



Dinámica molecular de nanopartículas de oro-paladio

**SERGIO MEJÍA ROSALES*, CARLOS FERNÁNDEZ NAVARRO*,
EDUARDO PÉREZ TIJERINA*, MIGUEL JOSÉ YACAMÁN****

La capacidad de manipular la materia a escalas atómicas, a través del uso de diversas técnicas experimentales, ha ampliado en gran medida el abanico de aplicaciones para los materiales nanoestructurados. Así, diversos estudios demuestran la efectividad del uso de polvos constituidos por nanopartículas metálicas como catalizadores, y las propiedades mecánicas de las nanoestructuras, distintas a las mostradas por los mismos materiales a escala macroscópica, pueden ser aprovechadas para la síntesis de materiales de interés en diversas áreas de la ingeniería. Así, un ejemplo particularmente interesante es el de las nanopartículas magnéticas, de características muy prometedoras para su uso en radioelectrónica. Pero la importancia del estudio de las nanopartículas no radica sólo en su uso, sino en los posibles efectos nocivos de algunas partículas nanométricas en el ambiente cuando forman parte de contaminantes ambientales.¹

Se considera nanopartícula a una estructura cuyo tamaño característico no supera el orden de decenas de nm.² A estas escalas, el número de átomos en o próximos a la superficie de la partícula es comparable al número total de átomos que forman la estructura, por lo que no es inesperado que las

propiedades electrónicas y termodinámicas de una nanopartícula puedan ser muy distintas a las mostradas macroscópicamente en un mismo elemento o aleación.¹ El contar con estrategias adecuadas para el análisis y predicción de estas propiedades es fundamental para lograr avances significativos en la aplicación controlada de estos materiales. Aunque se han logrado resultados importantes en esta dirección en los últimos años, tanto en la elaboración de modelos teóricos como en técnicas experimentales de análisis, aún existen interrogantes que para responderse requieren del refinamiento de los modelos o de la implementación de nuevas técnicas de medición. En este sentido, una herramienta que ha demostrado su utilidad es la que proporciona la aplicación de simulaciones numéricas.³ A través de una simulación es posible predecir las propiedades de una nanopartícula sujeta a un conjunto dado de condiciones termodinámicas y, por medio de la comparación entre los resultados de una simulación con las observaciones del sistema real realizadas en el laboratorio, es posible incrementar

* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL.

** Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin.

el conocimiento que se tiene sobre las interacciones relevantes en la constitución y comportamiento dinámico de la nanopartícula.

Bajo esta perspectiva, en este trabajo presentamos el análisis de nanopartículas bimetalicas de oro-paladio a través de una serie de simulaciones bajo el esquema de dinámica molecular (DM), con el objetivo de investigar la transición de fundido del sistema al variar su temperatura. Nuestro interés en este tipo de partículas radica en la evidencia de su potencial en aplicaciones relacionadas con la salud, pues se ha encontrado que nanopartículas metálicas son altamente tóxicas para algunos microorganismos, mostrando fuertes efectos bactericidas en varias especies de bacterias, como la *Escherichia coli* y la *Vibrio cholerae*. Además, su acción como agentes antivirales está impulsando importantes trabajos a nivel mundial para investigar su uso como alternativas para el tratamiento contra virus tan devastadores como el VIH o virus de inmunodeficiencia humana.⁴

El método

La técnica de DM ha probado su efectividad desde sus primeras versiones, dado un modelo adecuado para los potenciales de interacción entre las partículas que formen el sistema.⁵ En esencia, la idea principal consiste en partir del Hamiltoniano del sistema:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N U(\mathbf{q}_{ij}), \quad (1)$$

donde el primer término de la derecha representa todas las contribuciones a la energía cinética, dependiente de los momentos \mathbf{p}_i , y el segundo está asociado a la energía potencial, dependiente de las posiciones relativas \mathbf{q}_{ij} . De la mecánica clásica se tiene que, para sistemas en los que los potenciales no dependen expresamente de las velocidades,⁶

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad -\dot{p}_i = \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (2)$$

de donde es posible obtener las ecuaciones de movimiento para cada componente, a través de la Segunda Ley de Newton. En una simulación de DM se requieren como entrada las posiciones y velocidades a tiempo $t = 0$; las posiciones son propuestas de acuerdo con datos experimentales de la estructura, y las velocidades pueden asignarse aleatoriamente de una distribución maxwelliana, de acuerdo con las condiciones termodinámicas que se pretenden simular. Para obtener posiciones y velocidades a un siguiente tiempo, se calculan las fuerzas a t y se utilizan las siguientes aproximaciones, obtenidas por expansiones en series de Taylor:⁷

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2, \quad (3)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2), \quad (4)$$

y los cálculos a tiempos posteriores se realizan aplicando el mismo procedimiento de manera iterativa. Este esquema, que puede variar en sus detalles de una implementación a otra, corresponde a una simulación de DM en el ensamble *microcanónico*, y es válido para sistemas en los que la energía, el número de componentes y el volumen del sistema son cantidades que se conservan. Para sistemas en los que es la temperatura y no la energía la cantidad conservada, el Hamiltoniano se modifica incluyendo un término que hace las veces de *termostato*, y que en esencia se encarga de escalar dinámicamente las velocidades de forma que permanezca fija, simulando la evolución de un sistema en el ensamble *canónico*.⁷

Implementación de las simulaciones

Nuestro sistema de estudio es una nanopartícula bimetalica de oro-paladio de 561 átomos a distintas proporciones relativas, en configuración cubo-octaedral. Realizamos las corridas en el ensamble canónico a distintas temperaturas, con un tiempo de simulación para cada corrida de 5.25 ns, en donde cada paso de tiempo es de 0.0015 ps, y ba-

riendo un rango de temperaturas de 300 a 980 K, para luego volver a enfriar el sistema hasta 300 K, en intervalos de 20 K. La figura 1 muestra las configuraciones iniciales a 300 K, a distintas concentraciones relativas.

Como modelo de potencial de interacción se empleó el de Sutton-Chen (SC),^{9,10} que ha probado ser apropiado para modelar átomos metálicos. La forma funcional del potencial SC es

$$U(r) = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - C \sqrt{\rho_i} \right], \quad (5)$$

donde el primer término incluye las interacciones a pares de átomos, y el segundo término, en donde

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

depende de la densidad atómica local. Los valores de los parámetros del potencial utilizados se reportan en la tabla I.³

Resultados

Calculamos la energía configuracional de los cúmulos como función de la temperatura, y presentamos los resultados en la figura 2. Como se evidencia de las curvas, el sistema experimenta una transición de fundido, que para el caso de un cúmulo constituido por 100% Au, sucede en alrededor de 650 K, en acuerdo con resultados reportados por otros grupos,¹⁰ pero con diferencias en el valor de la temperatura crítica respecto al reportado por Nam *et al.*,¹¹ lo que puede explicarse por las diferencias entre los modelos utilizados para el potencial. También puede notarse que la temperatura de transición muestra una dependencia de la concentración relativa de paladio, contrario a lo que sucede con otras partículas bimetálicas en las que uno de los componentes es oro.¹⁰

En la figura 2 también se muestran las curvas de energía potencial cuando la temperatura se

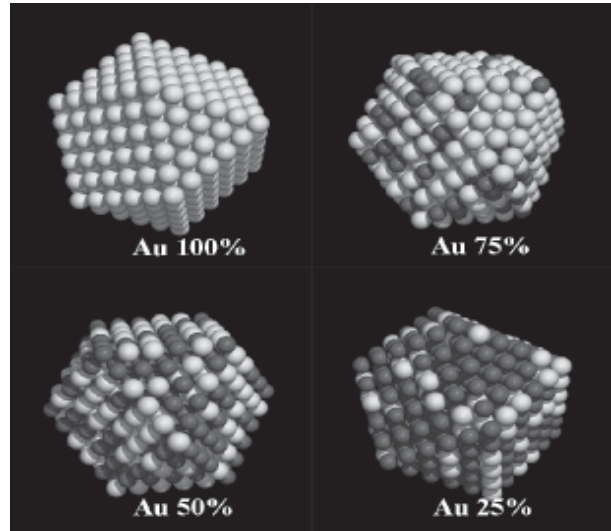


Fig. 1. Configuraciones iniciales de los sistemas simulados por dinámica molecular. Las esferas en dorado representan átomos de oro, mientras que las esferas rojas corresponden a átomos de paladio. La distribución de las especies en las partículas se generó aleatoriamente. La geometría de los cúmulos es cubo-octaedral.

Tabla I. Parámetros para el potencial de Sutton-Chen utilizados en las simulaciones.

Elemento	m	n	\mathcal{E} (eV)	c
Au	8	10	1.2793×10^{-2}	34.408
Pd	7	12	4.1790×10^{-3}	108.27

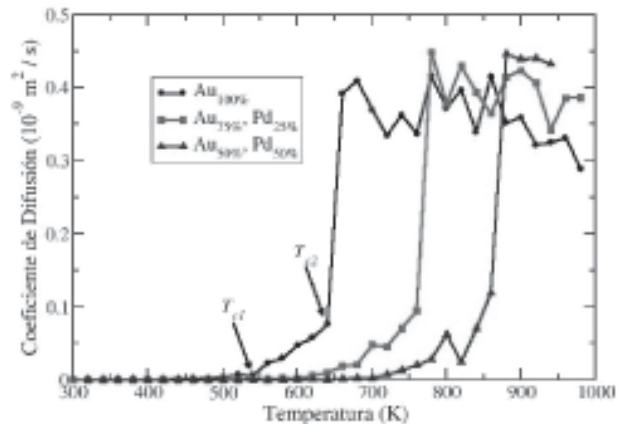


Fig. 2. Energía de configuración vs. temperatura, para distintas concentraciones relativas de oro en la partícula. Las líneas continuas se obtuvieron por calentamiento, y las líneas punteadas corresponden a los resultados de enfriamiento.

decrementa desde 980 K (líneas punteadas), que difieren de las de calentamiento en que la transición de congelación sucede a temperatura distinta a la de fundido, esto es, el sistema presenta histéresis, fenómeno que ha sido observado por otros autores en simulaciones de cúmulos de oro.¹¹ Las curvas de enfriamiento también difieren de las de calentamiento en el valor de la energía configuracional en el equilibrio cuando el sistema está en la fase ordenada, y las diferencias energéticas se vuelven más acentuadas conforme se aumenta la concentración relativa de paladio. Creemos que esta irreversibilidad se explica en parte porque 1) a diferencia del oro, las interacciones del paladio favorecen la formación de estructuras geométricas distintas a la cubo-octaedral (cuando la partícula está hecha exclusivamente de oro el sistema casi recupera su energía potencial original), y al menos parcialmente por 2) la migración de átomos de Au a la superficie, y de átomos de Pd a regiones más internas de la partícula, como se discutirá más adelante.

De las curvas de energía de la figura 2 podemos también notar que, a temperatura menor a la que corresponde la discontinuidad que marca la transición de fundido, existe un ligero cambio de pendiente en la curva, lo que pudiera evidenciar que la transición sucede en dos etapas. Esto es más evidente al analizar el coeficiente de difusión D para cada una de las especies atómicas como función de la temperatura, lo que mostramos en la figura 3, para el caso del Au. Nótese en la figura que, por ejemplo, para el caso de la curva que corresponde a una partícula constituida por 100% Au, el comportamiento del coeficiente D cambia al calentar la partícula de 520 a 540 K, para luego aumentar discontinuamente su valor al calentar el sistema de 640 a 660 K, esto es, en el intervalo de temperaturas en el que la curva de energía muestra también una discontinuidad.

En la figura 4 mostramos configuraciones típicas de los cúmulos a las temperaturas en las que el coeficiente D cambia su comportamiento, que pueden utilizarse para explicar estos cambios en D . Cuando $T < T_{c1}$, los átomos en general conservan su disposición geométrica en la partícula, y cuando $T_{c1} < T < T_{c2}$ las fluctuaciones térmicas son lo

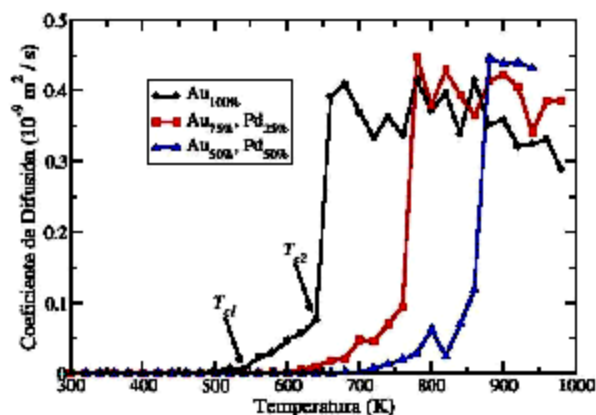


Fig. 3. Coeficiente de difusión del Au como función de la temperatura, para distintas concentraciones relativas en la partícula. Para el caso de la partícula de $Au_{100\%}$ se señalan las temperaturas críticas T_{c1} y T_{c2} .

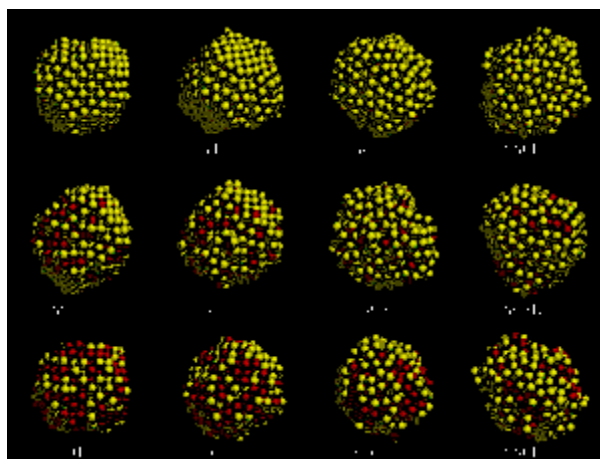


Fig. 4. Configuraciones de las partículas simuladas a temperaturas cercanas a las transiciones de fundido.

suficiente energéticas para comenzar a desplazar los átomos lejos de sus posiciones iniciales, generando defectos en la red cristalina. Cuando $T > T_{c2}$, la fase cristalina desaparece y el cúmulo se desordena, lo que puede considerarse apropiadamente como fundido de la partícula. Asimismo, podemos notar que, para el caso de cúmulos bimetálicos, después de la transición de fundido la aparición de átomos de Pd en la superficie de la partícula se vuelve menos frecuente que antes del fundido, cuando el Pd estaba distribuido de manera aleatoria en el cúmulo. Este fenómeno se ha observado también en otras aleaciones,¹⁰ sucediendo en cada

caso que el elemento que tiene la menor energía superficial es el que segrega hacia la superficie, en este caso, el Au. Sin embargo, en ningún caso el Pd se concentra en la parte más interna de la partícula, como puede verse de las gráficas de la parte superior de la figura 5, donde se muestra el comportamiento de la densidad de átomos de cada especie, según la distancia de cada átomo al centro de la partícula de $\text{Au}_{75\%}\text{-Pd}_{25\%}$, en función de la temperatura. Como puede verse en las gráficas, luego de la transición de fundido la superficie de la partícula tiende a estar más poblada por átomos de Au que por Pd, mientras el máximo en las distribuciones de Pd aparece a distancias, del orden de 10\AA al centro de la partícula, próximas a la superficie, pero sin formar parte de ésta. Las gráficas de la parte inferior de la figura 5 muestran, a mayor detalle, lo que sucede con la estructura conforme la temperatura aumenta. En estas figuras mostramos los perfiles de concentración de las dos

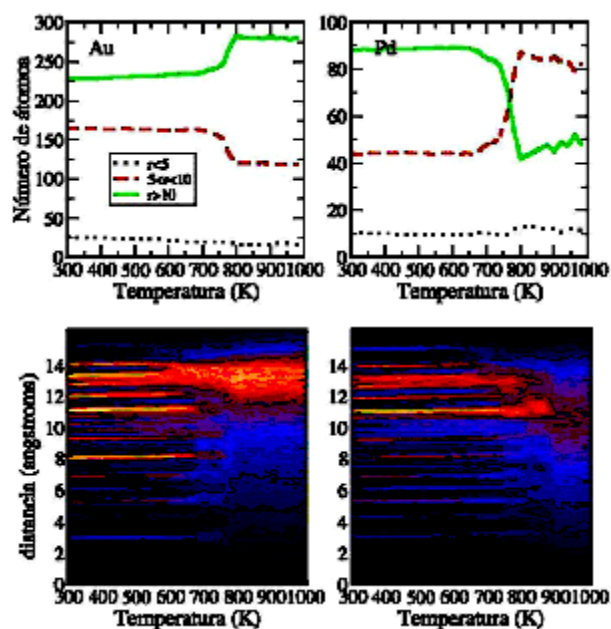


Fig. 5. Arriba: Número promedio de átomos como función de la temperatura, para tres distintos rangos de distancias medidas desde las posiciones de los átomos hasta el centro del cúmulo. La columna de la izquierda corresponde a átomos de oro, y la derecha, a paladio. Abajo: Perfil de concentraciones de oro (izquierda) y paladio (derecha), como función de la distancia del átomo al centro de la partícula, y de la temperatura. Las regiones claras corresponden a alta concentración del elemento, y regiones oscuras implican poca presencia del elemento.

especies (oro en la gráfica de la izquierda, paladio en la derecha), dependiendo de la distancia al centro de la partícula en que se mide la concentración, y de la temperatura a la que se mide. Las regiones intensas corresponden a altas concentraciones del elemento en cuestión, y las regiones oscuras corresponden con poca o nula presencia del mismo elemento. A bajas temperaturas, la aparición de bandas de alta densidad es evidencia de estructura ordenada, y, al aumentar la temperatura, el fundido de la partícula tiene lugar primero en la superficie de ésta, lo que provoca la desaparición de los máximos de densidad a temperaturas cada vez más bajas conforme la distancia de los átomos al centro de la partícula aumenta, sobre todo en este caso en el que la concentración relativa de Pd no es muy elevada (25%). En el caso extremo en que la partícula está formada exclusivamente por Pd notamos que la desaparición de los máximos no ocurre, en acuerdo con lo que muestran las gráficas de energía de la figura 1, que predicen que la transición de fundido para una concentración de 100% Pd sucede a temperaturas fuera del rango estudiado en nuestras simulaciones. De estas observaciones se detecta el papel del Pd para estabilizar incluso la estructura de los átomos de la otra especie en la partícula; basta notar que los máximos en la concentración de Au permanecen bien definidos a temperaturas altas en el caso en que la concentración relativa de Pd es de 75%.

Conclusiones

Se analizaron por dinámica molecular las características estructurales y termodinámicas de cúmulos bimetalicos de oro-paladio a distintas concentraciones relativas, encontrando que la transición de fundido ocurre a valores de temperatura que dependen de las concentraciones, y que el sistema presenta histéresis en las curvas de energía de calentamiento y enfriamiento. La transición de fundido aparenta suceder en dos etapas relacionadas con los desplazamientos de las especies atómicas en la partícula, en donde el oro tiende a aumentar su concentración en la superficie del cúmulo, mientras que el paladio se concentra en las vecindades de la superficie. Este efecto puede ser relevante al

considerar el potencial uso de nanopartículas como catalizadores o como inhibidores virales, pues la capacidad de los nanocúmulos para cumplir estas funciones dependerá en gran medida de las interacciones de los átomos de la superficie de la partícula con los entes que conformen su entorno.

Agradecimientos

Los autores agradecen el tiempo de cómputo asignado en el sistema IBM Power4 del *Texas Advanced Computing Center (TACC), The University of Texas at Austin*. Asimismo agradecen el apoyo financiero del Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología de Nuevo León, a través del proyecto *Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados con aplicaciones en energía y salud*, y de Paicyt, a través de los proyectos CA837-04 y CA1012-04.

Resumen

Por medio de simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico, se estudió la transición de fundido de nanopartículas bimetálicas de oro-paladio a distintas concentraciones relativas, y se calcularon algunas características termodinámicas del sistema. Las simulaciones se implementaron usando un potencial de interacción propuesto por Sutton y Chen para átomos metálicos. Del análisis de los coeficientes de difusión para las distintas especies se encontró evidencia de que la transición de fundido sucede en dos etapas, y que tras el fundido de la partícula los átomos de paladio tienden a emigrar fuera de la superficie, para permanecer ahí incluso después de enfriar el sistema. También se encontró que, contrario a lo que sucede con otras partículas bimetálicas, la concentración relativa de los elementos de la aleación tiene un fuerte efecto en el valor de la temperatura de transición.

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

Abstract

Using Molecular Dynamic simulations on the canonical ensemble, we study the melting transition

of bimetallic gold-palladium nanoparticles, and calculate few thermodynamic and structural properties of the system. The simulations were implemented by the use of an interaction potential due to Sutton and Chen, proposed to model metallic atoms. From the analysis of the diffusion coefficients of both atomic species we found evidence that suggests that the melting transition occurs in a two-stage fashion, and that after the particle melts, palladium atoms tend to emigrate out of the surface and remain there even after the freezing of the particle. We also found that, contrary to what happens with other bimetallic particles, the alloy element concentration has a strong effect on the value of the transition temperature.

Keywords: Molecular dynamics, Nanoparticles, Nanotechnology, Simulations.

Referencias

1. E. L. Nagaev, Equilibrium and quasiequilibrium properties of small particles, *Physics Reports* 222 (4 and 5), 199-307 (1992).
2. J. M. Montejano-Carrizales, J. L. Rodríguez-López, C. Gutiérrez-Wing, M. Miki-Yoshida, and M. José-Yacamán, *Crystallography and Shape of Nanoparticles and Clusters: Geometrical Analysis, Image and Diffraction Simulation, and High Resolution Images*, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Edited by H. S. Nalua, Vol. X, 1-46 (2004).
3. H. Rafii-Tabar, Modelling the Nano-Scale Phenomena in Condensed Matter Physics via Computer-Based Numerical Simulations, *Physics Reports* 325, 239-310 (2000).
4. José Luis Elechiguerra, Justin L. Burt, José R. Morones, Alejandra Camacho-Bragado, Xiaoxia Gao, Humberto H. Lara, and Miguel José-Yacamán, Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, enviado a *Nanoletters*.
5. D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press (1996).
6. Herbert Goldstein, Charles P. Poole, and John L. Safko, *Classical Mechanics*, Addison Wesley

- (2002).
7. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (1989).
 8. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books (2000).
 9. H. Rafii-Tabar and A. P. Sutton, Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys, *Philosophical Magazine Letters* 63, 217-234 (1991).
 10. J. L. Rodríguez-López, J. M. Montejano-Carriales, and M. José-Yacamán, *Molecular Dynamics Study of Bimetallic Nanoparticles: the Case of Au_xCu_y Alloy Clusters*, *Applies Surface Science* 219, 56-63 (2003).
 11. H.-S. Nam, N. M. 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* 89, 275502 (2002).

Recepción: 18 de febrero de 2005
Aceptación: 6 de septiembre de 2005