considerando un sistema con interacción de a pares, es necesario considerar la contribución a la fuerza que sufre la partícula i debido a la presencia de cada uno de sus vecinos. Esto implica que el tiempo necesario para el cálculo escala con N^2 . Además debemos incluir la interacción de la partícula i con las partículas de las cajas imagen que la rodean. Esto resulta en un número infinito de términos en la sumatoria.

Se utilizan dos estrategias combinadas para reducir el costo computacional y el tiempo de cálculo: el radio de corte y las listas de vecinos.

A.2.1 Radio de corte y Lista de vecinos

El radio de corte sirve para excluir del cálculo las partículas lejanas a la partícula i , ya que no contribuyen significativamente a la fuerza que experimenta dicha partícula. Así, el potencial de a pares se convierte en cero para $r_{ij} > r_c$, donde r_c es el radio de corte. Por sí misma, esta estrategia sólo elimina cálculos innecesarios, pero es necesario comprobar las distancias entre todas las partículas de todas maneras. Es por esto que se utiliza normalmente acompañada de la implementación de listas de vecinos.

Las listas de vecinos (como indica su nombre) consisten básicamente en mantener un listado detallando los vecinos aleatorios de la partícula i , que se actualiza periódicamente. Así, el programa no controla las distancias entre todas las partículas, sino sólo las que aparecen en la lista. Para armar este inventario, primero se define un radio de corte r_v mayor a r_c , entonces en el primer paso, antes de calcular las interacciones, se arma la lista con todas las partículas ubicadas a distancias menores que r_v de la partícula i , como se muestra en la Figura A.4. En los pasos subsiguientes, mientras que el desplazamiento máximo de la partícula i haya sido menor que $r_v - r_c$, sólo se consideran las partículas de la lista para computar las fuerzas. Esto es un cálculo de orden N . En el momento que el desplazamiento de alguna partícula haya sido mayor que $r_v - r_c$, es necesario actualizar la lista de vecinos. Esta estrategia reduce significativamente el tiempo de cálculo de la fuerza, ya que las listas no se actualizan en cada paso.

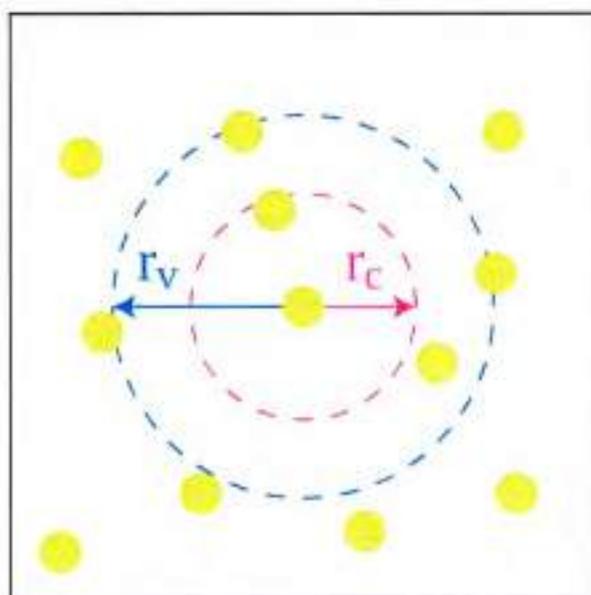


Figura A.4: Esquema ilustrativo de los radios de corte necesarios para la elaboración de la lista de vecinos de una partícula.

A.3 Integración de ecuaciones de movimiento

Los algoritmos convencionales empleados en DM para integrar las ecuaciones de movimiento pertenecen al conjunto de métodos de diferenciación finita. En estos algoritmos se divide el tiempo en pequeños intervalos finitos Δt . Básicamente, se basan en suponer iterativamente un movimiento rectilíneo desde el instante t hasta el instante $t + \Delta t$, evaluando la ecuación de movimiento solo entre cada uno de estos movimientos. La trayectoria obtenida de esta manera se encuentra afectada de error, el cual depende del algoritmo empleado para la integración. Al respecto, es importante distinguir entre el determinismo y la capacidad de

predicción. Generalmente los sistemas dinámicos simulados son extremadamente sensibles a pequeñas variaciones en sus condiciones iniciales, y si bien sus trayectorias asociadas son deterministas, este comportamiento caótico dificulta sus predicciones a partir de la simulación. Dos trayectorias con condiciones iniciales muy similares pueden diverger rápidamente en el comportamiento futuro, complicando la predicción a largo plazo. Por consiguiente, es importante remarcar que el objetivo principal de la dinámica molecular no se encuentra en predecir una determinada trayectoria con precisión sino más bien obtener información promedio sobre el sistema simulado.

Existen varios algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento. Cada uno de ellos, posee ventajas y desventajas a la hora de ser utilizados en los códigos de DM. Debido a que la etapa determinante de la velocidad en la simulación es el cálculo de las fuerzas de interacción, la velocidad de los algoritmos no suele ser el criterio para seleccionar el integrador. Los aspectos más importantes con que debe cumplir el algoritmo están relacionados con la estabilidad y reversibilidad temporal.

Las ecuaciones de movimiento de Newton son reversibles en el tiempo, y por lo tanto, esta reversibilidad debería estar presente en los algoritmos de integración. Sin embargo, muchos de los algoritmos utilizados no son reversibles. Como consecuencia, si uno quisiera retroceder desde un punto en el espacio de las fases hacia un tiempo pasado, no llegaría a la misma conformación configuracional, salvo que se trabajara con un paso de tiempo infinitamente pequeño. Incluso integrando con algoritmos reversibles, esta reversibilidad nunca es perfecta, debido a que la precisión de la computadora que se trabaja es finita, y esto lleva a la generación de errores.

Finalmente, otra característica a favor de un algoritmo de integración es la simplicidad (fácil programación e implementación) y bajo requerimiento de almacenamiento en memoria.

A.3.1 Algoritmo de Verlet

Uno de los algoritmos más utilizado en la integración de las ecuaciones de movimiento es el algoritmo de Verlet. Este algoritmo requiere las posiciones en el tiempo t ($r(t)$), las aceleraciones en ese instante de tiempo ($a(t)$) y las posiciones del instante anterior ($r(t-\Delta t)$), para generar las posiciones del instante siguiente ($r(t+\Delta t)$) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t)$$

Una de las ventajas de este método es que no requiere el cálculo de las velocidades para actualizar las posiciones y sólo requiere una evaluación de las fuerzas por cada paso de integración. Además, éste es un algoritmo reversible en el tiempo y de simple implementación. La desventaja más grande es su baja precisión numérica.

A.3.2 Algoritmo de Ermak

En el caso de la dinámica molecular con ecuaciones de Langevin, se utiliza el algoritmo de Ermak para integrar de las ecuaciones de movimiento, que ahora tienen términos estocásticos. Las ecuaciones se integran sobre un tiempo Δt , durante el cual se asume que las fuerzas sistemáticas son constantes. Así, las nuevas posiciones se obtienen como:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + c_1 \Delta t v(t) + c_2 \Delta t^2 a(t) + \Delta r^G$$

$$v(t + \Delta t) = c_0 v(t) + c_1 \Delta t a(t) + \Delta v^G$$

en donde Δr^G y Δv^G son variables estocásticas.

Los coeficientes c_0 , c_1 y c_2 se definen de la siguiente manera:

$$c_0 = e^{-\gamma\Delta t}$$

$$c_1 = (\gamma\Delta t)^{-1}(1 - c_0)$$

$$c_2 = (\gamma\Delta t)^{-1}(1 - c_1)$$

en donde γ es el mismo coeficiente de fricción utilizado en la ecuación de Langevin. Estas ecuaciones dan origen a una dinámica estocástica, por lo que no hay una trayectoria única, sino que en cada simulación se genera una trayectoria representativa.