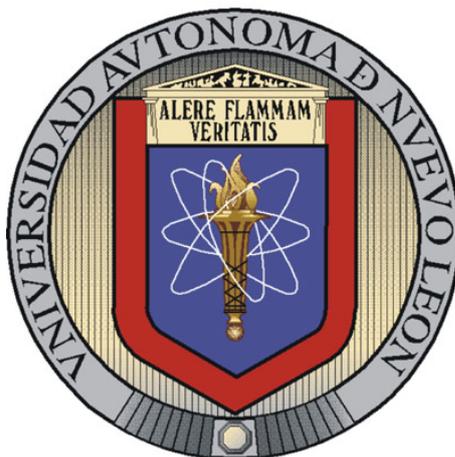


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS
BIMETÁLICAS

POR

CARLOS JAVIER FERNÁNDEZ NAVARRO

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

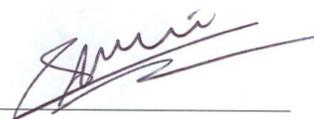
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

CD. UNIVERSITARIA

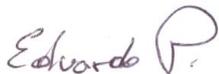
FEBRERO 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

El comité de tesis



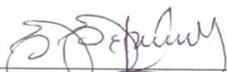
Dr. Sergio J. Mejía Rosales
Asesor



Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina
Revisor



Dr. Edgar Martínez Guerra
Revisor

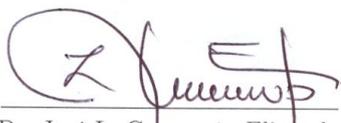


Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor



Dr. José A. Berrones Santos
Revisor

Vo. Bo.



Dr. José L. Comparán Elizondo
División de estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L, Febrero de 2012

Resumen

El interés que se tiene en el estudio de partículas de tamaño nanométrico es debido a que exhiben características físicas y químicas únicas, comparadas con las que presentan los materiales a escala macroscópica. Estas nuevas características aparecen como consecuencia de la gran cantidad de átomos superficiales debido a la reducción del tamaño, así como de la forma y composición. Las características estructurales, electrónicas y químicas que presentan las nanopartículas han sido estudiadas por más de 30 años haciendo uso de métodos teóricos y experimentales. En la actualidad las nanopartículas de metales puros y aleaciones han despertado gran interés en un amplio rango de aplicaciones y usos tales como nanolitografía, miniaturización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, dispositivos de almacenaje magnético de alta densidad, aplicaciones biomédicas y catalizadores, entre otros. Por lo tanto, una gran cantidad de investigadores se ha dedicado a estudiar las características y propiedades de las nanopartículas haciendo uso de simulaciones computacionales dentro del campo teórico y por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por el campo experimental. Las simulaciones computacionales ofrecen una herramienta eficaz para estudiar características y proporcionar detalles de las nanopartículas que son difíciles de obtener en experimentos de laboratorio.

En esta tesis se presenta el análisis de nanopartículas bimetálicas de oro-paladio y oro-cobre a través de una serie de simulaciones desarrolladas bajo el esquema de dinámica molecular, haciendo uso del potencial Sutton-Chen clásico y cuántico para representar las interacciones entre los átomos. El objetivo es investigar las transiciones de

fundido y cristalización así como el cambio estructural que sufren los sistemas al variar la temperatura. Las nanopartículas inicialmente presentan geometrías cuboctaedrales e icosaedrales para los sistemas Au-Pd compuestos por 561 y 923 átomos, respectivamente, en las concentraciones de Au, Au₃Pd, AuPd, AuPd₃ y Pd. Para los sistemas de Au-Cu se utilizan inicialmente geometrías cuboctaedrales de 561, 1415, 3871, 6525 y 10179 átomos en las composiciones de Au, Au₃Cu, AuCu, AuCu₃ y Cu. Para el sistema Au-Pd sólo se analizan las concentraciones de Au, Au₃Pd, AuPd ya que estas son las que presentan la transición de fundido en el rango de temperaturas utilizadas para este sistema. En cambio, en el sistema Au-Cu se hace un análisis mayor debido a que el rango de temperaturas utilizado permite que todas las concentraciones presenten la transición de fundido. Los resultados obtenidos a través de las simulaciones han demostrado que, a comparación del material en bulto para los respectivos sistemas, la temperatura de fusión es más baja, habiendo una relación cuasi-lineal entre la temperatura de fusión y la concentración de Au-Pd, mientras en el sistema Au-Cu la temperatura de fusión no depende directamente de la concentración relativa de cobre presente en la nanopartícula. También se ha demostrado que las partículas no mantienen una estructura fija, sino que fluctúan entre diferentes estructuras y geometrías al variar la temperatura, tanto en el proceso de calentamiento como en el de cristalización. Además se concluye que entre las partículas cristalizadas existe una gran diversidad de geometrías, como consecuencia de su tamaño finito. Entre las geometrías más encontradas en la cristalización se encuentran la icosaedrales que predomina en tamaños menores a 5 *nm* mientras la geometría de octaedro truncado predomina en tamaños mayores. Por medio del parámetro de orden local se ha encontrado que las geometrías de octaedro truncado están formadas por bandas de átomos con entorno Fcc alternadas con bandas de átomos con entorno Hcp, lo cual se espera tenga una influencia importante en las propiedades eléctricas de las partículas. Otro de los resultados obtenidos de las simulaciones computacionales

desarrolladas en aleaciones metálicas de tamaño nanométrico son la segregación de los átomos con menor energía superficial hacia el exterior de la partícula así como histéresis en el proceso de fundido-cristalización.

Dedicatoria

A la memoria de mi padre José Fernández Salazar.

15 Junio 1932

† 21 Diciembre 2007

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Sergio Javier Mejía Rosales y al Dr. Eduardo Pérez Tijerina el apoyo brindado durante el doctorado.

Al CONACYT por el apoyo económico otorgado.

A mi madre Cecilia Navarro y a mi hermano Jose Manuel por apoyo incondicional y por estar conmigo en todo momento.

A mis compañeros por sus comentarios y discusiones.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Estudio de las nanopartículas	5
1.2.1. Síntesis de nanopartículas	5
1.2.2. Métodos analíticos (Caracterización)	8
1.2.3. Métodos teóricos	12
1.3. Antecedentes	13
1.4. Interés en los sistemas Au-Cu y Au-Pd	17
1.5. Objetivos	19
1.6. Organización de la tesis	20
2. Simulaciones computacionales	22
2.1. Introducción	22
2.2. Mecánica estadística	23
2.3. Dinámica molecular.	25
2.3.1. Algoritmo de dinámica molecular	26
2.3.2. Método de integración Velocity Verlet	27
2.3.3. Time step	28
2.3.4. Hamiltoniano extendido y termostato Nosé-Hoover	28
3. Potenciales interatómicos	33
3.1. Introducción	33
3.2. Tipos de potenciales	34
3.2.1. Potenciales a pares	35
3.2.2. Potenciales metálicos	36
3.2.3. Potencial Sutton-Chen (<i>SC</i>)	37
3.2.4. Parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen	38
3.2.5. Potencial Raffi-Tabar-Sutton	39
4. Metodología	42
4.1. Introducción	42
4.2. Implementación de las simulaciones	43
4.3. Métodos de análisis	46

4.4. Curvas calóricas	47
4.5. Capacidad calorífica	47
4.6. Difusión	49
4.7. Parámetro de orden orientacional	49
5. Sistema AuPd	55
5.1. Resultados	55
5.2. Comparaciones entre DM y TEM	60
6. Sistema Au-Cu	64
6.1. Introducción	64
6.2. Fusión	64
6.3. Cristalización	73
6.4. Distancia de enlace y parámetro de red	78
6.5. Diagrama de fase	81
6.6. Curvas calóricas	82
6.7. Energía por átomo	85
6.8. Estabilidad y calor de formación	87
6.8.1. Energía de formación	89
6.9. Análisis estructural	90
6.9.1. Parámetro de orden global	90
6.9.2. Parámetro de orden local	95
6.10. Migración de oro a la superficie	100
7. Conclusiones	104
7.1. Trabajo futuro	109
Apéndices	119
A. On the Structure of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles	121
B. Estudio teórico del fundido de nanopartículas de Au_xCu_{1-x}	127

Índice de figuras

1.1.	Las imágenes muestran la sección transversal de la representación de los posibles patrones de mezclado: A) core-shell, B) segregación, C) mezclado aleatorio, D) tres cascarones.	4
1.2.	Imagen de TEM de una partícula de hierro expuesta al aire. Las franjas del enrejado corresponden bien con los planos $\langle 110 \rangle$ del hierro en bulto [150].	8
1.3.	Imagen de HRTEM del centro de un nanodecaedro de oro, claramente se observan cinco planos gemelos, necesarios para alcanzar la simetría quíntupla con ángulos de 72° [69].	9
1.4.	Esquema mostrando la operación del microscopio de fuerza atómica. Imagen de AFM de partículas de oro de 15 nm de altura [3][136].	10
1.5.	Esquema mostrando la operación del microscopio de efecto túnel. Imagen de STM de partículas de Pd depositadas sobre un sustrato de $SrTiO_3$ [6][140].	10
1.6.	Micrografías de HRTEM y patrón de XRD de nanopartículas de $\alpha-Fe_2O_3$ [7].	11
1.7.	Dispersión Raman de baja frecuencia de nanocristales de Si embebidos en una matriz de SiO_2 [7].	11
1.8.	Izquierda: Diagrama de fase para partículas de Au obtenido por Barnard a través de cálculos de primeros principios [22]. Derecha: Diagrama de estructural para partículas de Ag obetnido por Doye por medio de simulaciones computacionales utilizando el potencial Lennard Jones [43].	16
1.9.	Diagrama de estabilidad estructural en función de la energía para diferentes partículas obtenido por Baletto a través de simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial EAM [18].	16
4.1.	Configuraciones iniciales de Au-Pd, se muestran las partículas cuboctaedrales de AuPd y Pd de 561 átomos y las partículas icosaedrales de Au y Au_3Pd de 923 átomos.	44

4.2.	Configuraciones iniciales utilizadas en la serie de calentamiento. Las imágenes corresponden a las partículas de Cu de 561 átomos, AuCu ₃ de 1415 átomos, Au ₃ Cu de 3871 átomos, AuCu de 6525 átomos y Au de 10179 átomos respectivamente.	44
4.3.	Representación de las estructuras ideales hcp, fcc e icosaedro. La estructura hcp tiene una secuencia de planos ABAB... (representados por esferas amarillas y grises respectivamente) mientras la estructura fcc tiene una secuencia ABCABC, siendo el plano C (esferas rojas) lo que las hace diferentes.	51
4.4.	Comparación de la gráfica de la función de distribución radial para el icosaedro ideal y relajado vs el cuboctaedro. Los primeros y segundos vecinos para el icosaedro ideal se encuentran a 2.88 Å y 3.04 Å respectivamente. Se aprecia que el comportamiento para el icosaedro relajado es similar al comportamiento de la estructura fcc, estando el primer vecino a 2.82 Å y el segundo a 4.174 Å.	53
5.1.	Temperatura de fusión en función del porcentaje de Au para los sistemas estudiados. Se aprecia el incremento de la temperatura de fusión con el tamaño de la partícula, y con el aumento en el porcentaje de paladio. . .	57
5.2.	Curvas calóricas obtenidas por medio de dinámica molecular para las diferentes partículas simuladas. Líneas continuas: serie de calentamiento, líneas punteadas: serie de cristalización. Los cambios bruscos de pendiente en las curvas indican las transiciones de fusión y cristalización. Los puntos a 300°K en las series de cristalización corresponden a la estructuras que se muestran en la Figura 5.3.	57
5.3.	Partículas cristalizadas a 300°K. Para las partículas de Pd y Au puros de 923 átomos la geometría icosaedro está muy bien definida, mientras que las aleaciones presentan formas más complicadas. Se puede observar la tendencia de los átomos de Au para ocupar la superficie de la partícula. Las configuraciones en la fila superior corresponden a las partículas de 561 átomos, y los de la fila inferior corresponden a las partículas de 923 átomos. a y f : Au. b y g : Au ₃ Pd. c y h : AuPd. d e i : AuPd ₃ . e y j : Pd.	58
5.4.	Análisis del parámetro de orden local de las partículas cristalizadas a 300°K. Aquí, el color de las esferas representa diferentes valores de parámetro de orden local q_6 . Esferas grises representan los átomos con un entorno fcc, esferas rojas átomos en un entorno hcp, las esferas en color azul representan átomos con simetría Ih, y las esferas verdes indican que los átomos no tienen un entorno definido. Las configuraciones en la fila superior corresponden a las partículas de 561 átomos, y los de la fila inferior corresponden a las partículas de 923 átomos. a y f : Au. b y g : Au ₃ Pd. c y h : AuPd. d e i : AuPd ₃ . e y j : Pd.	59

5.5.	Izquierda: La partícula mostrada en la imagen de HRTEM tiene una región disociada con ordenamiento hcp en el centro. Derecha: Partícula de AuPd obtenida a través de dinámica molecular en la serie de cristalización, se observan los planos hcp (esferas rojas) en el centro de la partícula. Imagen de HRTEM obtenida de [75].	60
5.6.	(a) Configuración final de la partícula AuPd de 923 átomos, donde la rugosidad de la superficie puede ser notada, (b) Correspondiente imagen de TEM simulada; (c) superposición de partes a y b, (d) Patrón de difracción calculado con FFT para la partícula simulada, (d) Imagen TEM de una partícula real de un tamaño similar a la de la partícula simulada que muestra el mismo tipo de características en la superficie.	61
5.7.	Imágenes de TEM de nanopartículas de AuPd preparadas por el método descrito en la referencia [101]. Las flechas indican los sitios de vacancia en la superficie.	62
5.8.	Los sitios típicos de superficie son formados por un átomo de paladio rodeado por un arreglo hexagonal de átomos de oro. El átomo de Pd es (a) más o menos a la misma de altura de los átomos de Au, (b) en la parte superior de la matriz hexagonal de Au, y (c) una capa debajo de la matriz hexagonal de Au.	63
5.9.	Gráficas de RDF que determinan la probabilidad de encontrar átomos de Au o Pd a diferentes distancias del centro de masa en las diferentes concentraciones. La fila superior corresponde a las partículas relajadas a $300^{\circ}K$ en la serie de calentamiento, la fila inferior corresponde a las partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$	63
6.1.	Temperatura de fusión en función del tamaño. Se aprecia que la secuencia de fundido es independiente de la concentración de Au-Cu, siendo la aleación de AuCu la primera en fundirse en todos los tamaños.	66
6.2.	La gráfica superior izquierda muestra el comportamiento de la capacidad calorífica para las partículas de 561 átomos. Los picos de mayor intensidad en la gráfica de la capacidad calorífica indican la transición de fase. El pico presentado a $320^{\circ}K$ corresponde a la transformación estructural sufrida por la partícula de AuCu ₃ . La gráfica superior derecha muestra el comportamiento del parámetro de orden global, el cambio súbito en la pendiente de la partícula de AuCu ₃ corresponde a la transformación estructural sufrida por la partícula.	67
6.3.	Transformación de la partícula de AuCu ₃ de 561 átomos. La imagen izquierda corresponde a un cuboctaedro, presentando caras cuadradas y triangulares, mientras la imagen derecha corresponde a un icosaedro que presenta sólo caras triangulares. La gráfica muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio a diferentes distancias del centro de masa de la partícula a $320^{\circ}K$	68

6.4. Desplazamiento cuadrático medio para la partícula de AuCu de 561 átomos a diferentes temperaturas. Los colores corresponden a las distancias mostradas en la gráfica de la figura 6.3.	69
6.5. Energía por átomo para la partícula de Cu de 1415 átomos a diferentes temperaturas. A $300^{\circ}K$ los átomos en las posiciones de vértice y borde presentan las energías menos favorables. El fundido superficial comienza por debajo de la temperatura de fusión como se observa en la partícula a $640^{\circ}K$. La capa líquida sobre la superficie crece sobre las capas internas cerca de la temperatura de premelting y en la temperatura de fusión el líquido invade toda la partícula.	71
6.6. Las gráficas muestran la probabilidad de encontrar átomos de oro y cobre en las diferentes distancias al centro de masa de la partícula AuCu ₃ de 561 átomos en diferentes temperaturas.	72
6.7. Partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$, se indica la geometría adoptada y el radio de la partícula.	74
6.8. Geometrías adoptadas por las partículas en función de la concentración de oro y el número de átomos a $300^{\circ}K$. Se aprecia el predominio de la geometría icosaedrales en los pequeños tamaños.	76
6.9. Desplazamiento cuadrático medio de la partícula de Au de 561 átomos tomado a diferentes distancias del centro de masa.	76
6.10. Derecha: Imagen de HRTEM de una partícula decaedrales de Au [69]. Izquierda: Geometría de la partícula de Cu de 6525 átomos obtenida en la simulación de dinámica molecular.	77
6.11. A) Imagen de HRTEM de una partícula icosaedrales de AuCu ₃ en la orientación $\langle 001 \rangle$. B) Imagen de HRTEM de una partícula de Au ₃ Cu con geometría de octaedro truncado en la orientación $\langle 012 \rangle$. C) Imagen de TEM de una partícula icosaedrales de Au ₄ Cu sintetizada por deposición electroquímica [96]. Las partículas A) y B) fueron sintetizadas por el método de reducción simultánea, para detalles ver la referencia [116].	78
6.12. La figura muestra la variación de la constante de red calculada con el cambio de la concentración de Au. Los datos dan una variación negativa de la ley de vVgard excepto en la concentración de AuCu ₃	79
6.13. Longitud promedio de los enlaces en función de la concentración. La corta longitud de amarre Cu-Cu exhibe una fuerte variación con la concentración en comparación con el amarre Au-Au, esto es, el amarre Cu-Cu se expande más fácilmente con el incremento de la concentración de Au, en cambio, el amarre Au-Au se contrae cuando la concentración de Cu se incrementa. Notese la variación casi lineal de las distancias de enlace con la concentración.	80
6.14. Comparación del diagrama de fase del material en bulto vs tamaño nanométrico. Los puntos marcan las temperaturas de cristalización de las partículas.	83

6.15. Curvas calóricas para los diferentes tamaños y concentraciones.	84
6.16. Gráficas de las ecuaciones parametrizadas para la energía de cohesión en función del número de átomos. Las ecuaciones son ajustadas a los valores obtenidos en la cristalización a $300^{\circ}K$	86
6.17. Comparación de las diferentes geometrías obtenidas contra la geometría cuboctaedral para determinar la estabilidad de las partículas.	88
6.18. Variación de la energía de formación con la concentración de Au para los diferentes tamaños de partícula. A una concentración fija de Au, el calor de formación se decrementa cuando se decrementa el tamaño de la partícula, el valor puede cambiar de positivo a negativo.	90
6.19. Comportamiento del parámetro de orden global en función de la temperatura. Los cambios en las pendientes de las gráficas de las partículas de 561 átomos corresponden a las transformaciones estructurales sufridas durante la cristalización.	92
6.20. Desplazamiento cuadrático medio para la partícula de AuCu de 561 átomos a $580^{\circ}K$. El cambio en las pendientes de las curvas indican la transformación morfológica.	93
6.21. Comportamiento del coeficiente de difusión de las partículas de 561 átomos.	94
6.22. Análisis estructural. Las gráficas muestran los porcentajes promedio de los átomos con los diferentes entornos.	96
6.23. A) Interior de la partícula de Cu de 561 átomos, formado por átomos con estructura local fcc. B) El interior de la partícula es rodeado en su mayoría por planos de átomos con estructura local hcp.	97
6.24. Partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$ analizadas con el parámetro de orden local, las esferas gris representan átomos con entorno local fcc, esferas rojas átomos con entorno local hcp, esferas azules átomos con simetría Ih y esferas verdes átomos con otro tipo de entorno local.	99
6.25. Probabilidad de encontrar átomos de Au o Cu en las diferentes distancias medidas del centro de masa de la partícula hacia el exterior. La imagen muestra el corte transversal de la partícula a $300^{\circ}K$, se observa la alta concentración de cobre en el interior.	101
6.26. Probabilidad de encontrar átomos de Au o Cu en las diferentes distancias medidas del centro de masa de la partícula hacia el exterior. La imagen muestra el corte transversal de la partícula a $300^{\circ}K$	101
6.27. Gráficas de RDF para encontrar átomos de oro y cobre a las diferentes distancias del centro de masa de las partículas a $300^{\circ}K$	103

Índice de tablas

3.1.	Parámetros del potencial Sutton-Chen para los 10 metales fcc.	38
3.2.	Parámetros del potencial Sutton-Chen Cuántico.	39
4.1.	Valores del parámetro de orden obtenidas a partir de partículas ideales tomando en cuenta sólo el enlace con los primeros vecinos [152].	51
4.2.	Intervalos para determinar la estructura global. Los cálculos son hechos tomando en cuenta sólo los primeros vecinos.	52
4.3.	Intervalos para determinar el entorno local de los átomos. Los cálculos son hechos tomando en cuenta sólo los primeros vecinos.	54
5.1.	Temperaturas de fusión y cristalización de las partículas analizadas. Se observa el incremento de la temperatura de fusión con el incremento en el tamaño para cada concentración.	56
6.1.	Temperaturas de fusión de las partículas analizadas. Se observa el incremento de la temperatura de fusión con el incremento del tamaño para cada concentración.	65
6.2.	Temperaturas de cristalización encontradas para las diferentes concentraciones y tamaños.	73
6.3.	Comparación de la energía por átomo encontrada en este estudio y la energía cohesiva reportada por Kart <i>et al.</i> Las energías son dada en $eV/\text{átomo}$ a $300^\circ K$	86
6.4.	Porcentaje de átomos superficiales para las diferentes partículas.	88
6.5.	Porcentaje promedio de los principales entornos locales presentes en las partículas cristalizadas a $300^\circ K$	95

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Cuando los metales en bulto son reducidos a tamaños nanométricos, cuyo tamaño se encuentra en el rango de átomos o moléculas y alrededor de 100 nm [27], con frecuencia presentan propiedades físicas y químicas así como formas y estructuras cristalinas muy diferentes a las presentadas en los mismos materiales a escala convencional. Las partículas de tamaño nanométrico pueden estar formadas de átomos o moléculas idénticas o por dos o más especies diferentes, son conocidas con diferentes nombres: coloides, sols, nanopartículas y nanocristales [142]. Se puede decir que los primeros nanotecnólogos fueron los artesanos que hace más de 1000 años sabían que al agregar pequeñas cantidades de oro o plata durante la fabricación del vidrio podían producir las tonalidades rojas y amarillas en los vitrales, pinturas y el decorado de la cerámica [76]. En efecto, las nanopartículas metálicas les confieren sus intensas y coloridas tonalidades, donde las nanopartículas de oro están presentes en las tonalidades rojas y las nanopartículas de plata en las amarillas. Un caso de gran interés es el vaso de Lycurgus, creado por los romanos en el siglo IV DC, que tiene una característica muy interesante: su color es

verde si la luz con la que se observa es reflejada y cambia a rojo si la luz es transmitida a través de él.

Aún cuando se tenían antecedentes de la utilización de nanopartículas metálicas, fue hasta el siglo XIX en que se realiza el primer estudio sistemático, en 1857 Michael Faraday presentó un estudio de síntesis y propiedades de coloides de Au, Ag y otros metales, pero es en las últimas décadas del siglo XX donde creció el interés en el estudio de las nanopartículas ya que juegan un rol importante en el área de la química, física y ciencia de materiales. El interés en los materiales de tamaño nanométrico proviene, en parte, debido a que constituyen un nuevo tipo de material que exhibe propiedades químicas y ópticas únicas, muy diferentes a las presentadas por átomos o moléculas individuales o a las presentadas en el material en bulto, permitiendo la creación de superficies y sistemas más fuertes y ligeros. Una de las principales razones en el interés de las nanopartículas es la dependencia de sus propiedades con el tamaño, así como de su estructura y características de superficie y forma geométrica. Otro de los puntos de interés en el estudio de las nanopartículas es el de determinar la estabilidad relativa de las nanopartículas, la cual es dada por la competencia entre el empaquetamiento de los átomos y los efectos de la energía superficial, para entender si las estructuras cristalinas o no cristalinas prevalecen para una composición y un tamaño dado [21].

Desde el punto de vista de las aplicaciones hay un gran interés en las nanopartículas metálicas en el campo de la catálisis, principalmente nanopartículas con tamaños entre 1 y 20 nm[57], la catálisis es la aplicación química más importante de las nanopartículas metálicas. Los metales de transición, especialmente los metales preciosos, muestran una gran actividad catalítica para muchas reacciones orgánicas, por ejemplo, se ha encontrado que las nanopartículas de Au muestran actividad catalítica para la oxidación de CO y electroactividad catalítica para la oxidación de metanol [54, 73, 163]. En biología y medicina [44, 135], los nanomateriales se emplean para diagnósticos médicos y

la elaboración de productos farmacéuticos diseñados para atacar específicamente ciertas enfermedades o destruir tumores malignos a través de su administración dirigida. Las nanopartículas también tienen un gran interés en los campos de la nanoelectrónica [2, 91, 117, 122, 139] donde se emplean, por ejemplo, en el diseño de dispositivos de almacenamiento óptico de datos de menor tamaño, semiconductores más rápidos y con un menor consumo de energía. También se emplean en productos de consumo tales como cosméticos, protectores solares, fibras, textiles, revestimientos antigrafiti para muros, tintes y pinturas antigrietas, así como determinados productos sanitarios y fármacos.

El deseo de fabricar materiales de tamaño nanométrico de manera controlada, con características y estructuras bien definidas, han generado interés en los sistemas bimetálicos, o aleaciones, debido a que presentan un realce en sus propiedades en comparación con los sistemas compuestos por un sólo elemento. También es de interés el hecho de que pueden exhibir estructuras y características que son distintas de las presentadas por nanopartículas compuestas de metales puros en los mismos tamaños. Varios estudios han mostrado que los sistemas bimetálicos poseen ciertas características que los hacen mejores catalizadores que los metales puros, por esta razón, las aleaciones son preferidas en varios procesos catalíticos. El aumento de los efectos catalíticos en las aleaciones es determinada por varias variables tales como su composición total, temperatura y el método de preparación del catalizador. También se ha demostrado que, en algunos casos, uno de los elementos que componen la aleación se segrega parcial o completamente a la superficie, este fenómeno es básicamente controlado por la competencia entre las energías superficiales de cada uno de los elementos constituyentes de la aleación.

Las aleaciones que se encuentran en el rango del tamaño nanométrico pueden ser clasificadas de acuerdo a su patrón de mezclado¹ y por su estructura geométrica. Son identificados cuatro tipos principales de patrones de mezclado [48], que son mostrados

¹También llamado ordenamiento químico.

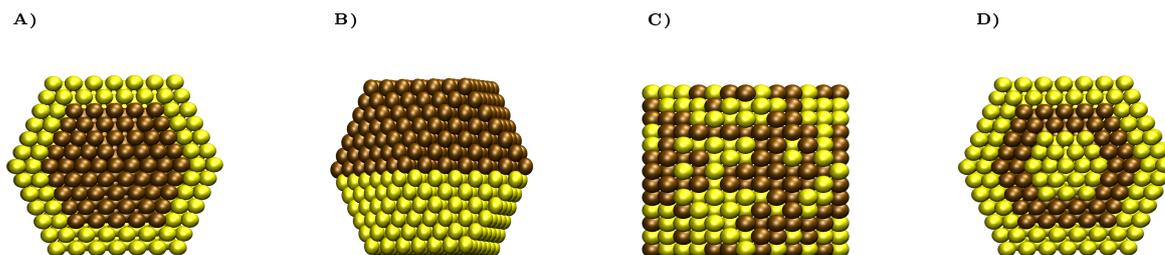


Figura 1.1: Las imágenes muestran la sección transversal de la representación de los posibles patrones de mezclado: A) core-shell, B) segregación, C) mezclado aleatorio, D) tres cascarones.

en la figura 1.1.

El patrón de mezclado del tipo core-shell consiste de un núcleo de átomos del tipo A rodeado por un cascarón de átomos del tipo B como se muestra en la figura 1.1A. La nanoaleación del tipo segregado (figura 1.1B) consiste de subclusters con átomos del tipo A y B los cuales se mezclan en la interface. En el mezclado aleatorio los átomos del tipo A y B son distribuidos aleatoriamente en la nanopartícula, figura 1.1C, mientras que las nanoaleaciones de multicascarones presentan cascarones de átomos del tipo A alternados con cascarones de átomos del tipo B como se observa en la figura 1.1D. El grado de segregación/mezclado de las nanoaleaciones A_nB_m depende de varios factores: la longitud relativa entre los amarres A-A, B-B y A-B, la energía superficial y el tamaño atómico de los elementos, la transferencia de carga y efectos electrónicos/magnéticos, así como del método de preparación y de las condiciones experimentales utilizadas en la síntesis. Además de su patrón de mezclado, las nanoaleaciones también pueden ser clasificadas como free/bare (libres/decubiertas), que generalmente son creadas en fases gaseosas o rayos moleculares, o como passivated/coated (pasivado/cubierto), generadas en fase gaseosa y soluciones, también pueden ser soportadas sobre superficies, tales como grafito, silicio u óxidos inorgánicos o dentro de materiales porosos.

1.2. Estudio de las nanopartículas

Desde las décadas pasadas la dependencia de las propiedades de las nanopartículas con el tamaño han sido investigadas en numerosos estudios tanto experimentales como teóricos [46, 92, 100, 153] ya que se relacionan directamente con su composición química, tamaño, volumen, y características superficiales estructurales; una combinación de investigaciones experimentales y teóricas es de vital importancia para entender sus características estructurales únicas. En los últimos años, la síntesis de nanopartículas bimetalicas ha tenido excelentes resultados en la obtención de pequeñas partículas de múltiples elementos, seguido por el análisis de sus características, apoyadas por métodos analíticos y teóricos. En la siguientes secciones se da una breve descripción de algunas de las técnicas frecuentemente utilizadas en el estudio de las nanopartículas.

1.2.1. Síntesis de nanopartículas

Una de las metas principales en la síntesis de nanopartículas es la de poder controlar el tamaño, morfología y estructura, ya que estos factores limitan su utilidad en aplicaciones tecnológicas futuras [68, 97]. La morfología, así como la relación superficie volumen, juegan un importante rol en las propiedades de las nanopartículas. Las propiedades a menudo dependen del camino que se ha seguido para sintetizar los materiales. Una gran variedad de métodos son usados para generar nanopartículas bimetalicas: en fase gaseosa, en soluciones, soportadas sobre un sustrato o en una matriz, etc. Muchos de los métodos son los mismos que se utilizan para generar nanopartículas de un sólo elemento, sin embargo, si se sintetizan partículas a través de diferentes métodos, los comportamiento pueden no ser idénticos debido a la naturaleza de la interface entre la partícula y la matriz sobre la cual se deposita. Entre los métodos de síntesis utilizados para la producción de nanopartículas podemos mencionar los siguientes:

- **Sol-gel.** Es comúnmente usado porque las reacciones ocurren rápidamente con una amplia variedad de precursores y puede llevarse a cabo cerca de la temperatura ambiente. Es una técnica química húmeda que consiste en transformar una solución que contiene un ión metálico en una gelatina mediante reacciones químicas sin un gasto elevado de energía. Este método es utilizado en la producción de películas muy delgadas de óxidos metálicos para diversos fines.
- **Plasma de RF.** En este método el metal de inicio se introduce en una cámara al vacío, donde el metal se calienta por encima de su punto de evaporación por medio de bobinas de RF de alto voltaje. Una vez evaporado el metal se deja entrar helio gaseoso al sistema formando un plasma de alta temperatura en la región de las bobinas, el vapor metálico se aglutina con los átomos de helio gaseoso difundiéndose hacia una varilla colectora donde se forman las nanopartículas.
- **Termólisis.** Mediante este proceso se pueden obtener nanopartículas que contengan cationes metálicos y aniones moleculares o compuestos organo-metálicos mediante la descomposición de sólidos a altas temperaturas. Con éste método se pueden preparar partículas menores a 5 nm.
- **Pulverización catódica en alto vacío (sputtering).** En este método se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado blanco por medio del bombardeo de iones energéticos. Los átomos son eyectados de la superficie del material cuando es golpeada por partículas suficientemente energéticas. Los átomos eyectados son llevados al sustrato, condensándose en forma de películas delgadas.
- **Ablación láser.** Se utiliza como fuente de excitación un láser en operación continua o pulsada con frecuencias que van desde el infrarojo hasta el cercano ultra-

violeta. El sistema consta de una cámara de vacío donde se realiza la evaporación, la cámara trabaja con presiones de 10^{-3} torr hasta ultra alto vacío, 10^{-9} torr. En este método el blanco y el sustrato están separados varios centímetros en el interior de la cámara, donde el blanco se coloca en rotación mientras que el sustrato se calienta para mejorar la adherencia y el crecimiento epitaxial. Un haz de alta intensidad se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato. Dependiendo de la potencia y la frecuencia del láser, así como del material utilizado, en el plasma pueden aparecer agregados de átomos (clusters), iones, electrones, micropartículas e incluso rayos X blandos.

Como se aprecia, existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas, cada una con sus ventajas y desventajas dependiendo de las propiedades que se buscan. Los métodos más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos, el método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, estas características dependen de la cantidad de agente reductor empleado durante la síntesis. La distribución en el tamaño de las partículas producidas depende del método utilizado así como de la composición de los elementos utilizados en el método de síntesis.

1.2.2. Métodos analíticos (Caracterización)

Una gran variedad de técnicas experimentales son aplicadas para la caracterización y el estudio de las propiedades de las nanopartículas metálicas y sus aleaciones. Entre las técnicas experimentales para el estudio de las nanopartículas se encuentran:

- **Microscopía electrónica de transmisión (TEM).** Es la técnica más usada para evaluar la morfología de los nanocristales. Tiene la capacidad de probar el tamaño, forma y estructura interna a través de la difracción de los electrones, alcanzando una resolución de 1 nm o menor [3]. Hasta ahora, el uso de TEM ha estado en gran parte limitado a nanopartículas de metales nobles, por ejemplo el oro y la plata, principalmente debido a su estabilidad química contra la oxidación [4]. La desventaja de este método es que puede ser destructiva para la muestra en estudio.

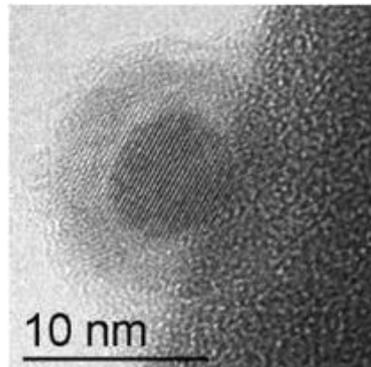


Figura 1.2: Imagen de TEM de una partícula de hierro expuesta al aire. Las franjas del enrejado corresponden bien con los planos $\langle 110 \rangle$ del hierro en bulto [150].

- **Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).** La ventaja principal de esta técnica es la observación directa del detalle en las interfaces, superficies y defectos atómicos de las nanopartículas. Los más avanzados HRTEMs pueden mostrar imágenes de los arreglos atómicos. Esta técnica es

particularmente útil para la caracterización estructural de partículas de menos de 10 nanómetros [4].

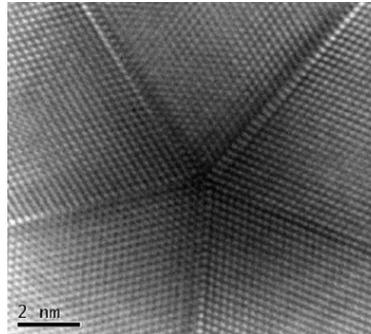


Figura 1.3: Imagen de HRTEM del centro de un nanodecaedro de oro, claramente se observan cinco planos gemelos, necesarios para alcanzar la simetría quintupla con ángulos de 72° [69].

- **Microscopio de fuerza atómica (AFM).** Es usado para determinar la topografía de muestras planas. Este instrumento mide las fuerzas sobre una superficie por medio de la exploración de la muestra con una punta adherida a una ménsula flexible (cantilever). El cambio en la amplitud de la oscilación de la punta sirve como retroalimentación en la dirección vertical. La exactitud de la medida de la altura de la muestra llega a ser de 0.01 nm, por otra parte, la resolución lateral es determinada por el diámetro de la punta, siendo típicamente de 15 a 30 nanómetros [5]. La información de la altura se deduce de la deflexión de la punta mientras explora la superficie de la muestra. La deflexión del cantilever es monitoreada por un rayo láser reflejado en la parte trasera del cantilever hacia un diodo sensible que supervisa los coordenadas del rayo láser para producir una relieve tridimensional de la morfología superficial. La ventaja de ésta técnica es que se pueden realizar medidas en muestras no conductoras como proteínas, ADN, bacterias, virus, etc. El AFM es bueno en la determinación de la altura de la partícula pero es pobre en la determinación de su diámetro.

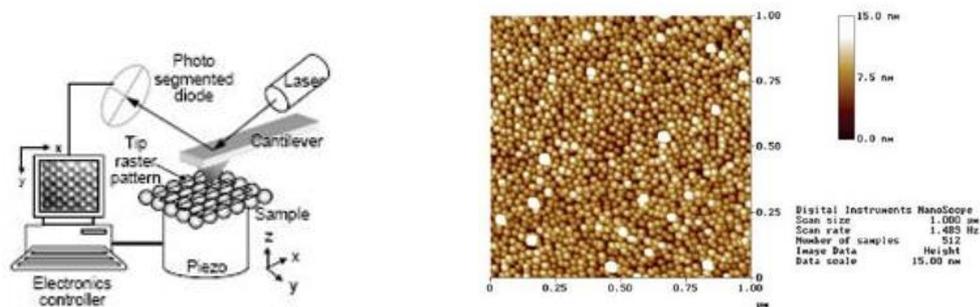


Figura 1.4: Esquema mostrando la operación del microscopio de fuerza atómica. Imagen de AFM de partículas de oro de 15 nm de altura [3][136].

- **Microscopio de efecto túnel (STM).** Es una técnica analítica basada en un fenómeno de la mecánica cuántica llamado tunelamiento; es similar al AFM pero con una resolución más alta. Mientras que el AFM prueba la topografía de la muestra, el STM prueba la densidad local de estados electrónicos, la cual varía con la distancia medida desde el nivel de Fermi. Una de las limitaciones del STM es que sólo se pueden tomar imágenes de materiales conductivos, esto es, metales y semiconductores, proporcionando una resolución de 0.1 nm [5].

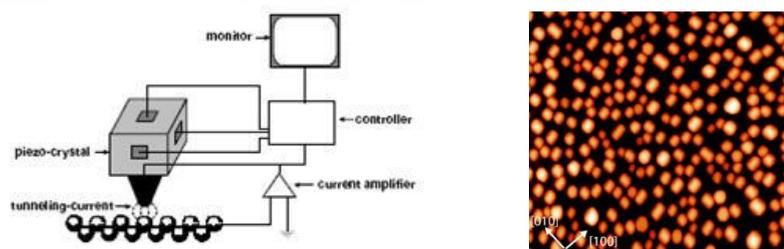


Figura 1.5: Esquema mostrando la operación del microscopio de efecto túnel. Imagen de STM de partículas de Pd depositadas sobre un sustrato de $SrTiO_3$ [6][140].

- **Difracción de rayos X (XRD).** Es usada en el estudio de sustancias sólidas para distinguir las fases ordenadas de las desordenadas. Esta técnica no es des-

tructiva para la muestra bajo estudio, lo que es importante para identificar las fases cristalinas, propiedades estructurales, tamaño del cristal, defectos, etc [3]. Además, con el espectro de la difracción de rayos X es posible determinar la constante de red de las nanopartículas bajo estudio [3].

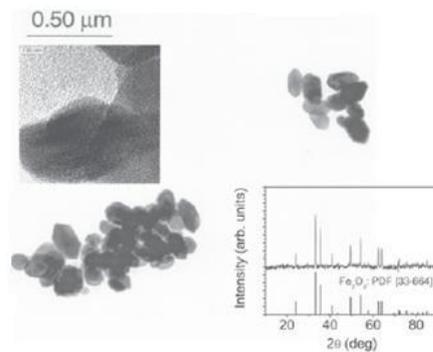


Figura 1.6: Micrografías de HRTEM y patrón de XRD de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7].

- Espectroscopía Raman.** Es una herramienta utilizada para investigar las propiedades vibracionales de los materiales en relación a su estructura y propiedades electrónicas. El tamaño de las nanopartículas puede ser determinado con el espectro vibracional obtenido con esta técnica, la cual generalmente no es destructiva para la muestra bajo estudio.

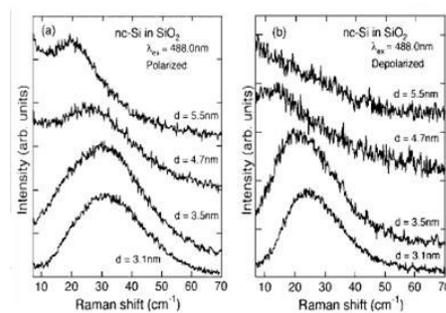


Figura 1.7: Dispersión Raman de baja frecuencia de nanocristales de Si embebidos en una matriz de SiO_2 [7].

Debido a que una sola técnica no puede proporcionar una completa información de las propiedades y características del sistema bajo estudio es necesario una combinación de las diferentes técnicas para la caracterización de las nanopartículas.

1.2.3. Métodos teóricos

Debido a los altos costos y a la complejidad en la síntesis y caracterización de las nanopartículas, es necesario contar con métodos alternativos para determinar las propiedades y características de las nanopartículas. Los métodos computacionales han llegado a ser métodos teóricos alternativos muy importantes ya que han mostrado, de acuerdo a experimentos, que los pequeños clusters pueden exhibir varias modificaciones estructurales que no se presentan en los correspondientes materiales en el bulto, además, son importantes para determinar propiedades que no son fáciles de medir experimentalmente [42].

Los principales métodos computacionales utilizados para estudiar nanopartículas compuestas por cientos o miles de átomos son el método de *Montecarlo*, que es de carácter probabilístico, y *la dinámica molecular* que es de carácter determinista [7]. El método computacional utilizado en este trabajo es el método de la dinámica molecular, cuya meta es la de estudiar propiedades de transporte y equilibrio de sistemas de muchos cuerpos, donde el movimiento de las partículas es descrito por las ecuaciones de movimiento de Newton. Fue inicialmente usada en los años 1950's y 1960's para determinar propiedades de pequeños sistemas de partículas, fluidos y sólidos [42], sin embargo, en años recientes la dinámica molecular ha encontrado una amplia gama de aplicaciones: estudio de fluidos poliatómicos, defectos y fracturas en cristales, estudio de macromoléculas biológicas como proteínas y ácidos nucleicos, etc [79]. La dinámica molecular es una de las principales herramientas para el estudio de nanopartículas ya que

con este método es posible simular escalas de tiempo comparables con el experimento. Además, nos permite conocer, entre otras cosas: la estructura, morfología, fases estables y metaestables, la temperatura de fusión y solidificación, etcétera [116].

En la actualidad, el desarrollo de poderosas técnicas computacionales para simulaciones a escala molecular han permitido estudiar sistemas que van de cientos a millones de átomos y obtener resultados importantes en el área de la nanotecnología ². Sin embargo, la calidad de los resultados obtenidos en las simulaciones computacionales es dependiente del potencial interatómico utilizado, que debe ser capaz de reproducir el mayor número de propiedades del sistema lo más exacto posible.

1.3. Antecedentes

Debido a la amplia gama de aplicaciones de las nanopartículas, muchos investigadores se han dado a la tarea de sintetizar y estudiar las propiedades de las nanopartículas para obtener información de como son afectadas las propiedades con la reducción del tamaño, la forma y la mezcla de diferentes elementos. Los conocimientos actuales sobre la nanociencia provienen de avances en los campos de la química, física, ciencias de la vida, medicina e ingeniería. Existen diversas áreas en las que la nanotecnología está en proceso de desarrollo o en fase de aplicación práctica.

Por lo tanto, una gran cantidad de artículos científicos han sido publicados para comprender las propiedades de las nanopartículas metálicas constituidas por un sólo elemento así como de aleaciones. Entre los estudios experimentales realizados se pueden mencionar la síntesis de partículas de Au-Ag y Au-Cu realizadas por Kim *et al.* [82], encontrando partículas con diámetros de 1 a 6 *nm* para AuAg y de 3 *nm* para AuCu,

² “La nanotecnología es la habilidad de manipular átomos y moléculas individuales para producir materiales nanoestructurados y objetos de tamaño submicrométrico que tienen aplicaciones en el mundo real” [27].

mientras que Amandeep *et al.* sintetizaron partículas de AuCu obteniendo tamaños de 2.9 a 9.3 nm en forma esférica [78]. Nanopartículas de AuPd en diferentes proporciones soportadas sobre carbón activado fueron sintetizadas por Wang *et al.* [151]. En este estudio la actividad catalítica de las partículas en las diferentes proporciones fue comparada con los catalizadores puros de Au y Pd, encontrando que al aumentar la cantidad de Au en la partícula se incrementaba su actividad, alcanzando un máximo para Au:Pd=9:1. La estructura de los diferentes catalizadores fue estudiada por medio de HRTEM, encontrando formas de decaedros u octaedros truncados, siendo observadas frecuentemente con diámetros de 2 a 4 nm. Un efecto similar en el aumento de la actividad catalítica fue observado por Liu *et al.* en partículas de AuCu y Au₃Cu de aproximadamente 3 nm [98]. Ascencio *et al.*, analizando partículas de Au reportaron cambios estructurales en los cuales la partícula inicia con una estructura de decaedro truncado y termina en una orientación five-fold perpendicular al plano [14]. Por otro lado, José-Yacamán *et al.* reportaron los defectos de la estructura en aleaciones a través de imágenes de TEM y simulaciones de dinámica molecular, lo que permite la comparación directa con las observaciones experimentales; del análisis realizado, encontraron que la estructura de las partículas está formada por secuencias de planos fcc y planos hcp [75].

Entre los estudios teóricos se encuentran las simulaciones de dinámica molecular desarrolladas por Rodríguez-López *et al.* [129] a partículas de Au-Cu con estructura fcc y geometría cuboctaedral en tamaños de 561, 923 y 2057 átomos con diferentes concentraciones atómicas. Los resultados de este estudio revelaron la dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño de la partícula así como transformaciones estructurales de cuboctaedro a icosaedro y segregación de átomos de oro hacia la superficie. Por otro lado, en la producción de nanopartículas de Au-Cu por métodos químicos y simulaciones de dinámica molecular desarrolladas por Pal *et al.* [116] se obtuvieron

tamaños de 4.5, 5.5 y 7.0 *nm* en los cuales predominaron tres estructuras principales: fcc, decaedraled e icosaedraled. Las estructuras encontradas por Pal son consistentes con los resultados obtenidos por Baletto *et al.* [18] quienes desarrollaron simulaciones de dinámica molecular a cinco diferentes metales (Ag,Cu,Au,Pd y Pt), considerando diferentes estructuras (icosaedraled (*Ih*), decaedraled (*Dh*) y octaedro truncado (*TO*)) con tamaños de hasta 4000 átomos. Partículas de CuNi₃ fueron analizadas con dinámica molecular por Huang *et al.* encontrando que las partículas se funden en dos pasos, correspondiendo la primera transición al fundido de la superficie (*premelting*) mientras el núcleo permanece sólido, la segunda transición corresponde al fundido homogéneo de la partícula, tomando lugar la fusión a temperatura más baja a la observada en el material en bulto [68]. El *premelting* también ha sido observado en partículas de Au[39], Pb[74] y Ni[56, 123], entre otros.

Debido a la diversidad de geometrías que presentan los materiales en el tamaño nanométrico, se han hecho intentos de determinar la geometría en función al tamaño y del elemento, así como de predecir la temperatura de fusión y su estabilidad. Entre los estudios realizados al respecto se encuentra el realizado por Barnard *et al.*[22] en el cual obtuvieron un diagrama de fase cuantitativo de nanopartículas de oro basado en cálculos de primeros principios, figura 1.8, y el estudio realizado por Doye *et al.*[43] donde construyeron un diagrama de fase estructural en función del tamaño para partículas de plata usando el potencial Lennard Jones, estudio en el cual también determinaron la temperatura de fusión con respecto al tamaño, figura 1.8.

Por otro lado, Baletto *et al.* calcularon la estabilidad de partículas de diferentes elementos (Ag,Cu,Au,Pd y Pt) en función del tamaño a través de simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial EAM con el objetivo de determinar el tamaño en el cual se da la transformación morfológica de las partículas a través de consideraciones energéticas [18]. Para todos los sistemas considerados encontraron que la estructura *Ih*

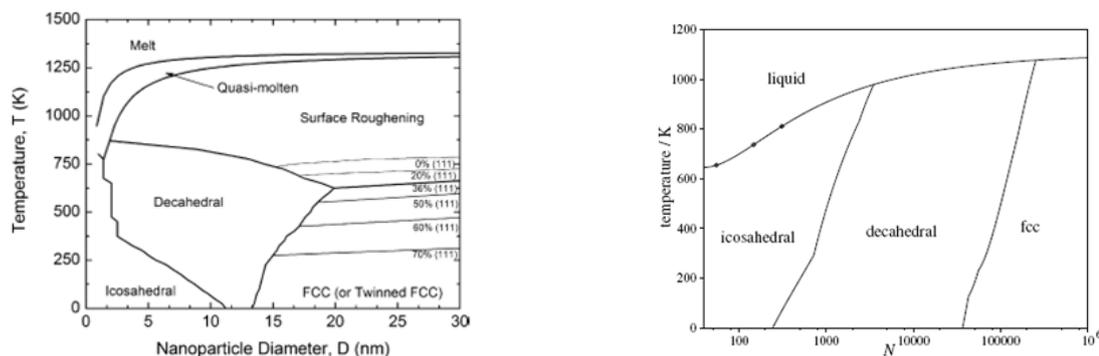


Figura 1.8: Izquierda: Diagrama de fase para partículas de Au obtenido por Barnard a través de cálculos de primeros principios [22]. Derecha: Diagrama de estructural para partículas de Ag obetnido por Doye por medio de simulaciones computacionales utilizando el potencial Lennard Jones [43].

es favorecida a pequeños tamaños, la decaedral a tamaños intermedios y el octaedro truncado a grandes tamaños. Sin embargo, el cruce en el tamaño depende fuertemente del metal considerado, observando que el Cu presenta un estructura no cristalina en un amplio intervalo de tamaños mientras que el Au desfavorece completamente la estructura icosaedral, figura 1.9. A pesar de los estudios realizados para construir diagramas que

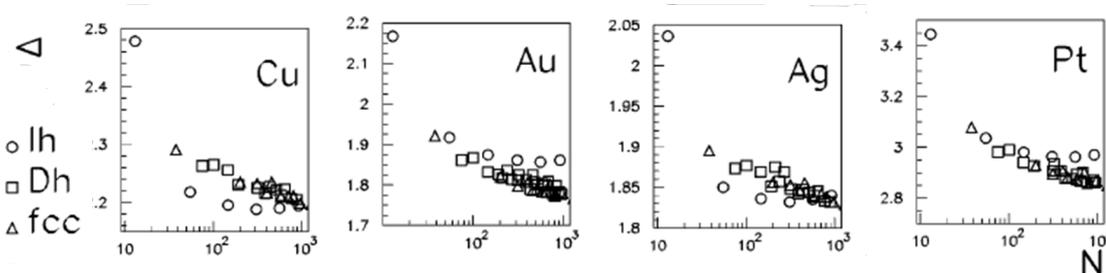


Figura 1.9: Diagrama de estabilidad estructural en función de la energía para diferentes partículas obtenido por Baletto a través de simulaciones de dinámica molecular utilizando el potencial EAM [18].

determinen la relación geometría-tamaño-temperatura aún falta mucho por investigar, sobre todo en aleaciones metálicas.

De la descripción de los trabajos teóricos y experimentales realizados se aprecia que las partículas de tamaño nanométrico pueden ser sintetizadas en un amplio rango de tamaños y morfologías, dependiendo de la razón de los elementos componentes y de la

razón de enfriamiento. Por lo tanto, actualmente, los investigadores en el campo están trabajando en el aprendizaje de cómo mejorar las características mecánicas, físicas y químicas de materiales sintetizados, e incluso, en predecir las características de algunos nuevos materiales que no se encuentran en la naturaleza y que se diseñan y sintetizan en el laboratorio. Afortunadamente, las modernas técnicas de microscopía electrónica junto con la gran capacidad de cómputo, que permite el uso de la dinámica molecular para el estudio de partículas relativamente grandes, han proporcionado importantes resultados en la investigación de las propiedades y estructuras de las nanopartículas.

1.4. Interés en los sistemas Au-Cu y Au-Pd

Por mucho tiempo el oro había sido visto como un metal muy estable y catalíticamente inerte, después de las principales conclusiones de Hutchings sobre las propiedades de Au como catalizador para la hidroclicación del acetileno [52] y de Haruta sobre Au como catalizador para la oxidación de CO a baja temperatura [61] se ha producido un aumento espectacular en la investigación sobre catalizadores de oro.

Se considera que la nanotecnología aplicada a la catálisis producirá una nueva generación de catalizadores de diseño, un enfoque necesario para proporcionar un control más preciso de la selectividad y la actividad en reacciones catalíticas. Es probable que en un futuro próximo los catalizadores de oro se adapten para que sean optimizados para reacciones tales como la producción de hidrógeno, pilas de combustible, productos químicos finos, sensores, etc.

La primera aplicación bien establecida del oro es el uso de catalizadores bimetálicos Au-Pd para la producción de monómeros de acetato de vinilo (VAM), etano, ácido acético, y oxígeno. Enache *et al.* han demostrado recientemente que los catalizadores de Au-Pd soportado en TiO_2 dan muy alto número de frecuencias de rotación para la

oxidación de alcoholes [45]. En un trabajo reciente, Chen *et al.* han informado que la alta actividad para la formación de VAM en el sistema de Au-Pd podría ser explicado por la presencia de átomos de Pd en la superficie que son aislados por átomos de oro [32]. Esto se basa sobre el hecho de que la tasa de formación de VAM es mayor en el plano (100) con respecto al plano (111), sugiriendo que el sitio crítico es un par de átomos de Pd espaciados 3.3 Å.

Por otro lado, aparte de la extensa investigación de la aleación de Au-Cu en bulto en sus diferentes fases, en los últimos años se han desarrollado una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos sobre las nanoaleaciones de Au-Cu, debido a sus propiedades y ventajas sobre otras aleaciones. Entre las ventajas del sistema Au-Cu se encuentra su bajo costo de producción, comparado con otros catalizadores a base de oro, como Au-Pd u Au-Pt. Además, debido a su electronegatividad y estructuras electrónicas similares, es más fácil la aleación de estos elementos en el estado sólido. También se tienen algunas aplicaciones importantes que se han obtenido de la aleación Au-Cu, aparte de la oxidación de CO, por ejemplo, partículas de Au_3Cu en forma de esferas huecas con un diámetro promedio de 48.9 nm han sido utilizadas en el área médica como agentes de contraste para obtener imágenes de resonancia magnética con el objetivo de identificar enfermedades en sus etapas iniciales [143]. Además, estas partículas presentan actividad antibacterial, por lo cual podrían ser utilizadas en el futuro como agentes anti-infecciosos o para combatir un patógeno humano común: *Staphylococcus aureus* [67]. Por otra parte, sistemas de partículas de AuCu en tamaños de aproximadamente 1.4 nm poseen actividad catalítica prometedora para la oxidación del CO, y selectividad para la oxidación del estireno [55].

1.5. Objetivos

Como se ha visto, se han realizado considerables esfuerzos en predecir las características estructurales de nanopartículas monometálicas como función del tamaño y temperatura, pero pocos trabajos se han concentrado en realizar estudios de este tipo para el caso de nanoaleaciones. La necesidad de estudios como estos en partículas bimetálicas queda demostrada por el interés de estos sistemas por sus propiedades catalíticas, entre otras, por lo que es necesario implementar estudios teóricos y experimentales que traten de lograr una descripción más detallada de las propiedades estructurales de nanoaleaciones. Esta tesis está dirigida a contribuir en el entendimiento de cómo es la estructura de nanoaleaciones bajo distintas condiciones, estudiando los casos particulares de aleaciones AuPd y AuCu. En específico, los objetivos de la tesis son determinar la temperatura de fusión y cristalización de las diferentes partículas analizadas así como determinar los cambios estructurales y morfológicos que se dan en el proceso de calentamiento y cristalización, ya que estos cambios pueden alterar las propiedades físicas de la partículas. Otros de los objetivos son determinar la correlación entre la geometría con el tamaño de la partícula, la composición relativa de los elementos constituyentes y la temperatura de fusión, además de determinar la estabilidad de las partículas en función de su geometría.

Las hipótesis utilizadas para lograr los objetivos están basadas en los resultados obtenidos de los estudios previos reportados en la literatura. Se espera obtener temperaturas de fusión más bajas que las reportadas para los materiales en bulto, así como geometrías que no se encuentran a escalas macroscópicas, tales como icosaedros, octaedros truncados, cuboctaedros, decaedros, etc. También se esperan cambios morfológicos debidos a las inestabilidades estructurales a determinadas temperaturas, así como la segregación de uno de los elementos de la aleación hacia la superficie de las partículas.

Además, se espera obtener algún tipo de relación entre la temperatura de fusión y el tamaño de la partícula y entre la temperatura de fusión y la concentración relativa de los elementos. También son esperadas las dislocaciones en los planos de las partículas debido a los fallos en el apilamiento de los átomos, provocando el ordenamiento de planos HCP intercalados entre planos FCC.

1.6. Organización de la tesis

La tesis se ha enfocado en el estudio de partículas libres de Au, Pd, Cu y las aleaciones Au-Pd y Au-Cu por medio de simulaciones de dinámica molecular, ya que estos elementos y sus aleaciones tienen prometedoras aplicaciones en la industria y otros campos, además de tener un bajo costo de fabricación por medio de diferentes métodos de síntesis. La tesis ha sido organizada de la siguiente manera: En el capítulo 2 se da una breve explicación entre las diferencias de los métodos de dinámica molecular y Montecarlo, así como el uso de la mecánica estadística para relacionar las cantidades microscópicas con cantidades termodinámicas. También es presentada la forma funcional de las ecuaciones de movimiento generadas por el Hamiltoniano tanto en el ensamble microcanónico como en el canónico, donde se introduce el termostato de Nosé-Hoover para mantener la temperatura constante. Además se da el algoritmo de dinámica molecular y el algoritmo de Velocity Verlet usado en la integración de las ecuaciones de movimiento. En el capítulo 3 se describen los potenciales interatómicos utilizados en las simulaciones computacionales, haciendo énfasis en el potencial Sutton-Chen para el cual se da su forma funcional, así como los parámetros clásicos y cuánticos utilizados para el desarrollo de simulaciones en metales nobles. También se comenta la descripción del potencial Raffi-Tabar-Sutton el cual es utilizado para la simulación de aleaciones metálicas. El capítulo 4 describe las condiciones iniciales utilizadas con las cuales las

simulaciones son desarrolladas. Además describe los diferentes métodos utilizados en el análisis de los resultados obtenidos en las simulaciones, entre estos métodos se encuentran el cálculo de la capacidad calorífica, el coeficiente de difusión, el parámetro de orden global y local que permiten medir el grado de cristalinidad de las partículas. En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas a los sistemas Au-Pd y en el capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las diferentes partículas de Au-Cu. Por último, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos.

Capítulo 2

Simulaciones computacionales

2.1. Introducción

Actualmente la computadora ha sido usada como un laboratorio virtual para estudiar sistemas de muchas partículas a través de las simulaciones computacionales. El objetivo principal de las simulaciones es resolver modelos teóricos mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas y reproducir los resultados experimentales ayudando a interpretarlos, mientras la aplicación más común es la de predecir las propiedades de los nuevos materiales. Los pasos que se llevan a cabo en el desarrollo de una simulación son similares a los de un experimento real, se inicia con una configuración inicial, el sistema se lleva a un estado de equilibrio, una vez que se ha alcanzado se miden las propiedades dinámicas y estáticas de interés.

Una gran cantidad de técnicas de simulación han sido desarrolladas a través de los años, siendo las más relevantes *la dinámica molecular* y *Montecarlo* [60, 62, 128]. La información generada por la dinámica molecular en cada instante de tiempo son las posiciones y las velocidades, mientras que con Montecarlo se obtienen sólo las posiciones de las partículas. La diferencia entre estas técnicas es que el método de Montecarlo es

estocástico, se desarrolla sobre un número fijo de moléculas N mantenidas a una temperatura constante T en un volumen V , mientras que el método de dinámica molecular es *determinista*: una vez conocidas las posiciones y velocidades del sistema, el estado del sistema puede ser predicho en cualquier tiempo futuro o pasado y puede desarrollarse en diferentes ensambles [90].

Una de las principales ventajas de las simulaciones de dinámica molecular sobre Montecarlo, es que con la dinámica molecular es posible estudiar propiedades termodinámicas y propiedades dependientes del tiempo como coeficientes de transporte y funciones de correlación [9, 60, 148], y evalúa eficientemente propiedades como capacidad calorífica, compresibilidad y propiedades interfaciales. Además, es usada en el estudio de polímeros, sólidos, biomoléculas, dinámica de fluidos, transiciones de fase, entre otros más [128]. Por estas razones se eligió a la dinámica molecular como el método computacional para desarrollar las simulaciones de esta tesis.

La información generada por las simulaciones de dinámica molecular a nivel microscópico (posiciones y velocidades) pueden ser convertidas a cantidades macroscópicas tales como presión, energía y capacidad calorífica, haciendo uso de la mecánica estadística. La mecánica estadística es un puente entre el comportamiento microscópico y la termodinámica.

2.2. Mecánica estadística

El estado termodinámico de un sistema queda definido por un conjunto de parámetros (número de partículas, volumen, temperatura, energía, etc) [60]. Otras propiedades termodinámicas tales como la densidad, presión, capacidad calorífica, etc, pueden ser derivadas del sistema [10]. Para comprender como las cantidades termodinámicas se relacionan con las cantidades a nivel microscópico, es necesario conocer algunos conceptos

importantes de la mecánica estadística, la cual ignora el comportamiento individual de los átomos.

Las posiciones r y momentos p generados en la simulación pueden ser considerados como coordenadas en un espacio multidimensional llamado *espacio fase*, para un sistema de N partículas, el espacio fase tiene $6N$ dimensiones [59]. Cuando la posición y el momento de cada partícula cambian con el tiempo se obtiene la trayectoria de un punto del espacio fase, que representa al sistema en un determinado tiempo.

Muchas de las propiedades macroscópicas del sistema pueden ser descritas en términos de promedios. El *ensamble* promedio de cualquier cantidad $A(r, p)$ es definido como

$$\langle A(r, p) \rangle_{Ensamble} = \int A(r, p) \rho(r, p) dr dp$$

donde $\rho(r, p)$ es la densidad de probabilidad del ensamble. Un ensamble es una colección de puntos (r, p) en el espacio fase, distribuidos de acuerdo a $\rho(r, p)$. La elección del ensamble bajo el cual se lleva a cabo la simulación depende del tipo de problema a tratar. Si un sistema tiene una densidad de probabilidad diferente de cero y puede visitar todos los puntos del espacio fase, entonces ese sistema es denominado *ergódico* [10]. Uno de los axiomas fundamentales de la mecánica estadística es la *hipótesis ergódica* [60], que establece que el promedio en el ensamble es igual al promedio en el tiempo, esto es:

$$\langle A(r, p) \rangle_{Ensamble} = \langle A(r, p) \rangle_{Tiempo},$$

por esta razón es importante que las simulaciones de dinámica molecular generen suficientes configuraciones para que una cantidad mayor del espacio fase sea muestreado y la igualdad sea satisfecha.

2.3. Dinámica molecular.

La dinámica molecular es una técnica donde la evolución en el tiempo de un conjunto de partículas interactuando es seguida por la integración de sus ecuaciones de movimiento. Los sistemas estudiados con la dinámica molecular son muchos órdenes de magnitud más pequeños que los encontrados en la naturaleza.

Las simulaciones de dinámica molecular están basadas en las ecuaciones clásicas de movimiento derivadas del Hamiltoniano, $H(r, p)$, donde $r = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ representa las posiciones de las N partículas y $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ representa sus momentos. El Hamiltoniano describe el sistema clásico más simple para la interacción de las partículas. Para el *ensamble microcanónico (NVE)* donde se mantienen constantes el número de partículas N , el volumen V y la energía E , el Hamiltoniano queda representado por [60]

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r) = E$$

Las ecuaciones de movimiento generadas por el Hamiltoniano son

$$\frac{d}{dt}r_i = \frac{1}{m}p_i$$

$$\frac{d}{dt}p_i = F_i(r_i)$$

donde

$$F_i(r_i) \equiv -\nabla_{r_i}V(r_i) \tag{2.1}$$

es la fuerza de la i –ésima partícula.

La solución de las ecuaciones de movimiento produce las trayectorias de las partículas en el espacio fase.

2.3.1. Algoritmo de dinámica molecular

Para describir las trayectorias en el espacio fase es necesario conocer las posiciones y momentos de cada partícula en el tiempo, estas son calculadas a través de una serie de pasos repetidos una cierta cantidad de veces. Los pasos que se siguen en una simulación de dinámica molecular son los siguientes:

1. Leer las condiciones iniciales del sistema para especificar la temperatura inicial, el número y posición de las partículas, los parámetros para el potencial utilizado, el tipo de ensamble, el time step, el tiempo total de la simulación, etc.
2. Seleccionar las posiciones y velocidades iniciales, es decir, inicializar el sistema. Las velocidades iniciales generalmente se especifican asignándole a cada partícula una velocidad elegida al azar de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Para obtener la temperatura deseada en la simulación las velocidades iniciales pueden ser escaladas.
3. Calcular las fuerzas sobre todas las partículas. El factor que limita la velocidad en un algoritmo de dinámica molecular es el cálculo de las fuerzas sobre cada partícula debido a la interacción con las demás. Esta es la parte más costosa, en términos de tiempo de cómputo, en una simulación.
4. Integrar las ecuaciones de movimiento de Newton.
5. Calcular las nuevas coordenadas y velocidades.
6. Se repiten los pasos 3, 4 y 5 hasta que se cumpla el tiempo de simulación determinado. Las posiciones, velocidades, fuerzas, etc, generadas durante cada paso se guardan en un archivo para ser procesadas posteriormente.

7. Una vez que el sistema está en equilibrio termodinámico se calculan y se imprimen los valores promedio de las cantidades medidas.

El algoritmo de integración es una parte importante en todo programa de dinámica molecular ya que las ecuaciones de movimiento deben ser resueltas numéricamente. La tarea del algoritmo es entregar las posiciones y velocidades en el tiempo $t_0 + \delta t$ dadas las posiciones y velocidades iniciales en un tiempo inicial t_0 .

2.3.2. Método de integración Velocity Verlet

Las ecuaciones de movimiento de Newton dadas por la ecuación 2.1 son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, no lineales, de segundo orden. Estas ecuaciones deben ser resueltas numéricamente a través de diferencias finitas en el tiempo. Existen diferentes métodos de integración para las ecuaciones de movimiento, entre ellos se encuentran *Runge-Kutta*, *Predictor-Corrector*, *Lep Frog*, *Verlet*, *Velocity Verlet*, etc [60]. Estos métodos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas. La integración de las ecuaciones de movimiento puede ser interpretada como un mapeo del espacio fase. En este caso se ha utilizado el método de Velocity Verlet que tiene el siguiente esquema: dadas las posiciones r_i , momentos p_i y aceleraciones a_i de las N partículas en el tiempo t , las cantidades se calculan en el tiempo $t + \Delta t$ a través del siguiente algoritmo [127]:

$$(1) \quad r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{F_i(t)}{m_i}$$

$$(2) \quad v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{F_i(t)}{m_i}$$

$$(3) \quad a_i(t + \Delta t) = \frac{1}{m} F_i(t + \Delta t)$$

$$(4) \quad v_i(t + \Delta t) = v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t + \Delta t)$$

Este método es explícito, de segundo orden en Δt , reversible en el tiempo, fácil de implementar y requiere sólo una valoración de fuerza por time step. Además, la posición y la velocidad se obtienen en el mismo paso de tiempo ($t + \delta t$) ahorrando tiempo de cómputo.

2.3.3. Time step

En cualquier método de integración, el time step (Δt) debe ser escogido cuidadosamente, Δt debe ser mucho más pequeño que el tiempo que le toma a una partícula desplazarse su propia longitud [60]. Si el time step es elegido demasiado grande puede producir trayectorias que simulan pobremente el movimiento de los átomos, en cambio, si se toma demasiado pequeño puede ser necesario correr más pasos de simulación, aumentando el tiempo de cómputo [90]. Para asegurar que las ecuaciones de Newton sean resueltas correctamente el time step debe estar en el rango de femtosegundos (fs) [64].

2.3.4. Hamiltoniano extendido y termostato Nosé-Hoover

El Hamiltoniano es una constante de movimiento y la energía total se conserva cuando las fuerzas entre las partículas son conservativas. Para un sistema real la cantidad que aparece constante es la temperatura y por lo tanto el Hamiltoniano deja de ser constante. Para desarrollar simulaciones a temperatura constante es necesario introducir un gran sistema que se comporte como un *reservorio de calor o termostato*, en este caso el sistema se encuentra en el *ensamble canónico (NVT)*, donde se mantienen constantes el número de partículas, el volumen y la temperatura [59].

El reservorio de calor, o *baño de calor*, debe ser más grande que el sistema original para que las fluctuaciones de temperatura, causadas por la transferencia de energía debida a las colisiones de las partículas con las paredes que separa el baño de calor y el

sistema considerado, puedan ser despreciadas. La temperatura del baño de calor debe ser constante, esto es, igual a un valor dado.

Una manera para tratar la dinámica de un sistema en contacto con un reservorio es incluyendo un termostato en el Hamiltoniano. Existen diferentes termostatos utilizados en las simulaciones de dinámica molecular entre los que se encuentran el termostato de Andersen, Berendsen, Nosé y Hoover [13, 26, 66, 113].

Shichi Nosé desarrolló una forma de dinámica molecular para generar el ensamble canónico introduciendo un grado de libertad adicional s al Hamiltoniano, que actúa como un termostato; de esta manera el Hamiltoniano es una cantidad constante. El Hamiltoniano propuesto por Nosé se denomina *Hamiltoniano extendido* y tiene la siguiente forma [114]:

$$H_{Nosé}(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + V(r_i) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s$$

donde p_s es el momento conjugado de s , k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura externa, g es un parámetro igual al número de grados de libertad del sistema real y Q es un parámetro que se comporta como la masa asociada con el movimiento de s teniendo unidades de energía por tiempo al cuadrado. El valor de Q determina la eficiencia del termostato, si es muy pequeño la distribución resultante puede no ser canónica, en cambio si es demasiado grande las fluctuaciones de la temperatura pueden no ser amortiguadas. Los dos primeros términos del hamiltoniano extendido representan la energía cinética y potencial del sistema real y los últimos dos corresponden a la energía cinética y potencial asociados con el termostato.

El Hamiltoniano extendido genera las siguientes ecuaciones de movimiento [113]:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}r_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \\ \frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gk_B T\right)}{s}\end{aligned}$$

Para obtener las ecuaciones de movimiento para el Hamiltoniano del sistema real es necesario hacer las siguientes transformaciones [42]

$$\begin{aligned}p' &= \frac{p}{s} \\ r' &= r \\ p'_s &= \frac{p_s}{s} \\ \frac{dt}{dt'} &= s \\ s' &= s\end{aligned}$$

donde las variables primadas representan las variables del sistema real. De esta manera las ecuaciones de movimiento son

$$\begin{aligned}\frac{dr'_i}{dt'} &= \frac{p'_i}{m_i} \\ \frac{dp'_i}{dt'} &= -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} - \frac{s' p'_s p'_i}{Q} \\ \frac{ds}{dt'} &= \frac{s^2 p'_s}{Q} \\ \frac{dp'_s}{dt'} &= \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T \right) - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} p'_s\end{aligned}$$

William G. Hoover [66] propuso la transformación $\zeta = \frac{s'p'_s}{Q}$ para obtener

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m_i} \quad (2.2)$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} - \zeta p'_i \quad (2.3)$$

$$\frac{d\zeta}{dt'} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i^N \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T \right) \quad (2.4)$$

donde ζ es llamado el *coeficiente de fricción del reservorio* y determina que tan rápido cambia la temperatura. El funcionamiento del baño de calor es controlado por la ecuación 2.4, si la energía cinética es más grande que $\frac{gk_B T}{2}$, entonces ζ es positivo lo que provoca fricción dentro del baño teniendo como consecuencia que los átomos disminuyan su energía cinética, en cambio, si la energía cinética es más baja que $\frac{gk_B T}{2}$, entonces ζ es negativo dando como resultado un calentamiento en el baño, provocando que los átomos se aceleren y aumenten su energía cinética. El conjunto de ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4 se conoce como el termostato Nosé-Hoover [53].

Para poder integrar las ecuaciones anteriores es necesario modificar el algoritmo de Velocity Verlet para incorporar el termostato, el algoritmo modificado queda de la siguiente manera [127]:

$$\begin{aligned} (1) \quad r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \zeta(t)v_i(t) \right] \\ (2) \quad v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) &= v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \zeta(t)v_i(t) \right] \\ (3) \quad \zeta(t + \frac{\Delta t}{2}) &= \zeta(t) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_i^N m_i v_i^2(t) - gk_B T \right] \\ (4) \quad \zeta(t + \Delta t) &= \zeta(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_i^N m_i v_i^2(t + \frac{\Delta t}{2}) - gk_B T \right] \\ (5) \quad v_i(t + \Delta t) &= \frac{2}{2 + \zeta(t + \Delta t)\Delta t} \left[v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t + \Delta t) \right] \end{aligned}$$

En esta tesis se han realizado simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico y por lo tanto se ha utilizado el termostato Nosé-Hoover para mantener la temperatura constante durante la simulación.

Capítulo 3

Potenciales interatómicos

3.1. Introducción

Las simulaciones de dinámica molecular nos permiten el cálculo de las trayectorias de las partículas en el espacio fase a través de la integración de las ecuaciones de Newton. La precisión de estos cálculos depende de que tan exacto sean representadas las interacciones entre los átomos del sistema estudiado. El realismo de las simulaciones depende de la habilidad del potencial interatómico escogido para reproducir el comportamiento del material bajo condiciones a las cuales la dinámica molecular se desarrolla. Un potencial apropiado para las simulaciones de dinámica molecular debe incluir una parte repulsiva a cortas distancias debida al traslape de las orbitas y una parte atractiva a largas distancias debida a la dispersión de fuerzas. El modelo del potencial debe ser capaz de reproducir y predecir las observaciones experimentales [128]. Los potenciales desarrollados han sido ajustados a los valores experimentales de la constante de red, energías de cohesión y constantes elásticas [94]. Para que un potencial interatómico sea efectivo debe poseer las siguientes características [7]:

- a) *Flexibilidad.* La función pueda representar la interacción de diferentes elementos adecuando un conjunto de datos apropiado.
- b) *Exactitud.* Reproducir las propiedades de interés tan reales como sea posible.
- c) *Transferibilidad.* Puede ser usado para estudiar una variedad de propiedades en diferentes entornos.
- d) *Eficiencia computacional.* La evaluación de la función debe ser eficiente y rápida, dependiendo del tamaño del sistema y la escala de tiempo de interés.

Una gran variedad de potenciales interatómicos basados en la aproximación de Born-Oppenheimer han sido desarrollados para modelar la física de diferentes clases de materiales como metales, no-metales, semiconductores, etcétera [127]. En la siguiente sección se mencionarán algunos de los potenciales utilizados en las simulaciones computacionales.

3.2. Tipos de potenciales

Generalmente en la dinámica molecular los átomos o moléculas son representadas como masas puntuales que interactúan a través del potencial, que depende de la separación de las partículas. La energía potencial de un sistema clásico de N átomos puede ser descrita por la contribución a pares, tripletes, etc [64].

$$V(R_1, R_2, \dots, R_n) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(R_i, R_j) + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N U(R_i, R_j, R_k) + \dots \quad (3.1)$$

De esta expansión podemos separar los potenciales en dos clases: potenciales a pares y potenciales de muchos cuerpos.

3.2.1. Potenciales a pares

Los potenciales que sólo dependen del módulo de la distancia interatómica $r_{ij} = |r_i - r_j|$ se llaman *potenciales a pares* y tienen la siguiente forma [59]:

$$V(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N U_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2)$$

donde U_{ij} representa el potencial actuando entre las partículas i y j . Existen varios potenciales a pares usados comunmente en dinámica molecular, entre ellos se encuentran:

Potencial de esferas duras:

$$U_{HS}(r) = \begin{cases} +\infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (3.3)$$

el cual describe la interacción de esferas rígidas de diámetro σ experimentando colisiones elásticas; este potencial fue el primero en ser utilizado en simulaciones de dinámica molecular.

Potencial Lennard Jones (LJ):

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (3.4)$$

donde σ es la escala de longitud de la interacción y ϵ es la profundidad del pozo de potencial. La parte atractiva, r^{-6} , proviene de la fuerza de van der Waals, mientras la parte repulsiva, r^{-12} , no tiene significado físico. Este potencial ha mostrado producir buenos resultados en las propiedades de moléculas simétricamente esféricas, tales como

Ar y *CH₃* [10].

3.2.2. Potenciales metálicos

Los potenciales a pares presentan limitaciones para representar adecuadamente las interacciones entre las partículas de los metales de transición ya que la densidad electrónica juega un rol importante en las propiedades físicas. Estas limitaciones se ven reflejadas al comparar ciertas propiedades experimentales como [90]:

1) La razón entre la energía cohesiva y la temperatura de fusión, $\frac{E_c}{k_B T}$, es subestimada. En metales $\frac{E_c}{k_B T} \sim 30$ y $\frac{E_c}{k_B T} \sim 10$ para cálculos con potenciales a pares.

2) La razón entre la energía de formación de vacancia y la energía cohesiva, $\frac{E_v}{E_c}$, es sobrestimada. Esta razón está entre $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{3}$ para metales y aproximadamente 1 para cálculos con potenciales a pares.

3) Se cumple la relación de Cauchy entre constantes elásticas, $C_{12} = C_{44}$, la cual no es el caso en sistemas metálicos.

Debido a que los potenciales a pares dependen sólo de la separación de las partículas las interacciones en metales y aleaciones metálicas no pueden ser representadas simplemente por interacciones a pares. Los efectos sobre un átomo causados por tener más de un átomo alrededor de él son tomados en cuenta por la interacción de muchos cuerpos. Para representar las interacciones entre partículas metálicas se hace uso de los potenciales de muchos cuerpos, entre los que se han desarrollado los *potenciales metálicos* [127] que consisten de un potencial a pares más una parte que toma en cuenta la densidad electrónica local alrededor del átomo en cuestión [59].

Existen diferentes tipos de potenciales metálicos que describen adecuadamente las interacciones entre las partículas metálicas, entre los que se encuentran [127]:

a) *Embedded atom model (EAM)* el cual ha sido empleado en estudios de metales

elementales y sus aleaciones.

- b) Potencial *Finnis-Sinclair* para metales Bcc y metales nobles.
- c) Potencial *Sutton-Chen* para metales Fcc.
- d) Potencial *Rafi-Tabar-Sutton* para aleaciones binarias de metales Fcc.

3.2.3. Potencial Sutton-Chen (SC)

Para simular el comportamiento de los metales Fcc puros, en los cuales no se cumple la condición de Cauchy entre las constantes elásticas, ha sido utilizado el potencial interatómico de Sutton y Chen. Este modelo se ha utilizado con éxito para simular la dinámica y las características estructurales de metales puros [144, 160] y diversas aleaciones, tales como Au-Cu, Cu-Ag, Cu-Ni [144] y Pd-Pt [125] entre otras. Este potencial está basado en el potencial de Finnis-Sinclair [49], que es derivado del modelo de tight-binding, formado por una contribución a pares y una contribución debida a la densidad electrónica. El potencial Sutton-Chen fue diseñado específicamente para ser usado en simulaciones computacionales de nanoestructuras que involucran una gran cantidad de átomos [7]. La forma funcional del potencial de Sutton-Chen es [8]:

$$H^{SC} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (3.5)$$

donde

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad \text{y} \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m ;$$

$V(r_{ij})$ es la contribución de la interacción repulsiva entre pares de átomos separados a una distancia r_{ij} , ρ_i representa la medida de la densidad electrónica local del i -ésimo sitio, ε es una cantidad con dimensiones de energía, a es un parámetro con dimensiones de longitud que normalmente es la constante de la red, r_{ij} es la distancia entre el

átomo i y el átomo j , m y n son enteros positivos, siendo n más grande que m , de tal manera que el producto nm sea el entero cercano a $\frac{18\Omega B}{E}$ donde Ω es el volumen atómico, B es el módulo en bulto y E es la energía cohesiva [127]. Dados m y n , c queda determinada por las condiciones de la red en equilibrio. El término de la raíz cuadrada del potencial SC incorpora una contribución atractiva de muchos cuerpos que se deriva del potencial Finnis-Sinclair. Este modelo de potencial ha demostrado poder describir características estáticas y dinámicas de metales nobles y de transición, tales como módulos de bulto y constantes elásticas [157], mostrando buenas aproximaciones con los resultados experimentales. Los parámetros para el potencial desarrollado por Sutton y Chen para los 10 metales fcc son dados en la tabla 3.1 [8]. Estos parámetros fueron obtenidos experimentalmente haciendo ajustes entre las energías cohesivas y los parámetros de red.

Elemento	m	n	ε (eV)	c
Ni	6	9	1.5707×10^{-2}	39.432
Cu	6	9	1.2382×10^{-2}	39.432
Rh	6	12	4.9371×10^{-3}	144.41
Pd	7	12	4.1790×10^{-3}	108.27
Ag	6	12	2.5415×10^{-3}	144.41
Ir	6	14	2.4489×10^{-3}	334.94
Pt	8	10	1.9833×10^{-2}	34.408
Au	8	10	1.2793×10^{-2}	34.408
Pb	7	10	5.5765×10^{-3}	45.778
Al	6	7	3.3147×10^{-2}	16.399

Tabla 3.1: Parámetros del potencial Sutton-Chen para los 10 metales fcc.

3.2.4. Parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen

Los parámetros del potencial SC producen a una descripción exacta de muchas características de metales y de sus aleaciones, pero no incluyen la descripción cuántica de los fonones. Çagin *et al.* [124] hicieron correcciones cuánticas al potencial SC para

Elemento	m	n	ε (eV)	c
Ni	5	10	7.3767×10^{-3}	84.745
Cu	5	10	5.7921×10^{-3}	84.843
Rh	5	13	2.4612×10^{-3}	305.499
Pd	6	12	3.2864×10^{-3}	148.205
Ag	6	11	3.9450×10^{-3}	96.524
Ir	6	13	3.7674×10^{-3}	224.815
Pt	7	11	9.7894×10^{-2}	71.336
Au	8	11	7.8052×10^{-2}	53.581

Tabla 3.2: Parámetros del potencial Sutton-Chen Cuántico.

considerar la energía del punto cero (ZPE). Esto le permite al potencial ser más útil en calcular las propiedades dependientes de la temperatura y propiedades experimentales adicionales. Esta nueva versión del potencial SC es llamada el potencial Sutton-Chen cuántico (Q -SC). Los parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen son dados en la tabla 3.2 [83].

Los parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen fueron optimizados para describir constantes de red, energías cohesivas, módulos de bulto, constantes elásticas, dispersión de fonones, energías de formación de vacancias y energías superficiales [83]. Además describen defectos y propiedades superficiales mientras que conservan una buena exactitud con las propiedades elásticas y dan resultados exactos para el estado líquido. Los resultados son más cercanos a los valores experimentales utilizando los parámetros cuánticos en comparación con los parámetros originales dados por Sutton y Chen (Tabla 3.1) [80].

3.2.5. Potencial Raffi-Tabar-Sutton

Para modelar la interacción atómica en aleaciones de elementos A y B de metales fcc, se ha generalizado más a fondo el potencial Sutton-Chen en la forma conocida como

el potencial *Raffi-Tabar-Sutton* [126]. La forma básica de este potencial es dada por

$$H^{RTS} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - d^{AA} \sum_i p_i \sqrt{\rho_i^A} - d^{BB} \sum_i (1 - p_i) \sqrt{\rho_i^B},$$

con

$$\begin{aligned} V(r_{ij}) &= p_i p_j V^{AA}(r_{ij}) + (1 - p_i)(1 - p_j) V^{BB}(r_{ij}) + \\ &\quad [p_i(1 - p_j) + p_j(1 - p_i)] V^{AB}(r_{ij}), \\ \rho_i^A &= \sum_{j \neq i} \Phi^A(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} [p_j \phi^{AA}(r_{ij}) + (1 - p_j) \phi^{AB}(r_{ij})], \\ \rho_i^B &= \sum_{j \neq i} \Phi^B(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} [(1 - p_j) \phi^{BB}(r_{ij}) + p_j \phi^{AB}(r_{ij})], \end{aligned}$$

donde los sitios ocupados por el operador p_i son definidos como

$$p_i = \begin{cases} 1 & \text{si el sitio } i \text{ es ocupado por un átomo A} \\ 0 & \text{si el sitio } i \text{ es ocupado por un átomo B} \end{cases}$$

Las funciones V^{AA} , V^{BB} , V^{AB} , ϕ^{AA} , ϕ^{BB} y ϕ^{AB} son definidas de la siguiente manera

$$V^{AA}(r) = \varepsilon^{AA} \left[\frac{a^{AA}}{r} \right]^{n^{AA}}, \quad V^{BB}(r) = \varepsilon^{BB} \left[\frac{a^{BB}}{r} \right]^{n^{BB}}, \quad V^{AB}(r) = \varepsilon^{AB} \left[\frac{a^{AB}}{r} \right]^{n^{AB}}$$

$$\phi^{AA}(r) = \left[\frac{a^{AA}}{r} \right]^{m^{AA}}, \quad \phi^{BB}(r) = \left[\frac{a^{BB}}{r} \right]^{m^{BB}}, \quad \phi^{AB}(r) = \left[\frac{a^{AB}}{r} \right]^{m^{AB}}$$

Las constantes d^{AA} y d^{BB} son definidas como

$$d^{AA} = \varepsilon^{AA} c^{AA}, \quad d^{BB} = \varepsilon^{BB} c^{BB}$$

Los parámetros ε^{AA} , ε^{BB} , c^{AA} , c^{BB} , a^{AA} , a^{BB} , m^{AA} , m^{BB} , n^{AA} y n^{BB} representan

los parámetros del potencial SC o Q-SC para metales puros A y B . Los parámetros restantes, ε^{AB} , a^{AB} , m^{AB} y n^{AB} , son determinados suponiendo que las funciones pueden ser expresadas como sigue:

$$V^{AB} = (V^{AA}V^{BB})^{1/2} \quad , \quad \phi^{AB} = (\phi^{AA}\phi^{BB})^{1/2}$$

Esto nos lleva a las expresiones de los parámetros restantes que se determinan usando la regla de mezclas, la cual hace uso de la media geométrica para los parámetros de energía y la media aritmética para los parámetros de longitud.

$$\begin{aligned} m^{AB} &= \frac{1}{2} (m^{AA} + m^{BB}) \\ a^{AB} &= (a^{AA}a^{BB})^{\frac{1}{2}} \\ n^{AB} &= \frac{1}{2} (n^{AA} + n^{BB}) \\ \varepsilon^{AB} &= (\varepsilon^{AA}\varepsilon^{BB})^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

La ventaja de este potencial es que todos los parámetros para las aleaciones pueden ser obtenidos de los parámetros de los metales Fcc dados por Sutton y Chen. En esta tesis se ha utilizado el potencial de Raffi-Tabar-Sutton con parámetros cuánticos para representar las interacciones entre los átomos de las aleaciones metálicas estudiadas.

Capítulo 4

Metodología

4.1. Introducción

A partir de los años 50's, con el desarrollo de los computadores digitales aplicados a la resolución de problemas científicos, se ha introducido una nueva metodología de investigación científica: la simulación computacional. La simulación computacional ha sido un método alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia que ha ejercido un gran impacto en todos los campos de la ciencia. El objetivo de las simulaciones computacionales es resolver los modelos teóricos propuestos, mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas. Los elementos necesarios para desarrollar una simulación computacional son:

1. *Inicialización*: Elegir el ensamble y el potencial de interacción, especificar las condiciones iniciales de las variables involucradas (posiciones de las partículas, temperatura, time step, etc.)
2. *Generación de las configuraciones*: Se obtienen integrando las ecuaciones de movimiento por medio de métodos numéricos.

3. *Análisis de los resultados*: Con la información adquirida se evalúan las propiedades físicas tomando promedios temporales sobre las diferentes configuraciones. Si el sistema tiene un comportamiento ergódico, los valores promedio obtenidos durante un tiempo suficientemente largo corresponden a los promedios termodinámicos.

4.2. Implementación de las simulaciones

Para desarrollar una simulación de dinámica molecular es necesario contar con un modelo del sistema con la estructura que se desea analizar. Los sistemas iniciales utilizados para el desarrollo de las simulaciones corresponden a geometrías icosaedrales y cuboctaedrales perfectas ¹. Un cuboctaedro está formado por ocho caras triangulares y seis caras cuadradas unidas por 24 bordes y 12 vértices, en cambio, un icosaedro es una figura geométrica cuasiesférica muy compacta compuesta por 20 unidades tetraedrales fcc distorcionadas que están unidas en el centro y exponiendo 20 caras $\langle 111 \rangle$. Estas geometrías pueden ser consideradas como una cebolla ² formada por varias capas concéntricas, donde el número de capas define el orden de la partícula. Para las geometrías icosaedral y cuboctaedral el número de átomos en cada capa es igual.

Para los sistemas de Au-Pd son utilizadas geometrías cuboctaedrales compuestas por 561 átomos y geometrías icosaedrales compuestas por 923 átomos ³, en ambos tamaños son analizadas las concentraciones de Au ($Au_{100\%}Pd_{0\%}$), Au_3Pd ($Au_{75\%}Pd_{25\%}$), $AuPd$ ($Au_{50\%}Pd_{50\%}$), $AuPd_3$ ($Au_{25\%}Pd_{75\%}$) y Pd ($Au_{0\%}Pd_{100\%}$). La figura 4.1 muestra algunas de las configuraciones iniciales utilizadas.

Los sistemas iniciales utilizados para Au-Cu corresponden a partículas con geometría

¹Esto significa que todas las distancias entre los primeros vecinos son iguales, independientemente si se tienen pares A-A, B-B, o A-B.

²No esférica en este caso.

³Que corresponden al orden 5 y 6 respectivamente.

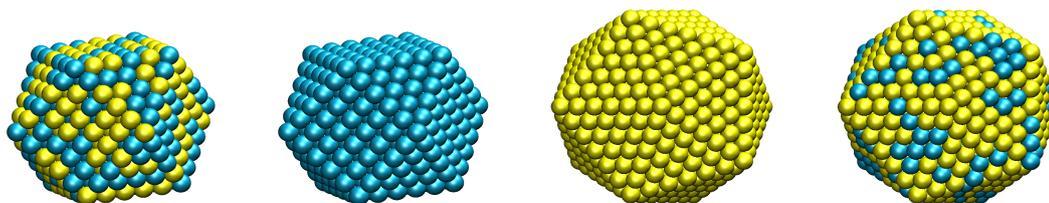


Figura 4.1: Configuraciones iniciales de Au-Pd, se muestran las partículas cuboetaedrales de AuPd y Pd de 561 átomos y las partículas icosaedrales de Au y Au₃Pd de 923 átomos.

cuboetaedral compuestos por 561, 1415, 3871, 6525 y 10179 átomos ⁴. Cada una de estas partículas se generaron en las concentraciones de *Au*, *Au₃Cu*, *AuCu*, *AuCu₃* y *Cu*, figura 4.2. La distribución de los átomos en todas las aleaciones fue generada aleatoriamente para todas las concentraciones, tales que las dos especies atómicas fueran distribuidas uniformemente a lo largo de las partículas con una distancia de 2.88 Å entre los primeros vecinos.

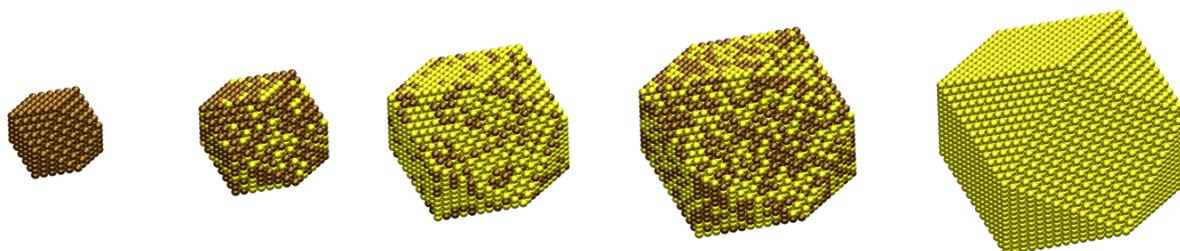


Figura 4.2: Configuraciones iniciales utilizadas en la serie de calentamiento. Las imágenes corresponden a las partículas de Cu de 561 átomos, AuCu₃ de 1415 átomos, Au₃Cu de 3871 átomos, AuCu de 6525 átomos y Au de 10179 átomos respectivamente.

Una vez conocidas las posiciones atómicas y las estequiometrías de cada sistema se desarrolla un conjunto de simulaciones, las cuales se denominarán *serie de calentamiento* y *serie de enfriamiento*, donde fueron eliminados el momento lineal y angular de las partículas. Las simulaciones se realizan mediante el método de dinámica molecular usando el programa DL_Poly en la versión 2.14 que permite simular siste-

⁴Que corresponden al orden 5, 7, 10, 12 y 14 respectivamente.

mas en distintos ensambles estadísticos a través de distintos potenciales de interacción [51].

La interacción de los átomos para los sistemas Au-Pd se lleva a cabo a través del potencial Sutton-Chen haciendo uso de parámetros clásicos, mientras que para el sistema Au-Cu se han utilizado parámetros cuánticos, los valores de ambos parámetros son dados en el capítulo 3. Para la eficiencia en el tiempo de cómputo se ha tomado una distancia de corte de 7 Å para las interacciones atómicas y para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento se utiliza un paso de tiempo de 1.5 fs para los sistemas de Au-Cu y para los sistemas icosaedrales de Au-Pd, mientras que para los sistemas cuboctedrales de Au-Pd se utilizó un paso de tiempo de 1.4 fs. Además, la simulación se realiza a temperatura constante usando el ensamble *NVT* basado en la dinámica de Nosé-Hoover para un apropiado control de la temperatura. No se utiliza condición de frontera en ninguna de las dimensiones, de tal manera que la superficie de la partícula es libre. Todas las trayectorias atómicas fueron obtenidas mediante la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton mediante el algoritmo de Velocity Verlet. En cada simulación se utilizaron 3.5×10^6 pasos en total con 1×10^6 pasos para equilibrar el sistema; siendo el tiempo total en cada simulación de 5.25 ns para los sistemas de Au-Cu y para los sistemas icosaedrales de Au-Pd, mientras que para los sistemas cuboctaedrales de Au-Pd el tiempo de cada simulación fue de 4.9 ns. Cada partícula fue equilibrada en cada temperatura para evitar fluctuaciones de la energía configuracional durante 150 ps. Para el análisis se recolectaron 500 muestras de los valores promedio en intervalos de 10.5 ps para cada una de las partículas con el fin de estudiar el comportamiento de las propiedades de interés así como distinguir las diferentes morfologías que adoptan en función de la temperatura, composición y tamaño.

La serie de calentamiento se inicia a la temperatura de 300°K, incrementando la

temperatura $20^\circ K$ para cada posterior simulación. La temperatura máxima para las partículas de Au-Pd es de $1000^\circ K$ mientras que para las partículas de Au-Cu la temperatura se incrementa hasta sobrepasar $200^\circ K$ la temperatura de fusión de cada partícula⁵. Una vez alcanzada la temperatura máxima determinada para cada partícula se inicia la serie de enfriamiento, decrementando la temperatura en intervalos de $20^\circ K$ hasta alcanzar $300^\circ K$ bajo los mismos parámetros y condiciones utilizadas en la serie de calentamiento. Las configuraciones líquidas al final de las series de calentamiento previamente calculadas son utilizada como la configuración inicial para la serie de cristalización. Esta opción de tomar la configuración final de la serie de calentamiento es arbitraria pero no incorrecta, en el sentido de que cualquier configuración obtenida en el equilibrio térmico sería igualmente útil, puesto que en las temperaturas altas los átomos no están limitados a los sitios de la red en equilibrio, la forma de la partícula está cambiando constantemente, y cualquier configuración típica, incluyendo la última configuración de la corrida anterior, puede ser utilizada sin producir cálculos erróneos. Sin embargo, se sabe que diversas configuraciones iniciales en un estado fundido pueden llevar a diferencias significativas en la temperatura de cristalización y en la configuración final de la corrida (véase, por ejemplo, la referencia [106]).

4.3. Métodos de análisis

Una vez que las simulaciones han terminado, las trayectorias generadas (posiciones y velocidades) son almacenadas, estas trayectorias son usadas para calcular algunas cantidades físicas en función de la temperatura, tales como la energía potencial promedio por átomo, capacidad calorífica, coeficiente de difusión, parámetro de orden global y local, etc.

⁵Aproximadamente $1260^\circ K$ como temperatura máxima.

Una de las metas de esta tesis es la de identificar los cambios estructurales que se presentan en las partículas en función de la temperatura, tamaño y composición estequiométrica; además de identificar las temperaturas de fusión y cristalización. La temperatura de transición de fase es identificada por el estudio de la variación de las propiedades termodinámicas como la energía potencial, capacidad calorífica y algunas propiedades estructurales como el parámetro de orden. Esto requiere diferentes métodos de análisis para lograr el objetivo, en las siguientes secciones se describen los métodos utilizados para el análisis de las partículas.

4.4. Curvas calóricas

La energía es uno de los conceptos más usados en la ciencia. Una vez que la energía es medida en los diferentes estados termodinámicos de las corridas, se puede construir la *curva calórica* $E(T)$, que es la relación entre la temperatura y la energía [137]. La curva calórica nos ayuda a determinar el rango de temperatura en la cual se presenta la transición de fase, que corresponde al cambio en la pendiente de la curva calórica, debido a la pérdida de la estructura cristalina. Sin embargo este método no es conveniente para una estimación confiable de la temperatura de fusión o cristalización.

4.5. Capacidad calorífica

El cálculo de la capacidad calorífica presenta más problemas que el cálculo de la energía. Existen dos métodos para evaluar la capacidad calorífica en el ensamble canónico; uno de ellos es diferenciar numérica o analíticamente la curva de la energía en función de la temperatura, esto es

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

En el segundo método se hace uso de las fluctuaciones de la energía para evaluar la derivada analíticamente a través de la mecánica estadística por medio de [60]

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \quad (4.1)$$

donde $\langle (\delta E)^2 \rangle$ es la fluctuación cuadrática media de la energía definida como

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$$

Se puede obtener una forma alternativa expandiendo el cuadrado en la ecuación anterior

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

De esta manera la capacidad calorífica puede ser calculada a través de

$$C_v(T) = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (4.2)$$

El valor calculado por este método es más exacto que diferenciando la curva calórica [155]. La curva de la capacidad calorífica presenta un pico en la región de la transición entre la fase sólida y líquida, que es debido a la fluctuación de la energía potencial [112].

La temperatura de cristalización T_c se ha determinado a través de la curva de la capacidad calorífica obtenida con la ecuación 4.2, ha sido tomada como la temperatura en la cual la capacidad calorífica es máxima.

4.6. Difusión

A través de la medida del coeficiente de difusión es posible identificar las transiciones de fase, ya que el coeficiente de difusión es cercano a cero para la fase sólida y se incrementa abruptamente al presentarse la fase líquida.

El coeficiente de difusión fue calculado utilizando la relación de Einstein [10],

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (4.3)$$

donde $r_i(t)$ es la posición de la partícula, t es el tiempo que le toma a la partícula posicionarse en su nuevo lugar y D es el coeficiente de difusión.

4.7. Parámetro de orden orientacional

Para medir el grado de cristalinidad de las partículas en función de la temperatura, se ha utilizado el parámetro de orden orientacional. Los valores de este parámetro desaparecen en la fase líquida y tiene valores determinados para cada estructura en la fase sólida. El parámetro de orden orientacional es dependiente del vector r_{ij} , llamado enlace, que junta dos partículas vecinas. Las partículas vecinas son identificadas como aquellas que se encuentran dentro de un radio de corte r_{cut} para la partícula i . El radio de corte fue determinado por el valor del primer mínimo entre el primero y el segundo pico en la gráfica de distribución radial a 300°K para cada uno de los casos analizados. La orientación del enlace queda especificado por los ángulos azimutal $\varphi(r)$ y polar $\theta(r)$ en un marco de referencia dado. Considerando los armónicos esféricos $Y_{lm}(r_{ij}) = Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ podemos caracterizar la estructura local alrededor de la partícula i por medio de

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_{nb}(i)} \sum_{j=1}^{N_{nb}(i)} Y_{lm}(r_{ij}). \quad (4.4)$$

donde N_{nb} es la suma de los enlaces que la partícula i tiene con sus vecinos. Para hacer que los enlaces sean independientes de la dirección, se han utilizado solo valores pares para l en los armónicos esféricos, ya que son invariantes bajo inversión.

Para obtener *el parámetro de orden global* se calcula el promedio de los $q_{lm}(i)$ sobre todas las partículas

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i) q_{lm}(i)}{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i)}.$$

Se construye un invariante de segundo orden para evitar dependencia con respecto al marco de referencia

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right)^{\frac{1}{2}},$$

Para los valores de $l > 0$ los valores de Q_l en estado líquido tienden a cero para todas las estructuras mientras que en estado sólido los Q_l son diferentes de cero y dependen de la estructura cristalina [149], los valores cercanos a cero son una señal de la transición de fase. El parámetro de orden global nos permite identificar la estructura de la partícula por medio de una descripción estadística, promediando el valor de Q_l evaluado en un determinado paso de tiempo, ya que cada estructura cristalina tiene una distribución única [34, 146]. Los valores del parámetro de orden orientacional para diferentes estructuras ideales son mostrados en la tabla 4.1 y en la figura 4.3 se muestran las estructuras ideales fcc, hcp e icosaedral.

Estructura	Q_4	Q_6
fcc	0.191	0.5745
hcp	0.097	0.485
Dh	0.053	0.43
Ih	0.0	0.663
Líquido	0	0

Tabla 4.1: Valores del parámetro de orden obtenidas a partir de partículas ideales tomando en cuenta sólo el enlace con los primeros vecinos [152].

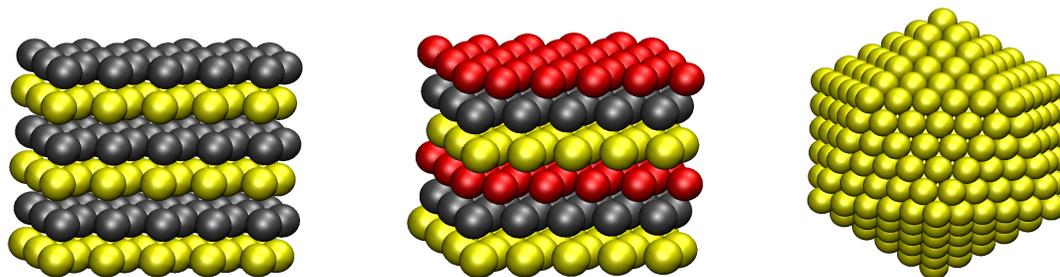


Figura 4.3: Representación de las estructuras ideales hcp, fcc e icosaedral. La estructura hcp tiene una secuencia de planos ABAB... (representados por esferas amarillas y grises respectivamente) mientras la estructura fcc tiene una secuencia ABCABC, siendo el plano C (esferas rojas) lo que las hace diferentes.

Como se mencionó, los valores presentados son obtenidos de estructuras ideales tomando sólo los primeros vecinos para el cálculo de los parámetros de orden orientacional Q_4 y Q_6 . La diferencia entre los valores se debe al acomodo de los átomos en cada estructura. En la figura 4.3 se puede distinguir en que se diferencian las estructuras fcc y hcp, como se puede ver se distinguen por la disposición de las capa A y C respecto a la del centro, B. La estructura hcp es el resultado del apilamiento de átomos en secuencia ABAB..., mientras que la estructura fcc resulta de un apilamiento ABCABC.. [84]. Por otro lado un icosaedro es una figura geométrica cuasiesférica muy compacta compuesta por 20 unidades tetraedrales fcc distorsionadas, unidas en el centro, exponiendo 20 caras $\langle 111 \rangle$. Mantiene una simetría fcc pero la distancia entre los átomos de una misma capa es diferente a la distancia entre los átomos de dos capas adyacentes, de esta forma los átomos están dislocados de sus posiciones ideales cuando es comparado con una estructura fcc, lo que provoca una gran tensión interna en los átomos. El

icosaedro es una geometría energéticamente favorable para pequeñas partículas donde un gran porcentaje de átomos se encuentra en la superficie y la tensión interna no es significativa [40].

Debido a que al aumentar la temperatura la estructura cristalina es distorsionada por las vibraciones térmicas de los átomos, que dan como resultado cambios en los valores de Q_l , se ha propuesto un rango de valores para determinar la estructura de la partícula cuando pierde sus posiciones ideales. Los rangos de valores para determinar la estructura son dados en la tabla 4.2, estos rangos fueron obtenidos tomando en cuenta la distorsión del arreglo de átomos causada por la temperatura.

Estructura	intervalo Q_4	intervalo Q_6
fcc	$0.125 < Q_4 \leq 0.19$	$0.489 < Q_6 \leq 0.575$
hcp	$Q_4 < 0.125$	$0.32 < Q_6 \leq 0.489$
Ih	$Q_4 \leq 0.09$	$Q_6 \leq 0.22$
Líquido		$Q_6 < 0.09$

Tabla 4.2: Intervalos para determinar la estructura global. Los cálculos son hechos tomando en cuenta sólo los primeros vecinos.

Se aprecia que los valores dados en la tabla 4.2 difieren de los valores de las estructuras ideales dados en la tabla 4.1, estas diferencias son debido a que las estructuras fcc y hcp cuando son relajadas sufren pequeñas distorsiones que afectan de modo insignificante los valores del parámetro de orden global, en cambio el icosaedro sufre el reacomodo de los átomos que tienen una gran tensión interna provocando distorsiones que afectan la distancia entre los átomos vecinos de la misma capa. La figura 4.4 muestra la gráficas de la función de distribución radial para el icosaedro ideal y relajado comparado con el cuboctaedro que posee una estructura fcc (en ambos casos se han utilizado partículas de oro con 2.88 Å de separación entre primeros vecinos). Se aprecia que las distancias de los primeros y segundos vecinos para el icosaedro relajado se localizan a distancias

similares a la estructura fcc. La diferencia entre el número de enlaces en el icosaedro hace que el valor de Q_6 pase de 0.663 para la estructura ideal, donde se tienen 7 átomos como primeros vecinos a una distancia de 2.88 Å, a 0.169⁶ para la estructura relajada donde se tienen 12 vecinos a una distancia de 2.82 Å.

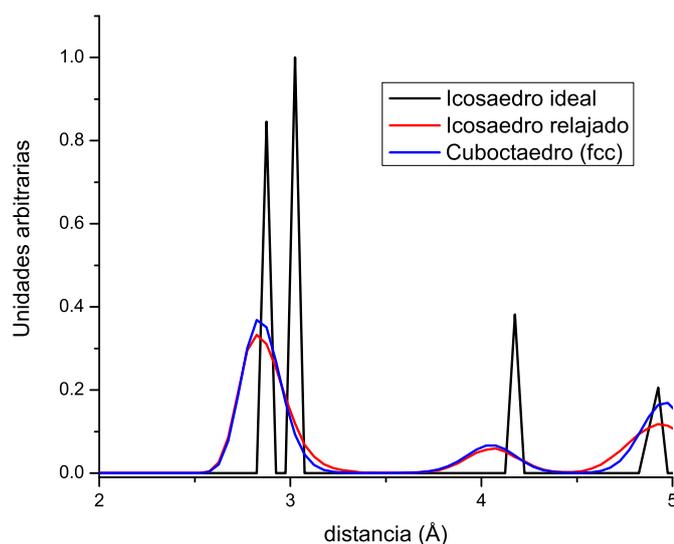


Figura 4.4: Comparación de la gráfica de la función de distribución radial para el icosaedro ideal y relajado vs el cuboctaedro. Los primeros y segundos vecinos para el icosaedro ideal se encuentran a 2.88 Å y 3.04 Å respectivamente. Se aprecia que el comportamiento para el icosaedro relajado es similar al comportamiento de la estructura fcc, estando el primer vecino a 2.82 Å y el segundo a 4.174 Å.

En los párrafos anteriores se ha descrito como calcular la cristalinidad de un sistema de partículas, ahora nos interesa determinar el entorno cristalino en el cual un átomo se encuentra embebido. Para hacer esta identificación se hace uso del parámetro de orden orientacional definido en la ecuación 4.7. De la ecuación anterior se puede construir un invariante local para evitar dependencia con respecto al marco de referencia y de esta manera obtener la expresión para determinar el parámetro de orden local q_l para la partícula i .

⁶En la literatura se ha reportado el valor de 0.17 para el icosaedro relajado [107].

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

A diferencia del parámetro de orden global que desaparece en el estado líquido, el parámetro de orden local tiene valores diferentes de cero, tanto en el estado sólido como en el líquido. La razón de que el parámetro de orden global, digamos Q_6 , desaparece en el estado líquido es que todos los $\overline{q_{lm}}(i)$ se suman incoherentemente. Al igual que Q_l , q_l tiene valores característicos para cada estructura que permiten identificar el entorno local de cada átomo. Los intervalos propuestos para identificar la estructura cristalina de las partículas de acuerdo a los parámetro de orden local q_4 y q_6 se dan en la tabla 4.3.

Estructura	intervalo q_4	intervalo q_6
fcc	$0.146 \leq q_4$	$0.489 < q_6 \leq 0.6$
hcp	$q_4 \leq 0.146$	$0.32 < q_6 \leq 0.489$
Ih	$0.082 \leq q_4$	$0.6 < q_6 \leq 0.663$

Tabla 4.3: Intervalos para determinar el entorno local de los átomos. Los cálculos son hechos tomando en cuenta sólo los primeros vecinos.

Por lo tanto, dependiendo de que intervalos satisfagan los valores de cada partícula, esta puede tener una estructura fcc o hcp, o en su caso un átomo puede estar embebido en un entorno local fcc o hcp. Sin embargo, debido a que el icosaedro no es una estructura periódica que pueda llenar completamente el espacio, a las partículas o átomos que estén dentro de este intervalo se denotarán como partículas o átomos con simetría Ih .

En los posteriores capítulos de la tesis se hará uso del parámetro de orden global y local para medir la cristalinidad de las nanopartículas estudiadas así como para determinar el entorno local de los átomos que conforman las partículas en cada caso particular.

Capítulo 5

Sistema AuPd

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el análisis de las partículas de AuPd, Au₃Pd y Au estudiadas por medio de la dinámica molecular, ya que sólo estas muestran la transición sólido-líquido en el rango de temperaturas utilizadas en las simulaciones desarrolladas.

5.1. Resultados

Durante las últimas tres décadas se ha demostrado gran interés en la investigación de la fusión de partículas de tamaño nanométrico, principalmente en el área de las simulaciones computacionales así como en el área experimental. En el campo de la investigación experimental es importante conocer el estado térmico de las partículas libres en diversas temperaturas, pero quizás, el interés principal es obtener una interpretación más fundamental del fenómeno de fusión, tanto para el material en bulto como para los sistemas finitos. En los últimos años se han desarrollado teorías fundamentales sobre la fusión de nanopartículas [25, 29, 33, 87] y un gran número de simulaciones computacionales han confirmado las teorías propuestas [12, 86, 104, 111]. Uno de los resultados más

importantes observados en el estudio de nanopartículas es la reducción de la temperatura de fusión con el tamaño. Este resultado ha sido comprobado experimentalmente varias veces para partículas soportadas [30, 89] y ha sido visto en muchas simulaciones computacionales [77, 158].

Las temperaturas de fusión y cristalización de las partículas estudiadas son mostradas en la tabla 5.1, estas temperaturas fueron obtenidas por medio del análisis de la capacidad calorífica como se describió en el capítulo 4.

Temperaturas de fusión y cristalización ($^{\circ}K$)					
Composición	Número de átomos	561-Fusión	561-Crist.	923-Fusión	923-Crist.
	$Au_{50\%}Pd_{50\%}$		900 ± 10	780 ± 10	1000 ± 10
$Au_{75\%}Pd_{25\%}$		800 ± 10	660 ± 10	860 ± 10	700 ± 10
Au		680 ± 10	520 ± 10	680 ± 10	580 ± 10

Tabla 5.1: Temperaturas de fusión y cristalización de las partículas analizadas. Se observa el incremento de la temperatura de fusión con el incremento en el tamaño para cada concentración.

Como se aprecia en la tabla, las temperaturas de fusión de las partículas son menores a las reportadas para el material en bulto, en la figura 5.1 se muestra el comportamiento de la temperatura de fusión en función al porcentaje de Au presente en las partículas. Se observa que existe una relación cuasi-lineal de la temperatura de fusión y la concentración de Pd y dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño.

Las curvas calóricas resultantes son mostradas en la figura 5.2, donde la transición de fundido y cristalización se pueden situar para cada caso. Según lo esperado, las temperaturas de fusión y cristalización corresponden a los valores de la temperatura donde las curvas muestran una discontinuidad pronunciada y dependen de las concentraciones relativas de la especie atómica.

Las estructuras finales resultantes a $300^{\circ}K$ se muestran en la figura 5.3 para las

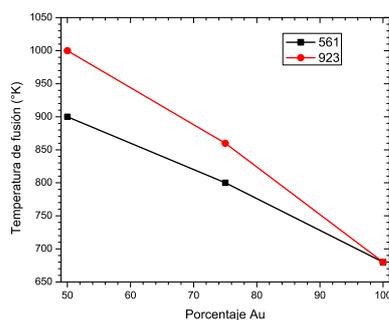


Figura 5.1: Temperatura de fusión en función del porcentaje de Au para los sistemas estudiados. Se aprecia el incremento de la temperatura de fusión con el tamaño de la partícula, y con el aumento en el porcentaje de paladio.

diferentes concentraciones relativas de Au-Pd, donde se observa que las estructuras re-solidificadas de las partículas monometálicas puras presentan geometrías bien definidas.

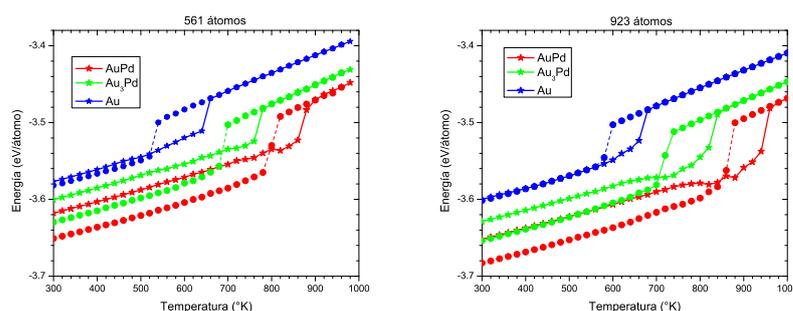


Figura 5.2: Curvas calóricas obtenidas por medio de dinámica molecular para las diferentes partículas simuladas. Líneas continuas: serie de calentamiento, líneas punteadas: serie de cristalización. Los cambios bruscos de pendiente en las curvas indican las transiciones de fusión y cristalización. Los puntos a $300^{\circ}K$ en las series de cristalización corresponden a la estructuras que se muestran en la Figura 5.3.

Para investigar los detalles de los arreglos atómicos, se calculó el valor del parámetro de orden q_6 , definido en el capítulo 4. En base a los valores de q_6 , los átomos en las partículas fueron identificados según su estructura local; así, es posible distinguir los átomos con un entorno fcc de aquellos con un entorno hcp o con simetría Ih, esto se demuestra en la figura 5.4.

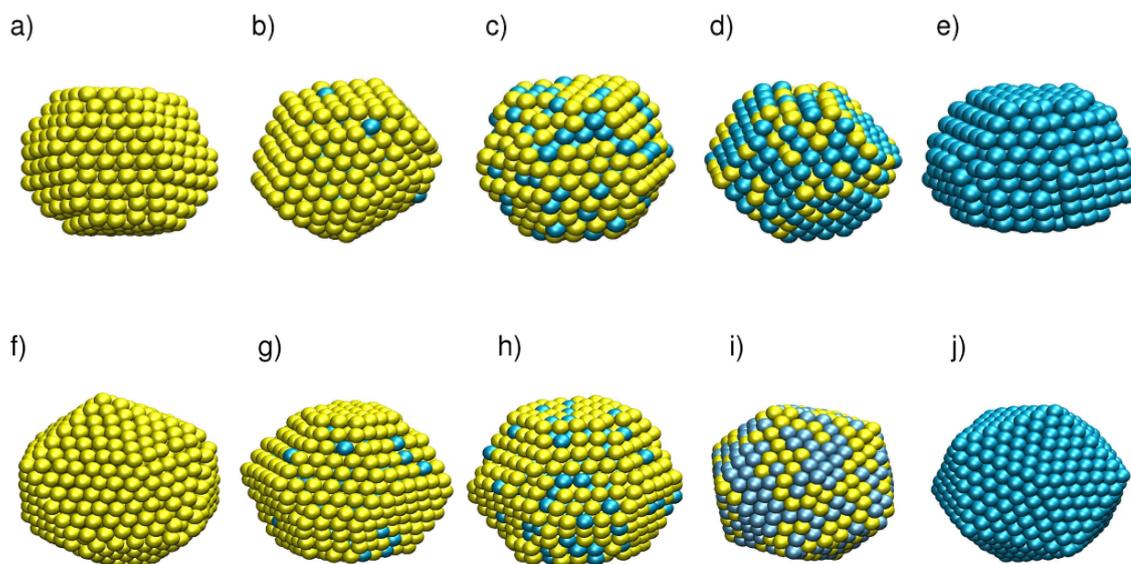


Figura 5.3: Partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$. Para las partículas de Pd y Au puros de 923 átomos la geometría icosaedral está muy bien definida, mientras que las aleaciones presentan formas más complicadas. Se puede observar la tendencia de los átomos de Au para ocupar la superficie de la partícula. Las configuraciones en la fila superior corresponden a las partículas de 561 átomos, y los de la fila inferior corresponden a las partículas de 923 átomos. **a y f**: Au. **b y g**: Au_3Pd . **c y h**: AuPd. **d e i**: $AuPd_3$. **e y j**: Pd.

En las partículas de Au y de AuPd, la estructura es formada por grupos de filas formadas por átomos con entorno hcp (esferas rojas en la figura) alternando con grupos paralelos de átomos con entorno fcc (esferas grises), el apilamiento de átomos con entorno hcp embebidos entre átomos con entorno fcc ha sido observado por medio de micrografías de HRTEM por José-Yacamán *et al.*[75] en partículas de AuPd de aproximadamente 4 nm que corresponde a la partícula de 923 átomos, figura 5.5. Esta evidencia experimental avala los cálculos teóricos que predicen la observación de planos de átomos con entorno hcp intercaladas entre planos de átomos con entorno fcc.

En el sistema Au_3Pd , la partícula es estructurada en varias regiones fcc separadas por fronteras hcp. Para todas las partículas de 561 átomos simuladas en este estudio, las geometrías formadas después de cristalizar difieren de resultados reportados anteriormente de la cristalización de nanopartículas más grandes de oro, donde la mayor

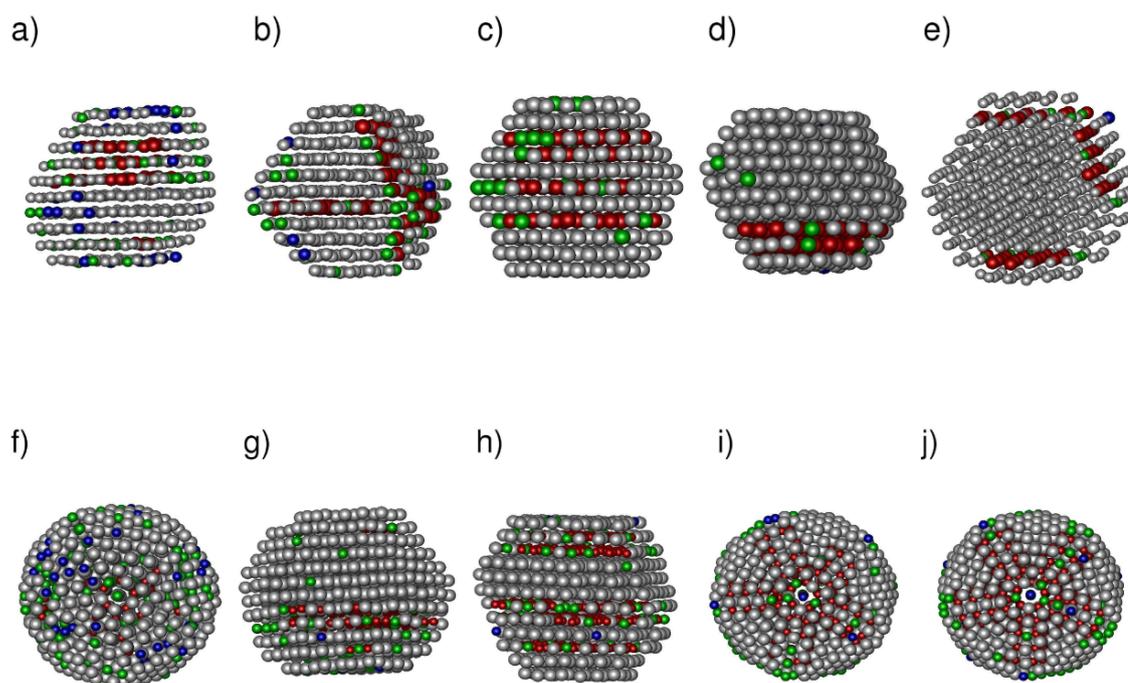


Figura 5.4: Análisis del parámetro de orden local de las partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$. Aquí, el color de las esferas representa diferentes valores de parámetro de orden local q_6 . Esferas grises representan los átomos con un entorno fcc, esferas rojas átomos en un entorno hcp, las esferas en color azul representan átomos con simetría Ih, y las esferas verdes indican que los átomos no tienen un entorno definido. Las configuraciones en la fila superior corresponden a las partículas de 561 átomos, y los de la fila inferior corresponden a las partículas de 923 átomos. **a y f**: Au. **b y g**: Au_3Pd . **c y h**: AuPd. **d e i**: $AuPd_3$. **e y j**: Pd.

parte de las partículas cristalizadas lograron una geometría icosaedral. Para la nanopartícula de oro de 923 átomos, en contraste con la partícula de 561 átomos, la geometría resultante después de cristalizar es de hecho icosaedral. Las corridas para la partícula de paladio de 923 átomos dieron también un icosaedro como geometría final debido a que la temperatura máxima utilizada en las simulaciones no fue suficiente para fundirla, pero para las aleaciones de Au_3Pd y AuPd de 923 átomos las geometrías finales se asemejaron a las obtenidas en los sistemas de 561 átomos. Esto se puede pensar como evidencia de que la geometría final de las nanopartículas y la estructura local después de que la partícula está formada se puede determinar por lo menos en una cierta parte

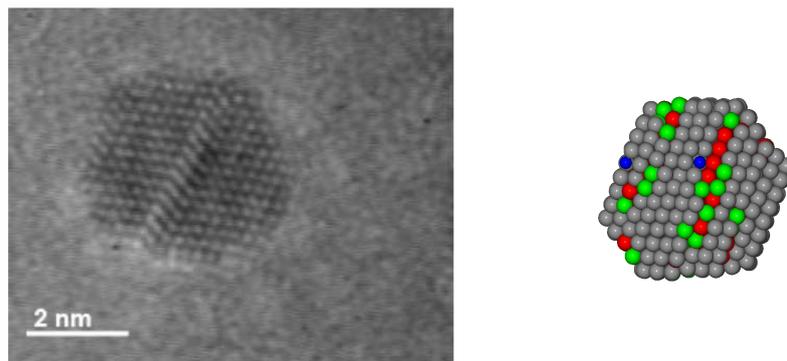


Figura 5.5: Izquierda: La partícula mostrada en la imagen de HRTEM tiene una región disociada con ordenamiento hcp en el centro. Derecha: Partícula de AuPd obtenida a través de dinámica molecular en la serie de cristalización, se observan los planos hcp (esferas rojas) en el centro de la partícula. Imagen de HRTEM obtenida de [75].

por la concentración relativa de las especies. De hecho, de la comparación de las figuras 5.3 y 5.4 se puede observar que las nanopartículas que son formados por bandas de átomos fcc que se alternan con bandas de átomos hcp su superficie es más áspera que en las partículas sin bandas alternadas. Un aspecto similar de los planos fcc embebidos sobre estructuras hcp y de planos hcp en estructuras fcc fue reportado y discutido previamente por Chushak y Bartell [38]. La estructura final de las partículas bimetalica muestran en las dos últimas capas una gran cantidad de defectos; por ejemplo, se pueden identificar las vacancias que producen tensión alrededor de los átomos vecinos, también se identifican torceduras y bordes. Se cree que esos defectos son el resultado del *stacking faults*¹ en los átomos de las capas internas de la partícula.

5.2. Comparaciones entre DM y TEM

A partir de las posiciones atómicas de las estructuras finales obtenidas en las simulaciones de dinámica molecular fueron calculadas las correspondientes imágenes de

¹Un stacking fault es un defecto en los planos de una region local de un cristal donde la secuencia regular de los planos de la red han sido interrumpidos [16].

TEM simulado para diversas orientaciones de la muestra con respecto al haz electrónico, algunos resultados son presentados en la figura 5.6. Se eligió particularmente el caso de AuPd de 923 átomos puesto que, como se observa en la figura 5.3, ésta es una de las partículas simuladas con una geometría menos definida, y con vacancias y exceso de Au en la superficie. Para la orientación mostrada en la figura 5.6a, la imagen simulada de TEM resultante y su correspondiente FFT² (que muestran periodicidades en la imagen) se muestran en las imágenes b y d de la figura 5.6, respectivamente.

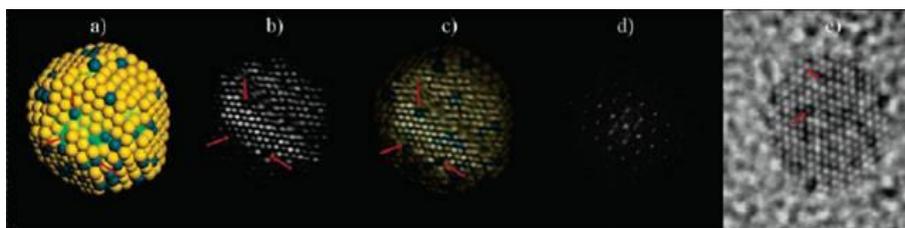


Figura 5.6: (a) Configuración final de la partícula AuPd de 923 átomos, donde la rugosidad de la superficie puede ser notada, (b) Correspondiente imagen de TEM simulada; (c) superposición de partes a y b, (d) Patrón de difracción calculado con FFT para la partícula simulada, (e) Imagen TEM de una partícula real de un tamaño similar a la de la partícula simulada que muestra el mismo tipo de características en la superficie.

La imagen simulada de TEM fue tomada con el desenfoque de Scherzer (-405.45 \AA), a un voltaje de 400 KeV, con una aberración esférica de 1 milímetro, y una expansión de desenfoque de 38 \AA . La variación en el contraste de la imagen fue controlada por un pequeño ángulo de inclinación θ , que para la imagen mostrada en la figura fue fijada en $\theta = 0.72^\circ$. Bajo estas condiciones, las variaciones de contraste producen columnas de átomos en blanco y negro que se observan claramente en las imágenes; estas variaciones pueden ser consideradas como debidas a las variaciones del espesor de las columnas atómicas y corresponden a la rugosidad superficial con vacancias y sitios de pliegue como los que se muestran en los modelos, como se puede ver en la figura 5.6 c construida por el traslape de las imágenes a y b de la figura 5.6. La figura 5.6 e reproduce una de las partículas reales presentadas en la figura 5.7 para comparar las características de

²Transformada rápida de Fourier

la superficie con aquellas observadas en las imágenes de TEM simuladas. La figura 5.7 muestra imágenes de TEM de nanopartículas de AuPd, donde se muestran indicados los sitios de vacancia. Particularmente, se ha observado un sitio que es el más común; esta clase de sitio se representa en la figura 5.8.

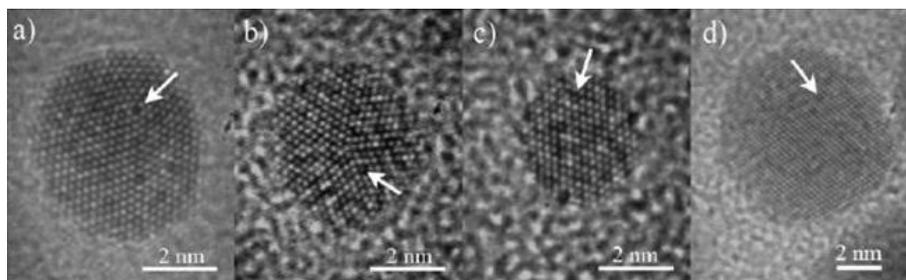


Figura 5.7: Imágenes de TEM de nanopartículas de AuPd preparadas por el método descrito en la referencia [101]. Las flechas indican los sitios de vacancia en la superficie.

Estos sitios se pueden describir como un arreglo hexagonal de átomos de oro con un átomo de paladio en el centro. Sin embargo, son posibles tres posiciones de los átomos de paladio, que son (i) el átomo debajo de una capa, (ii) el átomo en la misma capa, y (iii) el paladio encima del arreglo hexagonal. Se debe observar que en el arreglo hexagonal, los átomos de oro que rodean el átomo de paladio no están en el mismo plano. Haciendo un análisis estadístico de la superficie se encontró que los sitios mostrados en la figura 5.8 son lo más frecuentemente observados en la estructura simulada. Estos sitios también se observan en muchas imágenes experimentales, así como los que se muestran en la figura 5.7. Cabe señalar que también es posible tener la misma clase de sitios pero con la especie atómica invertida, es decir, las posiciones de Au y de Pd en la figura 5.8 pueden ser intercambiadas.

En las imágenes de las aleaciones cristalizadas de la figura 5.3 se puede observar la tendencia de los átomos de oro a poblar la superficie. La figura 5.9 muestra la probabilidad de encontrar átomos de Au o Pd a las diferentes distancias del centro de masa de las partículas AuPd₃, AuPd y Au₃Pd. Se aprecia que en las partículas de AuPd y Au₃Pd

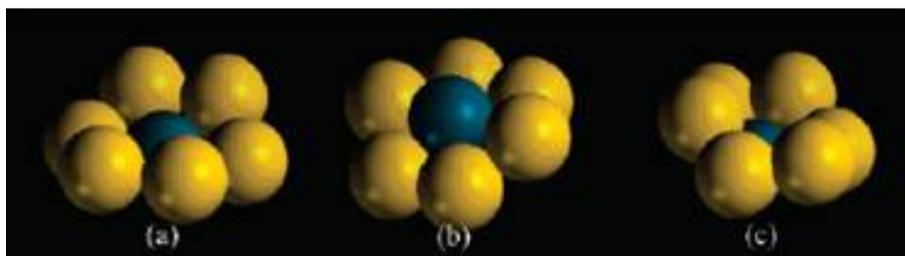


Figura 5.8: Los sitios típicos de superficie son formados por un átomo de paladio rodeado por un arreglo hexagonal de átomos de oro. El átomo de Pd es (a) más o menos a la misma de altura de los átomos de Au, (b) en la parte superior de la matriz hexagonal de Au, y (c) una capa debajo de la matriz hexagonal de Au.

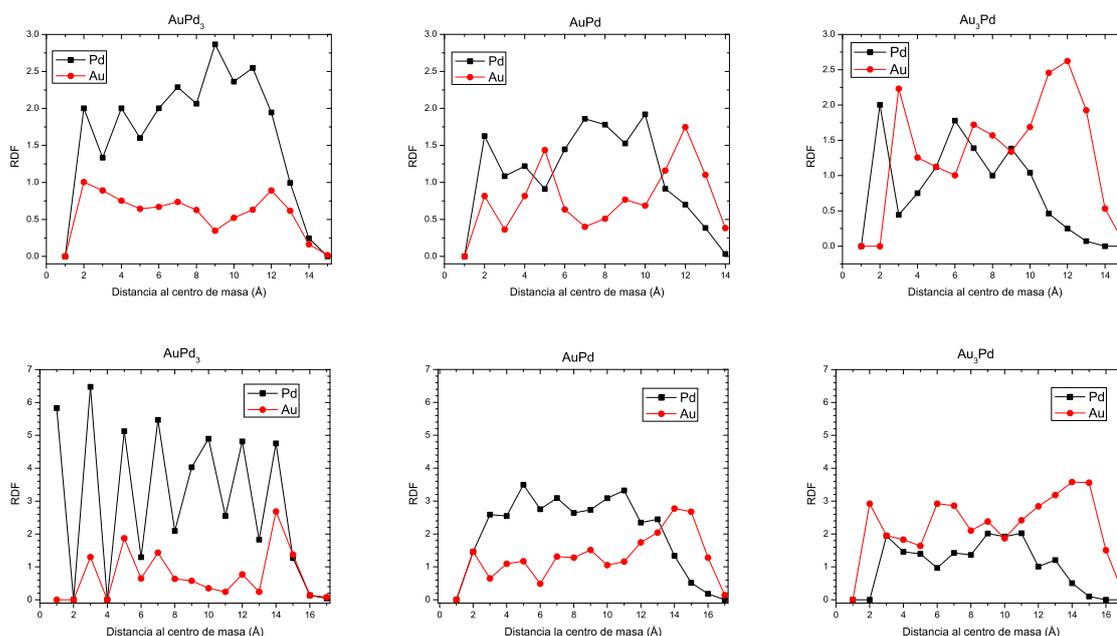


Figura 5.9: Gráficas de RDF que determinan la probabilidad de encontrar átomos de Au o Pd a diferentes distancias del centro de masa en las diferentes concentraciones. La fila superior corresponde a las partículas relajadas a $300^\circ K$ en la serie de calentamiento, la fila inferior corresponde a las partículas cristalizadas a $300^\circ K$.

la probabilidad de encontrar átomos de oro en las distancias cercanas a la superficie es mayor, en cambio, en las partículas de AuPd₃ no es tan apreciable el predominio del Au en la superficie, incluso, en la partícula de 561 átomos hay más probabilidad de encontrar átomos de Pd.

Capítulo 6

Sistema Au-Cu

6.1. Introducción

En este capítulo se presenta el resumen general de los resultados obtenidos en el análisis de las diferentes partículas estudiadas por medio de la dinámica molecular. Los resultados obtenidos en las simulaciones son comparados con datos experimentales y teóricos disponibles en la literatura.

6.2. Fusión

En este estudio se considera la fusión de nanopartículas no soportadas, esto es, en el vacío en vez de soportadas sobre un sustrato. Las temperaturas de fusión obtenidas de las simulaciones desarrolladas son mostradas en la tabla 6.1 donde se observa que las temperaturas son menores a las presentadas en el material en bulto ¹. La reducción en temperatura de fusión había sido observada ya por Pawlow en 1909 [119]. La razón física de la disminución de la temperatura de fusión puede ser comprendida cualitativamente

¹Las temperaturas de fusión fueron obtenidas a través del análisis de la capacidad calorífica como fue descrito en el capítulo 5

en términos del criterio de Lindemann [95], quien utilizó las vibraciones de los átomos para explicar el fenómeno. El criterio indica que el material en bulto se derretirá si las fluctuaciones térmicas de la distancia entre los primeros vecinos llegan a ser más grandes del 10%. Suponiendo que un efecto similar se da en las partículas analizadas, se puede argumentar que muchos de los átomos en la superficie de la partícula están menos forzados en su movimiento térmico, lo que les permite realizar fluctuaciones más grandes, que llevan a un punto de fusión más bajo.

Temperaturas de fusión ($^{\circ}K$)					
Número de átomos	561	1415	3871	6525	10179
Composición					
<i>Cu</i>	780 ± 10	900 ± 10	960 ± 10	980 ± 10	1000 ± 10
<i>Au</i> _{25%} <i>Cu</i> _{75%}	780 ± 10	820 ± 10	900 ± 10	920 ± 10	940 ± 10
<i>Au</i> _{50%} <i>Cu</i> _{50%}	720 ± 10	820 ± 10	880 ± 10	900 ± 10	920 ± 10
<i>Au</i> _{75%} <i>Cu</i> _{25%}	780 ± 10	860 ± 10	940 ± 10	960 ± 10	980 ± 10
<i>Au</i>	880 ± 10	960 ± 10	1020 ± 10	1040 ± 10	1060 ± 10

Tabla 6.1: Temperaturas de fusión de las partículas analizadas. Se observa el incremento de la temperatura de fusión con el incremento del tamaño para cada concentración.

El comportamiento de la temperatura de fusión en función al tamaño de la partícula para las diferentes composiciones es mostrado en la figura 6.1. Se aprecia que la aleación AuCu es la primera en fundirse en todos los tamaños y no existe relación lineal entre la temperatura de fusión y la concentración de Cu. Además, las partículas de Cu se funden antes que las partículas de Au, contrario a lo que se observa en el material en bulto. Este fenómeno es debido a la disminución de átomos en la superficie de las partículas de cobre en comparación con las partículas de oro, que es provocada por el reacomodo de los átomos como consecuencia del aumento de la temperatura y no por efecto de los parámetros cuánticos utilizados para el potencial Sutton-Chen, ya que los resultados de las simulaciones desarrolladas para Au y Cu en bulto han dado buenas aproximaciones con los resultados experimentales [80, 81, 161]. Los valores obtenidos para la temperatura de fusión vs el tamaño están razonablemente cercanos a

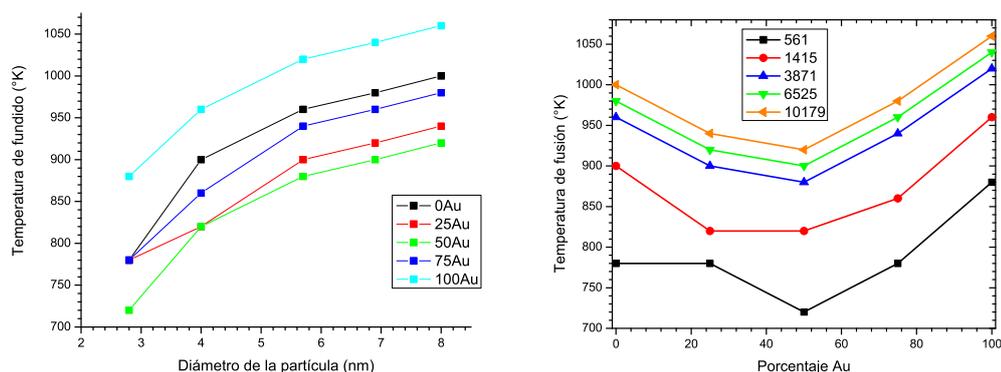


Figura 6.1: Temperatura de fusión en función del tamaño. Se aprecia que la secuencia de fundido es independiente de la concentración de Au-Cu, siendo la aleación de AuCu la primera en fundirse en todos los tamaños.

las predicciones de los modelos basados en conceptos macroscópicos reportados en la literatura [93]. Como se ha demostrado en trabajos previos, la temperatura de fusión es dependiente de los elementos de la aleación, así como de su geometría, tamaño y composición relativa [58, 110]. Cabe mencionar que las temperaturas de fusión de las diferentes partículas de Au difieren de los resultados reportados por Barnard *et al.*, ya que en su análisis sólo toma en cuenta consideraciones cualitativas y no cuantitativas, ver figura 1.8.

La figura 6.2 muestra el comportamiento de la capacidad calorífica y del parámetro de orden global (Q_6) en función de la temperatura para las partículas de 561 átomos, además, presenta las gráficas de Q_6 para las partículas de 1415 y 3871 átomos. Los picos con la mayor intensidad en la gráfica de la capacidad calorífica indican la transición de fase y los pequeños picos a temperaturas más bajas que la temperatura de fusión indican el inicio del fundido superficial o transformaciones estructurales, que son precursores para la transición de sólido a líquido [39]. El comportamiento de la capacidad calorífica y del parámetro de orden global de la partícula de 3871 átomos son similares para las partículas restantes, sin embargo, el comportamiento del parámetro de orden global

presenta un comportamiento menos sinuoso en las partículas de 6525 y 10179 átomos posiblemente debido a la disminución en el porcentaje de los átomos superficiales. Las

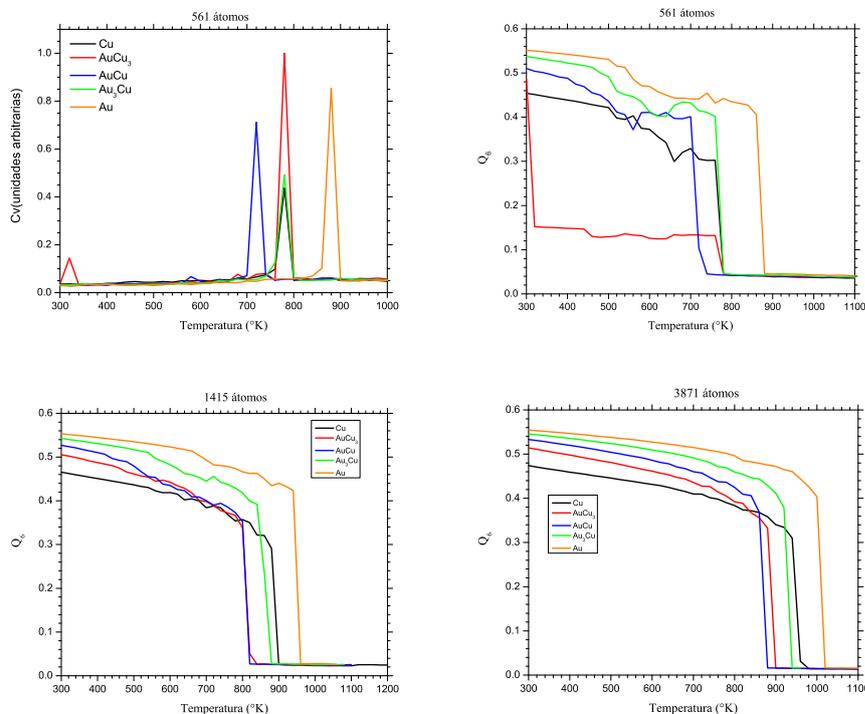


Figura 6.2: La gráfica superior izquierda muestra el comportamiento de la capacidad calorífica para las partículas de 561 átomos. Los picos de mayor intensidad en la gráfica de la capacidad calorífica indican la transición de fase. El pico presentado a $320^{\circ}K$ corresponde a la transformación estructural sufrida por la partícula de $AuCu_3$. La gráfica superior derecha muestra el comportamiento del parámetro de orden global, el cambio súbito en la pendiente de la partícula de $AuCu_3$ corresponde a la transformación estructural sufrida por la partícula.

gráficas de Q_6 muestran que las partículas de Au, $AuCu_3$, AuCu y Au_3Cu mantienen la estructura fcc después de relajarlas a $300^{\circ}K$ mientras que la partícula de Cu a esta temperatura muestra una estructura hcp. También son apreciables los cambios estructurales sufridos durante el aumento de la temperatura, siendo la transformación de la partícula de $AuCu_3$ de 561 átomos la más evidente al pasar de la geometría cuboctaedral a icosaedral como se aprecia en la figura 6.3. La transformación ocurre a $320^{\circ}K$, siendo también observada en el comportamiento de la capacidad calorífica de la figura 6.2. La transformación de cuboctaedro a icosaedro es no difusiva, como se puede

ver claramente en la figura 6.3 donde se gráfica el desplazamiento cuadrático medio ($r^2(t)$) en función del tiempo a $320^\circ K$. La geometría cuboctaedral cambia simplemente a la geometría icosaedral, lo cual es posible debido a que tienen el mismo número de átomos y de capas. Este tipo de transformaciones estructurales fue observado por primera vez por Iijima *et al.* en nanopartículas de oro de aproximadamente 20 \AA por medio del microscopio electrónico de alta resolución [71].

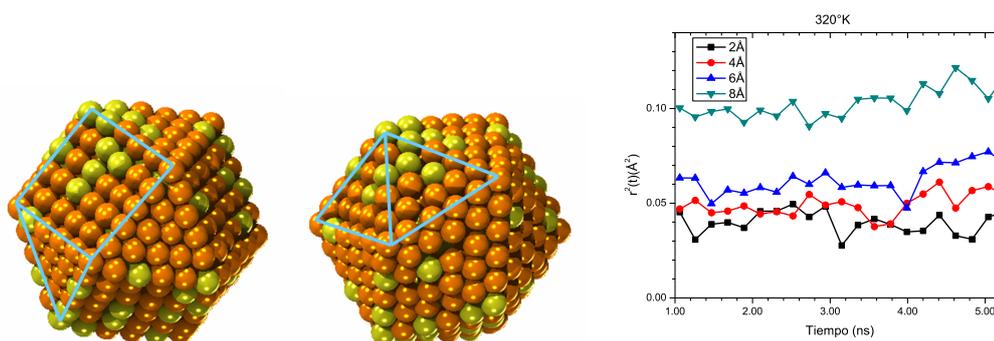


Figura 6.3: Transformación de la partícula de AuCu_3 de 561 átomos. La imagen izquierda corresponde a un cuboctaedro, presentando caras cuadradas y triangulares, mientras la imagen derecha corresponde a un icosaedro que presenta sólo caras triangulares. La gráfica muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio a diferentes distancias del centro de masa de la partícula a $320^\circ K$.

Además de determinar la temperatura de fusión, se observó que las partículas exhiben el fundido de la superficie antes de la transición al estado líquido. En un intervalo de temperatura antes de la fusión las fases sólidas y líquidas coexisten, es decir, simultáneamente una fracción de la partícula está fundida y la otra sólida. Este fenómeno se puede observar en la figura 6.4 que muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo a diferentes temperaturas para la partícula de AuCu de 561 átomos. Debido a que los átomos más móviles en las partículas son los que se encuentran en la superficie, el fundido comienza generalmente en la superficie, por debajo de la temperatura de fusión. En la gráfica a $680^\circ K$ de la figura 6.4 se observa que la difusión está tomando lugar en la capa más externa de la partícula mientras

las capas internas no poseen difusión. A $720^\circ K$ es apreciable que a tiempos menores a 2.2 ns las dos capas externas se encuentran en estado líquido mientras las capas internas mantienen la fase cristalina, después de ese tiempo la capa líquida invade todo el material. A temperaturas mayores ($740^\circ K$) la partícula se encuentra completamente líquida. Los efectos del fundido superficial también son observados en las gráficas de Q_6 de la figura 6.2, donde se aprecia que el fundido superficial es más pronunciado en las partículas de 561 y 1415 átomos, ya que estas presentan la mayor cantidad de átomos en la superficie.

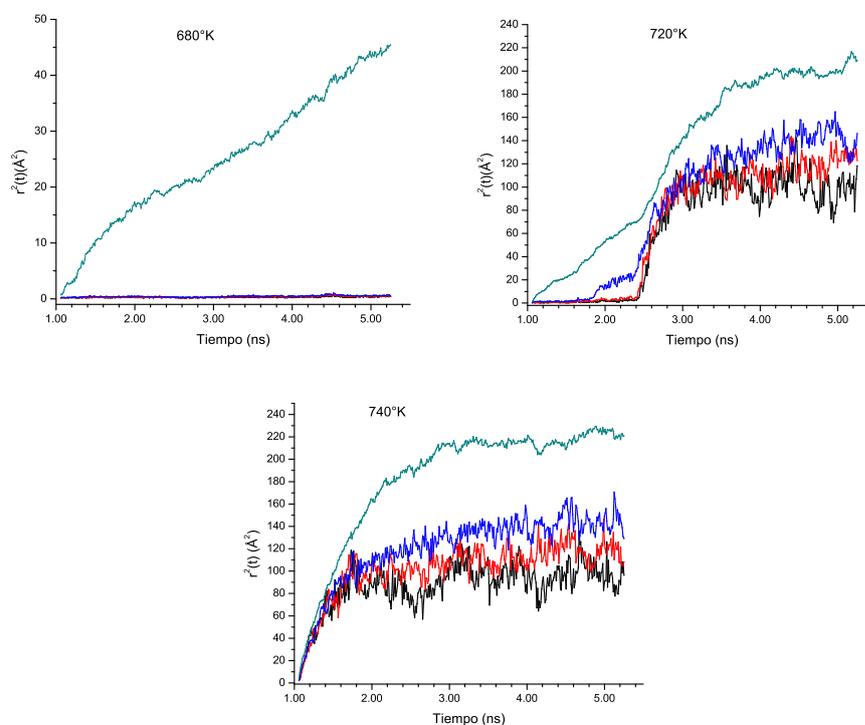


Figura 6.4: Desplazamiento cuadrático medio para la partícula de AuCu de 561 átomos a diferentes temperaturas. Los colores corresponden a las distancias mostradas en la gráfica de la figura 6.3.

En las imágenes de la figura 6.5 se muestran las energías por átomo obtenidas a diferentes temperaturas para la partícula de Cu de 1415 átomos. A $300^\circ K$ se observa que los átomos posicionados en los sitios de vértice son los menos favorables energéticamente,

teniendo una energía de -2.449 eV, mientras que los átomos en los sitios de borde tienen una energía de -2.741 eV y los átomos en los sitios de cara que poseen una energía de -2.972 eV. También se aprecia que los átomos que se encuentran en el interior del cuboctaedro tienen una energía de -3.477 eV, energía que es más favorable con respecto a las energías que presentan los átomos que se encuentran en la superficie. Analizando la partícula en la temperatura de $640^\circ K$ se observa que muchos de los átomos superficiales, que originalmente tenían posiciones de vértice y de borde en el cuboctaedro, presentan una fase desordenada debido a que han perdido sus posiciones iniciales y, además, poseen energías menos favorables en comparación con los átomos que se encuentran en el interior. Este fenómeno evidencia el fundido de la superficie (*premelting*) antes de que la partícula alcance su temperatura de fusión. El *premelting* se presenta debido a que los átomos en la superficie tienen una menor coordinación que los átomos interiores, siendo la coordinación de los átomos en las posiciones de vértice la más baja con sólo 5 átomos vecinos, seguida por los átomos en las posiciones de borde con 7 vecinos y los átomos en las posiciones de cara con 9 vecinos, mientras los átomos interiores tienen una coordinación de 12. Las energías por átomo presentadas en la figura 6.5 están de acuerdo con la coordinación de los átomos según sus posiciones.

Otro comportamiento importante también observado en el proceso de calentamiento es la migración de los átomos de oro hacia la superficie de las partículas. La migración de los átomos de oro es un fenómeno bien evidenciado en las concentraciones de $AuCu_3$, $AuCu$ y a altas temperaturas en todas las concentraciones y tamaños. La figura 6.6 muestra la función de distribución radial (RDF) para los átomos de oro y cobre a diferentes distancias del centro de masa de la partícula de $AuCu_3$ de 561 átomos a diferentes temperaturas. En la gráfica para la temperatura de $760^\circ K$ se aprecia que las distancias cercanas a la superficie, distancias mayores a 10 \AA , la probabilidad de encontrar átomos de oro es mayor que la probabilidad de encontrar átomos de cobre,

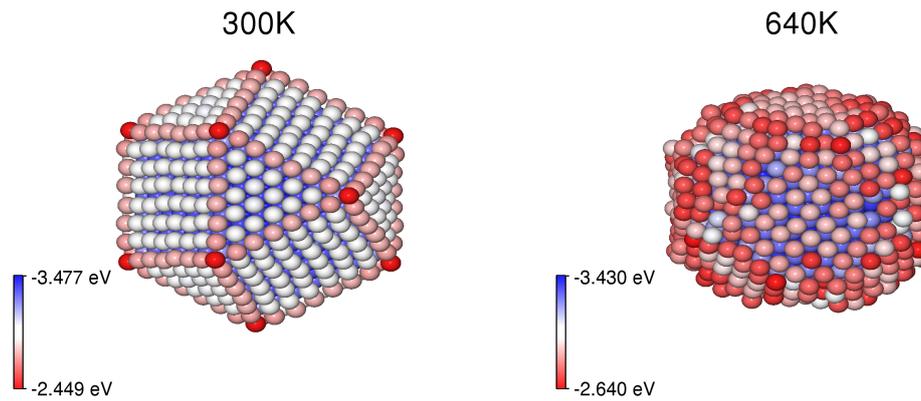


Figura 6.5: Energía por átomo para la partícula de Cu de 1415 átomos a diferentes temperaturas. A $300^{\circ}K$ los átomos en las posiciones de vértice y borde presentan las energías menos favorables. El fundido superficial comienza por debajo de la temperatura de fusión como se observa en la partícula a $640^{\circ}K$. La capa líquida sobre la superficie crece sobre las capas internas cerca de la temperatura de premelting y en la temperatura de fusión el líquido invade toda la partícula.

mientras que después del fundido de la partícula ($780^{\circ}K$), la probabilidad de encontrar átomos de oro a distancias menores a 9 \AA es muy baja, indicando la segregación de los átomos de oro hacia la superficie. La migración de los átomos de oro hacia la superficie se debe a que tienen menor energía superficial comparados con los átomos de cobre [37]. En éste estudio se ha observado que la migración de los átomos de oro hacia la superficie de las partículas es independiente del tamaño y de la concentración relativa de Au-Cu.

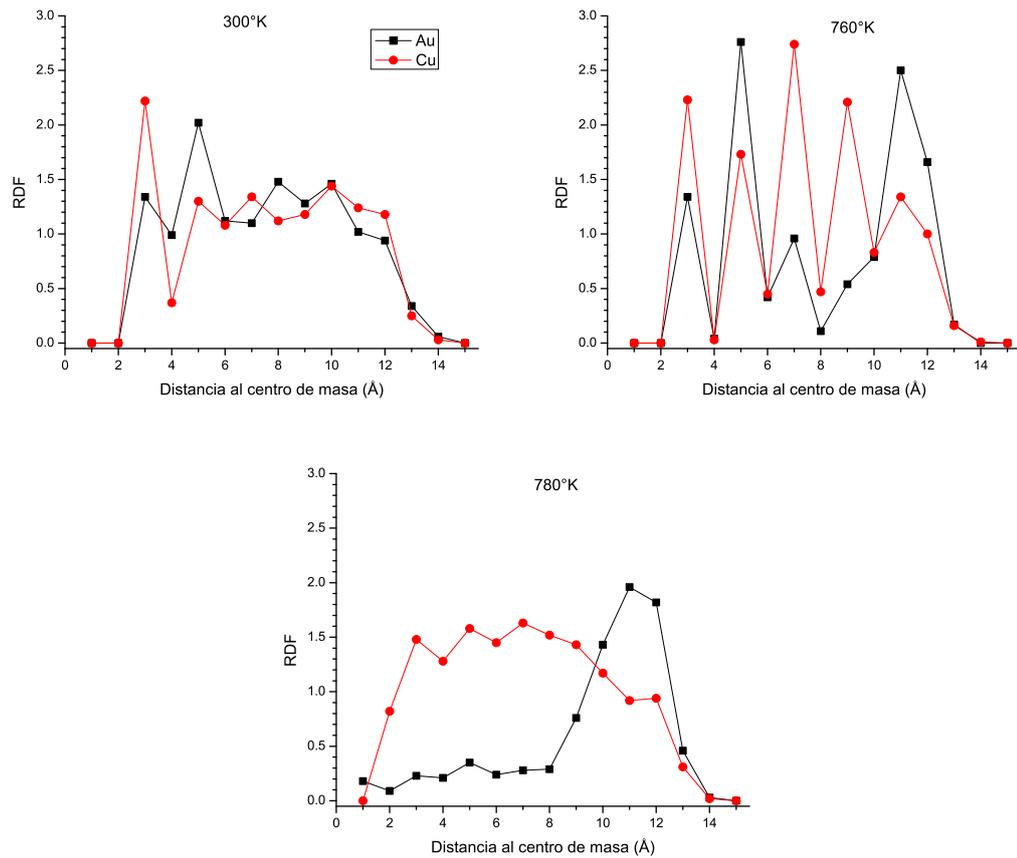


Figura 6.6: Las gráficas muestran la probabilidad de encontrar átomos de oro y cobre en las diferentes distancias al centro de masa de la partícula AuCu₃ de 561 átomos en diferentes temperaturas.

6.3. Cristalización

En esta sección se presentan los resultados de las simulaciones de dinámica molecular desarrolladas para el proceso de cristalización de las partículas en los diferentes tamaños y composiciones. En la tabla 6.2 se muestran las temperaturas de cristalización de las diferentes partículas consideradas, siendo estas temperaturas menores a las obtenidas en el material en bulto. Las temperaturas de cristalización fueron obtenidas por medio del análisis de la curvas de la capacidad calorífica como se describió en el capítulo 4. El rango de las temperaturas de cristalización es similar al rango encontrado en estudios de dinámica molecular realizados a partículas de oro de 1157 átomos [36].

Temperaturas de cristalización ($^{\circ}K$)					
Número de átomos	561	1415	3871	6525	10179
Composición					
<i>Cu</i>	720 ± 10	760 ± 10	760 ± 10	740 ± 10	760 ± 10
<i>Au</i> _{25%} <i>Cu</i> _{75%}	700 ± 10	700 ± 10	700 ± 10	680 ± 10	700 ± 10
<i>Au</i> _{50%} <i>Cu</i> _{50%}	640 ± 10	700 ± 10	680 ± 10	640 ± 10	660 ± 10
<i>Au</i> _{75%} <i>Cu</i> _{25%}	640 ± 10	660 ± 10	680 ± 10	680 ± 10	700 ± 10
<i>Au</i>	760 ± 10				

Tabla 6.2: Temperaturas de cristalización encontradas para las diferentes concentraciones y tamaños.

A diferencia de los materiales en el bulto, las nanopartículas metálicas pueden exhibir diferentes motivos estructurales como hcp, cuboctaedral, icosaedral, decaedro truncado, estructuras amorfas, etc, como ha sido observado en diferentes estudios teóricos y experimentales [37, 38]. Por medio de simulaciones de dinámica molecular se ha observado que la estructura adoptada depende de la razón de enfriamiento y de la temperatura a la que inicia, un rápido enfriamiento produce estructuras amorfas mientras que el enfriamiento lento proporciona suficiente tiempo para formar estructuras altamente cristalinas [35, 138].

Las partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$ son mostradas en la figura 6.7 donde se observa



Figura 6.7: Partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$, se indica la geometría adoptada y el radio de la partícula.

que las geometrías adoptadas son asimétricas y corresponden a icosaedros, octaedros truncados y decaedros; las partículas asimétricas, o con defecto, han sido observadas experimentalmente y en simulaciones de dinámica molecular [17, 70]. Debido a su asimetría, las partículas pertenecen al espacio grupal $C1(1)$ ya que sólo contienen una operación trivial de simetría, la operación de identidad, la cual ocurre para todas las figuras asimétricas [131]. Además se observa en la figura 6.7 que el tamaño de las partículas de Au, en algunos casos, son mayores que en las aleaciones debido a la diferencia en la distancia de equilibrio de cobre y de oro, ya que ésta tiene importantes efectos en las geometrías obtenidas. Como se aprecia en la figura 6.7 las partículas cristalizan en diversas geometrías a $300^\circ K$ dependiendo del tamaño y de la razón de los elementos componentes. Entender como la forma cambia cuando se incrementa el tamaño es el punto de partida para los estudios de catálisis. Este conjunto de geometrías dependientes del tamaño así como de la concentración de Au y Cu nos permite construir un diagrama en el cual se puede determinar la geometría adoptada por la partícula en una concentración y tamaño dado.

La figura 6.8 muestra el diagrama de geometrías en función de la concentración de oro y del número de átomos, los resultados de las simulaciones demostraron que las partículas adoptan preferentemente geometrías icosaedrales en los tamaños de 561, 1415 y 3871 átomos, principalmente cuando la concentración de oro es mayor. Simulaciones similares de fusión y cristalización de partículas de 561 átomos fueron reportadas por Chushak *et al.*[38] donde también encontraron la formación preferencial de una estructura icosaedral. Interesantemente, se ha encontrado que la geometría icosaedral se origina a partir del ordenamiento de los átomos interiores y no de los superficiales como ha sido reportado por Nam *et al.*[106]. Este fenómeno es evidenciado en la figura 6.9 que muestra el desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para diferentes distancias al centro de masa de la partícula de Au de 561 átomos a $760^\circ K$. Es apreciable

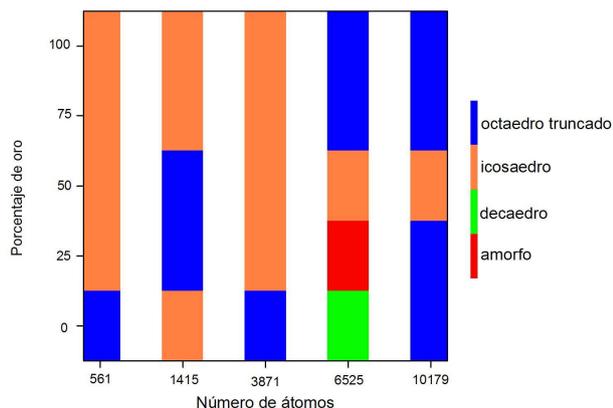


Figura 6.8: Geometrías adoptadas por las partículas en función de la concentración de oro y el número de átomos a $300^{\circ}K$. Se aprecia el predominio de la geometría icosaedra en los pequeños tamaños.

en la gráfica que para tiempos mayores a 1.3 ns las curvas para las distancias de 2 y 4 Å tienen pendiente cero, indicando que los átomos que se encuentran a esas distancias han cristalizado, a un tiempo posterior (2.6 ns) los átomos que se encuentran a 6 Å cristalizan, seguidos por los átomos superficiales, a 2.8 ns de iniciada la simulación.

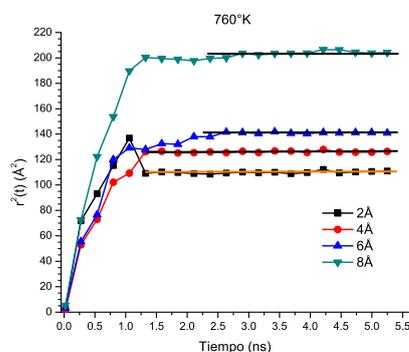


Figura 6.9: Desplazamiento cuadrático medio de la partícula de Au de 561 átomos tomado a diferentes distancias del centro de masa.

Al aumentar el tamaño de la partícula la geometría icosaedra es menos favorable como se aprecia en los tamaños de 6525 y 10179 átomos donde la mayoría de las partí-

culas adoptan geometrías de octaedro truncado (que corresponde a la estructura fcc). El predominio de la geometría icosaedral en los pequeños tamaños y la estructura fcc a grandes tamaños ha sido encontrado en estudios recientes [18, 36, 40, 103]. El tamaño crítico para la transformación sigue siendo un tema de discusión, puesto que depende del elemento y de las condiciones de la síntesis. De la figura 6.8 también es apreciable que las partículas de 6525 átomos presentan la mayor cantidad de morfologías, teniendo la partícula de cobre la geometría decaedral, geometría que ha sido observada en partículas metálicas a través de imágenes de HRTEM [69], figura 6.10.

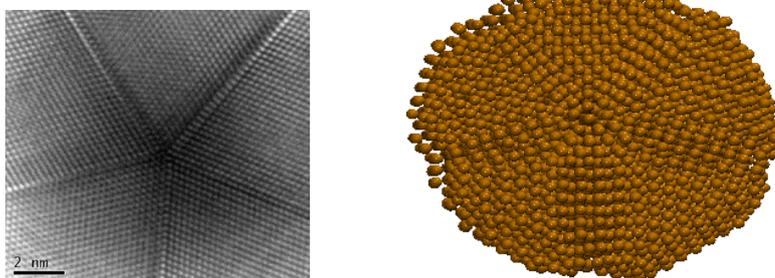


Figura 6.10: Derecha: Imagen de HRTEM de una partícula decaedral de Au [69]. Izquierda: Geometría de la partícula de Cu de 6525 átomos obtenida en la simulación de dinámica molecular.

Cabe mencionar que las geometrías y los tamaños encontrados en las partículas de Au, AuCu y Au₃Cu son similares a los encontrados en estudios experimentales. Por ejemplo, se han observado geometrías icosaedrales en AuCu₃ y octaedros truncados en Au₃Cu en tamaños próximos a 6 nm de diámetro que corresponde a la partícula de 6525 átomos [116], figura 6.11 A y B. También se han observado octaedros truncados de 4 nm que aproximadamente corresponden a las partículas de 1415 átomos [118], así como partículas icosaedrales de aleaciones de Au-Cu de aproximadamente 8 nm (~ 10179 átomos) [96], figura 6.11 C. La coincidencia entre el tamaño de las partículas sintetizadas y el número de átomos de las partículas bajo estudio es debido a los llamados *número mágicos*, que son el número de átomos correspondientes para formar partículas con

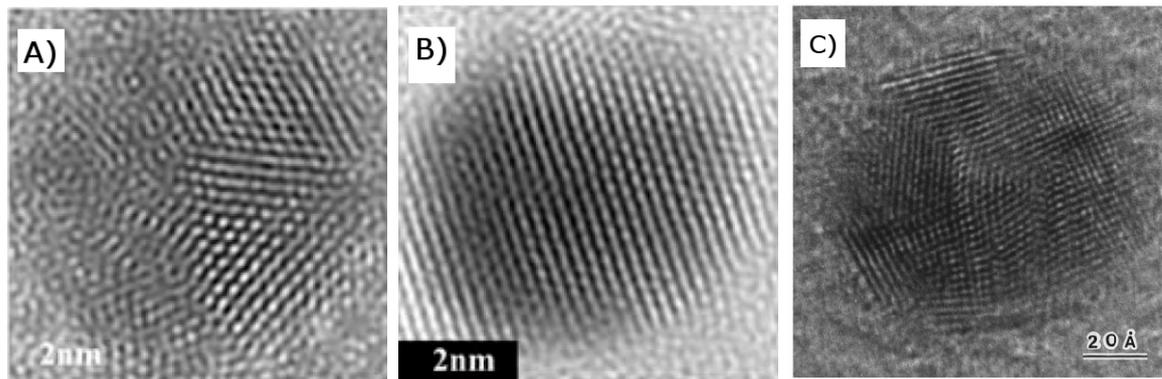


Figura 6.11: A) Imagen de HRTEM de una partícula icosaedral de AuCu_3 en la orientación $\langle 001 \rangle$. B) Imagen de HRTEM de una partícula de Au_3Cu con geometría de octaedro truncado en la orientación $\langle 012 \rangle$. C) Imagen de TEM de una partícula icosaedral de Au_4Cu sintetizada por deposición electroquímica [96]. Las partículas A) y B) fueron sintetizadas por el método de reducción simultánea, para detalles ver la referencia [116].

cascarones cerrados [20].

6.4. Distancia de enlace y parámetro de red

Como se mencionó en la sección anterior, la diferencia en las distancias de equilibrio tiene efectos importantes en las geometrías obtenidas. En esta sección se presentan los resultados de las distancias promedio de los enlaces así como las distancias promedio del parámetro de red, que serán comparadas con la ecuación de Vegard.

Los valores del parámetro de red del Au y Cu puros son substancialmente diferentes, a saber $a_o(\text{Cu}) = 3.61 \text{ \AA}$ y $a_o(\text{Au}) = 4.08 \text{ \AA}$. En la aleación, ya sea bulto o nanopartícula, las distancias interatómicas son intermedias entre las distancias de los metales puros. Idealmente, son el promedio de la concentración de esos metales; esto generalmente se llama ley de Vegard. La *ley de Vegard* (1921) establece que el parámetro de red de una aleación, compuesta por elementos con la misma estructura cristalina, puede ser una función lineal de los parámetros de red de los elementos que la forman, además permite estimar la composición de la aleación. El parámetro de red de la aleación está dado por

[147]:

$$a_{ss} = a_1 + x(a_2 - a_1) \tag{6.1}$$

donde a_1 y a_2 son los parámetros de red de los elementos que forman la aleación, a_{ss} es el parámetro de red de la aleación y x es la fracción molar del elemento a_2 .

En la figura 6.12 se muestra la variación del parámetro de red promedio como función de la concentración global de la aleación para los sistemas estudiados. Se observa que la constante de red de las partículas de 6525 y 10179 átomos siguen muy de cerca la ley de Vegard, posiblemente manifestando el comportamiento en bulto, mientras los tamaños más pequeños se desvían del comportamiento lineal. También se observa que el parámetro de red de las partículas disminuye cuando se incrementa el contenido de Cu en la aleación, en la misma forma que lo hace el material en bulto.

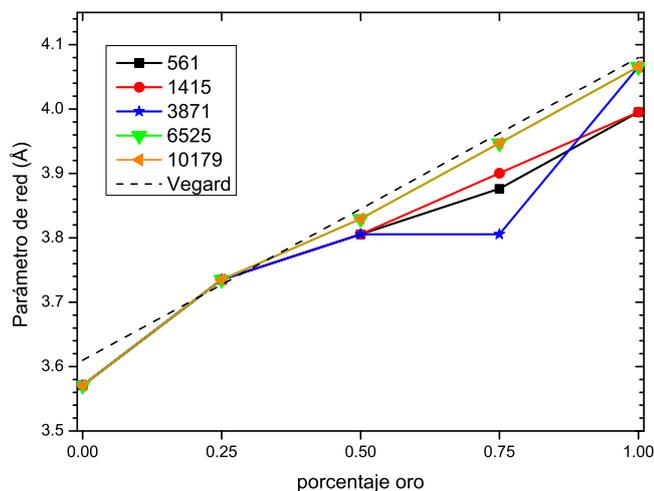


Figura 6.12: La figura muestra la variación de la constante de red calculada con el cambio de la concentración de Au. Los datos dan una variación negativa de la ley de Vegard excepto en la concentración de AuCu₃.

Los valores del parámetro de red encontrados para las diferentes aleaciones están de acuerdo a los valores reportados en la literatura. Para el sistema AuCu₃ el valor

encontrado es de 3.73 Å mientras el valor reportado es de 3.74 Å [78, 115, 141]. En el sistema AuCu el parámetro de red encontrado se encuentra entre los valores de 3.8 a 3.83 Å, estos valores son próximos al valor de 3.88 Å reportado en la síntesis realizada por Battaglin *et al.* [24]. En cambio, para el sistema Au₃Cu el parámetro de red se encuentra entre 3.8 y 3.94 Å siendo 3.87 Å el valor reportado por Pauwels *et al.* [118].

En la figura 6.13 se muestran las distancias promedio de los diferentes enlaces existentes en las aleaciones. El resultado más relevante es que existen diferentes distancias para los diferentes tipos de parejas de primeros vecinos existentes en la aleación. Así, la distancia entre átomos de cobre, que depende de la concentración global de oro, es más pequeña que la distancia entre un átomo de cobre y un átomo de oro, y esta a su vez, siempre más pequeña que la distancia entre dos átomos de oro. Además, cada una de estas distancias varía de manera distinta con la concentración. Se puede entonces considerar que en la aleación los átomos de Cu sienten una red expandida y los átomos de Au una red comprimida.

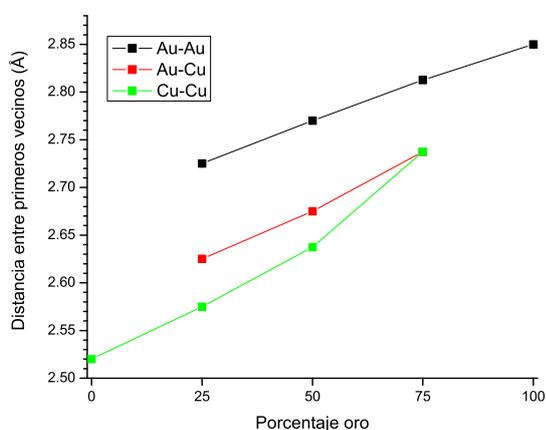


Figura 6.13: Longitud promedio de los enlaces en función de la concentración. La corta longitud de amarre Cu-Cu exhibe una fuerte variación con la concentración en comparación con el amarre Au-Au, esto es, el amarre Cu-Cu se expande más fácilmente con el incremento de la concentración de Au, en cambio, el amarre Au-Au se contrae cuando la concentración de Cu se incrementa. Note la variación casi lineal de las distancias de enlace con la concentración.

6.5. Diagrama de fase

Los diagramas de fase son la representación de datos termodinámicos en forma gráfica y son una de las herramientas básicas de los ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de los materiales.

Los diagramas de fase² de las aleaciones son útiles en cuatro áreas importantes:

1. *Desarrollo de nuevas aleaciones para usos específicos.*
2. *Fabricación de aleaciones con configuraciones útiles.*
3. *Diseño y control de procedimientos para tratar las aleaciones con calor con el objetivo de producir características mecánicas, físicas y químicas requeridas.*
4. *Solucionar los problemas que se presentan en las aleaciones en su funcionamiento en usos comerciales para mejorar su eficiencia.*

La mayoría de los diagramas de fase han sido construídos según condiciones de equilibrio³ y a partir de ellos se puede obtener información como:

- Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento.
- Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento o compuesto en otro.
- Determinar la temperatura en la cuál una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la que ocurre la solidificación.

²Fase es toda porción de un sistema con la misma estructura o arreglo atómico con aproximadamente la misma composición y propiedades en todo el material que la constituye, que puede tener uno o más componentes.

³Condiciones de enfriamiento lento.

- Conocer la temperatura a la cuál comienzan a fundirse las diferentes fases.

Además, los diagramas de fase dan un indicativo de las fases que son termodinámicamente estables en una aleación para que puedan estar presentes por un prolongado período de tiempo en algún proceso sujeto a una temperatura particular, por ejemplo, un dispositivo en el escape de un automotor.

En este caso se está interesado en el diagrama de fase de la aleación Au-Cu. El diagrama de fase para el material en bulto de esta aleación es bien conocido y ampliamente estudiado por diferentes métodos computacionales [11, 108, 154], pero debido a las reducidas dimensiones de las partículas estudiadas, su diagrama de fase puede ser diferente debido a que una significativa fracción de los átomos totales residen en la superficie y contribuyen al exceso de energía libre de Gibbs [88].

La figura 6.14 muestra la comparación del diagrama de fase en bulto versus el tamaño nanométrico, los puntos en el diagrama indican las temperaturas de cristalización. Se aprecia que el comportamiento de las temperaturas de cristalización con respecto a la concentración de cobre presente en la partícula es similar al comportamiento de la aleación en el bulto, a pesar de tener una menor temperatura de cristalización.

En el diagrama de fase en bulto se identifican tres fases estables a temperatura ambiente, la estructura $L1_2$ para $AuCu_3$ y Au_3Cu , y la estructura $L1_0$ para la vecindad de $AuCu$ [1]. En la figura 6.14 se aprecia que las partículas cristalizadas de 561 y 6525 átomos en la concentración de $AuCu$ se encuentran en la región perteneciente a $AuCuI$, sin embargo, las partículas presentan una mezcla homogénea de los elementos.

6.6. Curvas calóricas

El comportamiento de la energía por átomo en el proceso de fundido-cristalización para las partículas en las diferentes concentraciones son mostradas en la figura 6.15. Las

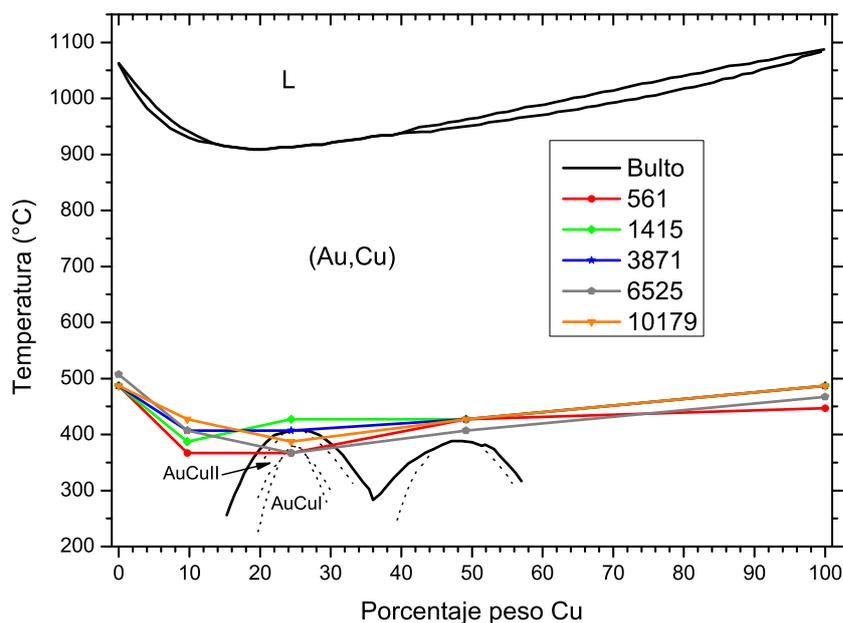


Figura 6.14: Comparación del diagrama de fase del material en bulto vs tamaño nanométrico. Los puntos marcan las temperaturas de cristalización de las partículas.

transiciones de fase sólido-líquido y líquido-sólido son claramente identificadas por un gran salto en la pendiente de la curva. En ambos lados de las curvas, antes y después de la transición, la energía varía suavemente, casi en forma lineal con la temperatura. Se puede apreciar que muy cerca de la transición sólido-líquido para las partículas de 561 y 1415 átomos el sistema llega a ser inestable, indicando posibles transformaciones morfológicas y/o fundido de la superficie antes que la partícula se funda como un todo como ha sido observado en el caso de grandes cristales [46]. Otro hecho que se puede apreciar en las curvas es el prematuro fundido de las partículas de AuCu, lo que sugiere que el radio atómico entre los elementos de la aleación tiene un efecto importante en el comportamiento térmico.

Como se aprecia en la figura 6.15, las curvas calóricas presentan asimetría en el

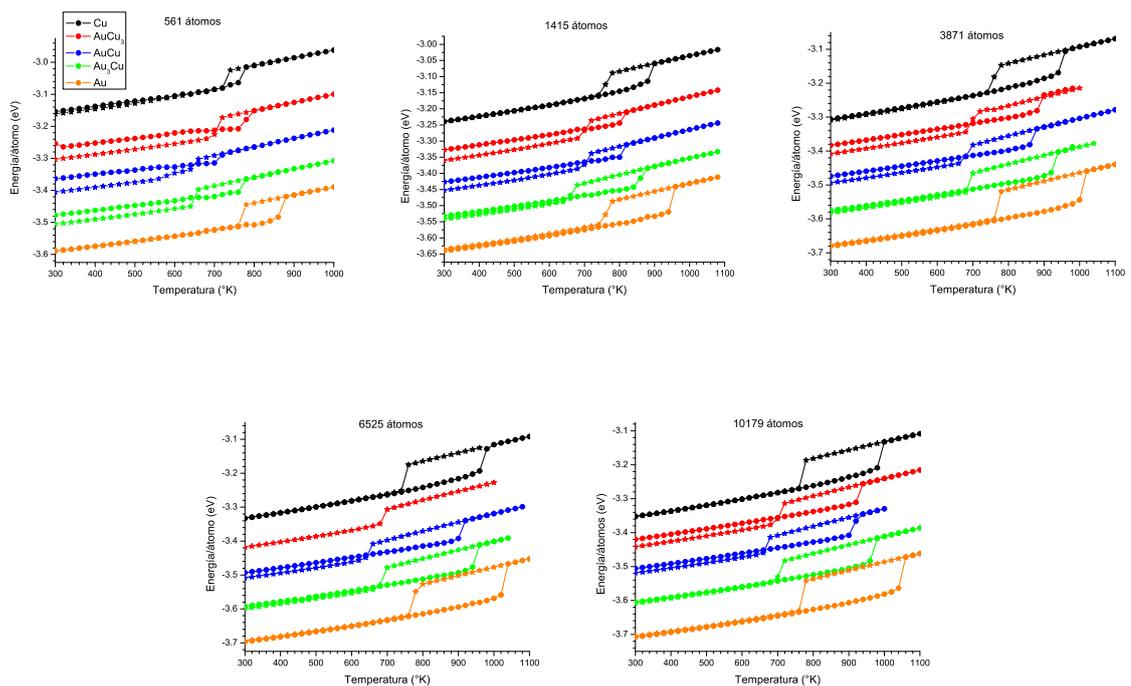


Figura 6.15: Curvas calóricas para los diferentes tamaños y concentraciones.

proceso de fundido-cristalización, en el calentamiento las partículas comienzan a fundirse cuando la temperatura se acerca a la temperatura de fusión mientras en el enfriamiento la partícula líquida cristaliza algunos grados debajo de la temperatura de fusión, como ha sido observado en varios estudios [164]. Además, claramente se observa que en algunos casos la energía de las partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$ es similar a la energía de las partículas iniciales a la misma temperatura, aunque, como se verá en las siguientes secciones, hay algunas diferencias geométricas y estructurales.

La histéresis presentada en las curvas en el proceso de fundido-cristalización, puede ser debida a la diferencia de energía cinética que presentan las partículas en las diferentes temperaturas durante los procesos. Es mucho más fácil que una partícula vaya de un estado ordenado a un estado desordenado que al contrario. Esto explica, en parte, la histéresis que observamos en el ciclo de fundido-cristalización, y también indica que

la temperatura de fusión es probablemente mucho más cercana al punto de transición termodinámico que la temperatura de cristalización. La aparición del lazo de histéresis en el ciclo de fusión-cristalización ha sido reportada en estudios teóricos y experimentales [28, 117, 123, 125].

6.7. Energía por átomo

De los datos obtenidos en las simulaciones para cada uno de los sistemas se han ajustado ecuaciones para la energía por átomo en función del número de átomos a $300^\circ K$. Las ecuaciones parametrizadas para cada sistema son:

$$E_{Au} = -3.71 + \frac{4}{43} \exp^{\frac{-19x}{10Ta}} + \frac{5}{54} \exp^{\frac{-x}{3Ta}}$$

$$E_{Au_3Cu} = -3.61 + \frac{5}{91} \exp^{\frac{-11x}{5Ta}} + \frac{6}{59} \exp^{\frac{-5x}{12Ta}}$$

$$E_{AuCu} = -3.52 + \frac{5}{71} \exp^{\frac{-x}{4Ta}} + \frac{3}{27} \exp^{\frac{-3x}{2Ta}}$$

$$E_{AuCu_3} = -3.45 + \frac{4}{31} \exp^{\frac{-45x}{23Ta}} + \frac{2}{19} \exp^{\frac{-3x}{10Ta}}$$

$$E_{Cu} = -3.41 + \frac{7}{33} \exp^{\frac{-16x}{12Tc}} + \frac{5}{37} \exp^{\frac{-5x}{45Tc}}$$

donde Ta y Tc son la temperatura de fusión del oro y cobre en grados Celsius. Las gráficas para cada ecuación son mostradas en la figura 6.16 junto con los valores numéricos encontrados, las barras en las gráficas representan el error del 0.4%.

Cuando el número de átomos crece hasta que las partículas alcanzan grandes tamaños, las constantes en las ecuaciones parametrizadas se aproximan a los valores de la energía cohesiva en bulto reportada por Kart *et al.* [80]. En la tabla 6.3 se comparan los valores encontrados con los reportados donde se observa que el incremento en la

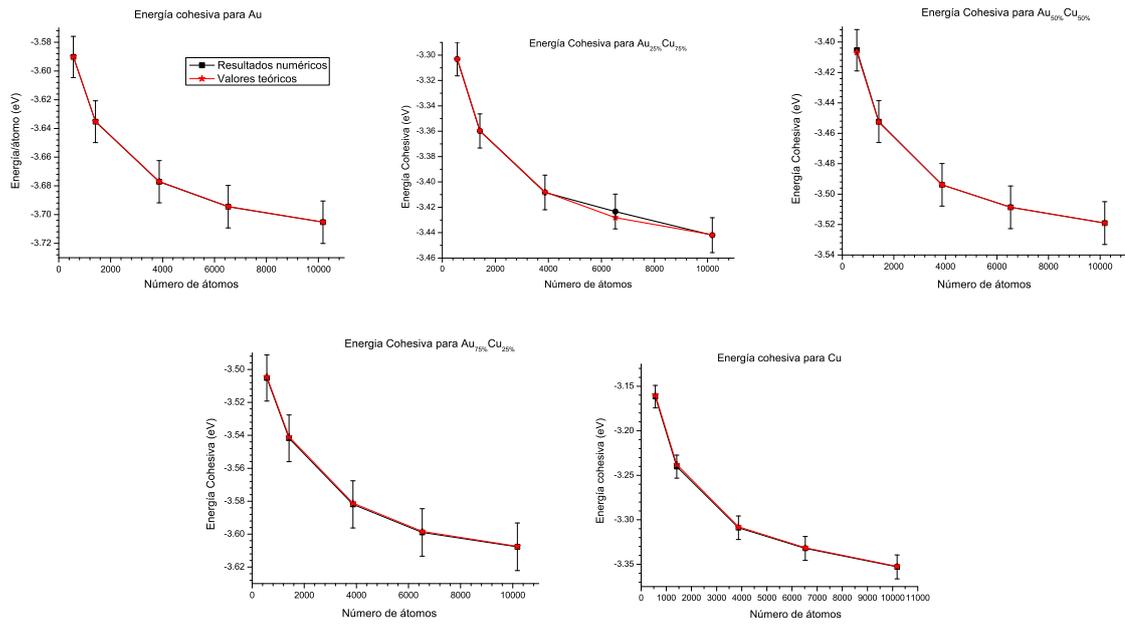


Figura 6.16: Gráficas de las ecuaciones parametrizadas para la energía de cohesión en función del número de átomos. Las ecuaciones son ajustadas a los valores obtenidos en la cristalización a 300°K.

concentración de Au decrementa la energía de cohesión de la partícula.

Sistema	Encontrado	Reportado
<i>Au</i>	-3.71	-3.74
<i>Au₃Cu</i>	-3.61	-3.66
<i>AuCu</i>	-3.52	-3.58
<i>AuCu₃</i>	-3.45	-3.50
<i>Cu</i>	-3.41	-3.43

Tabla 6.3: Comparación de la energía por átomo encontrada en este estudio y la energía cohesiva reportada por Kart *et al.* Las energías son dada en eV/átomo a 300°K.

La similitud de la energía de cohesión entre la predicción y los valores reportados es muy buena, teniendo una diferencia máxima de 0.05 eV.

6.8. Estabilidad y calor de formación

Para determinar los efectos de las variables termodinámicas sobre las propiedades físicas de las aleaciones, es requerido un conocimiento de las fases de equilibrio y metaestables, y como sus estabildades relativas dependen de la temperatura, composición, presión, etc. Determinar la estabilidad de las partículas en los diferentes tamaños y composiciones con sólo una inspección visual no es posible. Para determinar la energía de las partículas y determinar su estabilidad de manera cuantitativa se hará uso de la cantidad Δ [18, 40, 41]. Δ puede ser rigurosamente interpretado como la razón entre el exceso de energía debida a la contribución superficial y a las contribuciones internas, dividido entre el número de átomos superficiales. Esta cantidad esta definida como

$$\Delta = \frac{E_{tot} - NE_{coh}}{N^{2/3}} \quad (6.2)$$

donde E_{tot} es la energía total de la partícula después de la relajación y E_{coh} es la energía cohesiva por átomo en el bulto obtenida en la sección anterior y $N^{2/3}$ es aproximadamente el número de átomos superficiales. La interacción de las contribuciones de la superficie y del volumen a la energía total de una nanopartícula implica que una estructura será preferida sobre otras un rango específico de tamaños. En las partículas pequeñas la mayor parte de los átomos se encuentran en la superficie, contribuyendo en parte importante en la energía total. El porcentaje de átomos superficiales de las partículas cristalizadas a $300^\circ K$ se muestra en la tabla 6.4, se observa que en todos los tamaños la mayor cantidad de átomos en la superficie se presenta en las partículas de Au.

La comparación de las estabildades relativas de las partículas obtenidas y las estructuras cuboctaedrales iniciales son mostradas en la figura 6.17. Se observa que la

Porcentaje de átomos en la superficie					
Composición	Número de átomos				
	561	1415	3871	6525	10179
<i>Cu</i>	44.2 %	32.9 %	24.5 %	20.3 %	18.1 %
<i>Au</i> _{25%} <i>Cu</i> _{75%}	44.2 %	33.2 %	23.8 %	20.2 %	17.3 %
<i>Au</i> _{50%} <i>Cu</i> _{50%}	44.2 %	33.2 %	24.9 %	21.1 %	18.3 %
<i>Au</i> _{75%} <i>Cu</i> _{25%}	43.1 %	33.5 %	24.9 %	21.5 %	18.7 %
<i>Au</i>	44.9 %	34.6 %	25.6 %	21.6 %	18.9 %

Tabla 6.4: Porcentaje de átomos superficiales para las diferentes partículas.

estructura fcc es la forma más estable para las partículas de oro; cálculos teóricos han sugerido que la geometría de mínima energía para Au es el octaedro truncado, empezando a ser más estable que las icosaedrales para partículas de más de 520 átomos [18, 23, 41, 138]. También es apreciable que las geometrías obtenidas para las aleaciones y las partículas de cobre son más estables, comparadas con la geometría cuboctaedral. Se puede deducir que si la energía de la estructura fue la más baja entonces la estructu-

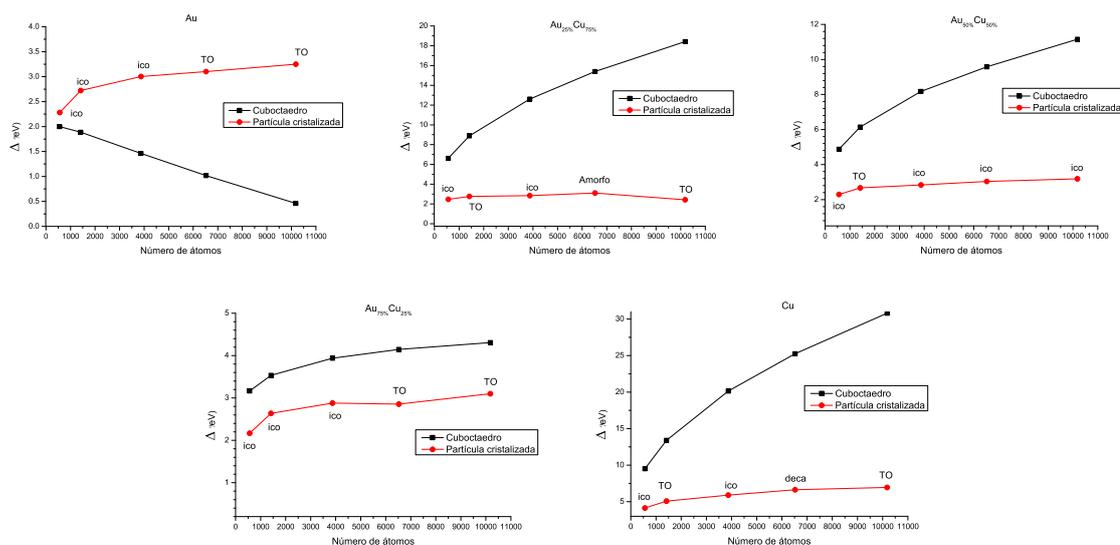


Figura 6.17: Comparación de las diferentes geometrías obtenidas contra la geometría cuboctaedral para determinar la estabilidad de las partículas.

ra es la más estable y, por lo tanto, la más probable de obtener experimentalmente [94]. Esto es, para las aleaciones y las partículas de cobre difícilmente se podrá obtener una

geometría cuboctaedral en forma experimental [130], por lo menos en estos tamaños. Se espera que la estructura fcc sea favorecida a grandes tamaños debido a que esta es la estructura que presentan los metales estudiados, sin embargo, debido a las reducidas dimensiones de las partículas, estas presentan estructuras y geometrías diferentes al presentado en el material en bulto.

6.8.1. Energía de formación

Para tener una mejor comprensión de la estabilidad de las partículas obtenidas se ha calculado la energía de formación de las aleaciones. La energía de formación es el cambio de la energía cohesiva asociado con la formación de la aleación a partir de sus elementos constituyentes [31, 156], es expresada como

$$E_f^{pA-B} = E_c^{pA-B} - (1-x)E_c^{pA} - xE_c^{pB} \quad (6.3)$$

donde los índices $A-B$, A y B indican la aleación y sus elementos constituyentes A y B respectivamente, x es la concentración del elemento B y E_c^p es la energía cohesiva de las partículas.

La variación de la energía de formación de las aleaciones en los diferentes tamaños es mostrado en la figura 6.18. Con los cálculos de la energía de formación se encuentra que las energías de las aleaciones de las partículas de 561, 1415 y 3871 átomos son negativas, como resultado de efectos superficiales, indicando la estabilidad de estas partículas con respecto a la disociación en los elementos puros. Este comportamiento es consistente con los resultados reportados en la literatura [99]. Valores negativos de la energía de formación indican que la aleación es fácilmente formada desde el punto de vista termodinámico y que la aleación en este rango de tamaño tiene una mejor estabilidad termodinámica [156]. La estabilidad puede reconocerse estudiando el polígono formado

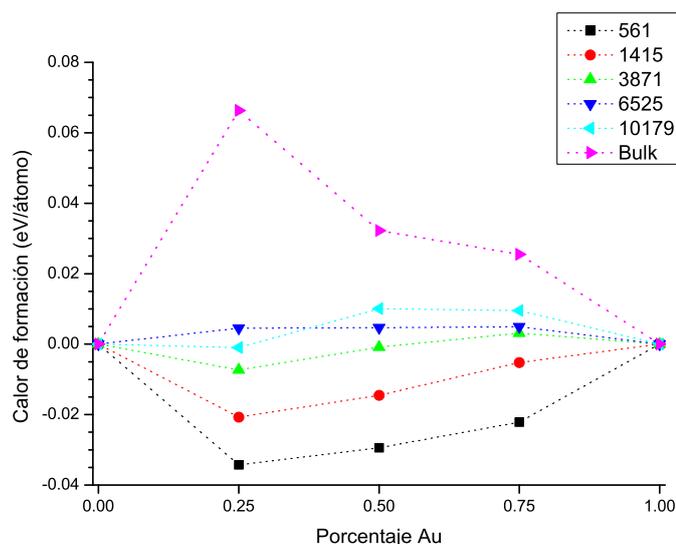


Figura 6.18: Variación de la energía de formación con la concentración de Au para los diferentes tamaños de partícula. A una concentración fija de Au, el calor de formación se decreta cuando se decreta el tamaño de la partícula, el valor puede cambiar de positivo a negativo.

al unir las energías de las partículas, como se muestra en la figura 6.18. El polígono que une a las estructuras estables es el polígono convexo de menor energía. En la gráfica también se observa que la energía de formación en el rango rico en cobre es más baja que en el rango rico en oro y que cuando el número de átomos de la partícula sobrepasa los 3871, la energía de formación es positiva como en la aleación en el bulto, indicando una separación de fases.

6.9. Análisis estructural

6.9.1. Parámetro de orden global

El conocimiento de la composición y del grado de orden de la estructura en una aleación cerca de sus límites espaciales (las superficies o las interfaces) es importante en

muchos fenómenos físicos y químicos. A fin de entender la estructura de las partículas, es importante investigar su evolución estructural durante la solidificación ya que durante la síntesis son fabricadas a través de procesos a altas temperaturas [145]. Controlar la estructura y morfología de los materiales metálicos es de particular importancia ya que esos son factores críticos que limitan su utilidad en aplicaciones futuras. Como se mencionó en secciones anteriores, la estructura adoptada depende de la razón de enfriamiento, por lo tanto, para determinar la estructura de pequeños cluster se hace uso de técnicas experimentales y métodos teóricos. La determinación de la estructura de las partículas por método experimentales es difícil y no existen suficientes datos disponibles, en cambio los métodos teóricos han sido indispensables para interpretar los resultados experimentales y tener una mejor comprensión de las propiedades que son consecuencia de la estructura de la partícula.

El método teórico utilizado para medir la cristalinidad de las partículas obtenidas es el parámetro de orden global (Q_6) descrito en el capítulo 4. Comparando los resultados del parámetro de orden global obtenidos en las diferentes simulaciones se encontró que hay correlación entre el valor de Q_6 y la geometría adoptada por la partícula, los intervalos encontrados para las diferentes geometrías son:

- **Geometría icosaedral:** $0.1097 \leq Q_6 \leq 0.2142$
- **Geometría decaedral:** $0.2490 \leq Q_6 \leq 0.2838$
- **Geometría de octaedro truncado:** $0.3535 \leq Q_6 \leq 0.458$

Por lo tanto las partículas encontradas con geometría icosaedral en este estudio tienen simetría Ih y las partículas con geometría de octaedro truncado tienen estructura hcp. Cabe mencionar que el intervalo encontrado para la geometría de octaedro truncado es similar al intervalo encontrado por Chushak *et al.* en el estudio de partículas de oro [38]

mientras que para los demás intervalos no se ha encontrado algún reporte similar en la literatura.

Las gráficas de la figura 6.19 muestran el comportamiento del parámetro de orden global en función de la temperatura, donde la cristalización de las partículas es indicada por el cambio pronunciado en la pendiente de la gráfica. En las gráficas se observan dos tipos de curva para Q_6 : uno que se acerca a valores de 0.5 que corresponde a partículas identificadas con estructura *hcp* y otro con valores cercanos a 0.2 que corresponde a partículas con simetría *Ih*. Además se observa que las curvas de Q_6 son similares entre las estructuras identificadas como *hcp* o entre las estructuras identificadas con simetría *Ih* independientemente del tamaño y la concentración. Del conjunto de gráficas de la

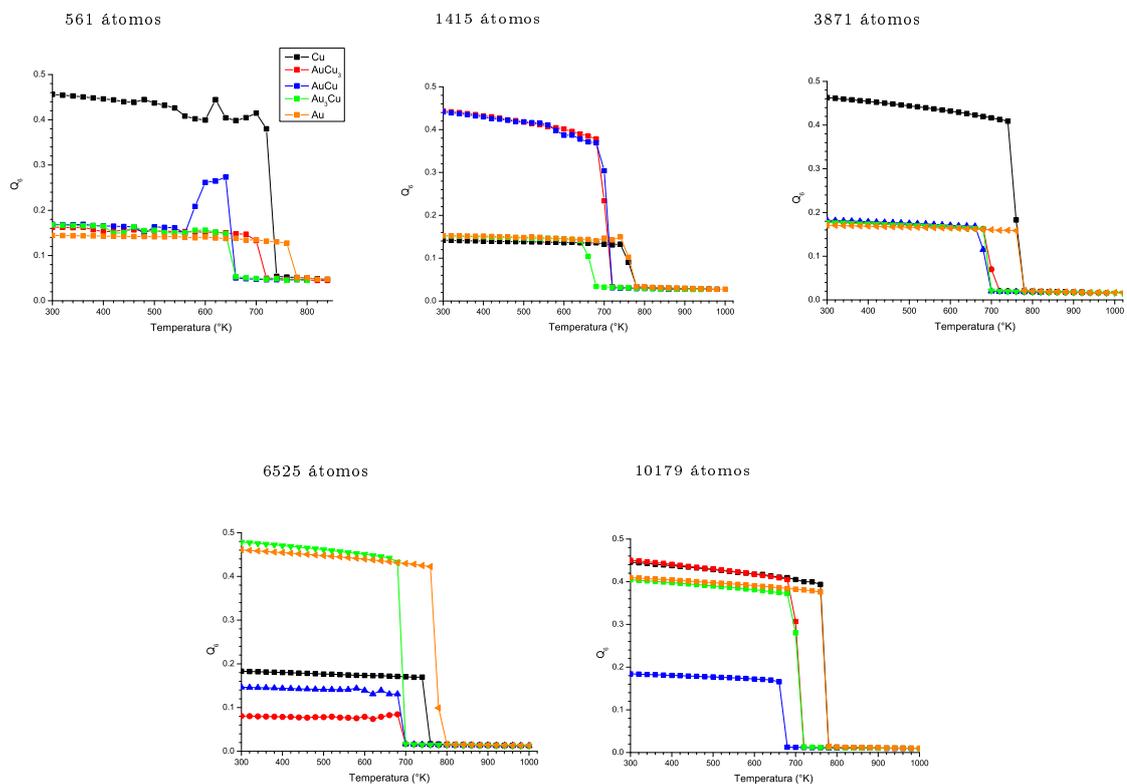


Figura 6.19: Comportamiento del parámetro de orden global en función de la temperatura. Los cambios en las pendientes de las gráficas de las partículas de 561 átomos corresponden a las transformaciones estructurales sufridas durante la cristalización.

figura 6.19 se aprecia que sólo las partículas de Cu y AuCu de 561 átomos presentan cambios significativos en la pendiente de sus curvas después de la cristalización. El cambio súbito en el valor del parámetro de orden global en la partícula de Cu a la temperatura de $620^{\circ}K$ es debido a la reestructuración que sufre en los primeros tres planos externos, mientras el cambio de la pendiente para la partícula de AuCu en la temperatura de $580^{\circ}K$ se debe a la transformación morfológica que sufre la partícula al pasar de la geometría decaedra a icosaedra. Esta transformación se da mediante un proceso difusivo como se muestra en la figura 6.20.

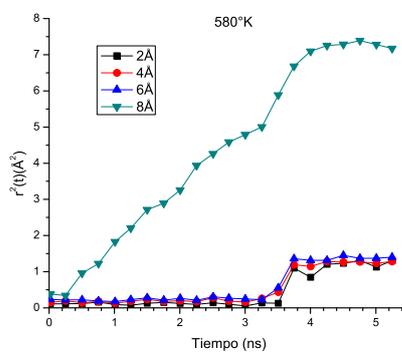


Figura 6.20: Desplazamiento cuadrático medio para la partícula de AuCu de 561 átomos a $580^{\circ}K$. El cambio en las pendientes de las curvas indican la transformación morfológica.

El movimiento de los átomos superficiales se puede evidenciar en el comportamiento del coeficiente de difusión. La figura 6.21 muestra la difusión en función de la temperatura para las partículas de 561 átomos, el coeficiente de difusión fue calculado con la ecuación 4.3 descrita en el capítulo 4. En la gráfica para la difusión de la partícula de Cu y AuCu se puede evidenciar la reestructuración y transformación que sufren, observando los cambios en el valor del coeficiente de difusión en las temperaturas señaladas anteriormente. También se puede apreciar que en las curvas de las aleaciones $AuCu_3$ y Au_3Cu no sufren cambios significativos después de cristalizar. En cambio, en la curva de la partícula de Au se observa un pico a $680^{\circ}K$ que es debido al reacomodo de los

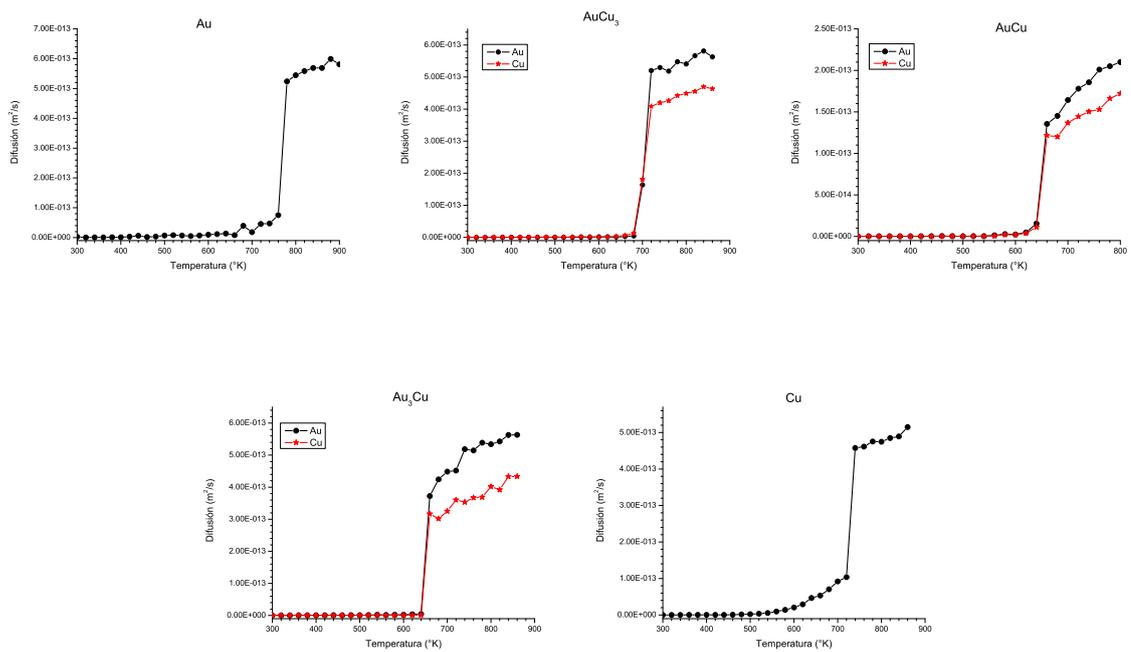


Figura 6.21: Comportamiento del coeficiente de difusión de las partículas de 561 átomos.

átomos en toda la partícula sin perder la geometría icosaedra, este comportamiento no fue observado en la curva del parámetro de orden global ya que no se presentó reestructuración. Con respecto al comportamiento del coeficiente de difusión para el resto de las partículas se encontró un comportamiento similar entre las partículas de Cu de 1415 y 561 átomos mientras el resto tienen comportamiento similar a las partículas de AuCu y AuCu₃ de 561 átomos. Además se observa que en todas las aleaciones la difusión de los átomos de oro es mayor que los átomos de cobre en las temperaturas en las cuales la partícula se encuentra en estado líquido. La alta movilidad del oro con respecto al cobre evidencia que en las capas superficiales reside una mayor cantidad de oro.

6.9.2. Parámetro de orden local

Las propiedades de los metales y las aleaciones de tamaño nanométrico son determinadas por la presencia de defectos como vacancias, impurezas, fronteras de grano, dislocaciones, etc. Las dislocaciones en la superficie o en las interfases son de particular interés pues afectan muchas de las propiedades físicas así como su reactividad química y además desempeñan un papel importante en el crecimiento cristalino.

Además del análisis de Q_6 para determinar la cristalinidad, también se hizo uso del parámetro de orden local q_6 para determinar el entorno local para cada átomo en los diferentes tamaños y concentraciones.

Entornos (% fcc- % hcp)					
Número de átomos	561	1415	3871	6525	10179
Composición					
<i>Cu</i>	TO(73.08 - 26.56)	Ico(57.53 - 38.59)	TO(66.52 - 31.54)	Dh(73.81 - 25.32)	TO(60.50 - 38.51)
<i>Au</i> _{25%} <i>Cu</i> _{75%}	Ico(48.31 - 41.35)	TO(62.19 - 33.29)	Ico(66.93 - 30.74)	amorfo(49.49-42.80)	TO(65.75 - 31.68)
<i>Au</i> _{50%} <i>Cu</i> _{50%}	Ico(48.48 - 42.25)	TO(72.72 - 23.39)	Ico(67.89 - 29.97)	Ico(65.13 - 31.11)	Ico(69.53 - 27.25)
<i>Au</i> _{75%} <i>Cu</i> _{25%}	Ico(53.48 - 41.18)	Ico(56.04 - 40.42)	Ico(68.04 - 29.48)	TO(66.64 - 32.54)	TO(60.27 - 38.49)
<i>Au</i>	Ico(53.48 - 41.00)	Ico(59.93 - 35.12)	Ico(69.49 - 28.75)	TO(64.95 - 33.50)	TO(59.31 - 39.29)

Tabla 6.5: Porcentaje promedio de los principales entornos locales presentes en las partículas cristalizadas a 300°K.

En la figura 6.22 se muestran las gráficas del porcentaje promedio de los diferentes entornos en función de la temperatura para las partículas más representativas. El resto de las gráficas no se muestran debido a que presentan comportamientos similares a los mostrados para las partículas de Cu de 6525 átomos y de AuCu de 10179 átomos. De las gráficas se puede observar que en cada partícula el mayor porcentaje de los átomos presentan el entorno local fcc después de la cristalización seguido del entorno local hcp y, además, no se presenta ninguna estructura definida en la fase líquida. También se observa una diferencia significativa en los porcentajes de los entornos fcc y hcp al comparar partículas que han cristalizado con diferente geometría. Esta diferencia es muy apreciable en las partículas de 561 átomos donde las geometrías icosaedrales presentan

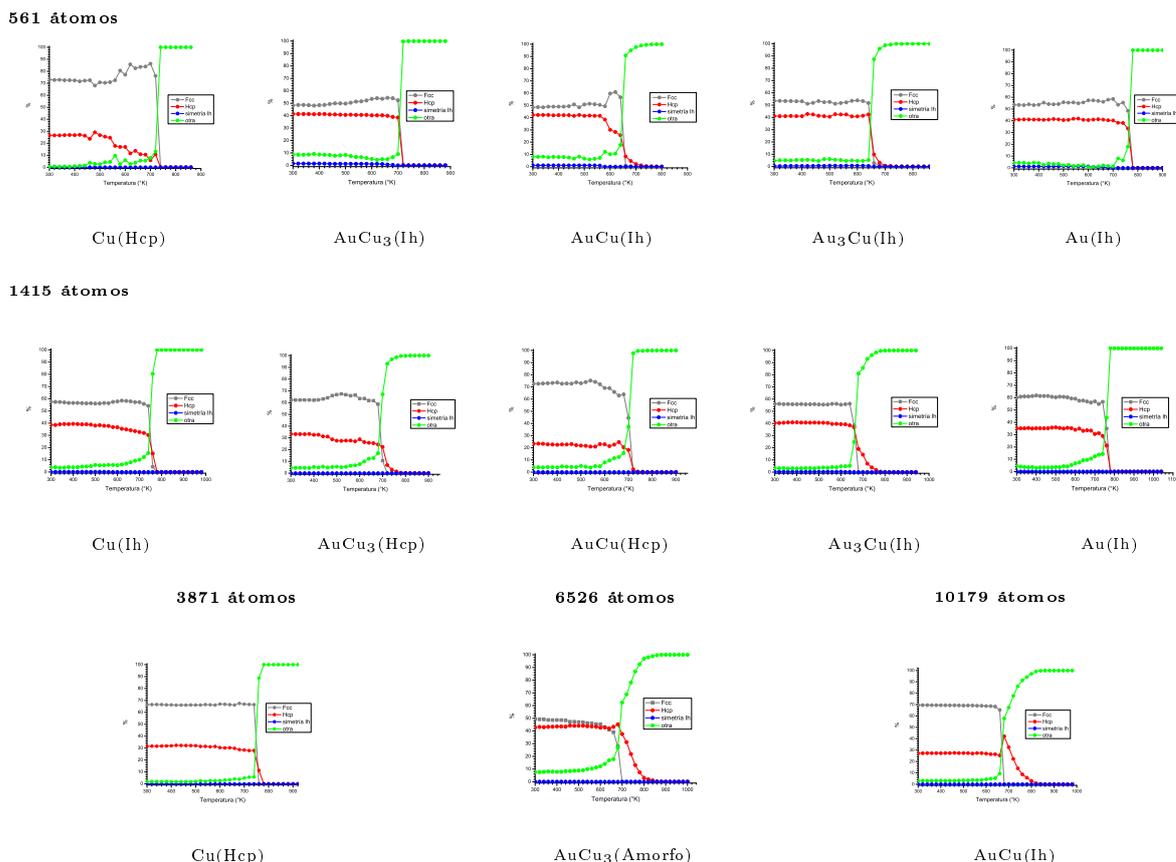


Figura 6.22: Análisis estructural. Las gráficas muestran los porcentajes promedio de los átomos con los diferentes entornos.

entre ellas similitudes en los porcentajes de los entornos y diferencias importantes al compararlas con la geometría de octaedro truncado. Sin embargo, esta marcada diferencia entre los porcentajes de las geometrías desaparece al aumentar el tamaño de la partícula, como se puede apreciar al comparar las partículas de AuCu₃ y Au de 1415 átomos, las cuales poseen porcentajes similares pero diferentes geometrías. Otro aspecto importante es que en la partícula de AuCu₃ de 6525 átomos, que cristalizó en una geometría amorfa, el porcentaje de los entornos fcc y hcp son semejantes.

Las reestructuraciones superficiales y las transformaciones morfológicas comentadas anteriormente también se ven reflejadas en las gráficas de la figura 6.22. En la gráfica de Cu de 561 átomos se observa el incremento de átomos con entorno hcp y la disminución

de los átomos con entorno fcc en el intervalo de $720^{\circ}K$ a $520^{\circ}K$ debido a la reestructuración que sufre la partícula, este comportamiento también se ve reflejado en la gráfica del coeficiente de difusión en el mismo intervalo de temperatura. En el interior de esta partícula se encuentra un tetraedro constituido por planos de átomos con estructura local fcc, como se muestra en la figura 6.23 A, mientras que el núcleo tetraedral está rodeado por planos de átomos en su mayoría con estructura local hcp, como se aprecia en la figura 6.23 B.

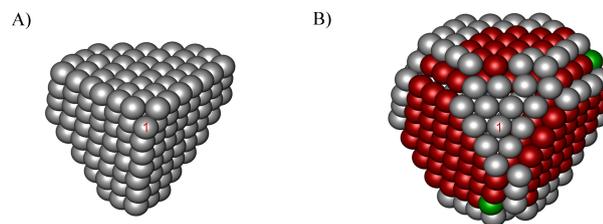


Figura 6.23: A) Interior de la partícula de Cu de 561 átomos, formado por átomos con estructura local fcc. B) El interior de la partícula es rodeado en su mayoría por planos de átomos con estructura local hcp.

La gráfica de la distribución de los diferentes tipos de entornos para AuCu de 561 átomos muestra la disminución de átomos con entorno local fcc y el aumento de átomos con entorno local hcp en el intervalo de $580^{\circ}K$ a $620^{\circ}K$ debido a la transformación de decaedro a icosaedro sufrida en este intervalo de temperatura.

La figura 6.24 muestra la distribución de los átomos con los diferentes tipos de entornos para las partículas cristalizadas a $300^{\circ}K$. Para las partículas icosaedrales se encontró que los átomos con entorno local hcp se localizan en las fronteras de las caras internas, similar a lo observado en la figura 6.23 B, y los átomos con simetría Ih se localizan en los vértices mientras que los átomos con entorno local fcc y los átomos con otro tipo de entorno se distribuyen en toda la partícula. En cambio, en los octaedros truncados se observan planos de átomos con entorno local hcp intercalados entre planos de átomos con entorno local fcc, los planos hcp causan el *stacking faults* en los planos

identificados como fcc.

No se tiene la certeza que las geometrías encontradas sean las más probables de encontrar en la síntesis de las nanopartículas, para poder determinar que geometría es la más probable en el material real es necesario hacer un conjunto mayor de simulaciones, variando las condiciones iniciales.

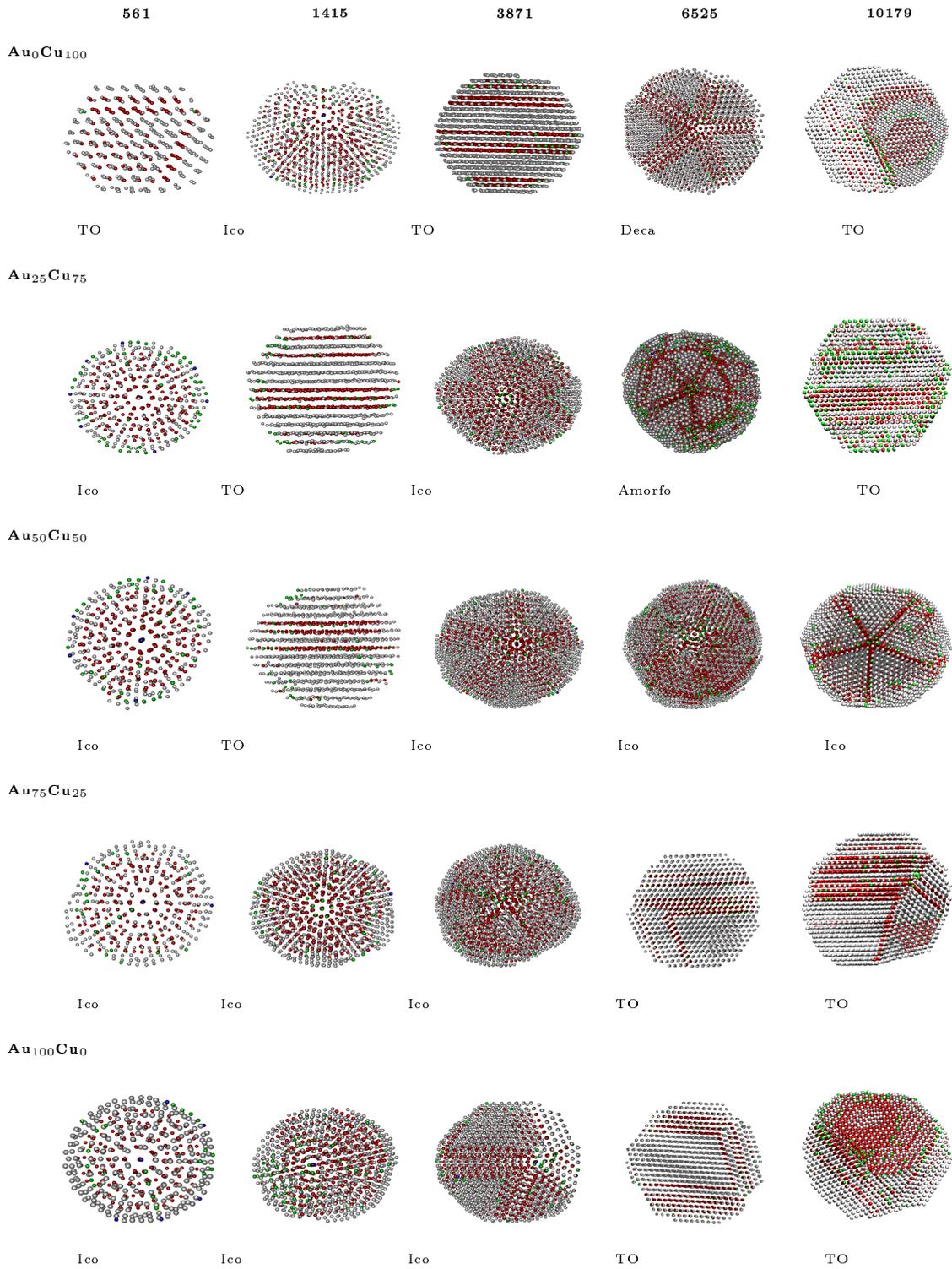


Figura 6.24: Partículas cristalizadas a 300°K analizadas con el parámetro de orden local, las esferas gris representan átomos con entorno local fcc, esferas rojas átomos con entorno local hcp, esferas azules átomos con simetría Ih y esferas verdes átomos con otro tipo de entorno local.

6.10. Migración de oro a la superficie

Las partículas bimetálicas tienen un comportamiento que no se observa en sistemas de un solo elemento: *la segregación superficial*. La segregación superficial de las aleaciones ha sido investigado desde hace un par de décadas desde que se llegó a conocer que la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos es determinada exclusivamente por las propiedades superficiales del catalizador. Varios estudios han demostrado que los sistemas bimetálicos poseen ciertas características que los hacen mejores catalizadores que los metales puros, por lo que son preferidos en varios procesos catalíticos. Entre los catalizadores bimetálicos estudiados se encuentran las aleaciones Ni-Cu [50, 134], Pd-Cu [47], Pd-Pt [132], Au-Ag [65], Au-Pd [85, 121], Au-Cu [118] y Au-Pt [63] entre otros, donde en algunos casos uno de los metales se segrega parcial o completamente a la superficie. La segregación del elemento que posee menor energía superficial hacia la superficie ha sido observada en diferentes estudios teóricos y experimentales [15, 37][130, 159].

En este estudio también se ha observado la segregación superficial de uno de los elementos en los diferentes tamaños de las aleaciones. La probabilidad de encontrar átomos de oro o cobre a las diferentes distancias del centro de masa de la partícula AuCu₃ de 561 átomos cristalizada a 300°K es mostrada en la figura 6.25. Se observa que en las capas superficiales, entre 10 y 12 Å, es mayor la probabilidad de encontrar átomos de oro mientras que a distancias menores a 10 Å la probabilidad de encontrar átomos de cobre es mayor.

La baja probabilidad de encontrar átomos de oro a distancias menores a 8 Å indica que la partícula contiene un núcleo formado por átomos de cobre, como se muestra en la imagen de la figura 6.25. Por otro lado, la figura 6.26 muestra la probabilidad de encontrar átomos de oro o cobre en la partícula Au₃Cu de 3871 átomos cristalizada a 300°K, se observa que la probabilidad de encontrar átomos de oro a distancias menores

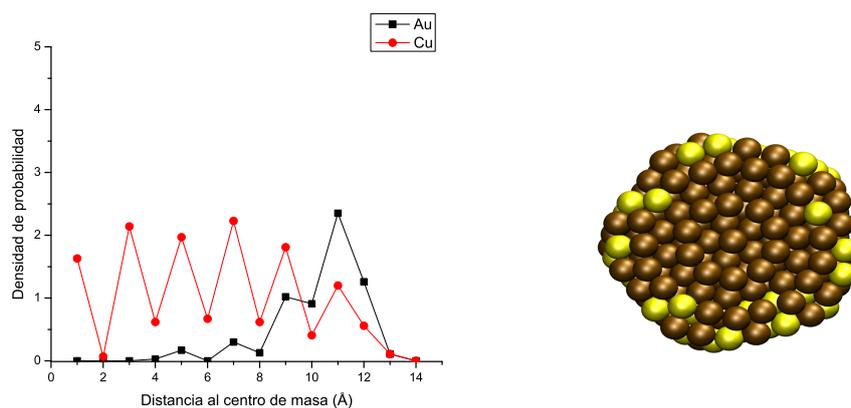


Figura 6.25: Probabilidad de encontrar átomos de Au o Cu en las diferentes distancias medidas del centro de masa de la partícula hacia el exterior. La imagen muestra el corte transversal de la partícula a $300^{\circ}K$, se observa la alta concentración de cobre en el interior.

a 20 \AA es menor a la de cobre, en cambio, encontrar átomos de oro a distancias mayores tiene una mayor probabilidad. La ausencia de átomos de oro a distancias menores a 5 \AA indica que la partícula posee un pequeño núcleo de cobre como se muestra en la imagen de la figura 6.26.

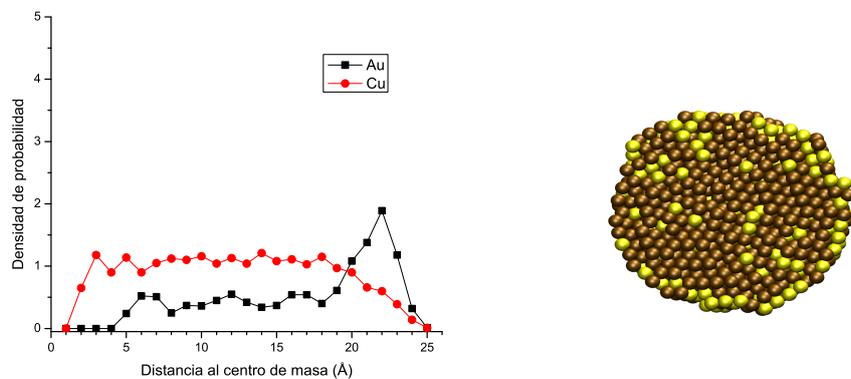


Figura 6.26: Probabilidad de encontrar átomos de Au o Cu en las diferentes distancias medidas del centro de masa de la partícula hacia el exterior. La imagen muestra el corte transversal de la partícula a $300^{\circ}K$.

Las partículas anteriores son las únicas que muestran tener un comportamiento tipo *core-shell* ya que el resto presentan una distribución aleatoria de los átomos de

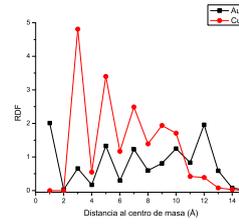
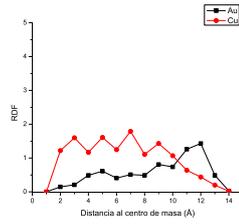
oro y cobre en toda la partícula, como se muestra en la figura 6.27. Las gráficas de las figuras 6.25, 6.26 y 6.27 indican que el enriquecimiento superficial de oro no está limitado solamente a la capa superior, también ocurren para varias capas lejos de la superficie. Además muestran que el Cu exhibe un comportamiento oscilatorio en las diferentes distancias donde este predomina.

La segregación de uno de los elementos de la aleación puede ser determinada *a priori* conociendo la localización de los elementos en la tabla periódica. Cuando los elementos pertenecen al mismo período o se encuentran en posiciones adyacentes en un período, el elemento con menor valencia se segrega a la superficie, en cambio, cuando los elementos pertenecen al mismo grupo, el cual es el caso de Au (1.44Å) y Cu (1.28Å), el elemento con mayor radio atómico es el que se segrega. La determinación a priori del elemento segregado está de acuerdo con los resultados dados en las referencias [19], [109], [105] y [103] entre otros. Sin embargo, en algunos estudios experimentales se está en desacuerdo con esta predicción [85, 134] [132], esto puede ser debido a que la composición superficial es muy sensible a impurezas como H, C, N, O y S que están presentes en todos los sistemas metálicos y pueden segregarse fácilmente hacia la superficie de tal modo que cambia la composición superficial debido a los efectos del cosegregación [133]. La segregación superficial es básicamente controlada por la competencia las energías superficiales de cada uno de los elementos, sin embargo, también es fuertemente dependiente del proceso de fabricación, lo que define la forma, tamaño y estructura [68].

561 átomos

AuCu

AuCu₃

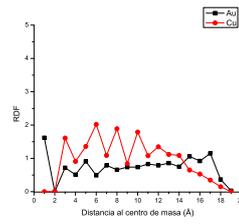
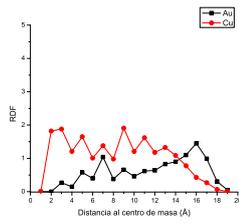
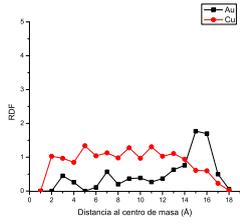


1415 átomos

Au₃Cu

AuCu

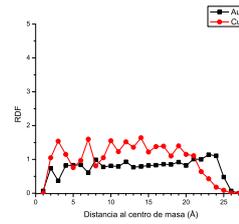
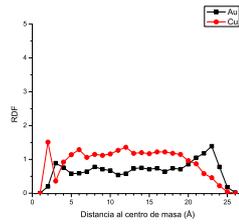
AuCu₃



3871 átomos

AuCu

AuCu₃

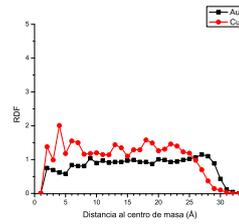
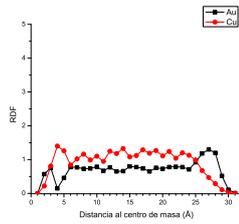
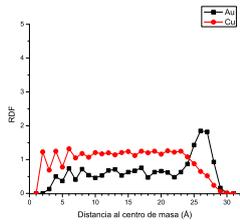


6525 átomos

Au₃Cu

AuCu

AuCu₃



10179 átomos

Au₃Cu

AuCu

AuCu₃

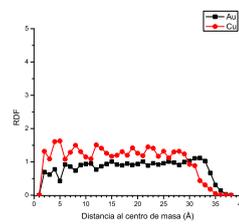
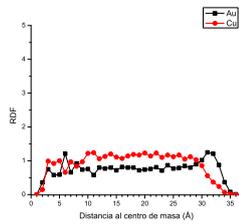
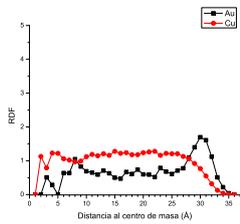


Figura 6.27: Gráficas de RDF para encontrar átomos de oro y cobre a las diferentes distancias del centro de masa de las partículas a 300°K.

Capítulo 7

Conclusiones

Se ha realizado un estudio sistemático de la estructura de las nanopartículas bimetálicas de Au-Pd y Au-Cu utilizando cálculos teóricos. Los cálculos de enfriamiento presentados en este trabajo simulan la forma en que las nanopartículas se producen bajo condiciones termodinámicas similares. A continuación se presentan las conclusiones obtenidas a través del análisis del trabajo desarrollado:

Se concluye que los resultados obtenidos en las simulaciones dependen en parte del arreglo inicial y del número de átomos, del tamaño del time step y del radio de corte del potencial interatómico, y que una distancia de corte de quintos vecinos es suficiente para reproducir propiedades termodinámicas con buena aproximación. También se concluye que los valores de los parámetros del potencial Sutton-Chen cuántico dan una mejor aproximación a los valores experimentales que los parámetros clásicos, estos resultados se pueden observar al comparar las temperaturas de fusión de las partículas de Au en las tablas [5.1](#) y [6.1](#) que corresponden a los valores de las temperaturas de fusión obtenidas con parámetros clásico y cuánticos respectivamente.

En general, se encontró que las temperaturas de fusión de las partículas son más bajas que la temperatura de fusión del material en bulto. Este efecto es debido a la

disminución del tamaño de las partículas, que provoca el aumento en el número de átomos superficiales con respecto al número de átomos interiores y la disminución de enlaces en la superficie. Al disminuir el número de enlaces en la superficie se requiere una menor cantidad de energía para fundir la partícula, por lo tanto, relación superficie-volumen produce dependencia de la temperatura de fusión con el tamaño.

A partir de las gráficas del desplazamiento cuadrático medio de las partículas analizadas concluimos que el fundido se inicia en la superficie. El fundido inicia principalmente en los vértices y las dislocaciones debido a que los átomos en esas posiciones presentan las energías menos favorables del sistema, como se observa en las imágenes de la figura 6.5. Los efectos del fundido de la superficie son más pronunciados en las pequeñas partículas debido a que en su superficie se encuentra una gran cantidad de los átomos que la componen.

El análisis del sistema Au-Pd demostró que existe una relación cuasi-lineal entre la temperatura de fusión y la concentración relativa de Au-Pd, a partir de la gráfica de la figura 5.1, se concluye que los átomos de Pd, comparados con los átomos de Au, necesitan más energía para romper sus enlaces, y que el aumento en el número de átomos de paladio en la superficie incrementa la energía para fundir la partícula. Esto provoca la relación cuasi-lineal entre la concentración de Au-Pd y la temperatura de fusión. Por lo tanto, para este caso, se puede concluir que el elemento que predomina en la superficie determina la energía necesaria para que la partícula se funda.

En cambio, para el sistema Au-Cu no se encontró relación lineal entre la concentración relativa de Au-Cu y la temperatura de fusión. A partir de la gráfica de la figura 6.1, para las partículas de Au y Cu se puede concluir: a) los átomos de oro necesitan más energía que los átomos de cobre para romper los enlaces, b) el aumento en el número de átomos lleva a aumentar la energía necesaria para fundir la partícula.

Con las anteriores conclusiones, y con el hecho de que el fundido de las partículas

inicia en la superficie se puede comprender porque las aleaciones AuCu son las primeras en fundirse en comparación con las aleaciones AuCu₃ y Au₃Cu. En las aleaciones AuCu, que tienen una superficie compuesta aproximadamente por 41.9 % de átomos de Cu y 58.1 % de átomos de Au en promedio, la energía necesaria para romper los enlaces Au-Au sobrepasa la energía para romper los enlaces Cu-Cu (conclusión a). En cambio, en las aleaciones de AuCu₃ la superficie está compuesta por una mayor cantidad de átomos de Cu (67.4 % contra 32.6 % de átomos de Au) por lo que se necesita más energía de la necesaria en las aleaciones AuCu para romper los enlaces Cu-Cu (conclusión b). En las aleaciones de Au₃Cu hay una mayor cantidad de átomos de Au en la superficie (79.9 % contra 20.1 % de átomos de Cu) siendo necesaria más energía que en las anteriores aleaciones para que pueda fundirse. El prematuro fundido de AuCu puede comprenderse en forma cualitativa al visualizar el sistema en forma cristalográfica, de esta manera, el empaquetamiento de la aleación AuCu no es la más óptima para estos elementos ya que la diferencia de los radios atómicos (11.1 %) permite una mayor difusión de los elementos que provoca la pérdida de las posiciones de equilibrio de los átomos como consecuencia del aumento de la temperatura. Debido al prematuro fundido de las partículas de AuCu se esperaba que los enlaces de estas partículas fueran de mayor longitud al ser comparados con las concentraciones restantes (ver figura 6.13), sin embargo, este efecto no se presentó, concluyendo que la longitud de los enlaces no es determinante para la secuencia del fundido de las aleaciones.

Los cambios morfológicos que ocurren algunos cientos de grados debajo de la temperatura de fusión, principalmente en las partículas de 561 átomos, se deben a que los átomos superficiales están menos restringidos en su capacidad para vibrar que aquellos en el interior, siendo capaces de hacer grandes excursiones de sus posiciones de equilibrio provocadas por las vibraciones térmicas producidas por el aumento de la temperatura, lo que lleva a que la estructura cambie.

En el proceso de cristalización de las partículas que contienen un sólo tipo de especie atómica se encontró que la mayoría adopta la geometría de octaedro truncado, lo que puede corresponder a una forma de baja energía. En cambio, en el caso de las partículas con dos especies atómicas, la forma final que predomina en el sistema Au-Cu corresponde a la geometría icosaedrales mientras que en el sistema Au-Pd la geometría que predomina es la de octaedro truncado. El tamaño crítico en el cual la geometría icosaedrales llega a ser dominante parece estar alrededor de 5 nm , según se aprecia en la figura 6.8, lo que coincide con el valor reportado en la literatura [162]. Además, se ha encontrado que el tamaño de las partículas cristalizadas depende de la concentración de Au-Cu y Au-Pd, y debido a las diferencias en sus distancias de equilibrio las partículas con porcentajes mayores de Au tienden a tener un mayor diámetro.

Los resultados de la serie de cristalización muestran claramente que el efecto de la mezcla de dos metales es la formación de geometrías que presentan una superficie muy áspera, en el sentido de que la superficie contiene muchos sitios de defecto tales como grietas, bordes, vacancias, y di-vacancias. Esto podría ser una consecuencia de las diferencias de los radios atómicos de los elementos utilizados y por la diferencia en la movilidad de las dos especies atómicas desde el núcleo hasta la superficie. Por otro lado, la geometría final obtenida es dictada por la manera en que partícula se enfría, este fenómeno puede ser apreciado al comparar las geometrías finales de las figuras 5.3 A y 6.7, las cuales iniciaron con una geometría cuboctaedrales pero cristalizaron con geometrías diferentes debido a los diferentes tiempos utilizados para cristalizarlas bajo las mismas condiciones termodinámicas.

Habiendo encontrado sólo formación de partículas asimétricas en la serie de cristalización, se presume que este fenómeno puede ser debido a la baja tensión superficial que presentan, provocando que sean formadas más fácilmente que las partículas simétricas [72]. Además, se concluye que la estructura amorfa presentada por la partícula AuCu₃

de 6525 átomos fue debido a que las condiciones dadas en el desarrollo de la dinámica molecular no fueron suficientemente extensas para permitir que tuviera el tiempo necesario para poder cristalizar en una estructura ordenada, y que a pesar de que las partículas de AuCu de 561 y 6525 átomos se encuentran en la región perteneciente a AuCuI estas no presentan la estructura $L1_0$ debido a que en estos tamaños ambos metales son perfectamente miscibles, al igual que el Au y Pd.

Otro resultado relevante es que las partículas están formadas por "bandas" de átomos con un entorno de FCC alternando con bandas de átomos de HCP. Este fenómeno es debido a la pérdida de la secuencia en el apilamiento de los átomos al formarse los planos, pasando de una secuencia ABCABC... a una secuencia ABCAB..., lo que produce la falla en el apilamiento de los planos. Este fenómeno fue predicho por primera vez por Bartell y Chushak [38], y se espera que tenga una profunda influencia en las propiedades eléctricas de la nanopartícula.

También se han identificado tres tipos de sitios que contienen un átomo de paladio, o cobre en su caso, rodeado por átomos de oro. Estos sitios son los más frecuentemente observados en las partículas, y es muy probable que estos sitios están relacionados con el aumento en la actividad catalítica observado en estas partículas, ya que los dos metales están en contacto directo y esto puede producir un cambio significativo en su propiedades electrónicas.

La alta concentración de oro observada en las distancias cercanas a la superficie de las partículas es debida a la diferencia entre las energías superficiales de los elementos involucrados, siendo el elemento con menor energía superficial el que se segrega, siendo la energía superficial del oro de $1.50 J/m^2$ [156], del cobre $1.82 J/m^2$ [120] y del paladio $2.05 J/m^2$ [102].

7.1. Trabajo futuro

Debido a la amplia gama de geometrías que las partículas de tamaño nanométrico presentan al mezclar dos metales, es necesario desarrollar simulaciones de diferentes aleaciones para obtener las temperaturas de fusión y cristalización, así como determinar la geometrías que adoptan las partículas cristalizadas según los metales utilizados en la aleación. Por lo tanto, como trabajo futuro se tiene el propósito de desarrollar simulaciones de dinámica molecular a sistemas de Au-Pt, Au-Ag, Cu-Ag, Cu-Ni, Cu-Pd y Cu-Pt, en diferentes tamaños y concentraciones relativas haciendo uso de los parámetros cuanticos del potencial Sutton-Chen, ya que estas aleaciones son utilizadas ampliamente como catalizadores.

Bibliografía

- [1] *Alloy Phase Diagram*, volume 3. ASM Handbook, 1992.
- [2] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 7. 2004.
- [3] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 5. 2004.
- [4] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 10. 2004.
- [5] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 1. 2004.
- [6] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 6. 2004.
- [7] *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, volume 4. 2004.
- [8] J. Chen A. P. Sutton. *Phil. Mag. Lett*, 61:139, 1990.
- [9] C. Alba-Simionesco. *J. Phys: Condens. Matter*, 18:R15, 2006.
- [10] M. P. Allen. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 1987.
- [11] Carlos Amador. *Revista Mexicana de Física*, 40(3):427, 1994.
- [12] L. M. Amon. *Journal of Chemical Physics*, 113(9):3573, 2000.
- [13] H. C. Andersen. *J.Chem. Phys*, 72:2384, 1980.
- [14] J. A. Ascencio. *Appl. Phys. A*, 73:295, 2001.

-
- [15] J. A. Ascencio. *Microscopy Research And Technique*, 69:522, 2006.
- [16] Sylvie Aubry. *Physical Review B*, 73:224116, 2006.
- [17] F. Baletto. *Physical Review B*, 63:155408, 2001.
- [18] F. Baletto. *Jornal of Chemical Physics*, 116(9):3856, 2002.
- [19] F. Baletto. *Eur. Phys. J. D*, 24:233, 2003.
- [20] Francesca Baletto. *Energetics, thermodynamics and growth Kinetics of Nanoclusters*. Phd. thesis in physics, Università degli Studi di Genova, 2003.
- [21] Francesca Baletto. *Reviews of Modern Physics*, 77:371, 2005.
- [22] Amanda S. Barnard. *ACSNANO*, 3(6):1431–1436, 2009.
- [23] R. N. Barnet. *Eur. Phys. J. D*, 9:95, 1999.
- [24] G. Battaglin. Structural and optical properties of co-sputtering synthesized au-cu alloy nanoclusters in silica. 2006.
- [25] Thomas L. Beck. *J. Chem. Phys*, 87(1):545, 1987.
- [26] H. J. C. Berendsen. *J. Chem. Phys*, 81:3684, 1984.
- [27] Bharat Bhusan. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [28] B. Bian. *Journal of Electron Microscopy*, 48(6):753, 1999.
- [29] M. Bixon. *J. Chem. Phys*, 91(3):1631, 1989.
- [30] Ph. Buffat. *Physical Review A*, 13(6):2287, 1976.

-
- [31] J. Cai. *Physical Review B*, 54(12):8398, 1996.
- [32] Mingshu Chen. *Science*, 310:291, 2005.
- [33] Hai-Ping Cheng. *Physical Review A*, 46(2):791, 1992.
- [34] Zhaonian Cheng. *J. Chem. Phys.*, 91(7):4278, 1989.
- [35] Yu Hang Chui. *The Journal Of Chemical Physics*, 125:114703, 2006.
- [36] Y. Chushak. *Eur. Phys. J. D*, 16:43, 2001.
- [37] Yaroslav Chushak. *J. Phys. Chem. B*, 107:3747, 2003.
- [38] Yaroslav G. Chushak. *J. Phys. Chem. B*, 105:11605, 2001.
- [39] C. L. Cleveland. *Physical Review B*, 60(7):5065, 1999.
- [40] Charles L. Cleveland. *J. Chem. Phys*, 94(11):7376, 1991.
- [41] Charles L. Cleveland. *Physical Review Letters*, 79(10):1873, 1997.
- [42] B. Smit D. Frenkel. *Understanding molecular simulation*. Academic Press, 1996.
- [43] Jonathan P. K. Doye. *Physical Review Letters*, 86(16):3570–3574, 2001.
- [44] José Luis Elechiguerra. *Journal of Nanobiotechnology*, 3(6), 2005.
- [45] Dan I. Enache. *Science*, 311:362, 2006.
- [46] Furio Ercolessi. *Physical Review Letters*, 66(7):911, 1991.
- [47] M. Fernández-García. *J. Phys. Chem*, 100(40):16247, 1996.
- [48] Riccardo Ferrando. *Chemical Reviews*, 108(3):845, 2008.
- [49] M. W. Finnis. *Phil. Mag. A*, 50, 1984.

- [50] S. M. Foiles. *Physical Review B*, 32(12):7685, 1985.
- [51] T. R. Forester. *DL_POLY molecular dynamics code*. CCP5, 1995.
- [52] Hutchings G. *J. Catal*, 96:292, 1985.
- [53] M. L. Klein G. J. Martyna. *J. Chem. Phys*, 97:2653, 1992.
- [54] Feng Gao. *J. Am. Chem. Soc*, 131:5734, 2009.
- [55] Yi Gao. *Nano Lett*, 10:1055–1062, 2010.
- [56] Bilal Günes. *International Journal of Modern Physics C*, 11(8):1567–1580, 2000.
- [57] L. Cervera Gontard. *Journal of Physics: Conference Series*, 26:367, 2006.
- [58] Miguel Gracia-Pinilla. *J. Phys. Chem. C*, 112:13492, 2008.
- [59] Michael Griebel. *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*. Springer, Berlin, 2007.
- [60] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation elementary methods*. John Wiley and Sons, 1992.
- [61] Masatake Haruta. *Chemistry Letters*, pages 405–408, 1987.
- [62] D. W. Heerman. *Computer Simulation Methods in Teorical Physics*. Springer-Verlag, 1986.
- [63] Arnim Henglein. *J. Phys. Chem.B*, 104:2201, 2000.
- [64] Alan Hinchliffe. *Modelling molecular Structures*. John Wiley and Sons, 1995.
- [65] José H. Hodak. *J. Phys. Chem. B*, 104:11708, 2000.

-
- [66] W. G. Hoover. *Phys.Rev. A*, 31, 1985.
- [67] Min-Tien Hsiao. *J. Phys. Chem. B*, 110:205–210, 2006.
- [68] Shi-Ping Huang. *J. Phys. Chem. B*, 106:7225, 2002.
- [69] Ana Sánchez Iglesias. *Adv. Mater.*, 18:2529, 2006.
- [70] S. Iijima. *Jpn. J. Appl. Phys*, 26:357, 1987.
- [71] Sumio Iijima. *Physical Review Letters*, 56(6):616, 1986.
- [72] T. Ikeshoji. *Eur. Phys. J. D*, 24:211, 2003.
- [73] T. F. Jaramillo. *Am. Chem. Soc*, 125:7148, 2003.
- [74] Z. H. Jin. *Physical Review B*, 60(1):149–149, 1999.
- [75] Miguel José-Yacamán. *J. Mater. Chem*, 17:1035–1038, 2007.
- [76] Charles P. Poole Jr. *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley and Sons, INC, 2003.
- [77] Nengjiu Ju. *Physical Review B*, 48(4):2721, 1993.
- [78] Amandeep K. *Chem. Mater*, 17:758, 2005.
- [79] Martin Karplus. *Nature Structural Biology*, 9(9), 2002.
- [80] H H Kart. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*, 13:675, 2005.
- [81] H. H. Kart. *Turk J. Phys*, 30:311–317, 2006.
- [82] Min-Joo Kim. *J. Mater. Chem*, 13:1789, 2003.

- [83] Y. Kimura. The quantum sutton-chen many body potentials for properties of fcc metals. Technical report 3, Caltech ASCI, 1998.
- [84] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jhon Wiley and Sons, Inc, séptima edition, 2005.
- [85] Marc R. Knecht. *Chem. Mater*, 20:1019, 2008.
- [86] Ralph E. Kunz. *Physical Review Letters*, 71(24):3987, 1993.
- [87] Pierre Labastie. *Physical Review Letters*, 65(13):1567, 1990.
- [88] Debductta Lahiri. *Journal Of Applied Physics*, 97:094304, 2005.
- [89] S. L. Lai. *Physical Review Letters*, 77(1):99, 1996.
- [90] A. R. Leach. *Molecular Modelling principles and applications*. Pearson Education Limited, 2001.
- [91] B. I. Lee. *Journal of Ceramic Processing Research*, 6(1):31, 2005.
- [92] H. Lei. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(13), 2001.
- [93] Laurent J. Lewis. *Physical Review B*, 56(4):2248, 1997.
- [94] J. H. Lie. *Physics Reports*, 455:1, 2008.
- [95] F. Lindemann. *Z. Phys*, 11:609, 1910.
- [96] Da ling Lu. *Physical Review B*, 55(20):13865, 1997.
- [97] H. B. Liu. *J. Phys. Chem. B*, 110:5191, 2006.
- [98] Xiaoyan Liu. *Chem. Commun*, pages 3187–3189, 2008.

- [99] Z. W. Lu. *Physical Review B*, 44(2):512, 1991.
- [100] W. D. Luedtke. *Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 1996.
- [101] Sergio Mejía-Rosales. *J. Phys. Chem. C*, 111(3), 2007.
- [102] L. Z. Mezey. *Jpn. J. Appl. Phys*, 21:1569–1571, 1982.
- [103] J. M. Montejano. *Physical Review B*, 49(23):16649, 1994.
- [104] Michael Moseler. *Physical Review B*, 60(16):11734, 1999.
- [105] M. Moskovits. *Journal Of Chemical Physics*, 116(23):10435, 2002.
- [106] H. S. Nam. *Physical Review Letters*, 89(27):275502–1, 2002.
- [107] H. S. Nam. *Physical Review B*, 71:233401, 2005.
- [108] H. S. Nam. *Physical Review B*, 75:14204, 2007.
- [109] Michael S. Nashner. *J. Am. Chem. Soc*, 120:8093, 1998.
- [110] Carlos Fernández Navarro. *Transiciones de fase en nanopartículas metálicas*. Tesis de maestría, UANL, 2006.
- [111] J. P. Neirotti. *Journal of Chemical Physics*, 112(23):10340, 2000.
- [112] K. L. Nierholz. page 167. International Symposium on Structure and Dynamics of Heterogeneous Systems, 1999.
- [113] S. Nosé. *J. Chem. Phys*, 81:511, 1984.
- [114] S. Nosé. *Mol Phys*, 52:255, 1984.
- [115] S. Padovani. *Eur. Phys. J. B*, 25:11, 2002.

-
- [116] U. Pal. *Appl. Phys. A*, 79:79, 2004.
- [117] Q. A. Pankhurst. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36:R167, 2003.
- [118] B. Pauwels. *Physical Review B*, 63:165406, 2001.
- [119] P. Pawlow. *Z. Phys. Chem*, 66:545, 1909.
- [120] Simone Piccinin. *Physical Review B*, 77:075426, 2008.
- [121] Laurent Piccolo. *Surface Science*, 592:169, 2005.
- [122] Monde Qhobosheane. *Analyst*, 126:1274, 2001.
- [123] Yue Qi. *Journal of Chemical Physics*, 115(1):385–394, 2001.
- [124] T-Cagin Qi Y. *MRS Symp Ser*, 554:43, 1999.
- [125] Subramanian K. R. *Physical Review B*, 71:195415, 2005.
- [126] H. Rafii-Tabar. *Phil. Mag. Lett*, 63:217, 1991.
- [127] H. Rafii-Tabar. *Physics Reports*, (325):239, 2000.
- [128] D. C. Rapaport. *The art of Molecular Dynamics simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [129] J. L. Rodríguez-López. *Applied Surface Science*, 219:56, 2003.
- [130] J. L. Rodríguez-López. *Physical Review Letters*, 92(19):196102, 2004.
- [131] Gregory S. Rohrer. *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. Cambridge University Press, 2004.
- [132] J. L. Rousset. *Physical Review B*, 58(4):2150, 1998.

- [133] A. V. Ruban. *Physical Review B*, 59(24):15990, 1999.
- [134] Toshio Sakurai. *Physical Review Letters*, 55(5):514, 1985.
- [135] OV Salata. *Journal of Nanobiotechnology*, 2(3), 2004.
- [136] G. Schmid. *Chem. Commun*, pages 697–710, 2005.
- [137] Martin Schmidt. *Nature*, 393:238, 1998.
- [138] Jae-Hyeok Shim. *Journal of Crystal Growth*, 250:558, 2003.
- [139] Andrew N. Shipway. *Chem. Commun*, page 2035, 2001.
- [140] Fabien Silly. *Physical Review B*, 72(165403):1–6, 2005.
- [141] Amandeep K. Sra. *J. Am. Chem. Soc*, 126:6667, 2004.
- [142] Frank Stietz. *Philosophical Magazine B*, 79(9):1281, 1999.
- [143] Chia-Hao Su. *J. Am. Chem. Soc*, 129(7):2139–2146, 2007.
- [144] G. Deleri T-Cagin. *Phys. Rev. B*, 59:3468, 1999.
- [145] S. Tehuacanero. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(7):1663, 1992.
- [146] Pieter Rein ten Wolde. *J. Chem. Phys*, 104(24):9932, 1996.
- [147] Richard Tilley. *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley and Sons, LTD, 2006.
- [148] E. Urrutia-Bañuelos. *Revista Mexicana de Física*, 50(1):53, 2004.
- [149] J. S. van Duijneveldt. *J. Chem. Phys*, 96(6):4655, 1992.
- [150] T. Vystavel. *Applied Physics Letters*, 82(2):197–199, 2003.
- [151] Di Wang. *J. Phys. Chem. C*, 112(23):8617–8622, 2008.

-
- [152] Yanting Wang. *J. Chem. Phys*, 122:214722, 2005.
- [153] Zhong L. Wang. *Physical Chemistry B*, 102(32), 1998.
- [154] Vadim B. Warshavsky. *Physical Review B*, 79(14101), 2009.
- [155] Jan Westergren. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 5:136, 2003.
- [156] S. Xiao. *Eur. Phys. J. B*, 54:479, 2006.
- [157] D. Young. *Computational chemistry*. John Wiley and Sons, 2001.
- [158] X. Yu. *Physical Review B*, 52(3):2102, 1995.
- [159] Dingwang Yuan. *Physical Review B*, 75:085428, 2007.
- [160] H. W. Sheng Z. H. Jin. *Phys. Rev. B*, 60:141, 1999.
- [161] Özdermir Kart. *JAMME*, 31(1):41–46, 2008.
- [162] Guang-Ping Zheng. *Acta Materialia*, 55:5464, 2007.
- [163] C. J. Zhong. *Adv. Mater*, 13:1507, 2001.
- [164] J. Zhong. *J. Phys: Condens. Matter*, 13:11443, 2001.

Apéndice

Apéndice A

On the Structure of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles

On the Structure of Au/Pd Bimetallic Nanoparticles

Sergio J. Mejía-Rosales,* Carlos Fernández-Navarro, Eduardo Pérez-Tijerina, Douglas A. Blom, Lawrence F. Allard, and Miguel José-Yacamán†

*Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico 66450, Materials Science and Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, and Chemical Engineering Department and Texas Advanced Materials Center, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712**Received: September 26, 2006; In Final Form: November 8, 2006*

We performed a study on bimetallic Au/Pd nanoparticles using aberration corrected electron microscopy along with molecular dynamics simulations to investigate the features of specific atomic sites at the surface, which can be related to the high catalytic activity properties of the particles. The calculations mimic the growth of nanoparticles through a cooling process from a molten solid to a crystalline structure at room temperature. We found that the final structure for the alloy particles is neither a cuboctahedral nor an icosahedral, but a complex structure that has a very rough surface and unique isolated Pd sites surrounded by Au atoms. We also found that there is predominance of three specific Pd sites at the surface, which can be directly related to the catalytic activity of the nanoparticles.

1. Introduction

It is considered that nanotechnology applied to catalysis will produce a new generation of catalysts by design, an approach needed to provide a more precise control of selectivity and activity in catalytic reactions. Of especially strong current interest for such studies is gold metal, whose catalytic properties have recently shown high promise.

After the key findings of Hutchings on the properties of Au as catalyst for ethyne hydrochlorination¹ and Haruta on Au as catalyst for CO oxidation at low temperature² there has been a dramatic increase in research on gold catalysts. It is likely that it will be possible in the near future to tailor gold catalysts so they are optimized for reactions such as hydrogen production, fuel cells, fine chemicals, sensors, and the like.

The first well-established application of gold is the use of bimetallic Au–Pd catalysts for the production of vinyl acetate monomers (VAM) from ethane, acetic acid, and oxygen. Enache et al.³ have recently shown that Au–Pd catalysts supported on TiO₂ give very high turnover frequencies for the oxidation of alcohols. In a recent paper, Chen et al. have reported that the high activity for VA formation in the Au–Pd system might be explained by the presence on the surface of Pd atoms that are isolated by the gold atoms.⁴ This is based on the fact that the rate of VA formation is enhanced in the Au–Pd (100) plane with respect to the Au–Pd (111) plane, suggesting that the critical site is a pair of Pd atoms spaced at ~ 3.3 Å. The main role of the gold is suggested to be the stabilization of those sites on the surface.

In the present work we use high-resolution bright-field transmission electron microscopy (TEM) and aberration-corrected high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM, with resolution < 1 Å), coupled with molecular dynamics (MD) calculations, to study Au–Pd nanoparticles. Our study contributes to give a deeper

insight of the understanding of the nature of the catalytic sites, and to suggest a way to improve both the selectivity and activity of gold-based catalysts.

2. Experimental Methods and Calculations

The basic polyol method⁵ was followed to obtain bimetallic nanoparticles passivated with poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Hydrogen tetrachloroaurate (HAuCl₄)(III) hydrate (99.99%) and palladium chloride (PdCl₂) (99.99%) were purchased from Sigma Aldrich; all the materials were used without any further treatment. A 0.4-g sample of PVP was dissolved in 50 mL of EG under vigorous stirring, and reflux heated until the desired temperature was reached (working temperatures ranged from 100 to 190 °C). When preparing the bimetallic nanoparticles, the following criteria were used: after complete dissolution of PVP in EG, 2 mL of an aqueous solution (0.05 M) of PdCl₂ was added. One minute after the change of color of the solution from yellow to dark brown was observed, 1 mL of an aqueous solution of HAuCl₄ (0.1 M) was added to the system. The reaction was carried out for 3 h at constant temperature. This order and time between precursor additions was selected after trying several other possibilities. The one chosen for this work produced the smallest nanoparticle average size and the smallest standard deviation for a synthesis performed at 140 °C. With this procedure we prepared a range of alloys with atomic compositions AuPd, Au₃Pd, and AuPd₃.

A drop of the solution was deposited on a carbon holey film for TEM observation. High-resolution TEM images were acquired with a JEOL 2010F field-emission TEM, a FEI Tecnai 20 Super-twin field-emission TEM, and a Jeol 4000 EX. The images were obtained at the optimum (Scherzer) defocus setting in all of the TEM instruments. HAADF-STEM images were acquired by using a JEOL 2200FS instrument equipped with an aberration corrector on the incident probe (CEOS GmbH, Heidelberg, Germany), which provides a nominal resolution of below 1 Å at an acceptance semiangle of 26.5 mrad.

We performed a set of molecular dynamics simulations on the canonical (NVT) ensemble, with a Nosé-Hoover thermostat

* Address correspondence to this author. E-mail: smejia@fcfm.uanl.mx.

† E-mail: yacamán@che.utexas.edu.

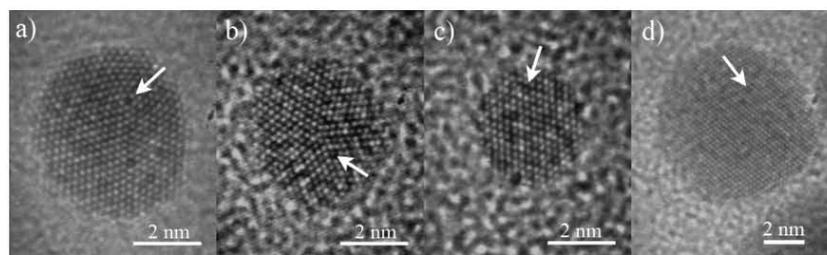


Figure 1. Bright-field TEM images of AuPd nanoparticles prepared by the basic polyol method as described in the text. The arrows show surface sites with vacancies.

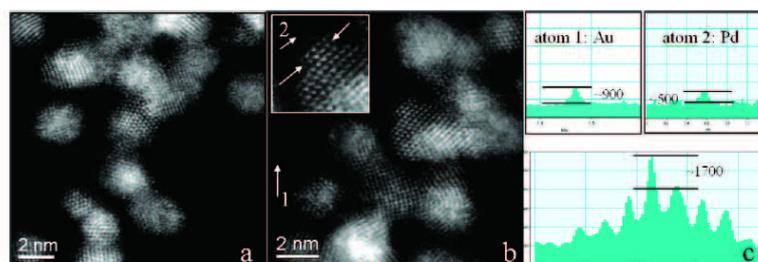


Figure 2. HAADF images of typical AuPd₃ nanoparticles (a and b). Single atom traces (c, top) suggest Pd intensity of 500 counts vs Au intensity of 900 counts. The profile of the atom row indicated on the inset (c, bottom) shows a central column roughly triple the intensity of the adjacent column, presuming all Pd atoms. This suggests the presence of one or more Au atoms in the central column.

that controls the temperature of the thermal bath through the addition of an extra degree of freedom on the Hamiltonian; the dynamics of this additional coordinate rescales the atomic velocities, forcing the system to keep the temperature constant.⁶ The equations of motion were integrated by using the velocity Verlet algorithm, storing the velocities and forces acting on the atoms at every Δt .⁷ We used the MD code DL_POLY v 2.14 to perform the MD calculations.⁸ To determine the appropriate value of Δt , we undertook a series of runs at different time steps, monitoring the stability of the Hamiltonian, and found that the best compromise between Hamiltonian conservation and optimization of computer time was obtained using a value of 1.4 fs. Every system was thermalized by running a simulation 150 ps long to relax the structures. In total, each simulation run was 4.9 ns long. The interatomic potential used in our simulations is the one developed by Raffi-Tabar and Sutton, in a generalization of the Sutton and Chen potential for the case of FCC metallic alloys.⁹ This model has been used successfully to simulate the dynamics and structural properties of different alloys, such as Au–Cu,¹⁰ Cu–Ag, and Cu–Ni.¹¹ We used the functional form and parameters for Au–Pd as reported in ref 12.

3. Results and Discussion

3.1. Experimental Measurements. We have studied the Au/Pd nanoparticles using TEM. Scherzer defocus TEM images for the case of AuPd are shown in Figure 1, panels a–d. In these pictures a very pronounced black and white contrast can be seen, and there are many sites that seem to indicate a surface vacancy (see, for example, the site marked with an arrow in Figure 1a). The same kind of contrast is observed for the particles shown in Figure 1b–d. The particle in Figure 1b corresponds to a decahedron. The particles in Figure 1c,d

correspond to a cuboctahedron, and show the typical FCC structure for the particle. We believe that these sites correspond to extended point defects on the surface such as kinks, edges, and group vacancies.

A second set of observations was made by using HAADF-STEM. Figure 2 shows three typical images of AuPd nanoparticles. In this case the interpretation of the atom images is more straightforward, since the image intensity (I) is $I \propto Z^{1.6}$ (Z = atomic number). The roughness of the surface, due to the presence of extended point defects, can also be seen clearly. The presence of Au atoms in columns of Pd atoms can therefore be inferred by observations on the contrast of the atomic columns. Our experimental preparation method, which involves sequential reduction of the two metals, results in an alloy structure, in contrast with the case of simultaneous reduction that results in a core shell structure in agreement with previous work.¹³

Figure 2 shows HAADF images of nanoparticles of AuPd₃. It is clear that some atomic columns are significantly brighter than adjacent columns, as is shown by the contrast of the arrowed atom row in the inset of Figure 2b. Figure 2c (top) shows intensity traces over two single atoms labeled 1 and 2. These are typical of several such traces in Figure 2b, and suggest that the higher intensity atom is Au, and the lower one is Pd. Since the intensity is proportional to $Z^{1.6}$, the relative single atom intensities should be $791.6/461.6 = 1087/458 = 2.37$. It is very reasonable to assume that the more intense atoms correspond to gold and the less intense atoms correspond to Pd, since the intensity ratio is 1.8, a reasonable approximation of the expected ratio of 2.37, given the low sampling and low signal above background. With regard to the bright central column then, if all Pd, it represents an unreasonable number (at least 3) of Pd atoms extending above the general surface. This is not favored

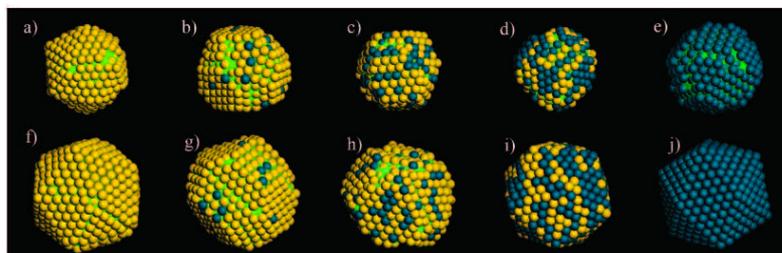


Figure 3. Final configurations at 300 K, obtained after the cooling process. For the Pd and pure Au particles the icosahedral geometry is very well defined; the alloy particles present more complicated shapes. It can be noted the tendency of Au to occupy the surface of the particle. The atoms located at the core have been hidden to emphasize the structure at the surface. The configurations in the upper row correspond to 561-atom particles, and those of the lower row correspond to 923-atom particles. a and f: pure gold, b and g: Au_3Pd , c and h: AuPd , d and i: AuPd_3 , e and j: pure Pd.

energetically; it is likely therefore that one or more Au atoms contribute to the intensity of this column. HAADF image computations of model particles correlating to experimental images will be the subject of a followup paper.

3.2. Molecular Dynamics Calculations. To explain the experimental results, we performed a series of MD simulations for different Au–Pd nanoparticles. We ran simulations on particles of two different sizes, 561 and 923 atoms. The identity of the atoms in the alloys was randomly generated for all cluster concentrations, such that the two atomic species were uniformly distributed along the particles. Five different concentrations were used: pure Au, Au_3Pd , AuPd , AuPd_3 , and pure Pd. The final liquid configuration from a previously computed heating series¹⁴ was used as the initial configuration for the freezing series. This choice of the initial configuration is arbitrary but not improper, in the sense that any configuration obtained at thermal equilibrium would be equally useful, since at high temperatures the atoms are not bound to equilibrium lattice sites, the shape of the particle is constantly changing, and any typical configuration, including the last configuration in the previous run, can be used without producing computation artifacts; nevertheless, it is known that different initial configurations from a molten state may lead to significant differences both on the freezing temperature and on the final configuration of the run (see, for example, ref 15). For each nanoparticle we obtained two series of simulations, each series formed by runs performed within a temperature range from 980 to 300 K, in intervals of 20 K. The starting configuration at a given T was taken from the final state of the run made at the immediate upper temperature, with the appropriate scaling of the atomic velocities to match the corresponding value of T . The resulting final structures at 300 K are shown in Figure 3 for the different relative concentrations of Au–Pd, where we note that the resolidified structures in the pure monometallic particles present well-defined geometries. We can also note from the images of the alloy particles after freezing the tendency of gold atoms to populate the surface.

The resulting caloric curves are drawn in Figure 4, where the freezing transition can be located for each case. As expected, the freezing temperatures, corresponding to the values of T where the curves show a pronounced discontinuity, depend on the relative concentrations of the atomic species.

To investigate the details of the atomic arrangements, we calculated the value of the atomic order parameter q_6 , defined by

$$q_6(i) = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |q_{6m}(i)|^2 \right)^{1/2} \quad (1)$$

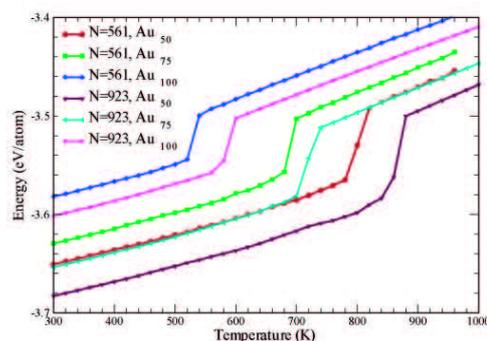


Figure 4. Caloric curves obtained by molecular dynamics for the different simulated particles. The abrupt changes of slope in the curves indicate the freezing transition. The points at 300 K correspond to the structures shown in Figure 3.

where

$$q_{6m}(i) = \frac{\sum_{j=1}^{N_n(i)} Y_{6m}(\mathbf{r}_{ij})}{N_n(i)} \quad (2)$$

are the average of the spherical harmonics of the bonds of the atom with the neighbors. This definition is an appropriate measure of the coordination for each atom.¹⁶ On the basis of the values of q_6 , the atoms in the particles were identified according to their local structure; thus, it was possible to differentiate the atoms with a FCC structure from those with an HCP or a 5-fold structure. This is shown in Figure 5. In the Au and AuPd particles, the structure is formed by parallel alternating groups of rows of HCP (red spheres in the figure) and FCC atoms (gray spheres), whereas in the Au_3Pd system, the particle is structured into several FCC regions separated by HCP-like frontiers. For all of the 561-atom particles simulated in our study, the constructions formed after freezing differ from previous reported results of freezing of larger pure gold nanoparticles, where most of the frozen clusters attained an icosahedral structure. For the 923-atom pure gold nanoparticle, in contrast to the 561-atom particle, the resulting structure after freezing was indeed icosahedral. The runs for a 923-atom pure palladium particle gave also an icosahedron as a final structure, but for the 923-atom alloys Au_3Pd and AuPd , the final structures

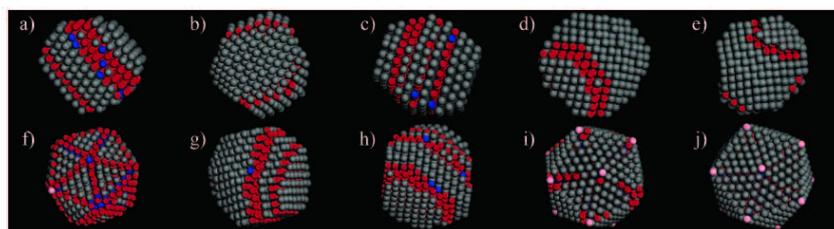


Figure 5. Final configurations at 300 K, obtained after the cooling process. Here, the color of the atoms represents different values of the local order parameter q_6 . Gray spheres represent atoms with an FCC local structure, red spheres are atoms in an HCP environment, pink atoms have a I_h local structure, and blue atoms indicate sites with 5-fold (D_5) symmetry. The configurations in the upper row correspond to 561-atom particles, and those of the lower row correspond to 923-atom particles. a and f: pure gold. b and g: Au_3Pd . c and h: AuPd . d and i: AuPd_3 . e and j: pure Pd.

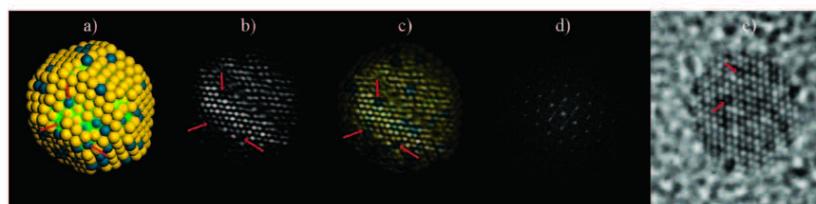


Figure 6. (a) Final configuration for the AuPd 923-atom particle, where the surface roughness can be noted; (b) the corresponding simulated TEM image; (c) overlap of parts a and b; (d) calculated FFT pattern for the simulated particle; (e) TEM image of a real particle of a size similar to that of the simulated particle that shows the same kind of features at the surface.

resembled those obtained in the 561-atom systems. This can be thought of as evidence that the final geometry of the nanoparticles and the local structure after the particle is formed may be determined at least in some part by the relative concentration of the species. Indeed, we can note from the comparison of Figures 3 and 5 that in those nanoparticles being formed by bands of FCC material alternating with bands of HCP material, the surface is rougher than in the particles without alternating bands. A similar appearance of FCC planes embedded on HCP structures and of HCP planes in FCC structures was previously reported and discussed by Chushak and Bartell.¹⁷ The final structure of the bimetallic particle shows in the last two layers a large number of defects; for instance, we can identify vacancies that produce strain around the neighboring atoms. We also identify kinks and edges. We believe that those defects are the result of the faults on the stacking on the atoms in the inner layers of the particle.

3.3. MD and STEM Comparisons. We calculated the corresponding HR-TEM images of the final structures, and we present some of the results in Figure 6. We chose in particular the case of the 923-atom AuPd particle since, as can be seen in Figure 3, this is one of the simulated particles with a less defined geometry, and with vacancies and excess Au at the surface. We use the atomic positions of the final structure obtained with the MD calculations to feed into the multislice program Simu-TEM, to simulate electron microscopy images for different orientations of the sample with respect to the electron beam. For the orientation shown in Figure 6a, the resulting simulated image and its corresponding FFT (showing image periodicities) are shown in Figure 6, panels b and d, respectively. The simulated TEM image was taken in the Scherzer defocus (-405.45 \AA), at a voltage of 400k eV, with a spherical aberration of 1 mm, and a defocus spread of 38 \AA . The variation of the image contrast was controlled by a small tilting angle θ , that for the image shown in the figure was set at $\theta = 0.72^\circ$. Under these conditions, contrast variations producing black and

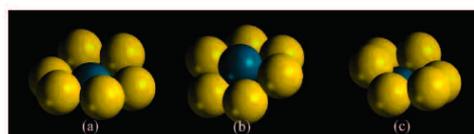


Figure 7. Typical surface sites formed by a Pd atom surrounded by a hexagonal array of Au atoms. The Pd atom is (a) roughly at the same height as the Au atoms, (b) at the top of the Au hexagonal array, and (c) one layer below the Au hexagonal array.

white atom columns are clearly observed in the images; these variations can be thought of as due to thickness variations on the atomic columns and correspond to surface roughness with vacancies and kink sites as the ones shown in the models, as can be noted in Figure 6c, built by the overlap of panels a and b of Figure 6. Figure 6e reproduces one of the real particles presented in Figure 1, to compare the surface features with those observed in the simulated TEM images.

The STEM HAADF images clearly show the special roughness sites. In particular, we have observed a site that is the most common one; this kind of site is pictured in Figure 7. These sites can be described as an hexagonal array of gold atoms with a Pd atom in the center. However, three positions of the Pd are possible, which are (i) the atom one layer below, (ii) the atom in the same layer, and (iii) the Pd at the top of an hexagonal array. It should be noted that in the hexagonal array, the gold atoms surrounding the Pd atom are not on the same plane. Doing a statistical analysis of the surface we found that the sites shown in Figure 7 are the most frequently observed in the simulated structure. These sites are also observed in many experimental images, just as those shown in Figure 1. It should be noted that it is also possible to have the same kind of sites but with the atomic species inverted, i.e., positions of Au and Pd in Figure 7 can be interchanged. We notice that in the alloy, the distance

1260 *J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 3, 2007*

between individual Pd atoms becomes ~ 5.6 Å, which is larger than that obtained by Chen et al.⁴

4. Conclusions

We have performed a systematic study of the structure of bimetallic nanoparticles of Au/Pd using theoretical calculations coupled with experimental data. Alloy nanoparticles with atomic compositions AuPd, Au₃Pd, and AuPd₃ were synthesized by sequential reduction with the polyol method, and analyzed by TEM and HAADF-STEM. The cooling calculation presented in this work mimics the way in which nanoparticles are grown in many experimental conditions. When we performed a molecular dynamics cooling process of a particle containing only one kind of atomic species, we found a very sharp transition to a well-faceted icosahedron with defect-free (111) surfaces, which corresponds to a low-energy shape. In contrast, in the case of particles with two atomic species, the final shape corresponds to a truncated octahedron with a very rough surface, in the sense that the surface contains many defect sites such as kinks, edges, vacancies, and di-vacancies, in agreement with the experimental observations. Our results clearly show that the effect of alloying in the case of Au–Pd is the formation of new structures and the increase of surface roughness. Unlike the particle containing only one atomic species, in the alloy particle the resulting shape is not the most energetically lower one, but its final shape is dictated by the way the particle is cooled down. This might be a consequence of the different atomic ratio and the difference in mobility of the two atomic species from the core to the shell.

Another relevant result can be seen in the structures of Figure 6. As can be seen, the crystal in the AuPd particles is divided in “bands” of atoms with a FCC environment alternating with bands of HCP atoms. This phenomenon was first predicted by Bartell and Chushak,¹⁷ and it is expected to have a profound influence on the electric properties of the nanoparticle. This is a fundamental characteristic of the nanoparticles that may be present at all values of the number of atoms N and relative concentration of the atomic species. Other authors have found a similar behavior.^{18,19} We will discuss these findings in a more extended way elsewhere.

We conclude that producing nanoparticles with the two metals Au and Pd, which are perfectly miscible, results on nanoparticles with a rough surface structure containing kinks, edges, and vacancies. We were able to identify three kinds of sites which contain a Pd atom surrounded by gold atoms. At these sites, the atomic positions around those atoms are distorted. These sites are the most frequently observed on the particle, and it is very likely that such sites are linked to the increase on the

Mejía-Rosales et al.

catalytic activity observed on these particles, since the two metals are in direct contact and this must produce a significant change in their electronic properties.

Acknowledgment. This work was supported by the International Center for Nanotechnology and Advanced Materials of The University of Texas at Austin (ICNAM), the Council for Science and Technology of the State of Nuevo León, México, and the National Council for Science and Technology, México (CONACYT), grant 43772. Computing time on the IBM Power4 resource at the Texas Advanced Computing Center at The University of Texas at Austin, is also acknowledged. Electron microscopy at the High Temperature Materials Laboratory was sponsored by the Assistant Secretary for Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of FreedomCAR and Vehicle Technologies, Oak Ridge National Laboratory, managed by UT-Battelle, LLC, for the U.S. Department of Energy under contract number DE-AC05-00OR22725.

References and Notes

- (1) Hutchings, G. J. *Catal.* **1985**, *96*, 292.
- (2) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *4*, 405.
- (3) Enache, D.; Edwards, J.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A.; Herzing, A.; Watanabe, M.; Kiely, C.; Knight, D.; Hutchings, G. *Science* **2006**, *311*, 362.
- (4) Chen, M.; Kumar, D.; Yi, C.-W.; Goodman, D. *Science* **2005**, *310*, 291.
- (5) García-Gutiérrez, D.; Gutiérrez-Wing, C.; Giovanetti, L.; Ramallo-López, J.; Requejo, F.; José-Yacamán, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3813.
- (6) Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- (7) Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications: New York, 1987.
- (8) Smith, W.; Forester, T. R. *DL_POLY* package of molecular simulation subroutines, 1996.
- (9) Rafii-Tabar, H.; Sutton, A. P. *Philos. Mag. Lett.* **1991**, *63*, 217.
- (10) Rodríguez-López, J.; Montejano-Carrizales, J.; José-Yacamán, M. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *219*, 56.
- (11) Qi, Y.; Çağın, T.; Kimura, Y.; Goddard, W. A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 3527.
- (12) Rafii-Tabar, H. *Phys. Rep.* **2000**, *325*, 239.
- (13) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6028.
- (14) Mejía-Rosales, S. J.; Fernández-Navarro, C.; Pérez-Tijerina, E.; Montejano-Carrizales, J.; José-Yacamán, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12884.
- (15) Nam, H.-S.; Hwang, N. M.; Yu, B. D.; Yoon, J.-K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 275502.
- (16) Chushak, Y.; Bartell, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9328.
- (17) Chushak, Y. G.; Bartell, L. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11605.
- (18) Baletto, F.; Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371.
- (19) Liu, H.; Pal, U.; Pérez, R.; Ascencio, J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5191.

Apéndice B

Estudio teórico del fundido de nanopartículas de $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$

Este artículo se encuentra en revisión para ser publicado en la revista Ciencia UANL.

Estudio teórico del fundido de nanopartículas de Au_xCu_{1-x}

CARLOS FERNÁNDEZ NAVARRO*, SERGIO MEJÍA ROSALES*, EDUARDO PÉREZ TIJERINA*.

Introducción

Las nanopartículas son aglomerados formados de 10 a 10^6 átomos, que tienen diámetros entre 1 y 100 nm¹. El interés en el estudio de las nanopartículas se debe a que exhiben características físicas y químicas únicas, comparadas con las que presentan los materiales en el bulto, que aparecen como consecuencia de la gran cantidad de átomos superficiales debido a la reducción del tamaño, así como de la forma y composición^{2,3,4,5}. Las características han sido estudiadas por más de 30 años haciendo uso de métodos teóricos y experimentales⁶, en la actualidad las nanopartículas de metales puros y aleaciones han despertado gran interés en un amplio rango de aplicaciones y usos tales como nanolitografía, miniaturización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, dispositivos de almacenamiento magnético de alta densidad, aplicaciones biomédicas y catalizadores entre otros^{4,5,7,8,9}.

Los estudios experimentales y teóricos han demostrado que, a comparación del material en bulto para los respectivos sistemas, la temperatura de fusión es más baja y existe una gran diversidad de estructuras como consecuencia de su tamaño finito. Además, se ha demostrado que las partículas no mantienen una estructura fija, sino que fluctúan entre diferentes estructuras y geometrías^{3,4,10,11}. Entre las estructuras más encontradas en tamaños nanométricos están la icosaedrales y la cuboctaedrales, por lo menos en los metales de transición^{9,12}.

Para diseñar procesos eficientes en la fabricación de nanopartículas, es necesario conocer en detalle los efectos que el aumento de la temperatura tiene sobre la estructura y la composición de las nanopartículas. Las simulaciones computacionales ofrecen una herramienta eficaz para estudiar características y proporcionar detalles de las nanopartículas que son difíciles de obtener en experimentos de laboratorio^{13,14}.

El estudio del sistema Au-Cu en bulto ha sido estudiado extensamente pero aún falta mucho por conocer en los sistemas de tamaños nanométricos, y este estudio apunta precisamente en esa dirección. En este trabajo hemos realizado simulaciones de dinámica molecular a nanopartículas de Au-Cu en diferentes concentraciones, haciendo uso del potencial Sutton-Chen cuántico. La meta es estudiar el comportamiento estructural y térmico al cambiar las concentraciones, ya que muchas de sus propiedades y características no están comprendidas completamente. El interés de este sistema, además de su actividad catalítica para la oxidación de CO, radica en el uso que se puede dar en el área médica como agente de

contraste para obtener imágenes de resonancia magnética, con el objetivo de identificar enfermedades en sus etapas iniciales¹⁵, así como en su actividad antibacterial para combatir el *Staphylococcus aureus*¹⁶, y en su selectividad para la oxidación del estireno¹⁷.

Detalles de la simulación

Para nuestro estudio hemos tomado partículas cuboctaedrales de oro (Au) y cobre (Cu) de 561 átomos como configuraciones iniciales, en las concentraciones de Au_{0%}-Cu_{100%}, Au_{25%}-Cu_{75%}, Au_{50%}-Cu_{50%}, Au_{75%}-Cu_{25%} y Au_{100%}-Cu_{0%} donde las aleaciones fueron generadas aleatoriamente (figura 1).

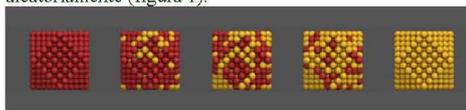


Fig.1. Configuraciones iniciales, las esferas amarillas representan átomos de oro y las esferas rojas átomos de cobre.

Las simulaciones de dinámica molecular se desarrollaron en el ensamble canónico (NVT), haciendo uso del termostato Nosé-Hoover con un tiempo de relajación de 0.01 ps. Las ecuaciones de Newton fueron integradas utilizando el algoritmo de Velocity-Verlet con un time-step de 1.5 fs y 3.5×10^6 pasos de dinámica, dando como resultado 5.25 ns de duración. Las partículas fueron calentadas de 300 a 1000°K en intervalos de 20°K.

Hemos utilizado el potencial interatómico de Sutton y Chen (SC)¹⁸ para modelar las interacciones de los átomos. El potencial SC está basado en el potencial de Finnis-Sinclair¹⁹, ambos potenciales han sido ampliamente usados en la literatura ya que predicen muchas de las propiedades de los metales fcc tales como el Au y Cu. La forma funcional del potencial SC es

$$U(r) = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - C \sqrt{\rho_i} \right],$$

donde

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m.$$

*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Nuevo León

En este potencial, el primer término incluye las interacciones a pares de átomos para tomar en cuenta la repulsión debida al principio de exclusión de Pauli, y el segundo término incluye la densidad local que toma en cuenta la cohesión asociada con cualquier átomo i . Hemos utilizado los parámetros cuánticos para el potencial SC ya que estos parámetros dan una mejor predicción de las propiedades de los metales que los parámetros clásicos²⁰. Para justificar el uso de los parámetros cuánticos del potencial SC, se realizaron simulaciones de dinámica molecular para el fundido de oro y cobre puros, utilizando una caja de simulación con 2048 átomos en un arreglo Fcc y haciendo uso de condiciones periódicas para simular el material en bulto en un sistema a presión constante (NPT). Haciendo la comparación de las temperaturas de fusión y los módulos de bulto obtenidos en las simulaciones realizadas, encontramos una buena coincidencia con los datos experimentales. La diferencia encontrada entre los valores teóricos y experimentales es presumiblemente debida a la naturaleza del potencial utilizado.

Los parámetros del potencial Sutton-Chen utilizados en las simulaciones son reportados en la tabla 1²¹.

Elemento	m	m	ϵ (eV)	c
Au	8	11	7.8052×10^{-3}	53.581
Cu	5	10	5.7921×10^{-3}	84.843

Tabla1. Parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen.

Resultados

Todas las propiedades termodinámicas fueron obtenidas como promedios en el tiempo sobre la posición y velocidad de las partículas. Una de las formas para analizar el comportamiento térmico de las nanopartículas es a través de la curva de energía configuracional vs la temperatura (*curva calórica*). La temperatura de fusión se encuentra localizada en el punto donde la curva calórica sufre un considerable cambio en la pendiente como se muestra en la figura 2. La temperatura de fusión encontrada para la partícula de oro, alrededor de 880°K, es similar a la reportada en el estudio de Chushak y Bartell para partículas de 459 átomos (800°K)⁷ y por Nam *et al.* para 561 átomos (840°K)²², siendo más bajas que las temperaturas de fusión para oro (1336°K) y cobre (1356°K) en bulto. También se observa que la energía configuracional es más favorable cuando se incrementa la cantidad de oro y que las aleaciones no presentan correlación entre la temperatura de fusión y la concentración de Au-Cu; este comportamiento ha sido reportado en otros estudios²³. Las flechas rojas en la figura 2 señalan los cambios energéticos provocados por el cambio estructural.

Para el análisis estructural utilizamos el método del parámetro de orden global (Q_6)²⁴, que esta dado por

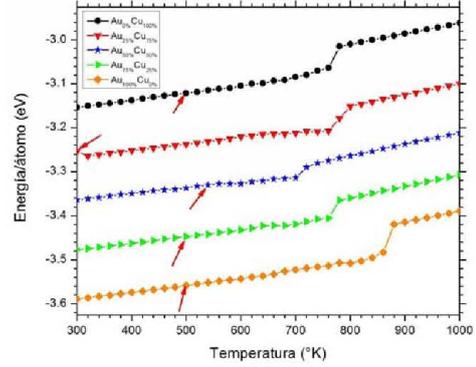


Fig. 2. Energía potencial vs temperatura. Se observa que no hay dependencia de la temperatura de fundido con la concentración de las aleaciones. Las flechas rojas indican el cambio de estructura durante el proceso de fundido.

$$Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 |\overline{Q}_{6m}|^2 \right)^{1/2},$$

donde

$$\overline{Q}_{6m} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_{nb}(i)} Y_{6m}(r_{ij})}{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i)}$$

$N_{nb}(i)$ es el número de primeros vecinos del i -ésimo átomo, r_{ij} es el radio vector que enlaza el átomo i con el átomo j y $Y_{6m}(r_{ij})$ son los armónicos esféricos asociados con cada enlace que junta un átomo con sus vecinos. La distancia de corte para identificar los vecinos cercanos de cada átomo es de 3.5 Å, que corresponde al primer mínimo en la función de correlación a pares para Au.

El parámetro de orden global permite distinguir entre diferentes fases estructurales, teniendo valores diferentes de cero para las estructuras en estado sólido y valores cercanos a cero en el estado líquido. Los valores de Q_6 para las diferentes estructuras ideales se presentan en la tabla 2⁴. Estos valores dependen de las orientaciones relativas y tiene valores únicos para cada estructura cristalina.

Estructura	Q_6
Fcc	0.57
Ih	0.17
Sc	0.35
Hcp	0.48
Bcc	0.51
líquido	0

Tabla 2. Valores de Q_6 para estructuras ideales.

La figura 3 muestra el comportamiento de Q_6 en función de la temperatura. Las gráficas muestran que las partículas mantienen la estructura Fcc después de relajarlas a 300°K, excepto la partícula de Cu que muestra una estructura Hcp. También se observa que a medida que la temperatura se incrementa, las partículas presentan cambios estructurales paulatinos antes de que pierdan por completo su cristalinidad, siendo la transformación de la partícula de $Au_{25\%}Cu_{75\%}$ la más evidente al pasar de la geometría cuboctaedral a icosaedral.

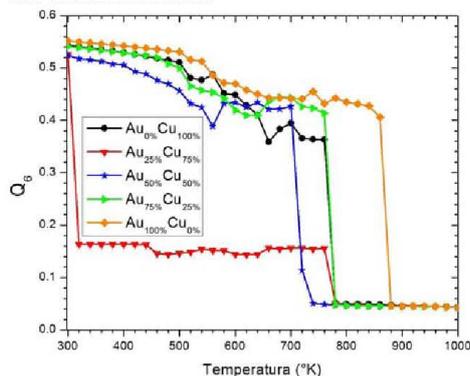


Fig. 3. Parámetro de orden global en función de la temperatura. Se observan los cambios estructurales a medida que la temperatura se incrementa.

Por otro lado, la partícula de oro puro no presenta cambio estructural hacia icosaedro en comparación con la partícula de cobre puro ya que el oro y el cobre tienen diferentes comportamientos, además, se ha encontrado que la estructura icosaedral es más favorable para Cu que para Au²⁵. La figura 4 muestra imágenes de la partícula de $Au_{25\%}Cu_{75\%}$ para ilustrar el cambio de estructura que se da a 320°K. La transformación es no difusiva, lo que puede verse en la gráfica de la figura 4 donde se presenta el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo a 320°K. Este tipo de transformaciones estructurales fue observado por primera vez por Iijima et al.¹¹ en nanopartículas de oro de aproximadamente 20 Å por medio del microscopio electrónico de alta resolución y han sido observadas en otros trabajos teóricos y experimentales^{2,4,26}.

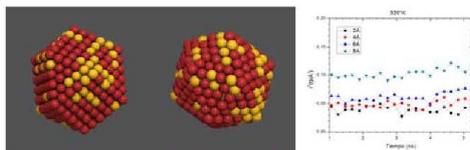


Fig. 4. La imagen de la izquierda presenta una estructura cuboctaedral mientras que la imagen de la derecha presenta una estructura icosaedral. La grafica muestra el desplazamiento cuadrático medio calculado a diferentes distancias del centro de masa.

Además de determinar la temperatura de fusión, hemos encontrado que las partículas exhiben el fundido de la superficie antes de presentar la transición al estado líquido. En un intervalo de temperatura antes de la fusión las fases sólidas y líquidas coexisten, es decir, simultáneamente una fracción de la partícula esta fundida y la otra sólida. Este fenómeno se puede observar en la figura 5 donde se muestra el comportamiento del desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo a 720°K para la partícula de $Au_{50\%}Cu_{50\%}$.

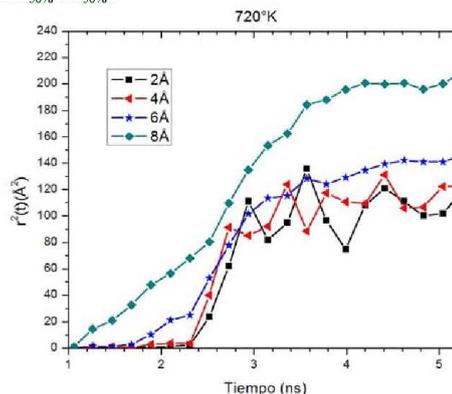


Fig 5. Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo, calculado a diferentes distancias del centro de masa de la partícula $Au_{50\%}Cu_{50\%}$.

En la gráfica se observa que la capa exterior, ubicada a 8Å del centro de masa de la partícula, es la primera en difundirse, siendo los átomos de los bordes de las caras los primeros en perder sus posiciones debido a su bajo número de coordinación (número de vecinos), mientras que las capas más internas se mantienen sin cambio significativo. Este fenómeno sugiere que el fundido de las partículas se da en dos etapas, coexistiendo una fase líquida en la superficie y una fase sólida en el interior. El fundido de la superficie ha sido reportado en otros trabajos de dinámica molecular²⁴, presentándose en todas las concentraciones en nuestro estudio.

También observamos la migración de los átomos de oro hacia la superficie en todas las concentraciones y tamaños. La figura 6 muestra la función de distribución radial (RDF) para los átomos de oro y cobre a diferentes distancias del centro de masa de la partícula de $Au_{25\%}Cu_{75\%}$ a diferentes temperaturas. En la gráfica para la temperatura de 760°K se aprecia que a distancias mayores a 10 Å, la probabilidad de encontrar átomos de oro es mayor que la probabilidad de encontrar átomos de cobre, mientras que después del fundido de la partícula (780°K), la probabilidad de encontrar átomos de oro a distancias menores a 9 Å es muy baja, indicando la segregación de los átomos de oro hacia la superficie. La migración de los átomos de oro hacia la superficie se debe a que tienen menor energía superficial comparados con los átomos de

cobre²⁷. La migración del oro es observada independientemente de la cantidad de átomos de oro presentes en las partículas.

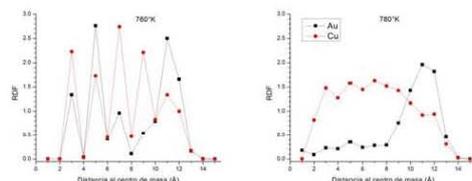


Fig. 6. Función de distribución radial (RDF), proporcional a la probabilidad de encontrar átomos de oro y cobre a diferentes distancias del centro de masa. Izquierda: RDF antes del fundido de la partícula. Derecha: RDF después del fundido de la partícula.

Conclusiones

Por medio de simulaciones de dinámica molecular se estudió el comportamiento térmico y estructural de nanopartículas de Au_x-Cu_{1-x} en distintas concentraciones relativas. A través del parámetro de orden global se ha encontrado que la estructura cuboctaedra no es favorable para las aleaciones con alto porcentaje de cobre, produciéndose una transformación morfológica de cuboctaedro a icosaedro en la partícula de $Au_{2.5\%}-Cu_{7.5\%}$ a baja temperatura. Además se encontró que en las aleaciones no hay dependencia de la temperatura de fusión con la concentración relativa. Para las partículas de oro y cobre puros, las temperaturas de fusión encontradas en nuestras simulaciones son más bajas que las correspondientes para oro y cobre en bulto.

El cálculo del desplazamiento cuadrático medio indica que el fundido de las partículas se da en dos etapas, siendo la superficie la primera en fundirse, seguida por el fundido del resto de la partícula. También se encontró que en todas las aleaciones existe segregación de oro hacia la superficie; este efecto de segregación es de relevancia para la aplicación de las partículas como catalizadores.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo financiero de CONACYT, a través del proyecto 78839 de la convocatoria CB-2007-01. CF agradece a CONACYT el apoyo económico otorgado a través de la beca doctoral.

Resumen

A través de simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico se estudio la fusión de nanopartículas de Au_x-Cu_{1-x} en diferentes concentraciones. Las simulaciones fueron desarrolladas haciendo uso de los parámetros cuánticos para el potencial Sutton-Chen. Del análisis del desplazamiento cuadrático medio se encontró

evidencia del fundido de la superficie antes del fundido del núcleo de la partícula. Además se encontró que las partículas con altos porcentajes de Cu sufren transformaciones estructurales, y segregación de Au hacia la superficie en todas las nanoaleaciones.

Palabras clave: Dinámica molecular, Nanopartículas, Simulaciones, Aleaciones, Nanotecnología.

Abstract

Through molecular dynamics simulations in the canonical ensemble we study the melting transition of Au_x-Cu_{1-x} nanoparticles at different relative concentrations. The simulations were developed making use of the quantum parameters for the Sutton-Chen potential. The analysis of the root mean square gave evidence of the melting of the surface previous to the melting of the nucleus of the particle. In addition, it was found that those particles with high percentage of Cu undergo structural transformations, and that segregation of Au appears towards the surface at all the nanoalloys.

Keywords: Molecular dynamics, Nanoparticles, Simulations, Alloys, Nanotechnology.

BIBLIOGRAFIA

1. Saman Alavi and Donald L. Thompson, A molecular-dynamics study of structural and physical properties of nitromethane nanoparticles, *J. Chem. Phys.* (2004) Vol.120 Num. 21, 10231-10239
2. Charles L. Cleveland and Uzi Landman, The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence, *J. Chem. Phys.* (1991) Vol. 94 Num. 11, 7376-7396
3. M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, Structural and dynamical properties of Cu-Au bimetallic clusters, *J. Chem. Phys.* (1996) Vol. 104 Num. 3, 1056-1066
4. Yanting Wang and S. Teitel, Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Physics* (2005) Vol. 122 Num. 11, 214722-1 – 214722-15
5. Shi-Ping Huang and Perla B. Balbuena, Melting of bimetallic Cu-Ni nanoclusters, *J. Phys. Chem. B.* (2002) Vol. 106 Num. 29, 7225-7236
6. Yu. Ya. Gafner, S. L. Gafner and P. Entel, Formation of an icosahedral structure during crystallization of nickel nanoclusters, *Physics of the Solid State.* (2004) Vol. 46 Num. 7, 1287-1290
7. Yaroslav G. Chushak and Lawrence S. Bartell, Melting and freezing of gold nanoclusters, *J. Phys. Chem. B.* (2001) Vol. 105 Num. 47, 11605-11614
8. Amandeep K. Sra, Trevor D. Ewers, and Raymond E. Schaak, Direct solution synthesis of intermetallic AuCu and AuCu₃ nanocrystals and

- nanowire networks, *Chem. Mater.* (2005) Vol. 17 Num. 4, 758-766
9. Jae-Hyeok Shim, Seung-Cheol Lee, Byeong-Joo Lee, Jin-Yoo Suh and Young Whan Cho, Molecular dynamics simulation of the crystallization of a liquid gold nanoparticle, *Journal of Crystal Growth*. (2003) Vol. 250, 558-564
 10. P. M. Ajayan and L. D. Marks, Quasimelting and phases of small particles, *Physical Review Letters*. (1998) Vol. 60 Num. 7, 585-587
 11. Sumio Iijima and Toshinari Ichiasi, Structural Instability of Ultrafine Particles of Metals, *Physical Review Letters*. (1986) Vol. 56 Num. 6, 616-619
 12. Yu Hang Chui, Gregory Grochola, Ian K. Snook, and Salvy P. Russo, Molecular dynamics investigation of the structural and thermodynamic properties of gold nanoclusters of different morphologies, *Physical Review B*. (2007) Vol. 75 Num. 3, 033404-1 – 033404-4
 13. H. W. Sheng, J. H. He, and E. Ma, Molecular dynamics simulation studies of atomic-level structures in rapidly quenched Ag-Cu nonequilibrium alloys, *Physical Review B*. (2002) Vol. 65 Num. 18, 184203-1 – 184203-10
 14. Min-Joo Kim, Heay-Jin Na, Kyoung Chul Lee, Eun Ah Yoo and Minyung Lee, Preparation and characterization of Au-Ag and Au-Cu alloy nanoparticles in chloroform, *J. Mater. Chem.* (2003) Vol. 13, 1789-1792
 15. Chia-Hao Su, Hwo-Shuenn. Nanoshell Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *J. Am. Chem. Soc.* (2007) Vol. 129 Num. 7, 2139-2146
 16. Min-Tien Hsiao, Shin-Fu Chen, Dar-Bin Shieh. One-Pot Synthesis of Hollow Au_3Cu Spherical-like and Biomineral Botallackite $Cu_2(OH)_3Cl$ Flowerlike Architectures Exhibiting Antimicrobial Activity. *J. Phys. Chem. B*. (2005) Vol. 110 Num. 1, 205-210
 17. Yi Gao, Nan Shao, Yong Pei. Icosahedral Crown Gold Nanoclusters $Au_{43}Cu_{12}$ with High Catalytic Activity. *Nano Lett.* (2010) Vol. 10, 1055-1062
 18. H. Raffi-Tabar and A. P. Sutton, Long-range Finnis-Sinclair potential for fcc metallic alloys, *Philosophical Magazine Letters*. (1991) Vol. 63 Num. 4, 217-224
 19. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, A simple empirical N-body potential for transition metals, *Philosophical Magazine A*. (1984) Vol. 50 Num. 1, 45-55
 20. H. S. Nam, Nong M. Hwang, B. D. Yu, D. Y. Kim, and J. K. Yoon, Free energy approach to the formation of an icosahedral structure during the freezing of gold nanoclusters, *Physical Review B*. (2005) Vol. 71 Num. 23, 233401-1 – 233401-4
 21. Y. Kimura. The quantum Sutton-Chen many body potentials for fcc metals. Technical report 3, Caltech ASCI, (1998)
 22. H. S. Nam, Hwang, B. D. Yu and J. K. Yoon, Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism, *Physical Review Letters*. (2002) Vol. 89 Num. 27, 275502-1 - 275502-4
 23. J.L. Rodríguez-Lopez, J.M. Montejano-Carrizales, M. José-Yacamán, Molecular dynamics study of bimetallic nanoparticles: the case of Au_xCu_y alloy clusters, *Applied Surface Science*. (2003) Vol. 219, 56-63
 24. Sergio J. Mejia-Rosales, Carlos Fernández-Navarro, Eduardo Pérez-Tijerina, Juan Martín Montejano-Carrizales, and Miguel José-Yacamán, Two-stage melting of Au-Pd nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. (2006) Vol. 110 Num. 26, 12884-12889
 25. F. Baletto and R. Ferrando, Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters, *J. Chem. Phys.* (2002) Vol. 116 Num. 9, 3856-3863
 26. Charles L. Cleveland, W. D. Luedtke and Uzi Landman, *Physical Review Letters*. (1998) Vol. 81 Num. 10, 2036 - 2039
 27. Yaroslav G. Chushak. Freezing of Ni-Al bimetallic Nanoclusters in Computer Simulations. *J. Phys. Chem. B*. (2003) Vol. 107 Num. 16, 3747-3751