



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

***DFC; F5A5'89'DCG; F58C'9B'7-9B7-5'9'-B; 9B-9Fæ
.....89'A5H9F-5@9G***

*ESTUDIO POR DINÁMICA MOLECULAR DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA, ES-
TRUCTURAL Y TENDENCIAS DE SEGREGACIÓN EN NANOPARTÍCULAS BI-
METÁLICAS DE PD-PT*

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

CARLOS ALBERTO RODRÍGUEZ PROENZA

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM, QRO.

DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ

TUTOR PRINCIPAL

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM, QRO.

DR. JOSÉ LUÍS RODRÍGUEZ LÓPEZ

COTUTOR

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

DRA. CRISTY LEONOR AZANZA RICARDO

MIEMBRO DE COMITÉ

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM, QRO

DR. GABRIEL LUNA BÁRCENAS

MIEMBRO DE COMITÉ

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS AVANZADOS, IPN, QRO.

SANTIAGO DE QUERÉTARO, MAYO DEL 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

- ✚ Por sobre todas las cosas, a ti señor Jehová, omnipotente Dios, por ser mi pronto auxilio en medio de la tempestad, por estar conmigo en todos los momentos de angustia y tribulación, por acompañarme en las alegrías y tristezas, por darme la fuerza y el ánimo para poder llevar a cabo este proyecto de tesis en medio de estos largos días de trabajo.
- ✚ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) por ser mi casa de estudios a lo largo de estos cinco años de esfuerzo y dedicación, por abrirme tus puertas para llevar a cabo este proyecto de tesis.
- ✚ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su gran apoyo moral y económico en la realización de este trabajo de tesis de doctorado, por ser un baluarte en la formación y desarrollo de nuevos científicos e investigadores en nuestro país.
- ✚ Al Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada (LAVIS) y en especial, al responsable del laboratorio Luís Alberto Aguilar, quien en todo momento me brindó su apoyo incondicional en el uso del clúster de computadoras acopladas con la finalidad de poder llevar a cabo la mayor parte de los cálculos de este trabajo.
- ✚ Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN113317 “Estudio de nanopartículas bimetálicas M-Pd (M = Pt, Au, Ag y Ni) para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible” del cual se elabora esta tesis.
- ✚ A mis asesores de tesis, los doctores Rodrigo Alonso Esparza Muñoz, José Luís Rodríguez López, Cristy Leonor Azanza Ricardo y Gabriel Luna Bárcenas, quienes, con su esfuerzo y dedicación me motivaron en todo momento para que este proyecto de trabajo pudiera llevarse a cabo. Otro agradecimiento a Juan Pedro Palomares Báez quien contribuyó de manera directa en muchos de los cálculos llevados a cabo en este trabajo y en la elaboración de una parte considerable de los programas utilizados en los mismos. A

todos muchas gracias por su dedicación en la realización y revisión del artículo que salió publicado con parte de los resultados de esta tesis.

- ✚ Al Dr. José Antonio Pérez Guzmán por su valioso aporte en el área de soporte técnico computacional y analista de software.
- ✚ A Concepción Arellano Andrade y a la Licenciada Diana Elizabeth Arias Calzadilla quienes, con su desempeño, dedicación, apoyo y motivación me impulsaron en todo momento para que este proyecto pudiera culminarse.
- ✚ A mis amigos Victoria Martínez Barrón, David Miranda Jasso, Guillermo Iván García Alvarado y César Rivero Ibarra, quienes en todo momento me alentaron a echarle ganas al proyecto; a pesar del agotamiento físico, después de las desveladas, nunca faltó una palabra de motivación.
- ✚ A otras personas conocidas quienes también me impulsaron anímicamente en distintos momentos a seguir adelante en la culminación de este trabajo de tesis doctoral y también a aquellas de las que nunca recibí ni una palabra de aliento.
- ✚ A mis familiares más allegados, por su amor y apoyo incondicional, los cuales siempre me llenaron de alegría y estuvieron animando a continuar avanzando en medio del cansancio y malestar resultante las desveladas y el exceso de trabajo.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo de tesis a mi amado hijo Moisés Rodríguez Cano, a Carlos Alberto Rodríguez Proenza, a mis familiares más allegados-hermanos y sobrinos (as) y a todas aquellas personas que permitieron que este proyecto pudiera hacerse una realidad. De igual manera, es un obsequio para todos aquellos que puedan, de alguna manera, utilizar este trabajo como material de consulta para llevar a cabo su trabajo de investigación, así como la programación de trabajos futuros en este campo de la ciencia.

RESUMEN

Poder comprender a escala atómica las características estructurales, el comportamiento térmico y las propiedades de segregación de las nanopartículas es de gran importancia para su síntesis, evaluar su potencial de aplicación, así como el diseño de nuevas estrategias de experimentación. En la actualidad, las nanopartículas bimetálicas son de gran interés por su uso como nanocatalizadores, sensores además de en celdas de combustible y la electroquímica. En este trabajo de tesis, se llevó a cabo un estudio por dinámica molecular de la evolución térmica y estructural, así como de las propiedades de segregación de nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt usando dos tipos de potenciales interatómicos para muchos cuerpos: el modelo del átomo embebido (EAM) y el de Gupta. Inicialmente, las nanopartículas tenían una geometría de tipo cuboctaedral con composiciones $\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ y $\text{Pd}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ formando estructuras de tipo aleación y núcleo-coraza. En el caso de los cálculos llevados a cabo con el potencial del EAM se estudiaron tanto los procesos de calentamiento como de enfriamiento, no siendo así en el caso del potencial de Gupta, donde solamente se llevó a cabo la etapa de calentamiento. Las características de la fusión de cada nanopartícula se estudiaron a partir de los cambios en la energía potencial y la capacidad calorífica como funciones de la temperatura y estos dos criterios, conjuntamente con el de las curvas de variación de los índices de Lindemann fueron utilizados para identificar y calcular los puntos de fusión de cada estructura. Los cambios estructurales que acompañan a los procesos de evolución térmica se investigaron a partir del método del parámetro de orden de enlace (BOP) y, por otra parte, las propiedades de segregación atómica fueron estudiadas a partir de la dependencia con la temperatura de los radios estadísticos. Los resultados para la evolución térmica durante la etapa de calentamiento mostraron en general una fusión en dos etapas: una fusión superficial de los átomos de las capas más externas seguida de la fusión homogénea de los núcleos de las partículas. De manera general se observó un aumento en la estabilidad termodinámica de las nanopartículas con el incremento del contenido de Pt independientemente

del potencial interatómico y del tipo de estructura. Sin embargo, al utilizar el potencial del EAM, los resultados de las simulaciones no permitieron predecir de manera correcta los valores de las temperaturas de fusión de las partículas conforme el contenido de Pt se iba incrementando en las partículas, los cuales mostraron oscilaciones en torno a los valores del número de átomos de Pt. Al usar el potencial de Gupta, los resultados obtenidos para los puntos de fusión mostraron un incremento no lineal en todas las estructuras con el aumento del número de átomos de Pt, lo cual es consistente con lo que físicamente uno esperaría. Por otra parte, los resultados obtenidos para la etapa de enfriamiento indicaron que el potencial del EAM tampoco predice de manera correcta los valores de las temperaturas de cristalización para las estructuras investigadas, de modo que este potencial no funciona de manera correcta en las regiones de altas temperaturas, aunque si predice en forma muy precisa muchas de las propiedades observadas experimentalmente en los sistemas monometálicos en forma de bulto a temperatura ambiente. Al comparar los resultados obtenidos para la estabilidad termodinámica y los puntos de fusión para las nanopartículas de las diferentes familias, se observaron variaciones en sus comportamientos, los cuales fueron atribuidos al tipo de estructura, a la composición y a la manera en la que los átomos de las dos especies se encontraban distribuidos en las partículas. En todos los casos estudiados, los cálculos del BOP predijeron que todas las nanopartículas fueron transformadas estructuralmente desde un empaquetamiento cuboctaedral ideal a estructuras amorfas atravesando por un conjunto de transformaciones de orden local independientemente del potencial utilizado. Durante el proceso de enfriamiento, las nanopartículas estudiadas usando el potencial EAM, mostraron una transformación estructural desde el estado líquido al sólido, generando al final de este proceso estructuras de tipo icosaedral y cuboctaedros maclados de tipo núcleo-coraza. En cuanto al comportamiento de segregación atómica, durante el proceso de calentamiento los resultados de los radios estadísticos mostraron una preferencia de los átomos de Pd a estar segregados en la superficie de las partículas como resultado de la disminución

de la energía de superficie con el incremento de la temperatura, tendiendo a permanecer sobre esta incluso después de la fusión, dando así lugar a la formación de nanopartículas líquidas núcleo-coraza; por el contrario, los átomos de Pt fueron difundidos hacia su núcleo interior y estas evidencias resultaron independientes del potencial interatómico utilizado en las simulaciones. Los resultados obtenidos aquí son consistentes con los reportados en otros trabajos por diversos autores.

ABSTRACT

Atomic-scale understanding of the structural characteristics, thermal behavior and segregation properties of nanoparticles are essential for their synthesis, evaluating potential applications as well as the design of new experimental strategies. At present, bimetallic nanoparticles are of great interest for their use as nanocatalysts, sensors as well as in fuel cells and electrochemistry. In this doctoral thesis, a study of thermal and structural evolution as well as the segregation properties of bimetallic nanoparticles of Pd-Pt was carried out by molecular dynamics simulations using two types of many-body interatomic potentials: the model of the embedded atom (EAM) and that of Gupta potential. At the beginning, each nanoparticle had a cuboctahedral geometry, with compositions $\text{Pd}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$, $\text{Pd}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ and $\text{Pd}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ and forming nanoalloy and core-shell like structures. In the case of calculations carried out with the EAM potential, both the heating and cooling processes were studied, but in the case of Gupta's potential, the situation was somewhat different since only the heating stage was carried out. Melting characteristics of each nanoparticle were studied from the changes in temperature-dependent potential energy and heat capacity and in addition, these two criteria, together with that of the variation curves of the Lindemann indices were used to identify and calculate the melting points of each structure. The structural changes that accompany the thermal evolution processes of all nanoparticles were investigated using the bond order parameter (BOP) method and, on the other hand, the atomic segregation properties were studied based on temperature dependence of the statistical radii. The results for the thermal evolution during heating stage showed a two-stage melting: a superficial melting of the atoms of the outermost layers followed by the homogeneous melting of the nuclei of particles. In general, an increase in the thermodynamic stability of the nanoparticles was observed with the increase of the Pt content regardless of the interatomic potential and nanoparticle of structure. However, when using the EAM potential, the results of simulations did not allow to correctly predict the expected values in the melting temperatures as the Pt content

was increased in the particles, because of the oscillations shown around the number of Pt atoms. When using Gupta's potential, the results obtained for all melting points showed a non-linear increasing in all the structures with the rise in the number of Pt atoms, and this is consistent with what one would physically expect. On the other hand, the results obtained for the cooling stage indicated that the EAM potential does not correctly predict the values of the crystallization temperatures for the structures investigated, so that this potential does not work correctly in the region of high temperatures, although it accurately predicts many of the properties observed experimentally at room temperature for mono-metallic bulk systems. When comparing the results obtained for the thermodynamic stability and the melting points for nanoparticles of the different families, some variations in their behaviors were observed and they were attributed to the type of structure, composition and way in which the atoms of two species were distributed in the particles. In all the cases studied, the BOP calculations predicted that all nanoparticles were structurally transformed from ideal cuboctahedral-packing to amorphous structures through a set of local order transformations regardless of the potential used. During the cooling process, the nanoparticles studied using the EAM potential showed a structural transformation from the liquid to the solid state, leading to twinned core-shell icosahedral and cuboctahedral-like nanostructures at the end of process. In relation to the behavior of atomic segregation, during the heating process the results for statistical radii showed a preference of the Pd atoms to be segregated on the surface of the particles as a result of the decrease of particle surface energy with the temperature increase, tending to remain on it even after melting, thus giving rise to the formation of core-shell liquid nanoparticles; conversely, the Pt atoms were diffused towards their inner core and these evidences were independent of the interatomic potential used in MD simulations. The results obtained here are consistent with those reported by several authors in previous studies.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIA.....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABLAS.....	xvii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. DEFINICIÓN DE NANOPARTÍCULA Y EFECTOS DE SUPERFICIE.....	6
1.1.1. <i>Efectos del tamaño</i>	7
1.1.2. <i>Números geométricos mágicos</i>	8
1.2. NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS.....	9
1.2.1. <i>Nanoaleaciones</i>	10
1.2.1.1. Tipos y estructuras de las nanoaleaciones	12
1.2.1.2. Segregación/mezcla y ordenamiento de las nanoaleaciones.....	14
1.3. INTERÉS EN LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE PD-PT	17
1.4. OBJETIVO GENERAL.....	24
1.4.1. <i>Objetivos particulares</i>	24
2. METODOLOGÍA.....	25
2.1. DETALLES COMPUTACIONALES	25
2.2. CURVAS CALÓRICAS.....	29
2.3. CAPACIDAD CALORÍFICA.....	29
2.4. ÍNDICES DE LINDEMANN.....	30
2.5. RADIO ESTADÍSTICO	31
2.6. PARÁMETRO DE ORDEN ORIENTACIONAL GLOBAL Q_6	32
2.7. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL $G(R)$	34
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
3.1. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL POTENCIAL DEL EAM.....	35
3.1.1. <i>Sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pd₉₂₃</i>	35
3.1.2. <i>Nanoaleaciones Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄</i>	43
3.1.3. <i>Sistemas núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄</i>	78
3.1.4. <i>Comparación entre sistemas monometálicos y bimetálicos</i>	117
3.2. RESULTADOS OBTENIDOS CON EL POTENCIAL DE GUPTA.....	131

3.2.1. Nanoaleaciones $Pd_{614}Pt_{309}$, $Pd_{462}Pt_{461}$, $Pd_{309}Pt_{614}$	160
3.2.2. Sistemas núcleo-coraza $Pd_{309}@Pt_{614}$, $Pd_{462}@Pt_{461}$ y $Pd_{614}@Pt_{309}$	187
3.2.3. Sistemas núcleo-coraza $Pt_{614}@Pd_{309}$, $Pt_{461}@Pd_{462}$ y $Pt_{309}@Pd_{614}$	216
3.2.4. Comparación entre los sistemas simulados con Gupta.....	235
3.3. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON LOS DOS POTENCIALES	255
4. CONCLUSIONES	260
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	267
APÉNDICE A: DINÁMICA MOLECULAR	285
APÉNDICE B: MÉTODO DE MONTECARLO	294
APÉNDICE C: POTENCIALES INTERATÓMICOS	297

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. CÚMULOS DE ALTA SIMETRÍA QUE TIENEN CAPAS GEOMÉTRICAS COMPLETAS CON LOS NÚMEROS MÁGICOS [41].....	9
FIGURA 1.2. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE ALGUNOS POSIBLES PATRONES DE MEZCLA: (A) NÚCLEO-CORAZA, (B) SUB-CÚMULO SEGREGADO, (C) MEZCLADO, (D) TRES CAPAS. LAS IMÁGENES MUESTRAN LAS SECCIONES TRANSVERSALES DE LOS CÚMULOS.	13
FIGURA 1.3. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS DE $PT_{NÚCLEO}PD_{CORAZA}$ POR ABLACIÓN LÁSER DE BARRAS DE ALEACIONES DE PD-PT.....	17
FIGURA 1.4. CÚMULOS DE 29 ÁTOMOS CON GEOMETRÍA DECAÉDRICA CUBIERTAS EN FORMA DE ESTRELLA Y CUYAS ESTRUCTURAS SON LA DE MÁS BAJA ENERGÍA (SEGÚN SE PREDIJO A PARTIR DE LOS CÁLCULOS CON EL POTENCIAL DE GUPTA) PARA EL $PD_{15}PT_{14}$, $PD_{14}PT_{15}$ Y $PD_{12}PT_{17}$ CON SIMETRÍA PENTAGONAL [81]. LAS ESFERAS AZULES (GRIS OSCURO) Y VERDES (GRIS CLARO) CORRESPONDEN A LOS ÁTOMOS DE PD Y PT, RESPECTIVAMENTE.	19
FIGURA 1.5. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE TRES SISTEMAS DIFERENTES DE NANOPARTÍCULAS DE PT-ALEACIÓN CON SUS CORRESPONDIENTES ESPECTROS DE NMR PARA EL ^{195}Pt : (A) PT-PD, (B) PT-RH, Y (C) PT-RU. LOS ÁTOMOS DE PT, PD, RH Y RU SE MUESTRAN DE COLOR AZUL, VERDE, ROJO, Y NEGRO, RESPECTIVAMENTE.	20
FIGURA 3.1. CURVAS CALÓRICAS Y VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA CON LA TEMPERATURA ((A) Y (C)-ETAPA DE CALENTAMIENTO) Y ((B) Y (D), ETAPA DE ENFRIAMIENTO) PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS CUBOCTAEDRALES PD_{923} Y PT_{923}	37
FIGURA 3.2. VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LOS CLÚSTERES CUBOCTAEDRALES PD_{923} Y PT_{923} DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	39
FIGURA 3.3. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA PARA EL CLÚSTER CUBOCTAEDRAL PD_{923} A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	41
FIGURA 3.4. VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE ORIENTACIONAL RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LOS CLÚSTERES CUBOCTAEDRALES PD_{923} Y PT_{923} DURANTE EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.....	42
FIGURA 3.5. CURVAS CALÓRICAS Y VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA CON LA TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES $PD_{309}PT_{614}$ Y $PT_{309}PD_{614}$ DURANTE LAS ETAPAS DE CALENTAMIENTO (A Y C) Y ENFRIAMIENTO (B Y D).....	44
FIGURA 3.6. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL PD Y EL PT CON RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES: (A) $PD_{309}PT_{614}$ Y (B) $PT_{309}PD_{614}$ DURANTE EL CALENTAMIENTO.	54
FIGURA 3.7. VARIACIÓN DEL PARÁMETRO DE ORDEN ORIENTACIONAL DE ENLACE CON RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES $PD_{614}PT_{309}$ Y $PD_{309}PT_{614}$	58

FIGURA 3.8. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.	60
FIGURA 3.9. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL PARA LA NANOALEACIÓN CUBOCTAEDRAL $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	62
FIGURA 3.10. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.....	64
FIGURA 3.11. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL PARA LOS PARES Pd-Pt A DIFERENTES TEMPERATURAS EN LA NANOALEACIÓN CUBOCTAEDRAL $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	67
FIGURA 3.12. CURVAS DE VARIACIÓN DE LA ENERGÍA POTENCIAL (COLOR ROJO), LOS ÍNDICES DE LINDEMANN GLOBALES (COLOR AZUL) Y LA CAPACIDAD CALORÍFICA (COLOR VERDE) CON LA TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ (GRÁFICAS A Y B) Y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ (GRÁFICAS C Y D).	68
FIGURA 3.13. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE EL ENFRIAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt. EL ESTADO DE CRISTALIZACIÓN COMIENZA A LA TEMPERATURA APROXIMADA $T_f = 960.1$ K.	69
FIGURA 3.14. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE EL ENFRIAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.	71
FIGURA 3.15. DEPENDENCIA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL Q_6 PARA LAS NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ Y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.	77
FIGURA 3.16. (A) Y (B) CURVAS CALÓRICAS DE CALENTAMIENTO Y ENFRIAMIENTO PARA LAS ESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES NÚCLEO-CORAZA $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ (CURVAS DE COLOR NEGRO) Y $Pt_{309}@Pd_{614}$ (CURVAS DE COLOR ROJO). (C) Y (D) DEPENDENCIAS DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA CON LA TEMPERATURA.	79
FIGURA 3.17. VARIACIÓN DEL RADIO ESTADÍSTICO CON LA TEMPERATURA PARA LAS ESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES NÚCLEO-CORAZA (A) $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ Y (B) $Pt_{309}@Pd_{614}$ DURANTE EL CALENTAMIENTO....	88
FIGURA 3.18. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER CUBOCTAEDRAL $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.....	93
FIGURA 3.19. DEPENDENCIA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE ORIENTACIONAL GLOBAL Q_6 CPN RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LAS NANOPARTÍCULAS CUBOCTAEDRALES NÚCLEO-CORAZA $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ Y $Pt_{309}@Pd_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.....	96
FIGURA 3.20. CURVAS DE VARIACIÓN DE LA ENERGÍA POTENCIAL (COLOR ROJO), LOS ÍNDICES DE LINDEMANN GLOBALES (COLOR AZUL) Y LA CAPACIDAD CALORÍFICA (COLOR VERDE) CON LA TEMPERATURA PARA LAS	

NANOALEACIONES CUBOCTAEDRALES $Pd_{309}@Pt_{614}$ (GRÁFICAS A Y B) Y $Pt_{309}@Pd_{614}$ (GRÁFICAS C Y D) DURANTE EL CALENTAMIENTO.	97
FIGURA 3.21. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA, A DIFERENTES TEMPERATURAS, PARA LA ESTRUCTURA CUBOCTAEDRAL NÚCLEO-CORAZA $Pd_{309}@Pt_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	98
FIGURA 3.22. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA, A DIFERENTES TEMPERATURAS, PARA LA ESTRUCTURA CUBOCTAEDRAL NÚCLEO-CORAZA $Pt_{309}@Pd_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	106
FIGURA 3.23. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER CUBOCTAEDRAL $Pt_{309}@Pd_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.	109
FIGURA 3.24. CURVAS DE VARIACIÓN CON LA TEMPERATURA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL, Q_6 , PARA LAS ESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES DE TIPO NÚCLEO-CORAZA $Pd_{309}@Pt_{614}$ Y $Pt_{309}@Pd_{614}$ DURANTE EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.	114
FIGURA 3.25. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER CUBOCTAEDRAL $Pd_{309}@Pt_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE LA ETAPA DE ENFRIAMIENTO.	115
FIGURA 3.26. IMÁGENES PARA DISTINTAS CONFIGURACIONES DEL CLÚSTER CUBOCTAEDRAL $Pt_{309}@Pd_{614}$ CON 923 ÁTOMOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DURANTE LA ETAPA DE ENFRIAMIENTO. LOS ÁTOMOS DE COLOR VERDE AZUL CORRESPONDEN AL Pd Y LOS DE COLOR AZUL OSCURO AL Pt.	116
FIGURA 3.27. DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA POTENCIAL CON LA TEMPERATURA PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS, ALEACIONES Y ESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA SIMULADAS CON EL POTENCIAL EAM DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	119
FIGURA 3.28. DEPENDENCIA DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN CON RESPECTO AL CONTENIDO DE PLATINO. (A) NANOALEACIONES Y (B) ESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA. LOS PUNTOS DE LOS EXTREMOS CORRESPONDEN A LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Pd Y Pt, RESPECTIVAMENTE.	121
FIGURA 3.29. DEPENDENCIAS DE LA ENERGÍA POTENCIAL CON LA TEMPERATURA PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SIMULADOS CON EL POTENCIAL EAM DESPUÉS DEL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.	122
FIGURA 3.30. CURVAS CALÓRICAS PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS OPTIMIZADOS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO SIMULADAS CON EL POTENCIAL DE GUPTA. LOS VALORES DE ENERGÍA POTENCIAL DE CADA PARTÍCULA FUERON MULTIPLICADOS DISTINTOS VALORES DE ESCALA PARA ACERCAR MÁS LAS CURVAS Y EN ESTE SENTIDO PODER APRECIAR MEJOR SUS CARACTERÍSTICAS.	133
FIGURA 3.31. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LOS ÍNDICES DE LINDEMANN GLOBALES PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y NANOALEACIONES OPTIMIZADAS PREVIAMENTE POR EL MÉTODO DE MONTECARLO.	136

FIGURA 3.32. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA PARA LOS CLÚSTERES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS OPTIMIZADOS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	140
FIGURA 3.33. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE FUSIÓN CON RESPECTO AL NÚMERO DE ÁTOMOS DE PLATINO PARA LAS NANOPARTÍCULAS OPTIMIZADAS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.	142
FIGURA 3.34. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL Q_6 PARA LAS NANOALEACIONES OPTIMIZADAS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO JUNTAMENTE CON LAS CONTRAPARTES MONOMETÁLICAS.....	144
FIGURA 3.35. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt CON RESPECTO A LA TEMPERATURA EN LA NANOPARTÍCULA Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ OPTIMIZADA CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.	151
FIGURA 3.36. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt CON RESPECTO A LA TEMPERATURA EN LA NANOPARTÍCULA Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ OPTIMIZADA CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.	154
FIGURA 3.37. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt CON RESPECTO A LA TEMPERATURA EN LA NANOPARTÍCULA Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ OPTIMIZADA CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.	157
FIGURA 3.38. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS INICIALES DE LOS ÁTOMOS DE Pd PARA LAS NANOALEACIONES OPTIMIZADAS COMO FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE Pd EN LA NANOALEACIÓN.....	160
FIGURA 3.39. CURVAS CALÓRICAS PARA LAS NANOALEACIONES PURAS Y LAS PARTÍCULAS MONOMETÁLICAS DE Pd ₉₂₃ Y Pt ₉₂₃ DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	161
FIGURA 3.40. DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO CON LA TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES Y ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.	163
FIGURA 3.41. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA PARA LAS NANOALEACIONES Y SISTEMAS MONOMETÁLICOS CUBOCTAEDRALES CORRESPONDIENTES A LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	166
FIGURA 3.42. DEPENDENCIA DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN DE LAS NANOALEACIONES DE Pd-Pt CON EL CONTENIDO DE PLATINO EN LAS ESTRUCTURAS.	167
FIGURA 3.43. DEPENDENCIA DE LOS ÍNDICES DE LINDEMANN GLOBALES CON LAS TEMPERATURA PARA LAS NANOALEACIONES Y SISTEMAS MONOMETÁLICOS.	169
FIGURA 3.44. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS CON LA TEMPERATURA PARA LOS ÁTOMOS DE Pd Y Pt EN LA NANOALEACIÓN CUBOCTAEDRAL Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ DURANTE EL CALENTAMIENTO.	170
FIGURA 3.45. DEPENDENCIA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt CON LA TEMPERATURA PARA LA NANOALEACIÓN Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	174
FIGURA 3.46. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL PALADIO Y EL PLATINO PARA LA NANOALEACIÓN CUBOCTAEDRAL Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.....	178
FIGURA 3.47. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL Q_6 PARA LAS NANOALEACIONES DE Pd-Pt Y LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	182

FIGURA 3.48. CURVAS CALÓRICAS PARA LAS NANOPARTÍCULAS PD ₉₂₃ , PT ₉₂₃ , PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ Y PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ OBTENIDAS DESPUÉS DE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	188
FIGURA 3.49. DEPENDENCIA DE LOS ÍNDICES DE LINDEMANN CON LA TEMPERATURA PARA LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS CUBOCTAEDRALES DE LA FAMILIA PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ Y PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ CONJUNTAMENTE CON LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS DURANTE EL CALENTAMIENTO.	190
FIGURA 3.50. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA PARA PARA LA FAMILIA DE PARTICULAS PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ Y PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ Y SISTEMAS MONOMETÁLICOS DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	191
FIGURA 3.51. RADIOS ESTADÍSTICOS COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA LAS ESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES NÚCLEO-CORAZA PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ Y PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ DURANTE EL CALENTAMIENTO.	193
FIGURA 3.52. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL Q ₆ PARA LAS ESTRUCTURAS MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS PD ₉₂₃ , PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ , PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ Y PT ₉₂₃ DURANTE EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	196
FIGURA 3.53. DEPENDENCIA DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN CON RESPECTO AL NÚMERO DE PLATINO PARA LA FAMILIA DE NANOPARTÍCULAS PD ₉₂₃ , PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ , PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ Y PT ₉₂₃	211
FIGURA 3.54. DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA POTENCIAL CON LA TEMPERATURA PARA LOS SISTEMAS OPTIMIZADOS Y PUROS DE LA FAMILIA PD ₉₂₃ , PD ₆₁₄ @PT ₃₀₉ , PD ₄₆₂ @PT ₄₆₁ , PD ₃₀₉ @PT ₆₁₄ Y PT ₉₂₃	213
FIGURA 3.55. CURVAS DE VARIACIÓN CON LA TEMPERATURA DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE LA FAMILIA PT@PD Y SISTEMAS MONOMETÁLICOS.	217
FIGURA 3.56. DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA POTENCIAL CON LA TEMPERATURA DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO PARA LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS CUBOCTAEDRALES OPTIMIZADOS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO COJUNTAMENTE CON LOS DE LA FAMILIA DE CLÚSTERES NÚCLEO-CORAZA PT@PD.	218
FIGURA 3.57. VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA CON LA TEMPERATURA PARA LAS NANOPARTÍCULAS DE LA FAMILIA PT@PD CONJUNTAMENTE CON LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS.	221
FIGURA 3.58. DEPENDENCIA DE LOS ÍNDICES DE LINDEMANN CON LA TEMPERATURA PARA LOS CLÚSTERES BIMETÁLICOS DE LA FAMILIA PT@PD Y SISTEMAS MONOMETÁLICOS PD ₉₂₃ Y PT ₉₂₃ PARA EL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	223
FIGURA 3.59. DEPENDENCIA DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN CON EL CONTENIDO DE ÁTOMOS DE PLATINO PARA LOS CLÚSTERES DE LA FAMILIA PD ₉₂₃ , PT ₃₀₉ @PD ₆₁₄ , PT ₄₆₁ @PD ₄₆₂ , PT ₆₁₄ @PD ₃₀₉ Y PT ₉₂₃	226
FIGURA 3.60. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL PARÁMETRO DE ORDEN DE ENLACE GLOBAL Q ₆ PARA LOS CLÚSTERES DE LA FAMILIA PT@PD CORRESPONDIENTE AL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	229
FIGURA 3.61. DEPENDENCIAS DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL PD Y PT CON RESPECTO A LA TEMPERATURA PARA LOS CLÚSTERES DE LA FAMILIA PT@PD OBTENIDAS DESPUÉS DE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	230
FIGURA 3.62. DEPENDENCIA DEL GAP INICIAL ΔR _i CON EL CONTENIDO DE ÁTOMOS DE PLATINO PARA LOS CLÚSTERES BIMETÁLICOS DE LA FAMILIA PT@PD.	233

FIGURA 3.63. DEPENDENCIA DE LOS GAPS FINALES, ΔR_f , CON EL CONTENIDO DE PLATINO PARA LOS CLÚSTERES CUBOCTAEDRALES DE LA FAMILIA Pt@Pd.	235
FIGURA 3.64. CURVAS CALÓRICAS PARA LAS NANOALEACIONES DE Pd-Pt Y CLÚSTERES DE LAS FAMILIAS DE TIPO NÚCLEO-CORAZA Pd@Pt Y Pt@Pd DURANTE LOS PROCESOS DE CALENTAMIENTO.	245

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. CONFIGURACIONES CUBOCTAEDRALES INICIALES (IDEALES) USADAS EN LAS SIMULACIONES. EL SÍMBOLO DE ARROBA SIGNIFICA QUE LA ESTRUCTURA ES DE TIPO NÚCLEO-CORAZA.	26
TABLA 2.2. VALORES DE LOS PARÁMETROS DE ORDEN DE ENLACE ORIENTACIONAL GLOBAL Q_4 Y Q_6 CALCULADOS PARA NANOPARTÍCULAS IDEALES TOMANDO EN CUENTA LAS INTERACCIONES A PRIMEROS VECINOS [92], [105], [121]. LOS VALORES CORRESPONDIENTES A LAS DOS ÚLTIMAS REFERENCIAS FUERON CALCULADOS PARA ESTRUCTURAS QUE HAN PERDIDO SUS POSICIONES IDEALES.....	33
TABLA 2.3. INTERVALOS PARA DETERMINAR LA ESTRUCTURA GLOBAL DE NANOPARTÍCULAS NO IDEALES. LOS CÁLCULOS FUERON REALIZADOS CONSIDERANDO SÓLO LA INTERACCIÓN A PRIMEROS VECINOS [121]......	34
TABLA 3.1. PROPIEDADES ELÁSTICAS, DE RED Y DE VACANCIAS PARA EL PALADIO Y EL PLATINO CALCULADAS A 300 K PARTIR DE LOS POTENCIALES EAM Y GUPTA, CONJUNTAMENTE CON LOS VALORES CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE PARA ESTOS METALES.	46
TABLA 3.2. EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LAS ESTRUCTURAS BIMETÁLICAS CUBOCTAEDRALES DE TIPO ALEACIÓN $Pd_{309}Pt_{614}$ Y $Pt_{309}Pd_{614}$ DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO ENTRE 300 Y 1600 K. LAS ESFERAS DE COLOR AZUL REPRESENTAN A LOS ÁTOMOS DE Pt MIENTRAS QUE LAS DE COLOR VERDE-AZUL, A LOS DE Pd.	51
TABLA 3.3. EVOLUCIÓN TÉRMICA DE LAS ESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES NÚCLEO-CORAZA $Pd_{309}@Pt_{614}$ Y $Pt_{309}@Pd_{614}$ DURANTE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO ENTRE 300 Y 1200 K. LAS ESFERAS DE COLOR AZUL REPRESENTAN A LOS ÁTOMOS DE Pt MIENTRAS QUE LAS DE COLOR VERDE-AZUL, A LOS DE Pd.....	80
TABLA 3.5. VALORES DE ENERGÍA POTENCIAL A 300 Y 1600 K PARA DIFERENTES ESTRUCTURAS MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS CUBOCTAEDRALES, CALCULADOS PARA LOS PROCESOS DE CALENTAMIENTO Y ENFRIAMIENTO, DESPUÉS DE HABER SIDO SOMETIDAS A SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR.	118
TABLA 3.6. PUNTOS DE FUSIÓN Y CRISTALIZACIÓN PREDICHOS PARA LOS DISTINTOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DESPUÉS DE LOS PROCESOS DE CALENTAMIENTO Y ENFRIAMIENTO.....	123
TABLA 3.7. PUNTOS DE FUSIÓN PROMEDIADOS Y DESVIACIONES ESTÁNDARES CALCULADOS PARA LAS NANOPARTÍCULAS MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS OPTIMIZADAS POR EL MÉTODO DE MONTECARLO.	141
TABLA 3.8. VALORES INICIALES PARA LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DE LOS ÁTOMOS DE Pd Y Pt CALCULADOS A 300 K PARA LAS NANOALEACIONES OPTIMIZADAS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO, CONJUNTAMENTE CON LA VARIACIÓN CORRESPONDIENTE EN ESTA CANTIDAD.....	159
TABLA 3.9. VALORES DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO PARA LAS ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS POR MONTECARLO Y LAS NANOALEACIONES DE Pd-Pt CON SUS GAPS CORRESPONDIENTES DE ENERGÍA POTENCIAL DESPUÉS DE SIMULADAS POR DINÁMICA MOLECULAR A 300 K.....	164
TABLA 3.10. PUNTOS DE FUSIÓN PARA LAS ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO Y NANOALEACIONES CONJUNTAMENTE CON LOS VALORES CORRESPONDIENTES A LOS SISTEMAS PUROS. EN TABLA SE MUESTRAN LOS VALORES MEDIOS CONJUNTAMENTE CON SUS DESVIACIONES ESTÁNDARES MUESTRALES.....	164

TABLA 3.11. PUNTOS DE FUSIÓN PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Pd ₉₂₃ Y Pt ₉₂₃ , ASÍ COMO PARA LOS CLÚSTERES BIMETÁLICOS Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉ , Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁ Y Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄ DE TIPO NÚCLEO-CORAZA PUROS Y OPTIMIZADOS CON EL MÉTODO DE MONTECARLO.....	210
TABLA 3.12. PUNTOS DE FUSIÓN CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE T _M E Y CON EL MODELO DE REGRESIÓN T _M A, CONJUNTAMENTE CON EL ERROR ε DEL MODELO.	212
TABLA 3.13. VALORES DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO PARA LAS ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS POR MONTECARLO Y LAS DE LA FAMILIA Pd@Pt CON SUS GAPS CORRESPONDIENTES DE ENERGÍA POTENCIAL DESPUÉS DE SIMULADAS POR DINÁMICA MOLECULAR A 300 K.....	214
TABLA 3.14. VALORES DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO PARA LAS ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS POR MONTECARLO Y LAS DE LA FAMILIA Pt@Pd CON SUS GAPS CORRESPONDIENTES DE ENERGÍA POTENCIAL DESPUÉS DE SIMULADAS POR DINÁMICA MOLECULAR A 300 K.....	219
TABLA 3.15. TEMPERATURAS DE FUSIÓN PARA LOS CLÚSTERES DE LA FAMILIA Pt@Pd OPTIMIZADOS Y NO OPTIMIZADOS CONJUNTAMENTE CON LAS DE LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Pd ₉₂₃ Y Pt ₉₂₃	225
TABLA 3.16. PUNTOS DE FUSIÓN CALCULADOS EXPERIMENTALMENTE T _M E Y CON EL MODELO DE REGRESIÓN T _M A, CONJUNTAMENTE CON EL ERROR ε DEL MODELO PARA LA FAMILIA Pt@Pd.....	228
TABLA 3.17. GAPS INICIALES PARA LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt OBTENIDOS DESPUÉS DEL PROCESO DE CALENTAMIENTO PARA LOS CLÚSTERES CUBOCTAEDRALES DE LA FAMILIA Pt@Pd.	231
TABLA 3.18. VALORES DE LOS RADIOS ESTADÍSTICOS DEL Pd Y EL Pt ASÍ COMO DE LOS GAPS FINALES PARA CADA UNA DE LAS ESTRUCTURAS DE LA FAMILIA Pt@Pd AL FINAL DEL PROCESO DE CALENTAMIENTO.	234
TABLA 3.19. VALORES DE ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMOS (EN eV) A 300 Y 1600 K PARA LOS SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SIMULADOS DURANTE LAS ETAPAS DE CALENTAMIENTO.	236
TABLA 3.20. PUNTOS DE FUSIÓN CALCULADOS CON EL POTENCIAL DE GUPTA PARA LAS DISTINTAS NANOESTRUCTURAS CUBOCTAEDRALES MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO DESPUÉS DE LA ETAPA DE CALENTAMIENTO.	249
TABLA 3.21. VALORES MEDIOS DE LA ENERGÍA POTENCIAL POR ÁTOMO CALCULADOS PARA CADA SISTEMA A LAS TEMPERATURAS DE INICIO (ε_I) Y FINAL (ε_F) DE LAS SIMULACIONES DE DINÁMICA MOLECULAR. EN LA TABLA, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_F - \varepsilon_I$ (GAP DE ENERGÍA) REPRESENTA LA DIFERENCIA ENTRE LAS ENERGÍAS FINAL E INICIAL DE LA PARTÍCULA A LO LARGO DE TODO EL PROCESO DE SIMULACIÓN.....	258

1. INTRODUCCIÓN

Los cúmulos atómicos y moleculares han sido objeto de numerosos estudios debido a sus múltiples aplicaciones en catálisis, medicina y nanoelectrónica [1], [2], [3], [4]. Ellos constituyen nuevos tipos de materiales cuyas propiedades físicas y químicas son distintas a las de las moléculas individuales o materiales en forma de bulto y surgen por la gran cantidad de átomos que aparecen en la superficie de los cúmulos como consecuencia de la reducción de su tamaño, forma y composición. La evolución dependiente del tamaño de las estructuras geométricas y electrónicas de los cúmulos [5], [6] es también una de las razones por el enorme interés en estas nanoestructuras.

En la actualidad las nanopartículas de metales puros y aleaciones han despertado gran interés por su amplio rango de aplicaciones y usos en campos tales como la nano litografía, miniaturización de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, dispositivos de almacenaje magnético de alta densidad [7], [8], en aplicaciones biomédicas [9], catálisis [10], [11], entre otras. Además, se sabe que el platino (Pt) es uno de los mejores catalizadores que existen hoy día, el cual es de gran utilidad en las industrias química y petroquímica, en la purificación de las emisiones de contaminantes en automóviles y en celdas de combustible como resultado de su excelente reactividad y estabilidad [12], [13]. Sin embargo, en nuestros días el precio del platino se ha elevado considerablemente como resultado de su escasa reserva en el planeta y de su creciente demanda en la industria. Mejorar la actividad y eficiencia de utilización de los catalizadores de platino es, por lo tanto, la clave fundamental en el desarrollo de nuevos campos de relevancia en el área de la catálisis. En este sentido y con vistas a reducir la carga de platino, existen dos tipos de productos principales: nanopartículas (NPs) monometálicas de Pt con estructura de superficie abierta y NPs bi- (o multi) metálicas basadas en el Pt. La síntesis de NPs bimetálicas basadas en el Pt, como una estrategia alternativa, ha recibido una considerable atención debido a que las mismas han manifestado un mejoramiento significativo en sus actividades catalíticas en comparación con las NPs convencionales de Pt [14], [15], [16], [17]. Por

ejemplo, se ha probado que NPs bimetálicas de Pt-Au han manifestado una actividad electrocatalítica superior y gran durabilidad durante las reacciones de reducción del oxígeno en comparación con los catalizadores monometálicos de Pt [14], [18]. Por otra parte, también fueron comprobadas actividades catalíticas superiores en las NPs bimetálicas de Pt-Ru y Pt-Rh en la oxidación preferencial del CO en hidrógeno [15].

Entre los nanocatalizadores basados en el Pt, el Pt-Pd es uno de los sistemas bimetálicos más atractivos por ser un catalizador altamente prometedor en la oxidación del ácido fórmico y en celdas de combustible [16], [17], [19], [20], [21]. Además, los nanocatalizadores de Pt-Pd han sido considerados como los sustitutos preferidos de los catalizadores de Pt-Ru en la tecnología de las celdas de combustible del ácido fórmico directo a bajas temperaturas dado que tienen un precio mucho más bajo que los de Pt [17]. Se ha reportado que el estudio de celdas de combustible, aptas para almacenar hidrógeno [22], ha tenido un interés creciente en los últimos años debido a su buena proyección como fuente de energía limpia y, por otro lado, que los catalizadores basados en metales de transición como el Au, Pt y Pd, así como en una mezcla de estos elementos han manifestado actividades catalíticas elevadas. Por estas razones, diversos esfuerzos se han dedicado al estudio de las características y propiedades de las nanopartículas haciendo uso tanto de simulaciones computacionales, dentro del campo teórico, como desde un punto de vista experimental, por medio de la difracción de rayos X y la microscopía electrónica, lo cual en su conjunto son de crucial importancia para poder entender sus propiedades y características estructurales únicas. Las simulaciones computacionales ofrecen una herramienta eficaz complementaria de gran utilidad para estudiar propiedades, características y proporcionar detalles de las nanopartículas que son prácticamente imposibles o muy difíciles de obtener en experimentos a escala de laboratorio. Todo lo expuesto hasta aquí, constituye la base principal para el desarrollo del presente trabajo de tesis. A continuación, se da una breve descripción acerca de las

técnicas de síntesis, así como de los métodos teóricos y de caracterización más importantes utilizados en el estudio de las nanopartículas.

Desde décadas pasadas se han estado llevando a cabo diversos estudios con el fin de investigar teórica y experimentalmente la dependencia de las propiedades de las nanopartículas con su tamaño, composición y geometría; una combinación de tales estudios es crucial para poder entender mejor sus propiedades y características estructurales únicas. En los últimos años, la síntesis de nanopartículas bimetálicas ha brindado excelentes resultados dado que ha permitido la obtención de partículas pequeñas de múltiples elementos y esto ha estado estrechamente ligado al estudio de sus propiedades físicas y características estructurales mediante la aplicación de diversas técnicas de análisis y métodos teóricos. Como resultado de la amplia variedad de aplicaciones de las nanopartículas, diversos grupos de investigación se han dado a la tarea de sintetizar y estudiar sus propiedades para tratar de entender como estas son afectadas con la reducción de su tamaño, con la modificación de su morfología y cuando se mezclan diferentes elementos. Los conocimientos que se tienen hoy día sobre la nanociencia provienen de los avances logrados en los campos de la química, física, ciencias de la vida, medicina e ingeniería. Existen diversas áreas en las que la nanotecnología se encuentra en proceso de desarrollo o en fase de aplicación práctica. Por estas razones, una gran cantidad de trabajos científicos, encaminados a comprender las propiedades de las nanopartículas constituidas por un solo elemento, así como de aquellas que están compuestas por dos o más especies metálicas, se ha venido publicando desde hace mucho tiempo.

El uso de las nanopartículas de metales es más común en nuestros días de lo que fue hace algunos años y esta tendencia se debe principalmente a dos razones distintas pero relacionadas: el refinamiento de los métodos de síntesis han hecho posible un mejoramiento en la producción de nanopartículas a gran escala con un buen grado de control [23], y un mejor conocimiento de las relaciones existentes entre las propiedades fisicoquímicas y estructurales [8]. Como

la demanda en la búsqueda de propiedades más precisas sigue creciendo, la necesidad de un mejor conocimiento de las relaciones función/estructura se ha convertido en un punto más estratégico. En este contexto, el caso de las nanopartículas bimetálicas es particularmente relevante. Se sabe que algunas nanopartículas bimetálicas poseen una actividad catalítica más alta que los catalizadores basados en un solo metal, y sus propiedades ópticas, estructurales y mecánicas pueden cambiar dramáticamente cuando la partícula está constituida por dos metales en una concentración relativa particular [24].

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 acerca de cómo son afectadas sus 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.

Un gran aumento en el interés por las nanopartículas comenzó hace sólo unas pocas décadas, juntamente con el desarrollo de los instrumentos modernos y el incremento en la potencia de las computadoras. Con la construcción del primer microscopio electrónico de transmisión (TEM) por Max Knoll y Ernst Ruska en 1931 se han podido observar partículas con dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz visible. El continuo desarrollo durante casi un siglo ha incrementado la capacidad de este instrumento, convirtiéndolo en una de las técnicas más potentes y confiables para el estudio de nanopartículas, aproximándose cada vez más a la escala atómica para estos materiales diminutos. Además de los microscopios electrónicos, la invención del microscopio de efecto túnel en modo de barrido (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM) en la década de los 80, además de los avances en la microelectrónica, nos

ha dado la capacidad de manipular, explorar y estudiar las características físicas de las estructuras de escala nanométrica, las cuales incluyen a las nanopartículas. En lo que a la teoría se refiere, mientras los problemas de la mecánica cuántica de un sistema formado por muchos átomos interactuantes eran muy pesados en la primera mitad del siglo 20, cúmulos de unas pocas decenas de átomos, en las últimas décadas, ya podían ser modelados y calculados usando supercomputadoras con códigos basados en metodologías modernas tales como la Dinámica Molecular (DM), el método de Monte-Carlo (MC), Algoritmos Genéticos (AG), y la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) [8]. En la etapa actual de la nanotecnología, existe un gran interés en las nanopartículas bimetálicas, con importantes desarrollos en tres áreas principales: modelado, síntesis y caracterización [25], [8], [26].

Desde décadas pasadas se han venido realizando investigaciones sobre la dependencia de las propiedades de las nanopartículas tanto desde un punto de vista teórico como experimental [27], [28] ya que estas guardan una relación muy estrecha con su composición química, tamaño, volumen y características estructurales superficiales; una combinación de investigaciones teóricas y experimentales nos ayudan a comprender mejor el comportamiento de las características estructurales de las nanopartículas. En los últimos años, la síntesis de partículas bimetálicas ha dado excelentes resultados principalmente, en la obtención de clústeres de pequeño tamaño, la cual ha estado acompañada del análisis de sus características a partir de diversos métodos de análisis y de métodos teóricos de carácter predictivo.

Las investigaciones teóricas son de gran importancia en la nanotecnología ya que los métodos experimentales existentes para la determinación estructural rara vez permiten obtener de manera directa la estructura de los cúmulos y, por otra parte, el entendimiento de los resultados espectroscópicos y espectrofotométricos requieren con frecuencia de modelos teóricos apropiados [29], [30]. El objetivo de las predicciones teóricas en conjunto con los diferentes campos de la

ciencia experimental es contribuir a reducir el empirismo y motivar el esfuerzo en el diseño racional para preparar o sintetizar estructuras con propiedades específicas, contribuyendo así al diseño científico de catalizadores para una o diversas reacciones y para un proceso específico, o bien para ambos propósitos.

1.1. Definición de nanopartícula y efectos de superficie

La manera de definir a las nanopartículas depende del contexto; es decir, la definición puede ser ligeramente diferente dependiendo del campo, para diferentes materiales o aplicaciones. Desde un punto de vista teórico, las nanopartículas son conocidas frecuentemente como *nanocúmulos* o simplemente *cúmulos* los cuales pueden ser definidos como agregados que van desde unos pocos hasta millones de átomos y/o moléculas [8], [31], [3]. Estos átomos o moléculas pueden ser del mismo tipo o diferentes entre sí [32], [33]. Por ejemplo, un agregado será llamado nanocúmulo de un metal puro si se construye a partir de un solo tipo de átomo metálico, o nanocúmulo de una aleación metálica si este consta de más de un tipo de átomo metálico. Los *nanocúmulos bimetálicos* constan de dos tipos diferentes de metales.

Cuando las dimensiones de una partícula disminuyen, su razón área de superficie/volumen aumenta drásticamente. Cuando esta razón es grande, los átomos de baja coordinación sobre la superficie de la partícula son predominantes, y principalmente gobiernan las propiedades de la partícula. Esto puede conducir a lo que se le conoce con el nombre de *efectos de superficie* si el tamaño de la partícula llega a ser suficientemente pequeño. Los efectos de superficie hacen que las propiedades de las nanopartículas sean diferentes de las correspondientes a los materiales a en forma de bulto. Para aplicaciones catalíticas, las cuales se basan simplemente en una gran área de contacto, las partículas con diámetros diferentes que van desde 100 nm hasta 1 μm se pueden denominar nanopartículas [34] (a estas se les llama por tradición coloides cuando se encuentran

suspendidas en un medio líquido). Las nanopartículas con diámetros de alrededor de una a varias decenas de nanómetros son las más comunes en las investigaciones actuales.

1.1.1. Efectos del tamaño

A escala nanométrica se ha observado que algunas propiedades específicas de las nanopartículas, tales como el punto de fusión y la constante dieléctrica dependen de sus tamaños y a esto se le conoce como *efecto del tamaño*: por ejemplo, la variación en las propiedades ópticas de las nanopartículas se atribuye a la característica de las oscilaciones de la densidad electrónica colectiva conocida como *excitación de los plasmones*. Las nanopartículas que difieren en su tamaño poseen diferentes resonancias de los plasmones, dando como resultado diferentes espectros de absorción de energía; las propiedades electromagnéticas de las nanopartículas también evidencian los efectos del tamaño.

Un resultado importante acerca del cambio dependiente del tamaño en las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas es que el oro, un metal noble, es inerte en la forma de bulto, pero presenta un comportamiento catalítico novedoso como nanopartícula [35]. Un ejemplo del efecto del tamaño es el incremento de la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro con el aumento de sus dimensiones [36].

Mientras el oro en forma de bulto posee una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), las nanopartículas de oro pueden ser amorfas para ciertos tamaños, o pueden tener diversas morfologías, dentro de las cuales se encuentran la decaédrica, octaédrica truncada, o icosaédrica para diferentes tamaños [37]. Además, se cree que algunas propiedades cristalográficas, tales como el parámetro de red, son dependientes del tamaño y la forma [38]. Como resultado de los cambios en la estructura, también se reportan los cambios dependientes del tamaño en las propiedades mecánicas de las nanopartículas [39]. Cuando el tamaño de la partícula es menor que el recorrido libre medio del electrón, la dispersión de este último en la superficie de la partícula se vuelve considerable.

Este tipo de dispersión hace una contribución significativa que modifica la estructura electrónica de las partículas. En otras palabras, existe un confinamiento de los electrones en las partículas, que induce efectos de dimensiones cuánticas. Estos efectos en las nanopartículas metálicas han sido estudiados durante varias décadas [40]. Además, puesto que la estructura electrónica depende de la disposición local de los átomos, algunas propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas pueden variar al cambiar sus tamaños y composición química. De este modo, resulta importante poder caracterizar la estructura de las nanopartículas tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

1.1.2. Números geométricos mágicos

La tendencia a minimizar la relación superficie/volumen es una de las razones que hacen que los átomos en los cúmulos metálicos sean empaquetados; por lo general se generan estructuras de cúmulo de alta simetría. Existen muchas clases de estructuras de alta simetría. Cada clase de simetría se construye a partir de capas específicas de átomos a las cuales se les conoce como *capas geométricas*. Cuando cierto número de átomos puede ser empaquetado hasta completar las capas geométricas de una estructura de alta simetría, se dice que este es un *número geométrico mágico* [41]. Por ejemplo, las estructuras icosaedrales (simetría I_h) se construyen a partir de un átomo central rodeado por capas geométricas que constan de 12, 42, 92, 162..., átomos. Así, los respectivos números mágicos son $1 + 12 = 13$, $13 + 42 = 55$, $55 + 92 = 147$, $147 + 162 = 309$, y así sucesivamente. Como segundo ejemplo, para las estructuras con simetría octaédrica (O_h), las cuales poseen un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc), existen dos maneras de completar las capas geométricas. La primera vía es la formación de una geometría cuboctahedral que tenga el mismo número de átomos mágicos del icosaedro: 13, 55, 147, 309, etc. Por otro lado, un octaedro básico se puede construir a partir de 6 átomos, y los cúmulos más grandes son construidos envolviendo dicho octaedro central con capas subsecuentes de 38, 102, 198, etc., átomos, dando como resultado cúmulos octaédricos cuyos respectivos números de átomos mágicos son 6, 44, 146, 344, etc. Si se eliminan

los átomos de las esquinas del octaedro, se pueden así obtener especies octaédricas truncadas. Estas especies pueden tener una geometría cuboctaédrica la cual posee facetas triangulares (111) o una planicie conocida como geometría octaédrica truncada con facetas hexagonales (111). Los números de átomos mágicos para la geometría octaédrica truncada son: 38, 116, 260, etc.

La Figura 1.1 muestra imágenes de algunos cúmulos de alta simetría que tienen capas geométricas completas con los números mágicos: icosaedro de 147 átomos, cubo octaedro de 147 átomos, octaedro truncado de 116 átomos, octaedro de 146 átomos, empaquetamiento compacto hexagonal de 153 átomos, decaedro de 105 átomos, decaedro truncado de 147 átomos y decaedro truncado de Marks de 146 átomos.

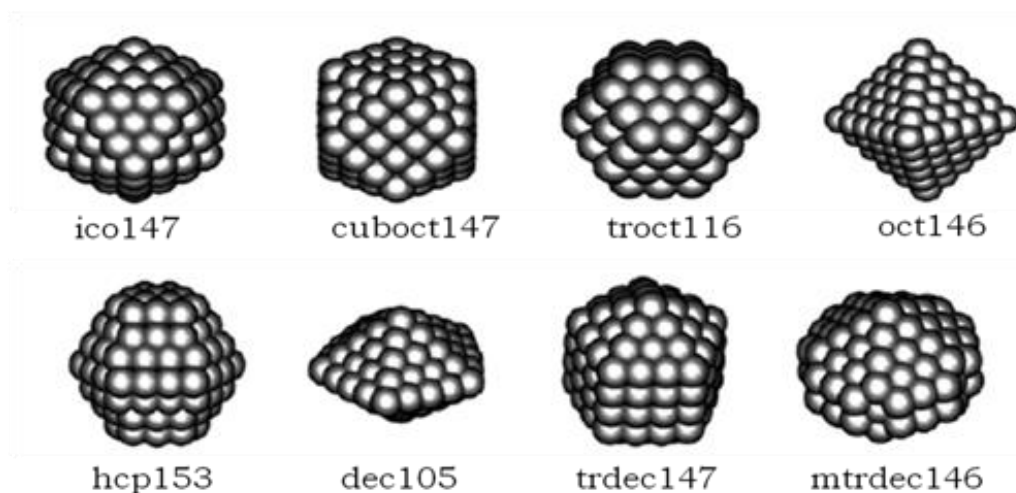


Figura 1.1. Cúmulos de alta simetría que tienen capas geométricas completas con los números mágicos [41].

1.2. Nanopartículas bimetálicas

De las nanopartículas monometálicas a las bimetálicas, se introduce a la composición como un grado de libertad adicional. De una manera análoga a la metalurgia de bulto tradicional, algunas propiedades de las nanopartículas bimetálicas pueden ser modificadas si se cambian sus composiciones. Sin embargo, los fenómenos que uno esperaría aquí, no se relacionan simplemente con lo que sucede cuando dos elementos metálicos correspondientes se mezclan para

formar una aleación de bulto; es decir, la metalurgia para un cierto sistema bimetálico en la escala de volumen y a escala nanométrica pueden diferir una de la otra. En el bulto, el Au puede ser mezclado con el Pt para dar lugar a una solución sólida continua a una alta temperatura (aunque estas dos especies son inmiscibles a bajas temperaturas) [42], mientras que las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt con un tamaño de alrededor de 20 nm presentan una capa de segregación entre el Au y el Pt cuando son recocidas a 600 °C [43]. La interacción entre los dos metales juega un papel importante en las propiedades de las nanopartículas bimetálicas. Estas características son muy sensibles al medio en el cual se estudian estas partículas. Esto se debe a que los arreglos elementales de las nanopartículas bimetálicas dependen fuertemente del método utilizado para producirlas [8], y por lo general, el sistema de los dos metales no se encuentra en equilibrio termodinámico. Por otra parte, los ligandos de pasivación de la superficie, que normalmente son empleados para evitar la agregación de las partículas, pueden afectar también la relación entre los componentes metálicos [8]. Estas circunstancias hacen que las tendencias de segregación y mezclado, así como los arreglos elementales de las nanopartículas bimetálicas sean más diversas y complicadas que en el caso de las aleaciones en forma de bulto. Lejos de las mezclas aleatorias y las separaciones de una sola fase que son características de las aleaciones de bulto, uno de los tipos más interesantes de arreglos de elementos para las nanopartículas bimetálicas es la estructura de tipo *núcleo-coraza*, en la cual las dos fases metálicas se separan una de la otra; una de las dos fases ocupa principalmente la parte interior, mientras que la otra cubre toda la parte externa de la partícula. Las nanopartículas de tipo núcleo-coraza revisten mucho interés debido a su enorme potencial para aplicaciones catalíticas.

1.2.1. Nanoaleaciones

En la ciencia de los materiales, el rango de propiedades de los sistemas metálicos puede ser extendido tomando mezclas de elementos para generar compuestos intermetálicos y aleaciones. En muchos casos, hay un mejoramiento en

propiedades específicas de la aleación debido a sus efectos sinérgicos y a la rica diversidad de composiciones, estructuras, y propiedades de las aleaciones metálicas, lo que ha conducido a aplicaciones generalizadas en la electrónica, ingeniería y catálisis. El deseo de fabricar materiales con estructuras y propiedades controlables bien definidas a escala nanométrica, juntamente con la flexibilidad que ofrecen los materiales intermetálicos, ha generado interés en las nanopartículas bimetalicas y trimetalicas, las cuales son conocidas en diversas literaturas como *nanopartículas de aleaciones* o *nanoaleaciones* [8].

Cuando se consideran a las aleaciones de bulto, es posible tener un rango muy amplio de combinaciones y composiciones para las nanoaleaciones. Las nanoaleaciones bimetalicas, A_mB_n , pueden ser generadas con un tamaño ($m + n$) y una composición (m/n) más o menos controlada. Las estructuras de los cúmulos y el grado de segregación o mezclado A-B pueden depender del método y de sus condiciones de generación (tipo de fuente del cúmulo, temperatura, presión, etc.). Las nanoaleaciones pueden ser generadas en una variedad de medios tales como a través de haces, soluciones coloidales, por inmovilización sobre superficies o en el interior de poros. Una de las razones principales de interés en las nanopartículas de aleaciones es el hecho de que sus propiedades químicas y físicas se pueden mejorar cambiando la composición y el ordenamiento atómico, así como el tamaño de los cúmulos. De hecho, las nanoaleaciones pueden presentar no solo tamaños mágicos sino también composiciones mágicas; es decir, composiciones para las cuales los nanocúmulos de aleaciones presentan una estabilidad especial. Las estructuras de la superficie, composiciones y las propiedades de segregación de las nanoaleaciones son de gran importancia en la determinación de la reactividad química y especialmente de su actividad catalítica [44], [45].

Las nanoaleaciones son también de interés ya que pueden presentar estructuras y propiedades distintas a las de los cúmulos elementales puros: las estructuras de los cúmulos binarios pueden ser muy diferentes a las estructuras de

los correspondientes cúmulos de elementos puros del mismo tamaño; en catálisis algunas veces se observa sinergismo para las nanoaleaciones bimetálicas. Estas también pueden presentar propiedades distintas a las de las aleaciones de bulto debido a los efectos de tamaño finito; existen ejemplos de pares de elementos (tales como el hierro y la plata) los cuales son inmiscibles en el bulto, pero se mezclan fácilmente en cúmulos finitos [46].

1.2.1.1. Tipos y estructuras de las nanoaleaciones

En general, las nanoaleaciones se pueden clasificar de acuerdo con su patrón de mezclado (también conocido como ordenamiento químico) y su estructura geométrica. Cuatro tipos principales de patrones de mezcla pueden ser identificados para las nanoaleaciones (Ver Figura 1.2). Las nanoaleaciones segregadas de tipo núcleo-coraza (Figura 1.2 a) constan de una capa de un tipo de átomo B rodeando a un núcleo de otro tipo A, aunque podrían existir algunas mezclas entre las capas. Este patrón de mezcla es común para una amplia variedad de sistemas. Este tipo de cúmulo puede ser denotado como $A_{\text{núcleo}}B_{\text{coraza}}$. Las nanoaleaciones de sub-cúmulos segregados (Figura 1.2 b) constan de los sub-cúmulos A y B, los cuales pueden compartir una interfaz mixta (izquierda) o pueden tener solamente un número pequeño de enlaces A-B (derecha). Este patrón de mezcla es posible, en principio, pero no se conoce ningún ejemplo específico. Las nanoaleaciones mixtas A-B (Figura 1.2 c) pueden ser ordenadas (izquierda) o aleatorias (es decir, una solución sólida, a la derecha). Las nanoaleaciones mixtas aleatorias con frecuencia son conocidas en la literatura como nanopartículas “aleadas” pero también se conocen con otros términos tales como “mixtas” o “entremezcladas” y especifican si la mezcla es ordenada o aleatoria. El patrón de entremezclado es común a muchos sistemas. Las nanoaleaciones de multicapas (Figura 1.2 d) se pueden presentar en forma de capas alternas - A-B-A tipo cebolla. Estructuras metaestables de este tipo han sido observadas en simulaciones del crecimiento de cúmulos de Cu-Ag, Ni-Ag y Pd-Ag [47]. También existen evidencias de arreglos estables A-B-A y A-B-A-B para cúmulos de

Co-Rh y Pd-Pt, respectivamente [48], [49]. Muy recientemente han sido fabricadas experimentalmente nanopartículas de Pd-Au de tres capas [50], [51].

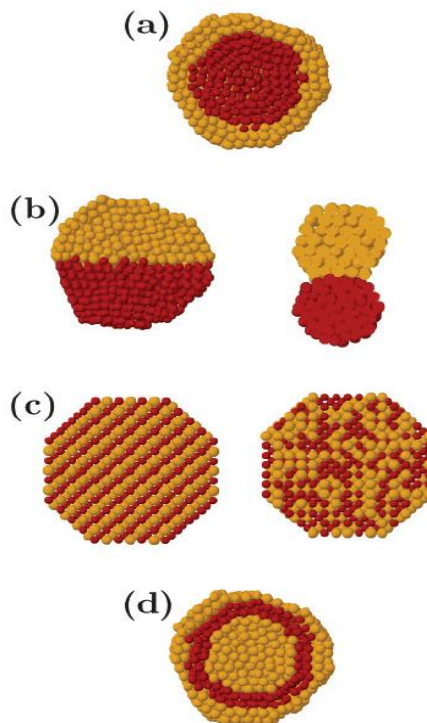


Figura 1.2. Representación esquemática de algunos posibles patrones de mezcla: (a) núcleo-coraza, (b) sub-cúmulo segregado, (c) mezclado, (d) tres capas. Las imágenes muestran las secciones transversales de los cúmulos.

En analogía con los cúmulos de metales puros, para las nanoaleaciones son posibles distintos tipos de estructuras. Las estructuras cristalinas son fragmentos de los cristales de bulto. En el caso de la red volumétrica fcc, los cúmulos cristalinos pueden adoptar la forma de octaedros u octaedros truncados. También son posibles estructuras con maclado múltiple (MTP), tales como icosaedros, decaedros, poli-tetraedros y poli-icosaedros. Generalmente hablando, estas estructuras MTP pueden tomar formas compactas con un empaquetamiento eficiente de átomos. Sin embargo, este empaquetamiento eficiente se obtiene a expensas de cierta tensión interna debida a distancias interatómicas no óptimas en la estructura.

La energía de deformación es proporcional al volumen del cúmulo, de modo que las estructuras MTP se vuelven desfavorables para tamaños grandes [52]. Los icosaedros, poli-tetraedros, y poli-icosaedros tienden a ser más favorables para las nanoaleaciones que en el caso de los cúmulos de metales puros. Esto es especialmente cierto cuando el desajuste del tamaño entre especies atómicas es grande, y los átomos pequeños pueden ser acomodados dentro del cúmulo para reducir el esfuerzo de compresión, típico en estas estructuras [53].

1.2.1.2. Segregación/mezcla y ordenamiento de las nanoaleaciones

El grado de segregación/mezcla y ordenamiento atómico en las nanoaleaciones A_mB_n depende de los factores siguientes:

- *Las fuerzas relativas de los enlaces A-B, B-B y A-B.* En una primera aproximación, si los enlaces A-B son más fuertes, esto favorecerá el mezclado; de otra manera, se favorece la segregación, con las especies que forman los enlaces homonucleares más fuertes tendiendo a estar en el centro (núcleo) del cúmulo.
- *Las energías superficiales de los elementos A y B del bulto.* El elemento con la energía superficial más baja tiende a segregarse a la superficie.
- *Tamaños atómicos relativos.* Los átomos más pequeños tienden a ocupar los núcleos más confinados estéricamente, especialmente en los cúmulos icosaédricos, donde el núcleo experimenta compresión.
- *Transferencia de carga.* La transferencia de electrones de elementos menos o más electronegativos favorece el mezclado.
- *La fuerza de unión a los ligandos (surfactantes) de la superficie.* Para los cúmulos soportados o pasivados, el elemento que se une más fuertemente al soporte o a los ligandos puede ser extraído hacia la superficie.

- *Efectos eléctricos/magnéticos específicos.* Ciertos tamaños, composiciones, y/o arreglos de segregación pueden ser estabilizados por la estructura de capas electrónicas (como en el modelo de Jellium) o por las interacciones de espín electrónico.

Se puede notar que el arreglo atómico observado para una nanoaleación particular A-B depende críticamente del balance de los factores descrito anteriormente, así como también del método de preparación y las condiciones experimentales.

Se sabe que el platino (Pt) es uno de los mejores catalizadores constituidos por una sola especie metálica, el cual es utilizado en forma indispensable en las industrias química, petroquímica, en la purificación de los escapes en automóviles y en celdas de combustible debido a su excelente reactividad y estabilidad [13]. Sin embargo, el costo del platino es extremadamente elevado debido a sus escasas reservas en la tierra y a su creciente y continua demanda en la industria. Por lo tanto, mejorar la actividad y la eficiencia de utilización de los catalizadores de Pt es una cuestión clave en el desarrollo de campos de catálisis de relevancia. Normalmente, existen dos tipos de productos que pueden ser seleccionados como blancos a fin de reducir las cargas de Pt: las nanopartículas (NPs) monometálicas de Pt con estructura superficial abierta y NPs bi- (o multi) metálicas con base en el Pt [12]. La síntesis de NPs bimetálicas basadas en Pt, como una estrategia alternativa, también ha recibido una atención considerable debido al mejoramiento de sus actividades catalíticas en comparación con las NPs monometálicas convencionales de Pt [54], [55], [15], [56], [16], [19], [17], [20], [21], [57]. Se ha demostrado que las partículas de paladio y platino son buenos catalizadores para la hidrogenación [58]. Entre los nanocatalizadores basados en el Pt, el Pt-Pd es uno de los sistemas bimetálicos más atractivos debido a su aplicación altamente prometedora como catalizador en la oxidación del ácido fórmico y en celdas de combustible [16], [19], [17], [20], [21], [57]. Las nanopartículas de Pt-Pd son usadas como elementos en la electrocatálisis de electrodos de difusión

gaseosa [59], también en la detección de formaldehidos [60], mientras que por otro lado, diversos grupos han reportado un mejoramiento en la electro-oxidación del ácido fórmico por el Pd absorbido sobre las superficies cristalinas (100) del Pt [61]; este mejoramiento se debe a probablemente a la presencia de superficies cristalinas únicas con bajos índices de Miller en las partículas cúbicas, sin embargo, la presencia del Pd absorbido sobre las superficies (100) del Pt disminuye la razón de oxidación [61]. Por otra parte, los nanocatalizadores de Pt-Pd han sido considerados como los sustitutos por excelencia de los catalizadores de Pt-Ru para tecnología de las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) a bajas temperaturas debido a que tienen un precio mucho más bajo que el del Pd [17].

Dada la diferencia extremadamente pequeña entre los parámetros de red del Pt y el Pd (de alrededor de 0.77 %) [62], no se han observado defectos y dislocaciones en las NPs de tipo núcleo-coraza. Es bien conocido que la actividad (especialmente catalítica) química excepcional de estas NPs depende fuertemente no sólo de su tamaño sino también de la relación Pt/Pd [63]. Por lo tanto, los efectos del tamaño de los núcleos, los espesores de las corazas, así como las composiciones de las aleaciones son tópicos importantes que deberían tomarse en cuenta al realizar un diseño más personalizado de nanocatalizadores de Pt-Pd altamente activos. Además, considerando que los catalizadores generalmente son utilizados a diferentes temperaturas, las estabilidades térmica y estructural de las nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd son aspectos importantes que también necesitan esclarecerse [64]. A pesar de que un número considerable de estudios teóricos y experimentales se han dedicado al diseño, síntesis, caracterización y evaluación del desempeño de las NPs bimetálicas de Pt-Pd [16], [19], [17], [20], [21], [57], [64], [65], todavía se carece de un entendimiento completo a nivel atómico de las estabilidades térmica y estructural de las NPs bimetálicas de Pt-Pd con diferentes configuraciones y composiciones.

1.3. Interés en las nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt

Las nanopartículas de Pd-Pt han sido ampliamente estudiadas, ante todo por su importancia en catálisis. Los elementos puros y las fases de las aleaciones en forma de bulto presentan un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) de los átomos y una simetría cúbica [42]. Las aleaciones de bulto de Pd-Pt son soluciones sólidas continuas; es decir, estructuras en las cuales los átomos están mezclados aleatoriamente, para todas las composiciones [111].

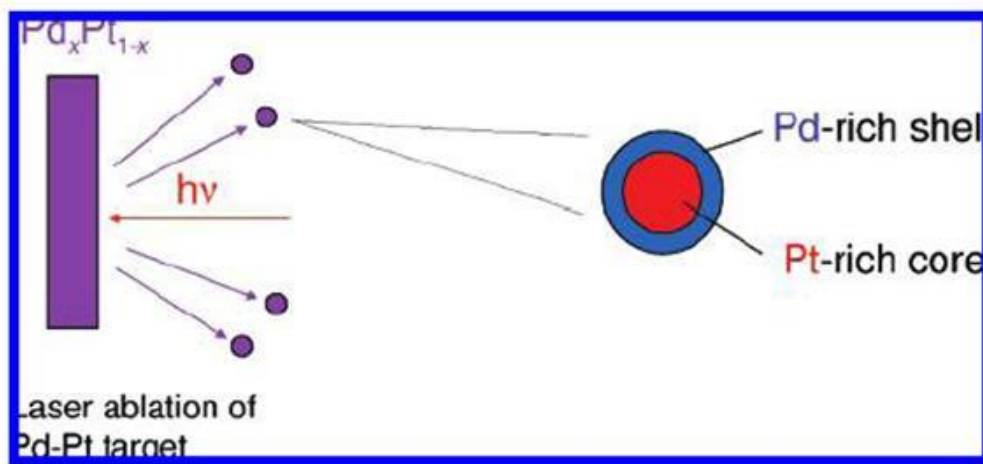


Figura 1.3. Representación esquemática de la formación de partículas de Pt_{núcleo}Pd_{coraza} por ablación láser de barras de aleaciones de Pd-Pt.

Esto es consistente con la entalpía de formación relativamente baja del Pd_{0.5}Pt_{0.5}: -4 kJ mol^{-1} [111]. Sin embargo, los cálculos de Rousset y colaboradores indican que las superficies (100) y (111) de las aleaciones de Pd-Pt muestran una fuerte segregación superficial del Pd [66]. La segregación superficial del Pd (en especial en las caras más expuestas) ha sido confirmada por un estudio mediante Difracción de Electrones de Baja Energía/Espectroscopía de Electrones Auger (LEED/AES) combinado de las superficies (100) y (110) de las aleaciones de bulto de Pd-Pt realizado por Watson y Attard [67].

Renouprez, Rousset y colegas realizaron amplios estudios experimentales de las estructuras, composiciones y actividad catalítica de partículas de Pd-Pt generadas por la vaporización láser de Nd: YAG de varillas de aleaciones de bulto

de Pd-Pt de diversas composiciones (Ver Figura 1.3) [68], [69]. Los resultados de Renouprez y Rousset son consistentes con los trabajos de Fiermans y colaboradores quienes estudiaron partículas de Pd-Pt soportadas sobre zeolitas β (como catalizadores de hidrocraqueo) [70]. En la década de 1990, Toshima y colegas reportaron la síntesis de coloides de Pd-Pt (1.5-5.5 nm) con una estructura controlable $Pt_{\text{núcleo}}Pd_{\text{coraza}}$ para aplicaciones catalíticas [71], [72], [73]. El grupo de Toshima reportó también la síntesis de nanoaleaciones invertidas ($Pd_{\text{núcleo}}Pt_{\text{coraza}}$) de este tipo estabilizadas en PVP mediante la formación previa de nanopartículas de Pd y la reducción del Pt sobre estas usando hidrógeno sacrificial, el cual fue adsorbido sobre el Pt [74]. Por otra parte, estudios realizados con Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de nanopartículas de $Pd_{0.2}Pt_{0.8}$ y $Pd_{0.8}Pt_{0.2}$ de 2.4 nm de diámetro promedio (ver Figura 1.5) mostraron una amplia resonancia del Pt [111], lo cual es consistente con una aleación homogénea de Pd-Pt con átomos de Pt sobre la superficie [75], [76]. Kolb y colaboradores generaron por vía electroquímica partículas núcleo-coraza del tipo $Pt_{\text{núcleo}}Pd_{\text{coraza}}$ mediante la electrólisis de partículas coloidales preformadas de Pt estabilizadas con bromuro de tetraoctilamonio en una solución de bromuro de tetraoctilamonio en tetrahidrofurano con Pd como el ánodo sacrificial [77]. Recientemente, Rossi y colaboradores [78] llevaron a cabo un estudio de nanoaleaciones de Pd-Pt de 34 y 38 átomos (usando el potencial de Gupta) adonde predicen la formación geometrías decaédricas incompletas, especialmente en el régimen rico en Pt. Recientemente, Fernández y colaboradores (Figura 1.4) estudiaron cúmulos de $(PdPt)_N$, con $N = 5 - 22$, llevando a cabo re-minimizaciones con la DFT de isómeros de baja energía generados mediante una búsqueda con un algoritmo genético (GA) empleando un potencial de Gupta [79]. Aunque el ordenamiento exacto de las homotapas no fue exactamente el mismo para los cálculos con la DFT y el potencial de Gupta, se pudo confirmar la segregación $Pt_{\text{núcleo}}Pd_{\text{coraza}}$. Resultados similares han sido reportados también por Paz-Borbón y colaboradores [80].

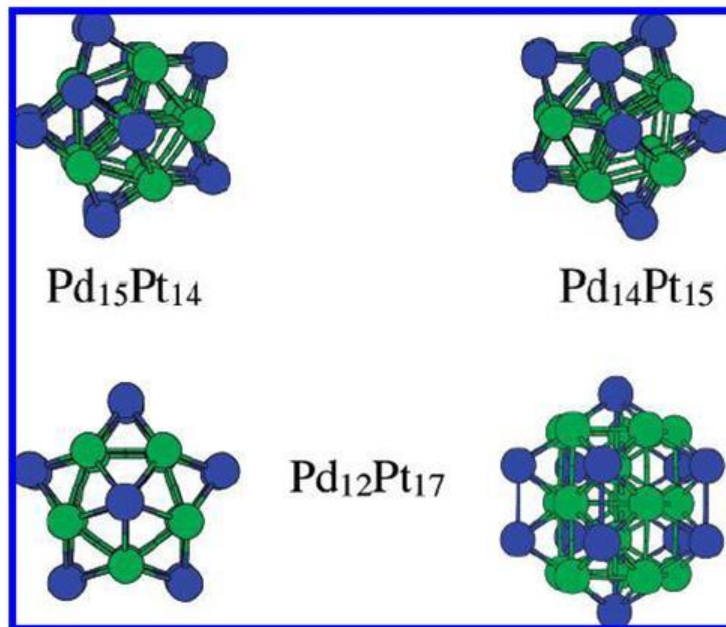


Figura 1.4. Cúmulos de 29 átomos con geometría decaédrica cubiertas en forma de estrella y cuyas estructuras son la de más baja energía (según se predijo a partir de los cálculos con el potencial de Gupta) para el Pd₁₅Pt₁₄, Pd₁₄Pt₁₅ y Pd₁₂Pt₁₇ con simetría pentagonal [81]. Las esferas azules (gris oscuro) y verdes (gris claro) corresponden a los átomos de Pd y Pt, respectivamente.

El platino y el paladio representan gran interés debido a que son ampliamente usados como catalizadores (con frecuencia partículas metálicas finamente divididas, en forma elemental o de aleación) en un cierto número de reacciones importantes que involucran la hidrogenación. Ellos son utilizados, por ejemplo, en los convertidores catalíticos de automóviles para la reducción de los gases de escape. Una revisión de los efectos de los co-metales en la catálisis de las aleaciones con base en el Pd fue presentada por Coq y Figueras [82]. Debido a su importancia en catálisis, las nanoaleaciones de Pd-Pt han sido ampliamente estudiadas. Una importante aplicación catalítica del Pt y el Pd es en la reducción (por hidrogenación) de hidrocarburos aromáticos en los combustibles. Sin embargo, este proceso sufre el problema del envenenamiento del catalizador por el H₂S, que se forma a partir de las impurezas que contiene el azufre del combustible. El Pt es susceptible particularmente al envenenamiento con azufre, y esto se le atribuye a la aglomeración de partículas de Pt inducida por el H₂S [83].

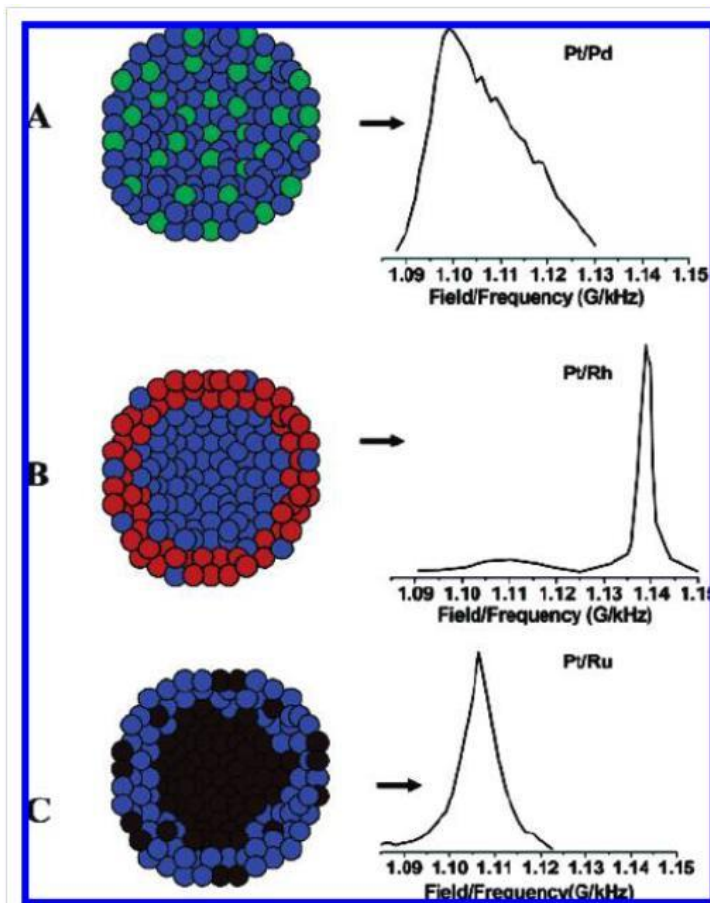


Figura 1.5. Representación esquemática de tres sistemas diferentes de nanopartículas de Pt-aleación con sus correspondientes espectros de NMR para el ^{195}Pt : (A) Pt-Pd, (B) Pt-Rh, y (C) Pt-Ru. Los átomos de Pt, Pd, Rh y Ru se muestran de color azul, verde, rojo, y negro, respectivamente.

Se ha afirmado que las partículas de la aleación de Pd-Pt son más activas catalíticamente para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y más resistentes al envenenamiento por azufre que las de ambos metales puros (es decir, se dice que aquí hay sinergismo) [84], aunque Renouprez, Rousset y colegas de trabajo desafiaron estas conclusiones, al señalar que la interacción más importante probablemente es la que existe entre la partícula metálica y el soporte de alúmina o sílice [68], [69]. Rousset y Renouprez investigaron la actividad catalítica de nanoaleaciones de Pd-Pt (en comparación con partículas de Pd y Pt puros) para la hidrogenación de la tetralina (1, 2, 3, 4-tetrahidronaftaleno) en presencia

de H₂S [68], [69]. Sus resultados contradicen a los obtenidos por Yasuda y colaboradores [85] y, Fujikawa y *et. al.* [86] quienes encontraron una máxima resistencia del azufre para un porcentaje de 80 átomos de Pd y de 70 para el de Pd, respectivamente. Se ha demostrado que las nanopartículas “normales” de Pd-Pt del tipo núcleo-coraza (Pt_{núcleo}Pd_{coraza}) con una proporción de Pd:Pt de 4:1 presentan una actividad catalítica mucho más elevada para la hidrogenación de las olefinas que las nanopartículas de Pd puro o con cúmulos monometálicos de Pt que tienen la más baja actividad [71], [72]. Una investigación de la actividad catalítica, para la hidrogenación del acrilato bajo condiciones moderadas, de nanoaleaciones “invertidas” de tipo núcleo-coraza (Pd_{núcleo}Pt_{coraza}), reveló que para más de 50 moles % de Pt, la actividad es menor que la predicha por la interpolación entre los límites de los cúmulos de Pt (baja actividad) y Pd (alta actividad) puros [74]. La actividad catalítica normalizada (tomando en cuenta el número de átomos de Pd sobre la superficie) es prácticamente constante desde 30 hasta 80 moles % de Pd y más elevada (por átomo de Pd superficial) que para las nanopartículas de Pd puro [74]. Bazin y colaboradores confirmaron (en un estudio de catálisis de hidro-desaromatización por nanopartículas de Pt_{núcleo}Pd_{coraza}) que la proporción óptima de Pd/Pt depende del tamaño y debe ser ajustada con el fin de mantener un núcleo de Pt rodeado por una capa completa de Pd [87].

Entre los nanocatalizadores basados en el Pt, el Pt-Pd es uno de los sistemas bimetalicos más atractivos debido a su aplicación altamente prometedora como catalizador en la oxidación del ácido fórmico y en celdas de combustible [16], [19], [17], [20], [21], [57]. Las nanopartículas de Pt-Pd son usadas como elementos en la electrocatálisis de electrodos de difusión gaseosa [59], también en la detección de formaldehidos [60], mientras que por otro lado, diversos grupos han reportado un mejoramiento en la electro-oxidación del ácido fórmico por el Pd absorbido sobre las superficies cristalinas (100) del Pt [61]; este mejoramiento se debe a probablemente a la presencia de superficies cristalinas únicas con bajos índices de Miller en las partículas cúbicas, sin embargo, la presencia del

Pd absorbido sobre las superficies (100) del Pt disminuye la razón de oxidación [61]. Por otra parte, los nanocatalizadores de Pt-Pd han sido considerados como los sustitutos por excelencia de los catalizadores de Pt-Ru para tecnología de las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) a bajas temperaturas debido a que tienen un precio mucho más bajo que el del Pd [17].

Rao Huang *et al.* [12] realizaron un estudio sistemático sobre las estabilidades estructural y térmica de tres tipos de NPs bimetálicas de Pt-Pd: Pt-núcleo/Pd-coraza, Pd-núcleo/Pt-coraza y nanoaleaciones de Pt-Pd. Por otra parte, Fernández-Navarro *et al.* describieron un estudio basado en simulaciones de dinámica molecular sobre el comportamiento térmico en nanopartículas cúbicas de Pd-Pt [88], partiendo de configuraciones iniciales con una distribución aleatoria de los átomos de Pd y Pt. Estudios previos de dinámica molecular llevados a cabo por Sankaranarayanan *et al.* [65], [89] sobre estas nanoaleaciones predijeron un escenario de la fusión en dos etapas, de manera similar a la fusión de nanopartículas de oro-paladio [90], así como diferencias en las temperaturas de transición de fundido de clústeres soportados a temperaturas tan altas como 200 K en comparación con clústeres no soportados.

Zhiyao Duan y Guofeng Wang [91] estudiaron los fenómenos de segregación superficial en nanoaleaciones de Pt-Pd usando el método de simulación de Monte Carlo (MC) y potenciales del método del átomo embebido (MEAM) desarrollados para aleaciones de Pt-Pd. Subramanian K. R. S. *et al.* [92] investigaron mediante simulaciones con dinámica molecular las características térmicas de clústeres bimetálicos de Pt-Pd de diferentes tamaños y composiciones usando el potencial de Sutton-Chen cuántico (QSC) para muchos cuerpos. Por otra parte, se llevaron a cabo simulaciones con el método de Monte Carlo empleando el modelo de simulación del orden de enlace para la generación de configuraciones de mínima energía, las cuales utilizaron como puntos de partida para llevar a cabo las simulaciones con dinámica molecular. En otro estudio reciente, Akbarzadeh H. *et*

al. [93] aplicaron simulaciones de dinámica molecular para investigar nanoclústeres de Pt-Pd con estructuras del tipo crown-jewel (joya de corona) con el objetivo de determinar los efectos del tamaño del nanoclúster y la concentración de Pd en la región de la coraza sobre su estabilidad termodinámica, así como el comportamiento de la fusión, mientras que Ramírez Caballero G. E. y Balbuena P. B. [94] desarrollaron un trabajo en que utilizaron simulaciones de dinámica molecular clásica para investigar el efecto del tamaño de nanoclústeres sobre los fenómenos de segregación superficial en aleaciones de Pt con 10, 30, 50, 70 y 90 % de Pd. En otro trabajo de investigación Liu Tun-Dong *et al.* [95] llevaron a cabo simulaciones con el método de Monte Carlo para explorar de manera sistemática la estabilidad y características estructurales de nanopartículas de aleaciones de Pt-Pd. Carlos Fernández-Navarro y Sergio Mejía-Rosales [88] en uno de sus estudios investigaron las características térmicas de nanopartículas bimetálicas de Pt-Pd a través de simulaciones por dinámica molecular usando el potencial de Sutton-Chen para muchos cuerpos.

Una gran cantidad de esfuerzos han sido dedicados a predecir la estabilidad térmica, estructural, así como las tendencias de segregación en nanopartículas monometálicas en función de sus tamaños y la temperatura; sin embargo, en este sentido existen pocos trabajos enfocados en el estudio de las nanoaleaciones y de otros sistemas de partículas bimetálicas. La necesidad de realizar estudios de este tipo en sistemas binarios se sustenta en el hecho de que las mismas han manifestado propiedades catalíticas mejoradas en comparación con los catalizadores compuestos por un solo metal. Por ello, la implementación de estudios teóricos y experimentales combinados constituyen herramientas poderosas que en su conjunto sirven para obtener una descripción más detallada y precisa acerca de las propiedades termodinámicas, estructurales y de segregación superficial en estos tipos de sistemas, así como en la búsqueda de nuevas y novedosas estrategias de experimentación.

1.4. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de tesis es estudiar a través del método de dinámica molecular clásica la evolución térmica y estructural, así como las tendencias de segregación atómica superficial en nanopartículas bimetálicas de Pd-Pd.

1.4.1. Objetivos particulares

- Investigar la estabilidad térmica de los sistemas monometálicos y bimetálicos de nanopartículas de Pd-Pt, optimizados y no optimizados con el método de Monte Carlos, a partir de las dependencias con la temperatura de la energía potencial.
- Predecir los puntos de fusión y cristalización de los sistemas bimetálicos partir de las dependencias con la temperatura de la energía potencial promedio, la capacidad calorífica y los índices de Lindemann globales.
- Evaluar y modelar las dependencias funcionales entre los puntos de fusión y la composición de Pt para cada familia de nanopartículas.
- Predecir los cambios estructurales que experimentan las nanopartículas a partir de los resultados de las dependencias del parámetro de orden de enlace global Q_6 como funciones de la temperatura para cada uno de los sistemas estudiados.
- Evaluar las tendencias de segregación atómica a partir de las dependencias con la temperatura de los radios estadísticos de cada especie metálica en las nanopartículas de cada familia investigada.
- Realizar comparaciones entre los resultados obtenidos con los potenciales del modelo el átomo embebido y Gupta en relación con la estabilidad térmica, estructural y propiedades de segregación entre cada una de las partículas y entre las distintas familias estudiadas.

2. METODOLOGÍA

2.1. Detalles computacionales

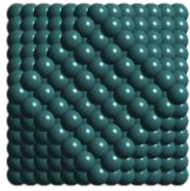
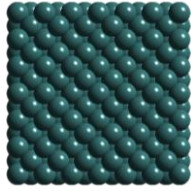
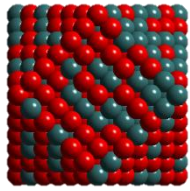
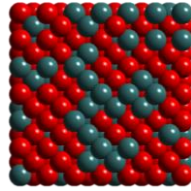
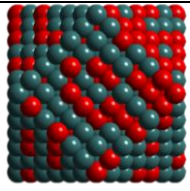
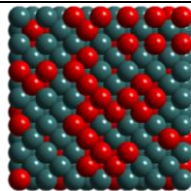
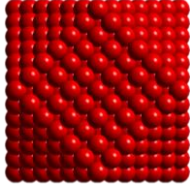
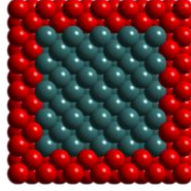

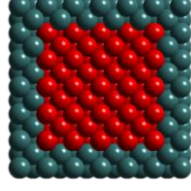
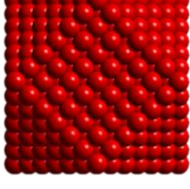
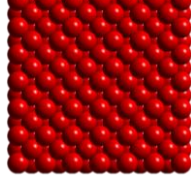
Para desarrollar una simulación de dinámica molecular es necesario contar con un modelo del sistema con la estructura que se desea analizar. Los sistemas iniciales utilizados para el desarrollo de las simulaciones en este trabajo de tesis fueron geometrías cuboctaedrales perfectas, lo cual significa que todas las distancias entre primeros vecinos son iguales, independientemente si se tienen pares de átomos A-A, B-B o A-B. Un cuboctaedro está formado por 8 caras triangulares y seis caras cuadradas unidas por 24 bordes y 12 vértices.

Antes de llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular, en primer lugar, se generaron estructuras de Pd-Pt con 923 átomos (partículas de orden 6) de tipos núcleo-coraza y nanoaleaciones. Los diferentes modelos de las nanoestructuras fueron generados usando código GENERATOR, desarrollado en MATLAB. De manera conjunta con las estructuras binarias, también se generaron sus contrapartes monometálicas con igual número de átomos a fin de tener un criterio de comparación en el cálculo de sus propiedades y todas bajo condiciones no periódicas con la finalidad de poder asegurar la simulación de nanopartículas aisladas. Para el caso de las simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo con el potencial del modelo del átomo embebido, se manejaron dos concentraciones: (1:2) y (2:1) tanto para las nanoaleaciones como para las estructuras de tipo núcleo-coraza (una parte de átomos de Pd por dos partes de átomos de Pt, y viceversa) con un tamaño aproximado de 2.4 nm. En el caso de las simulaciones desarrolladas con el potencial de Gupta se manejó además la concentración (1:1); es decir, una parte de átomos de Pd por una parte de átomos de Pt).

En la Tabla 2.1 se muestran las imágenes correspondientes a las estructuras cuboctaedrales generadas, tanto para los sistemas monometálicos como para los bimetálicos (nanoaleaciones y de tipo núcleo-coraza) conjuntamente con un corte transversal de cada una.

Capítulo 2: Metodología

Tabla 2.1. Configuraciones cuboetaedrales iniciales (ideales) usadas en las simulaciones. El símbolo de arroba significa que la estructura es de tipo núcleo-coraza.

Estructura	Geometría cuboetaedral	Sección transversal
$\text{Pd}_{923}\text{Pt}_0$		
$\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$		
$\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$		
$\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$		
$\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$		
$\text{Pt}_{923}\text{Pd}_0$		

Las esferas azules representan a los átomos de Pd mientras que las de color rojo, a los átomos de Pt. Para llevar a cabo las series de calentamiento y enfriamiento en cada una de las simulaciones, se decidieron eliminar los momentos lineal y angular de cada nanopartícula. En el caso de las nanoaleaciones, tanto

los átomos de Pd como de Pt fueron distribuidos de manera aleatoria en las estructuras. Todas las NPs fueron simuladas usando el código de simulación LAMMPS [96]. Para describir la interacción entre los átomos se utilizaron dos modelos de potencial: el modelo del átomo embebido (EAM) [97], y también el potencial de Gupta parametrizado por Cleri y Rosato [98], ambos del tipo Finnis-Sinclair (FS) para muchos cuerpos, con la finalidad de poder realizar un estudio comparativo.

Los potenciales interatómicos usados en este trabajo para simular las NPs monometálicas y bimetálicas de Pd-Pt fueron obtenidos del repositorio de potenciales interatómicos (IPR) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), el cual es una fuente muy amplia de potenciales de interacción (campos de fuerza), de archivos relacionados, así como herramientas de evaluación que ayudan a los investigadores a obtener modelos interatómicos que les permiten hacer valoraciones acerca de su calidad y aplicabilidad [99]. Particularmente, en el caso de las simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo con el potencial EAM, se utilizaron los archivos (potenciales en forma de tablas) obtenidos por C. A. Becker [99] y generados a partir de los archivos proporcionados por X. W. Zhou (del Laboratorio Nacional de Sandia) [97]. La determinación de estos potenciales de interacción, en un formato numérico, tiene sus fundamentos en el modelo del átomo embebido (EAM) [100], [101]. Para estudiar con mayor precisión y obtener información valiosa acerca de los cambios estructurales y la evolución térmica, todas las nanopartículas fueron sometidas a procesos de calentamiento y enfriamiento entre 300 y 1600 K con un incremento (escalón) en la temperatura de 5 K, bajo los formalismos del ensamble canónico NVT y la utilización del termostato de Nosé-Hoover para garantizar condiciones de temperatura constante [102]. Para cada valor de temperatura, se calcularon las coordenadas, velocidades y energías atómicas cada 100 pasos de tiempo (0.1 ps) a lo largo de todo el proceso de simulación con la finalidad de cuantificar las características termodinámicas y propiedades estructurales de interés con paso de tiempo de 10^{-15} s (1 fs). Las ecuaciones de movimiento de Newton, aplicadas a

cada sistema de átomos, fueron resueltas numéricamente aplicando el algoritmo Velocity-Verlet. Antes del comienzo de las simulaciones, todas las NPs fueron relajadas durante 1000 ps con la finalidad de obtener estructuras con estados de mínima energía y así, tratar de evitar lo más posible fluctuaciones considerables en su energía configuracional; para ello se utilizó el método del gradiente conjugado (CGM) [103]. Por otra parte, el tiempo total de simulación fue también de 1000 ps para cada valor de temperatura y se utilizaron, además, condiciones no periódicas en la frontera en cada dimensión a fin de garantizar una superficie libre en cada nanopartícula, así como la condición de nanopartículas aisladas. Al culminar el proceso de calentamiento, las estructuras finales de cada NP fueron a su vez utilizadas como configuraciones de partida para llevar a cabo los procesos de enfriamiento, de igual manera, con un decremento en la temperatura de 5 K.

Tanto los radios estadísticos como los índices de Lindemann de cada partícula fueron calculados para cada temperatura a partir de códigos fuentes desarrollados en PYTHON usando SPYDER como interfaz gráfica. Los cálculos de estos parámetros fueron utilizados para estudiar las propiedades de segregación superficial, así como para calcular los puntos de fusión de cada NP. Para el estudio de la evolución estructural de cada nanopartícula como función de la temperatura se utilizaron diferentes indicadores conocidos como parámetros de orden orientacional; el cálculo de cada uno se llevó a cabo con el algoritmo introducido por P. J. Steinhardt *et al.* [104] y el código fuente desarrollado por Yanting Wang y colegas [105] a partir de este algoritmo. Las curvas para las funciones de distribución radial, a diferentes temperaturas de interés, se obtuvieron mediante el programa VMD (Visual Molecular Dynamics), un código de acceso libre desarrollado para Windows [106]. Para el cálculo de cada una de estas cantidades se tomaron conjuntos de trayectorias cada 100 pasos de simulación sobre las cuales se realizó el promediado de cada una para cada valor de temperatura, para de un modo más preciso, poder distinguir las diferentes morfologías que adoptan las nanopartículas en función de la temperatura y la composición y, por

otro lado, investigar bajo estas mismas condiciones sus propiedades de segregación superficial y evolución térmica.

2.2. Curvas calóricas

Son curvas que se construyen a partir de mediciones de la energía potencial de cada sistema en diferentes estados termodinámicos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. Estas curvas se obtienen a partir de las gráficas de la energía E como función de la temperatura, T [107] y nos ayudan a identificar el rango de temperatura en el cual se presentan las transiciones de fase asociadas a los cambios de pendiente que se observan en las curvas de energía potencial contra temperatura. Este, fue uno de los métodos utilizados en este trabajo para determinar los puntos de fusión y cristalización de cada nanoestructura investigada.

2.3. Capacidad calorífica

El cálculo de la capacidad calorífica presenta más problemas que el cálculo de la energía potencial. Existen dos métodos para el cálculo de la capacidad calorífica en el ensamble canónico; el primero se basa en derivar numérica o analíticamente la curva de energía con respecto a la temperatura, es decir:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (2.1)$$

El segundo criterio se basa en el cálculo de las fluctuaciones de la energía para evaluar la derivada haciendo uso de la mecánica estadística [108] mediante la relación:

$$C_v = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta E)^2 \rangle \quad (2.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y $\langle (\delta E)^2 \rangle$ es el valor medio de la desviación cuadrática media de la energía definida como:

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (2.3)$$

Si en la expresión anterior se desarrolla el término de la derecha, se puede obtener la siguiente relación para el promedio de la desviación cuadrática media:

$$\langle(\delta E)^2\rangle = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \quad (2.4)$$

El valor que se calcula por este método es mucho más preciso que el obtenido a partir de la derivada de la curva calórica [109]. La curva de la capacidad calorífica con la temperatura presenta un pico en la región de transición entre las fases sólida y líquida debido a las fluctuaciones en la energía potencial [110]. En este trabajo de tesis, utilizó el criterio de la ecuación (2.2) para la determinación del punto de fusión de cada nanoestructura, el cual se define como el valor de temperatura para el cual la función de la capacidad calorífica alcanza su máximo.

2.4. Índices de Lindemann

Los índices de Lindemann [111], [112], [113] son una medida simple pero efectiva del desorden conducido térmicamente en átomos y moléculas; representan a la raíz cuadrática media de las fluctuaciones en la longitud de enlace y pueden ser usados para estudiar las transiciones de fundido en nanopartículas. Para un sistema con N átomos, el índice de Lindemann local δ_i (del átomo i) se puede definir como:

$$\delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \sqrt{\frac{\langle R_{ij}^2 \rangle - \langle R_{ij} \rangle^2}{\langle R_{ij} \rangle}} \quad (2.5)$$

donde los paréntesis angulares se refieren a los promedios temporales, R_{ij} es la distancia que separa a los átomos i y j . El índice de Lindemann global, δ , para un sistema es el promedio de esta cantidad; es decir:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i \quad (2.6)$$

Este criterio es muy utilizado comúnmente para caracterizar la evolución térmica de un sistema [114], la transición de fundido en nanopartículas, así como para realizar una separación mucho más clara entre las fases sólida y líquida. El criterio de Lindemann establece que la fusión podría ocurrir cuando

la raíz de la amplitud cuadrática media de las vibraciones térmicas de los átomos alcanza un valor crítico en la separación a primeros vecinos [115]. Esta cantidad es fuertemente dependiente de la estructura y no considera la energía libre en el estado líquido. De este modo, un valor crítico para la fusión de clústeres se encuentra de 0.03-0.05, dependiendo del tipo de material [116]. Además de la variación con la temperatura de la energía potencial y la capacidad calorífica, en este trabajo también se utilizó el criterio Lindemann para la determinación de los puntos de fusión de las nanopartículas estudiadas.

2.5. Radio estadístico

Para estudiar los procesos de difusión atómica en todas las nanopartículas durante los procesos de calentamiento continuo, se introdujo el concepto de radio estadístico en este trabajo.

El radio estadístico de una nanopartícula [117], [118] está definido por la siguiente expresión:

$$R_N = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (R_j - R_{cm})^2} \quad (2.7)$$

donde $R_j - R_{cm}$ es la distancia entre el átomo j y el centro de masa de la nanopartícula. Para el caso de nanopartículas constituidas por átomos de la misma especie, en la ecuación (5.8), N representa el número total de átomos que las constituyen. Para el caso de sistemas binarios, constituidos por átomos de dos especies distintas, N no representa el número total de átomos en las partículas; en estos casos, este número debe ser reemplazado por el número total de átomos de cada especie por separado y R_j representa ahora la coordenada del j -ésimo átomo correspondiente a cada especie, según sea el caso. De este modo, es posible calcular los radios estadísticos para cada especie por separado como función de la temperatura.

2.6. Parámetro de orden orientacional global Q_6

Este parámetro es de gran utilidad para investigar el comportamiento estructural y grado de cristalinidad de clústeres durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. El parámetro de orden global Q_6 se define como:

$$Q_6(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{6m}(i)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

donde:

$$\bar{Q}_{6m} = \frac{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i) q_{6m}(i)}{\sum_{i=1}^N N_{nb}(i)} \quad (2.9)$$

N es el número total de átomos en la partícula, $N_{nb}(i)$ el número de primeros vecinos para el i -ésimo átomo y, $q_{6m}(i)$, nos da una medida del orden local alrededor del i -ésimo átomo considerando el promedio de los armónicos esféricos Y_{6m} para los enlaces con los $N_{nb}(i)$ vecinos:

$$q_{6m}(i) = \frac{\sum_{j=1}^{N_{nb}} Y_{6m}(r_{ij})}{N_{nb}(i)} \quad (2.10)$$

En este sentido, el parámetro de orden global Q_6 es un criterio adecuado para identificar a las nanoestructuras resultantes durante los procesos de calentamiento y enfriamiento dado que una estructura específica está caracterizada por un valor bien definido de Q_6 . Este parámetro depende de r_{ij} , conocido como enlace entre dos partículas vecinas i y j . Las partículas vecinas son identificadas como aquellas que se encuentran dentro de un radio de corte r_{cut} para la partícula i . La orientación del enlace está determinada por los ángulos azimutal $\varphi(r)$ y polar $\theta(r)$ en un marco de referencia definido. A partir de los armónicos esféricos $Y_{lm}(r_{ij}) = Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij})$ podemos caracterizar la estructura local alrededor del átomo i por medio de la ecuación (2.10).

El parámetro de orden global Q_6 nos permite identificar la estructura de una partícula por medio de una descripción estadística, promediando los valores de

Q_6 obtenidos en determinados pasos de tiempo, dado que cada estructura cristalina tiene una distribución única [119], [120]. Por lo tanto, se calcularon los valores de Q_6 y otros parámetros de orden de enlace antes de relajar y simular a las estructuras cuboctaedrales estudiadas. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de los parámetros de orden orientacional global Q_4 y Q_6 para algunas estructuras ideales. El parámetro de orden Q_4 no fue calculado en el presente trabajo.

Tabla 2.2. Valores de los parámetros de orden de enlace orientacional global Q_4 y Q_6 calculados para nanopartículas ideales tomando en cuenta las interacciones a primeros vecinos [92], [105], [121]. Los valores correspondientes a las dos últimas referencias fueron calculados para estructuras que han perdido sus posiciones ideales.

Estructura	Q_4	Q_6
fcc	0.19094	0.57452
hcp	0.09722	0.48476
sc	0.76376	0.35355
bcc	0.08202	0.50083
Dh	0.05300	0.43000
Ih bulto [105], [121]	0	0.19961
Ih superficial [105], [121]	0	0.20729
Icosaedral (Ih) [92]	0	0.66332
Líquido	0	0

Sin embargo, debido que al aumentar la temperatura las estructuras cristalinas son distorsionadas por las vibraciones térmicas de los átomos, lo que da como resultado cambios en los valores de Q_4 y Q_6 , se ha propuesto un rango de valores para determinar las estructuras de las partículas cuando pierden sus posiciones ideales (estructuras no ideales) [121]. Los rangos de valores para determinar la estructura de estas partículas se muestran en la Tabla 2.3; estos rangos fueron obtenidos tomando en cuenta la distorsión del arreglo de átomos causada por la temperatura. En ambas tablas se pueden observar diferencias

entre los valores correspondientes a las estructuras ideales y no ideales, las cuales se deben a que cuando las estructuras fcc y hcp son relajadas, estas experimentan pequeñas distorsiones las cuales afectan de manera significativo a los parámetros de orden global.

Tabla 2.3. Intervalos para determinar la estructura global de nanopartículas no ideales. Los cálculos fueron realizados considerando sólo la interacción a primeros vecinos [121].

Estructura	Intervalo para Q_4	Intervalo para Q_6
fcc	$0.125 < Q_4 \leq 0.19$	$0.489 < Q_6 \leq 0.575$
hcp	$0.04 < Q_4 < 0.125$	$0.32 < Q_6 \leq 0.489$
Ih	$Q_4 \leq 0.09$	$0.038 < Q_6 \leq 0.22$
Líquido	$Q_4 \leq 0.09$	$Q_6 \leq 0.09$

2.7. Función de distribución radial $g(r)$

Otro de los métodos utilizados para caracterizar estructuralmente a una nanopartícula es mediante el cálculo de su función de distribución radial (RDF). La RDF, $g(r)$, es un parámetro fundamental de gran utilidad para caracterizar en forma estructural los estados cristalinos y amorfos de una nanopartícula. La función $g(r)$ se puede definir de la siguiente forma:

$$g(r) = \frac{V}{N} \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (2.11)$$

donde $g(r)$ representa a la probabilidad de que un átomo se encuentre dentro de una distancia en el rango que va desde r hasta $r + \Delta r$, donde Δr es el paso espacial usado en el cálculo, V , el volumen simulado de la partícula, N el número de átomos en la partícula y n_i el número promedio de átomos alrededor del i -ésimo átomo en la capa esférica que se extiende desde r hasta $r + \Delta r$ [122].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados obtenidos con el potencial del EAM

Para investigar el comportamiento de los fenómenos de fusión y cristalización de una nanopartícula, existen diversos criterios para identificar (predecir) las temperaturas de transición de fase sólido-líquido (punto de fusión) y líquido-sólido (punto de cristalización), respectivamente. Estos criterios se basan en los cambios de ciertas propiedades termodinámicas con respecto a la temperatura tales como la energía potencial por átomo, la capacidad calorífica específica y los índices de Lindemann. Para estudiar el fenómeno de la migración y segregación atómica existen varios métodos cuantitativos; en este trabajo se utilizará una combinación de evidencias gráficas (imágenes de configuraciones como criterio cualitativo) conjuntamente con las curvas de variación de los radios estadísticos para cada especie metálica durante los procesos de calentamiento. Para evaluar la evolución estructural, se usarán dos criterios: la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 y las funciones de distribución de pares radiales como función de la distancia a diferentes temperaturas. Los resultados serán descritos, analizados y discutidos con el mayor grado de detalle posible.

3.1.1. Sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃

En la Figura 3.1 se muestran las curvas de variación de la energía potencial por átomo y de la capacidad calorífica con la temperatura para las nanopartículas cuboctaedrales de metales puros Pd₉₂₃ (curvas en color negro) y Pt₉₂₃ (curvas en color rojo) durante los procesos de calentamiento (curvas a y c) y enfriamiento (curvas b y d). Lo primero que resalta a la vista es el hecho de que la curva de energía potencial para el Pd₉₂₃ siempre se encuentra por encima de la correspondiente al clúster Pt₉₂₃; esto es un indicador de que termodinámicamente el Pt₉₂₃ es más estable que el Pd₉₂₃, a la vez de que funde a una temperatura superior como ha sido reportado en diversos trabajos anteriores. Durante el proceso de calentamiento (Figura 3.1 a), se puede observar un incremento casi lineal en energía potencial promedio (promediada sobre todos los átomos) con respecto a

la temperatura entre 300 y 900 K (a bajas temperaturas). Los resultados de la figura evidencian que alrededor de 1240 K se produce la transición de fase de la partícula del estado sólido al líquido para la nanopartícula Pd₉₂₃, donde la energía potencial muestra un salto repentino y rápido en su valor. A partir de aquí, la energía potencial de la partícula continúa incrementándose de manera lineal con la temperatura hasta la culminación del proceso de calentamiento. A diferencia del Pd₉₂₃, para el Pt₉₂₃ la transición de fundido de la nanopartícula ocurre a 1415 K y de igual manera evidencia dos regiones importantes de linealidad. Dado que el Pd tiene una energía de superficie más baja que el Pt, se requiere por lo tanto, de una menor energía calorífica para fundir a la partícula lo cual le confiere a la estructura Pd₉₂₃ una menor estabilidad termodinámica y esto se fundamenta en el hecho de que el Pd tiene una energía cohesiva más baja que el Pt [123]. Los puntos de fusión de ambas estructuras tienen un significado importante en el sentido de son los valores que limitan la estabilidad de la matriz cristalina de cada sistema y para temperaturas muy cercanas a estos valores, las matrices cristalinas de ambas partículas comienzan a destruirse hasta quedar completamente en estado líquido (amorfo), en el cual permanecen durante todo el proceso de calentamiento. Este incremento abrupto observado en la energía potencial ha sido también reportado en trabajos previos [124] y en el presente trabajo este hecho está en correspondencia con el pico abrupto que se produce en la curva de variación de la capacidad calorífica con la temperatura para cada estructura. Los resultados obtenidos predicen que el punto de fusión para el Pt₉₂₃ (1415 ± 5 K) es superior al del Pd₉₂₃ (1240 ± 5 K) y que dichos valores se encuentran por debajo de los correspondientes a las mismas especies metálicas pero en forma de bulto [111]; las temperaturas de fusión para el Pd y Pt en forma de bulto han sido reportadas por diversos autores; entre ellos Rao Huang *et al.* [117] reportan un valor de 2045 K para el Pt en uno de sus trabajos, el cual es bastante similar al reportado por Kittel C. [125] (2042 K) y H. Baker [126] de 2042 K. Asimismo, el valor reportado por este mismo autor (1828 K) para el Pd en forma de bulto es superior al calculado en el este trabajo de tesis para la estructura

Capítulo 3: Resultados y Discusión

Pd_{923} . En general, la reducción en los puntos de fusión de estas partículas podría atribuirse a sus elevadas relaciones superficie-volumen y a las bajas temperaturas de prefusión superficial asociadas con los enlaces débiles de los átomos superficiales los cuales se encuentran poco coordinados y hecho ha sido demostrado en numerosos estudios teóricos y experimentales [127], [128], [129].

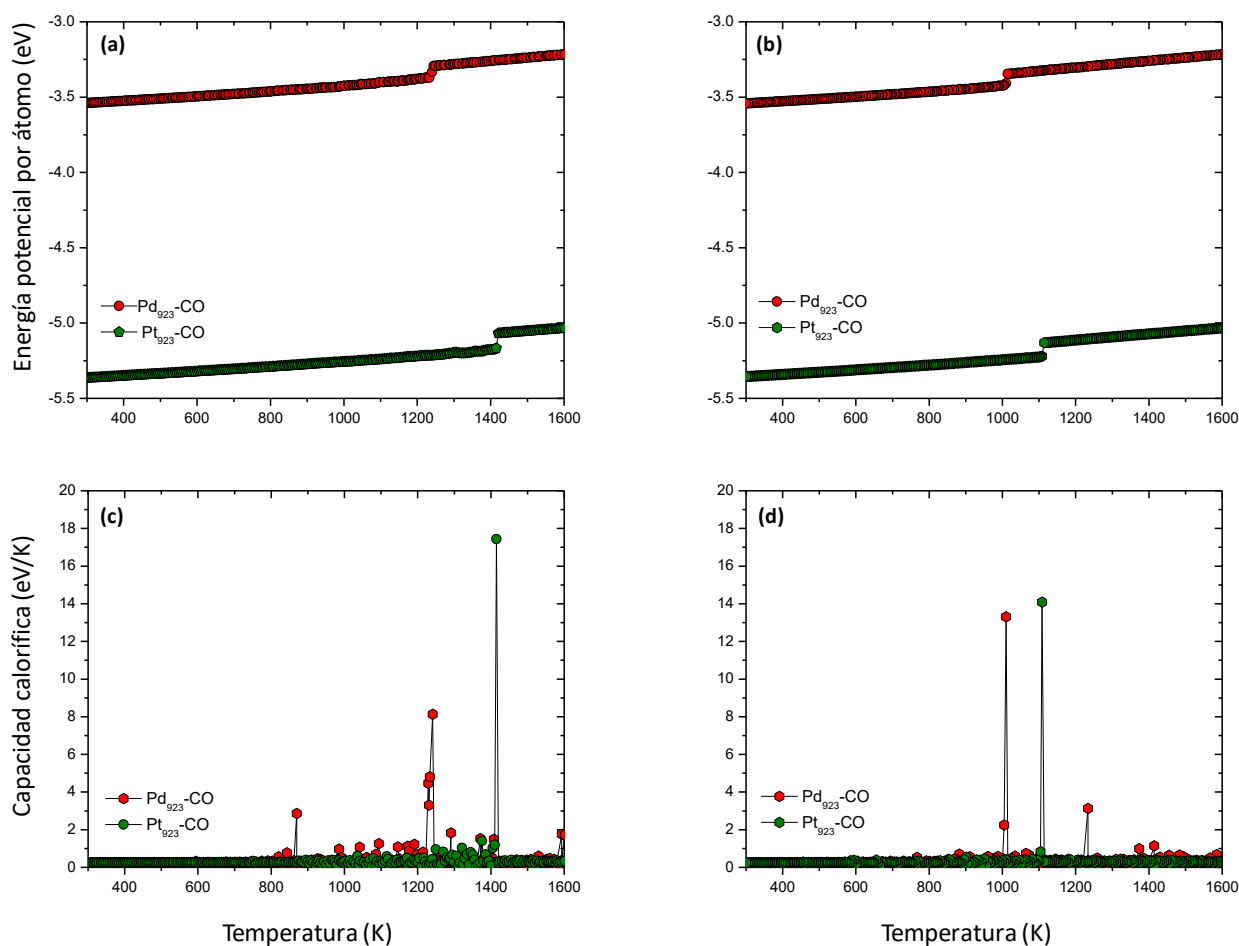


Figura 3.1. Curvas calóricas y variación de la capacidad calorífica con la temperatura ((a) y (c)-etapa de calentamiento) y ((b) y (d), etapa de enfriamiento) para los sistemas monometálicos cuboetaedrales Pd_{923} y Pt_{923} .

Por otra parte, en la Figura 3.1 (b) y (d) se muestran las curvas calóricas y las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica para los sistemas monometálicos cuboetaedrales Pd_{923} y Pt_{923} para los procesos de enfriamiento llevados a cabo desde 1600 hasta 300 K. De manera general, durante toda la etapa de enfriamiento se puede observar un comportamiento lineal en las curvas

de variación de la energía potencial de ambas estructuras excepto en las regiones donde se produce la transición de fase de líquido a sólido y donde las curvas experimentan una caída repentina en la energía potencial y una desviación de la linealidad casi imperceptible. En todas las otras regiones de temperatura, la capacidad calorífica permanece prácticamente constante. Adicionalmente, los valores predichos para los puntos de cristalización a partir de estas dependencias concuerdan en una manera muy precisa con los calculados a partir de las curvas calóricas. Con ambos criterios se predicen valores para las temperaturas de cristalización de 1010 ± 5 K para el Pd₉₂₃ y de 1109 ± 5 K para el Pt₉₂₃. De ambas dependencias se puede apreciar además que el Pt₉₂₃ cristaliza a una temperatura más alta que el Pd₉₂₃ (una diferencia entre estas temperaturas de alrededor de 99 K). El hecho de que, en las Figura 3.1 (a) y (b), las curvas correspondientes al platino puro se encuentren por debajo de las del paladio durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, justifican también el hecho de que el Pt₉₂₃ es la estructura más estable termodinámicamente; adicionalmente, es la más activa catalíticamente (la que tiene mayor reactividad química) según ha sido reportado por Rodríguez-Proenza C. A. [123] y esto soporta que de todos los catalizadores construidos a partir de una sola especie metálica, las nanopartículas monometálicas de Pt puro son los catalizadores por excelencia que existen en la actualidad [130], [131], [132].

En la Figura 3.2 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , para los sistemas monometálicos cuboctaedrales Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃, respectivamente. Se puede observar en una forma clara la existencia de una disminución en el parámetro de orden de enlace Q_6 de ambas estructuras monometálicas a medida que la temperatura se incrementa de 0.57418 hasta un valor muy cercano a cero, y de acuerdo con los valores reportados en las Tabla 2.2 y Tabla 2.3, se puede predecir que las dos nanopartículas se transforman estructuralmente del empaquetamiento cuboctaedral maclado con base en una estructura fcc hacia el estado líquido. Los resultados de esta dependencia predicen también, que el Pt₉₂₃ funde a una temperatura más alta (1415.4 K) que

el Pd₉₂₃ (1239.4 K) y estos resultados están en concordancia no sólo con las predicciones realizadas a partir de las curvas de energía potencial y la capacidad calorífica, sino también con los reportes hechos en la literatura por diversos autores en estudios realizados con nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt [12] [93].

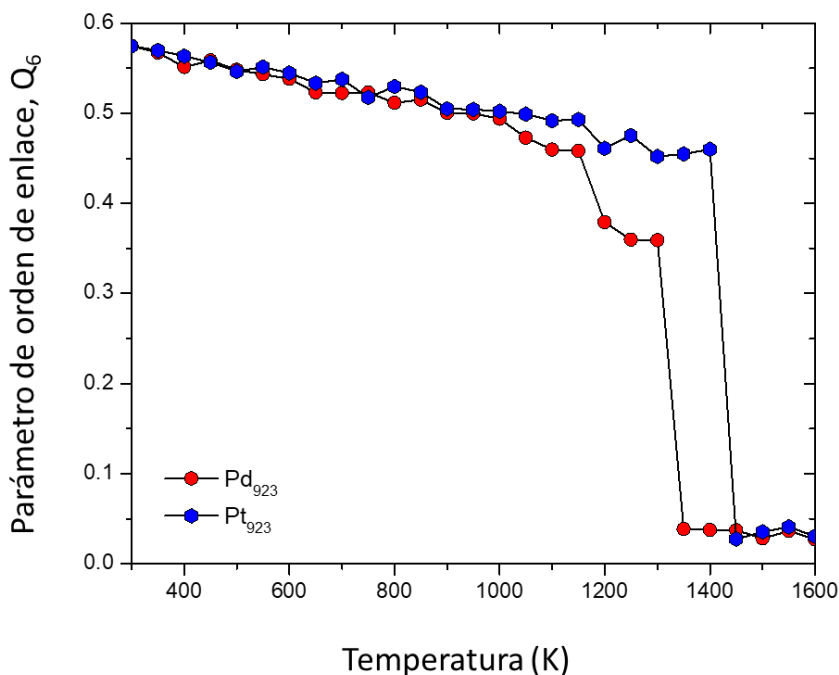


Figura 3.2. Variación del parámetro de orden de enlace global respecto a la temperatura para los clústeres cuboctaedrales Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃ durante el proceso de calentamiento.

La figura revela, además, que antes de la transición de fundido de las dos partículas hay, de manera general, un predominio del empaquetamiento cuboctaedral y esto es congruente con el decrecimiento lento y aproximadamente lineal observado en las dos curvas hasta que se llega al estado líquido. Sin embargo, en estas transformaciones estructurales, ambas partículas evidencian la probable ocurrencia de transformaciones asociadas a cambios en los órdenes químicos locales distintos al fcc, los cuales hacen que poco a poco se vaya perdiendo el empaquetamiento global fcc a medida que la temperatura se incrementa. Antes de la transición de fundido, ambas partículas conservan predominantemente el orden químico fcc, aunque existe cierta probabilidad de que puedan haber transitado en intervalos de tiempo muy cortos por empaquetamientos bcc y hcp o

que en su interior pudieran existir estos últimos, pero de manera local. Sin embargo, no contamos con la información suficiente para corroborar este tipo de conjetura. Estas transformaciones estructurales, así como la predicción de la transición de fundido del clúster, se pueden a partir de las funciones de distribución radial en términos de la distancia para los pares de átomos Pd-Pd y Pt-Pt, ya que estas permiten comprender el fenómeno de la transición de fase en nanopartículas, como ha sido reportado por Chun Yang *et al.* [133] en estudios anteriores.

En la Figura 3.3 se muestran las curvas de las funciones de distribución radial con respecto a la distancia, para los pares radiales Pd-Pd y a diferentes temperaturas, correspondientes a la estructura cuboetaedral monometálica Pd₉₂₃ durante la etapa de calentamiento. A 300 K se pueden identificar un conjunto de picos estrechos y agudos cuyas posiciones corresponden a la de una estructura cuboetaedral fcc ideal como ya ha sido reportado por diversos autores [92], [134]. Se conoce que el parámetro de red experimental calculado por difracción de rayos X para una estructura cristalina fcc de Pd es de 3.879 Å y que, para dicha estructura, la posición del segundo pico de la distribución radial corresponde a la distancia a primeros vecinos (2.74 Å). Todos los demás picos especiales observados en esta función de distribución radial son consistentes con los correspondientes a la distancia entre vecinos más cercanos en una estructura fcc. Las posiciones para estos picos pueden calcularse a partir de la relación $\sqrt{2n}a_0/2$, donde n es el n -ésimo vecino más cercano y a_0 es la constante de red. De este modo, las posiciones calculadas a partir de la relación anterior, para los cinco primeros vecinos más cercanos son: 2.743 Å, 3.879 Å, 4.751 Å, 5.486 Å y 6.133 Å, respectivamente. De este modo, se puede corroborar a partir de este criterio que la estructura original es de tipo cuboetaedral. A medida que la temperatura se incrementa se puede en la figura una tendencia de los picos a ensancharse cada vez más y a disminuir en número; sin embargo, sus posiciones siguen siendo cuboetaedrales.

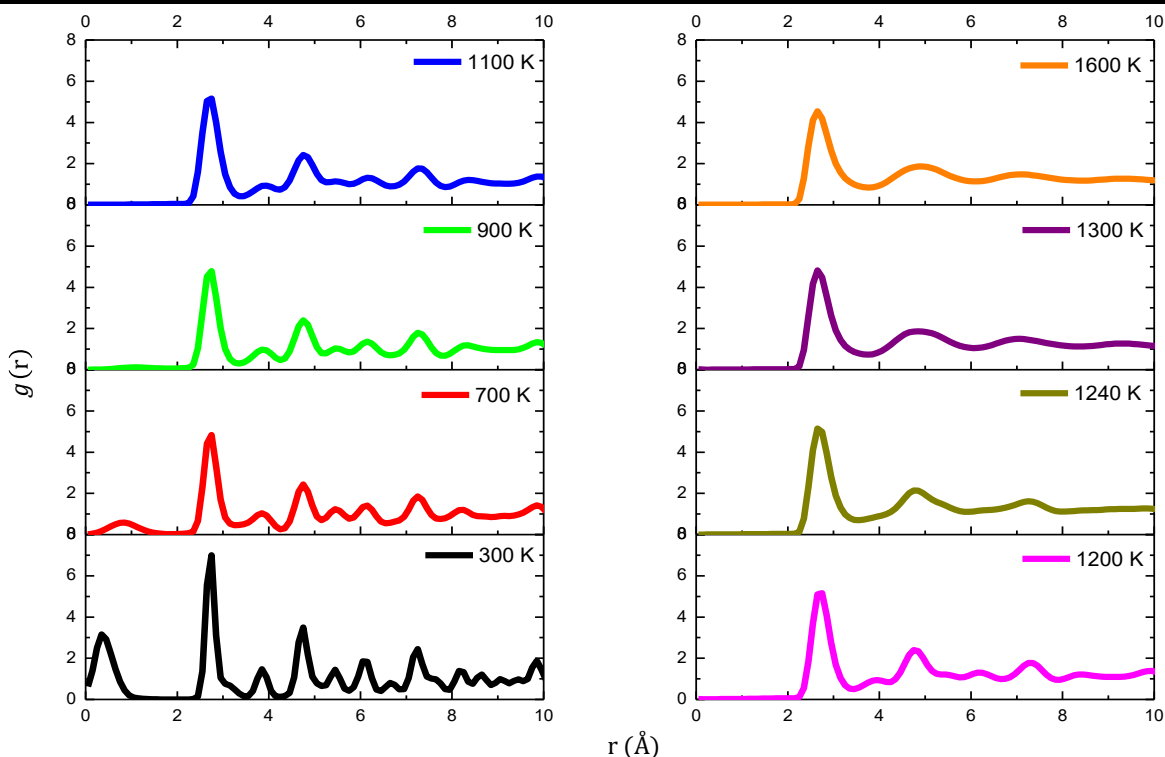


Figura 3.3. Funciones de distribución radial como función de la distancia para el clúster cuboctaedral Pd_{923} a diferentes temperaturas durante el proceso de calentamiento.

Por otra parte, podemos ver como las funciones de distribución radial a 700, 900, 1100 y 1200 K son muy similares entre sí en cuanto a su forma y al número de picos cuboctaedrales, lo cual es un indicador de que el clúster aún después de 1200 K todavía conserva rasgos de la geometría cuboctaedral. Cuando la temperatura alcanza los 1240 K, ya se han perdido las tres cuartas partes de los picos de la estructura de inicio y la forma característica de la función radial se diferencia mucho de las anteriores-los picos cuboctaedrales que aparecen son solo tres y mucho más anchos y esto nos dice de que el clúster se encuentra en el estado líquido, lo cual es consistente con los resultados de la Figura 3.2. Resultados análogos fueron obtenidos a partir de las funciones de distribución de pares radiales para el clúster Pt_{923} en términos de la distancia a distintas temperaturas (no mostrados aquí), adonde se puede observar un comportamiento análogo con la curva correspondiente al Pd_{923} .

En la Figura 3.4 se muestra la variación del parámetro de orden de enlace global Q_6 para las nanoestructuras cuboctaedrales Pd_{923} y Pt_{923} , durante el proceso de enfriamiento. De la figura se puede apreciar con claridad de que ambas estructuras experimentan en forma general una transformación desde el estado líquido al sólido y esto se puede corroborar a partir de los valores reportados en las Tabla 2.2 y Tabla 2.3 donde se muestran los valores característicos para diferentes geometrías ideales en diferentes estados.

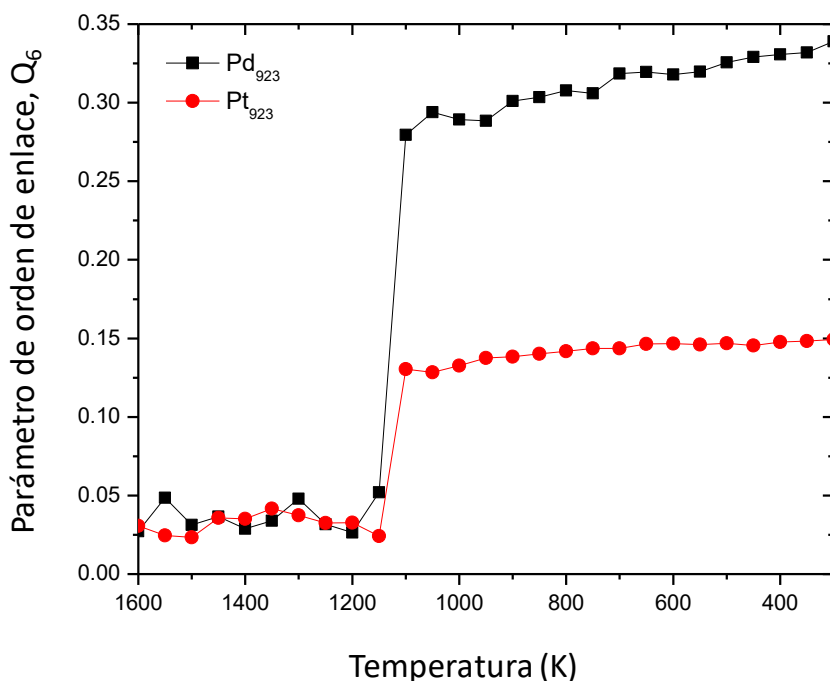


Figura 3.4. Variación del parámetro de orden de enlace orientacional respecto a la temperatura para los clúteres cuboctaedrales Pd_{923} y Pt_{923} durante el proceso de enfriamiento.

Los cambios observados en el parámetro Q_6 durante la etapa de enfriamiento, están en concordancia con el reordenamiento atómico resultante de la disminución de la temperatura y guardan una correlación muy estrecha con la disminución del movimiento de los átomos de las dos especies, tendiendo a ocupar paulatinamente posiciones de equilibrio que les van confiriendo a las partículas una mayor estabilidad estructural y termodinámica. Entre 1050 y 11500

K, tiene lugar la transición de fase del estado líquido al sólido para las dos nanoestructuras y esto está en correspondencia con los resultados mostrados en las Figura 3.1 (b) y (d).

3.1.2. Nanoaleaciones Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄

En la Figura 3.5 se muestran las curvas de variación de la energía potencial promedio y de la capacidad calorífica con la temperatura para las nanoaleaciones cuboetaedrales Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄, para los procesos de calentamiento (a) y (c) y de enfriamiento (b) y (d). Los valores de temperatura para los cuales la capacidad calorífica alcanza su máximo, representan a los puntos de fusión (ver Figura 3.5 c) para el Pd₃₀₉Pt₆₁₄ (curva de color negro) y el Pt₃₀₉Pd₆₁₄ (curva de color rojo) y de manera análoga, a los correspondientes puntos de cristalización para ambas estructuras (Figura 3.5 d, los mismos colores), respectivamente. Se puede observar que ambos valores están en correspondencia con los obtenidos a partir de las curvas calóricas construidas para ambos procesos. Además, los picos estrechos y abruptos que se ven en las curvas de la capacidad calorífica, alrededor de cierto valor de temperatura son más intensos en la nanoaleación Pt₃₀₉Pd₆₁₄ tanto en la etapa de calentamiento como en la de enfriamiento. En el caso particular de la etapa de calentamiento, esto es equivalente a decir que durante la transición de fase de sólido a líquido la cantidad de energía térmica que absorbe el sistema en un intervalo muy estrecho de temperatura es considerablemente más elevada en esta nanoestructura que en la nanopartícula Pd₃₀₉Pt₆₁₄. Durante la etapa de enfriamiento ocurre un fenómeno similar, indicando que la estructura Pt₃₀₉Pd₆₁₄ necesita liberar una cantidad de energía calorífica más alta que la estructura Pd₃₀₉Pt₆₁₄ para que pueda ocurrir la transición de fase líquido-sólido. Un resultado interesante que se puede apreciar en la figura es el hecho de que la curva calórica correspondiente a la estructura Pt₃₀₉Pd₆₁₄ siempre se encuentra por encima de la curva correspondiente a la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄, lo cual es un indicador de que la primera nanopartícula es menos estable térmicamente tanto durante la etapa de calentamiento como durante el proceso de enfriamiento. Por otra parte, podemos observar que el

Capítulo 3: Resultados y Discusión

punto de fusión del $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ es superior al del clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$, que además, ambos se encuentran comprendidos entre los valores correspondientes a los sistemas monometálicos y también son muy pequeños en comparación con los correspondientes a los materiales monometálicos en forma de bulto [92].

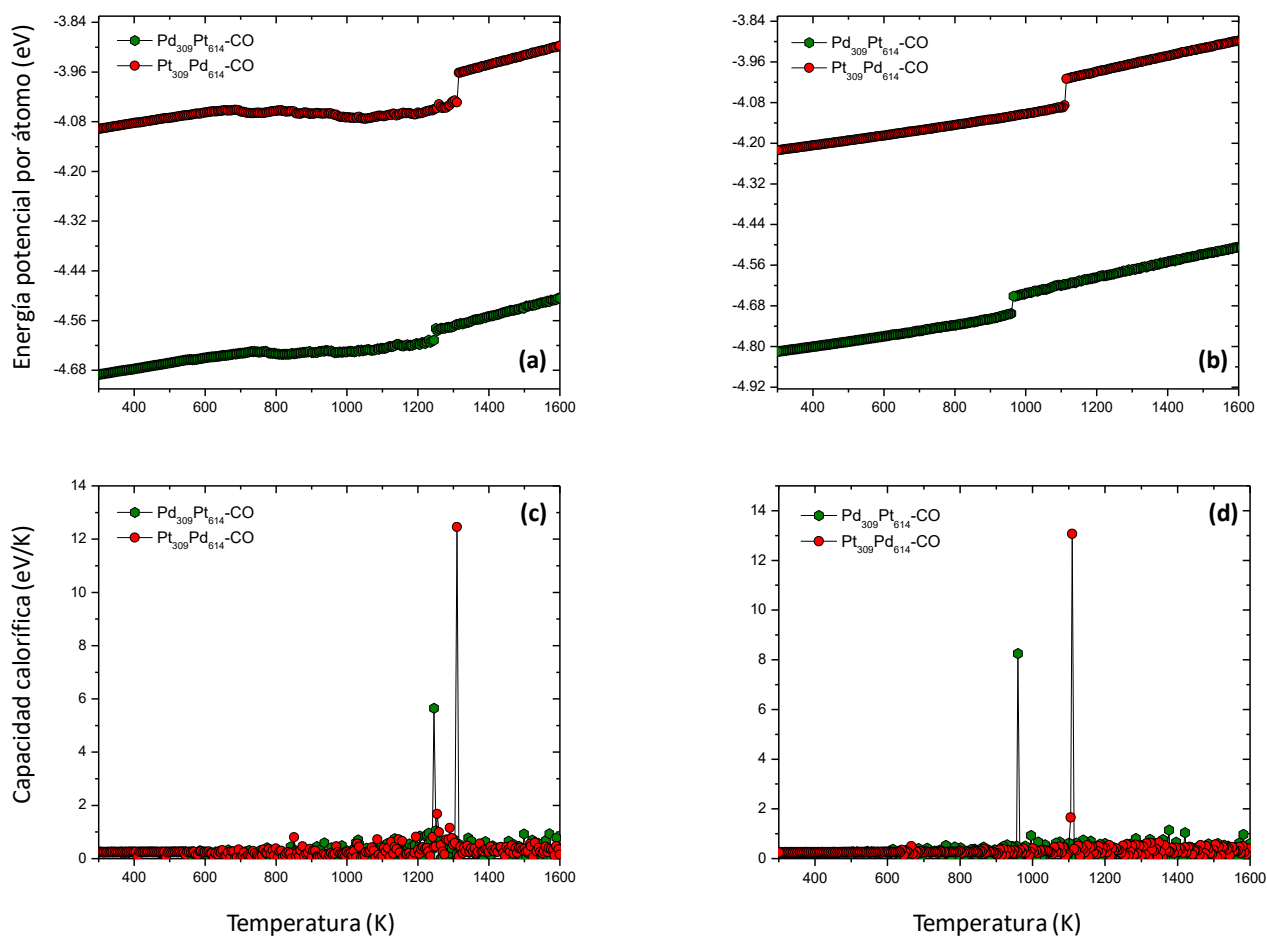


Figura 3.5. Curvas calóricas y variación de la capacidad calorífica con la temperatura para las nanoaleaciones cuboctaedrales $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ durante las etapas de calentamiento (a y c) y enfriamiento (b y d).

Sin embargo, este resultado es físicamente contradictorio dado que, de todas las estructuras, el Pt_{923} es la que tiene el punto de fusión más elevado y uno espera que las nanoaleaciones con un mayor contenido de platino deberían tener una temperatura de fusión más alta la cual debería ir acercándose cada vez más a la de esta nanopartícula monometálica. Los resultados anteriores indican que

el potencial interatómico utilizado en las simulaciones no predice adecuadamente el comportamiento esperado en los puntos de fusión a altas temperaturas para el caso de las nanoaleaciones, sin embargo, funciona muy bien para las nanopartículas formadas por monometálicas como fue referido por Zhou X. W. *et al.* [97]. Adicionalmente, aunque el potencial interatómico utilizado en las simulaciones no predice de manera correcta las temperaturas de fusión de las nanoaleaciones y su comportamiento con el incremento de la composición de Pt, este es adecuado para predecir diversas propiedades experimentales (energía cohesiva, constantes elásticas, parámetro de red, entre otras.), de los sistemas monometálicos en forma de bulto a temperatura ambiente (ver Tabla 3.1); estas afirmaciones se pueden corroborar claramente en la Figura 3.5 donde se puede observar que la temperatura de fusión de la nanoaleación Pt₃₀₉Pd₆₁₄ es superior al de la partícula Pd₃₀₉Pd₆₁₄.

Existen, además, otros factores que pudieran explicar este comportamiento: uno de ellos podría ser el tamaño del clúster y otro, la manera en que los distintos parámetros que conforman a la función de potencial fueron ajustados por sus creadores. Al explicar este comportamiento es importante tomar en cuenta que el potencial interatómico utilizado no considera los términos cruzados en las interacciones; es decir, no toma en cuenta las interacciones entre especies metálicas de las especies distintas sino más bien, considera el promedio de las interacciones entre elementos metálicos de la misma especie (Ver relaciones de la Rel. 1 a la Rel. 6 del APÉNDICE C). A pesar de esto, podría ser recomendable llevar a cabo diversas pruebas del mismo experimento, cambiando la composición en las nanoaleaciones a fin de poder dar una respuesta conclusiva acerca de la validez de este potencial.

En la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades calculadas teóricamente a temperatura ambiente (300 K) para el paladio y el platino mediante el uso de los potenciales EAM y Gupta para muchos cuerpos conjuntamente con sus valores correspondientes obtenidos experimentalmente. Al comparar los valores

Capítulo 3: Resultados y Discusión

calculados con ambos potenciales se puede ver que ambos predicen con una alta precisión las propiedades elásticas y de red teóricas, y se aprecia además, que sus valores concuerdan muy bien entre sí y también, con los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla 3.1. Propiedades elásticas, de red y de vacancias para el paladio y el platino calculadas a 300 K partir de los potenciales EAM y Gupta, conjuntamente con los valores calculados experimentalmente para estos metales.

Paladio			
Propiedades Elásticas (0 K) [135]	Potencial Interatómico		Experimento
	EAM	Gupta	
C_{11} ($\times 10^{11}$ Pa)	2.3353	2.3208	2.3400
C_{12} ($\times 10^{11}$ Pa)	1.7571	1.7825	1.7600
C_{44} ($\times 10^{11}$ Pa)	7.0783	7.2635	7.1200
Propiedades de red	EAM	Gupta	Experimento
a_0 (Å) (300 K)	3.8903	3.8876	3.8900 [136], [137]
E_{coh} (eV)	-3.9141	-3.9342	-3.9100 [136], [135]
Vacancias	EAM	Gupta	Experimento
EFV (eV)	1.5478	0.9661	1.4000 [138]
Punto de fusión (K)	1240	1010	1828 [136]

Platino			
Propiedades Elásticas (0 K) [135]	Potencial Interatómico		Experimento
	EAM	Gupta	
C_{11} ($\times 10^{11}$ Pa)	3.5284	3.4126	3.4700 [135]
C_{12} ($\times 10^{11}$ Pa)	2.5667	2.7317	2.5100
C_{44} ($\times 10^{11}$ Pa)	7.7173	9.0664	7.8000
Propiedades de Red	EAM	Gupta	Experimento
a_0 (Å) (300 K)	3.9198	3.9243	3.9200
E_{coh} (eV)	-5.7700	-5.8513	-5.7700 [125]
Vacancias	EAM	Gupta	Experimento
EFV (eV)	1.2549	0.9787	1.05~1.25 [139], 1.3, 1.5 [137]
Punto de Fusión (K)	1415	1304	2041.4 [136]

Adicionalmente, se puede observar que el potencial del modelo del átomo embebido predice mejor a la energía de formación de vacancias del Pd que el potencial del Gupta y que el valor calculado con el potencial EAM se acerca mucho al valor reportado experimentalmente a diferencia del obtenido con el potencial de Gupta, el cual se aleja mucho del valor experimental.

De la Figura 3.5 (a) y (c) se puede observar que el Pd₃₀₉Pt₆₁₄ funde a una temperatura menor que la del Pt₃₀₉Pd₆₁₄ y la Figura 3.5 (b) y (d) muestra que esta última estructura cristaliza primero (a una temperatura más alta) que la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄, obteniéndose así una gran coherencia en los valores predichos para ambas dependencias. Físicamente, el resultado es inaceptable y la causa principal a la cual se le atribuye este comportamiento, como ya se mencionó, es el potencial interatómico usado en las simulaciones. El hecho de que la nanoaleación Pt₃₀₉Pd₆₁₄ funda a una temperatura más alta que el Pd₃₀₉Pt₆₁₄, a pesar de tener un menor contenido de platino podría ser atribuido también a la manera en que los átomos de las diferentes especies se encuentran distribuidos en la aleación, a su composición atómica y a la energía superficial de la partícula, a su forma geométrica inicial. Prácticamente no se han podido encontrar suficientes trabajos en los cuales se hayan producido comportamientos similares. Sin embargo, X. Y. Xiao y colaboradores en un estudio realizado con clústeres pequeños de PdPt con 147 átomos se reporta un comportamiento análogo al descrito en este trabajo de tesis luego de llevar a cabo simulaciones por dinámica molecular usando el mismo potencial interatómico. Sus resultados concuerdan con los de este trabajo para concentraciones muy bajas de Pt en los clústeres investigados y asocian este comportamiento al fenómeno de segregación atómica del Pd en la superficie de las partículas a medida que la temperatura de estas se incrementa. En el trabajo de X. Y. Xiao se reporta además que la tendencia de los átomos de Pd a segregarse en la superficie de las partículas es independientemente de la composición, lo cual es también consistente con los resultados obtenidos en la tesis a partir de la dependencia de los radios estadís-

tivos con la temperatura. Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis sugieren que el aumento en el contenido de paladio parece jugar un papel importante en el incremento observado en los puntos de fusión de manera contraria a lo que uno esperaría que sucediera. Esto sugiere la necesidad de llevar a cabo otros ensayos del experimento bajo las mismas condiciones, probar otras concentraciones además de otros potenciales interatómicos del tipo EAM que tomen en cuenta las interacciones cruzadas entre las dos especies, para poder llegar a dar una respuesta más precisa en este sentido.

En relación con este comportamiento, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se contraponen a lo reportado por otros autores acerca de la elevación del punto de fusión de una nanoaleación de Pd-Pt con el incremento del contenido de platino, el cual debería acercarse cada vez más al valor correspondiente al del clúster monometálico con igual tamaño [93]. En esta última referencia los autores utilizaron la dinámica molecular para investigar nanoclústeres de Pt-Pd con geometría de tipo crown-jewel, en particular investigaron los efectos del tamaño de los nanoclústeres y la concentración de Pd en la región de la coraza sobre su estabilidad termodinámica y comportamiento de fusión. En referencia al estudio de la dependencia con la temperatura del punto de fusión para estos clústeres, H. Akbarzadeh *et al.* [93] investigaron clústeres de 147, 309, 561 y 923 átomos. Sus resultados evidenciaron una disminución en los puntos de fusión con el aumento de la composición atómica del Pd en los y este fenómeno se da de manera idéntica en todos los clústeres sin importar su tamaño. Al comparar los resultados de las Figura 3.1 y Figura 3.5 se puede observar que el Pd₉₂₃ y el Pt₉₂₃ son las nanoestructuras con menor y mayor estabildades mientras que las nanoaleaciones Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄ son termodinámicamente más estables que el Pd₉₂₃ pero menos estables que el Pt₉₂₃. Además, los puntos de fusión de estos sistemas bimetálicos se encuentran entre los correspondientes a los sistemas monometálicos. Estos resultados están en correspondencia con los reportado por Yuki Tamura *et al.* [111] en un estudio realizado

sobre el comportamiento de la fusión con nanopartículas bimetálicas de tipo núcleo-coraza durante un proceso de calentamiento continuo, empleando el método de simulación por dinámica molecular.

Como se verá más adelante, las regiones de meseta o plateau que se observan en las curvas de variación de la energía potencial por átomo con respecto a la temperatura de la Figura 3.5 (a), en las cuales la energía potencial promedio experimenta muy poca variación (permanece aproximadamente constante) a medida que la temperatura se incrementa, son de suma importancia a lo largo del proceso de calentamiento de las nanoaleaciones ya que en estas regiones, ambas partículas comienzan manifestar cambios morfológicos significativos como resultado del desorden conducido térmicamente además de que el fenómeno de difusión atómica comienza a tener lugar en estas regiones; estas fases de meseta también se han observado en distintos trabajos reportados por otros autores con anterioridad [93], [111].

Durante este proceso, la especie atómica que tiene una menor energía superficial (el Pd en este caso) tiende a segregarse en la superficie de las partículas como será corroborado más adelante en el presente trabajo. La figura exhibe además una fase de meseta más larga para el caso de la estructura $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$, lo que pudiera estar asociado con el hecho de que la misma podría requerir una mayor cantidad de energía térmica para fundirse ya que en su superficie aún se siguen conservando rasgos característicos de la estructura inicial tales como vestigios de planos de las familias $\{111\}$ y $\{100\}$, lo cual pudiera verse reflejado en un período de difusión atómica más largo, así como en un retardo en el fenómeno de prefusión superficial. Durante el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 650 K, ambas estructuras manifiestan un comportamiento lineal en las curvas calóricas, conservando todos los rasgos morfológicos originales y la curva de capacidad calorífica es casi horizontal, lo cual indica que esta cantidad permanece casi constante con el incremento de la temperatura en dicho intervalo de temperaturas. Esto último también ocurre en ambas partículas después de

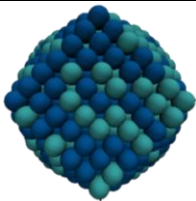
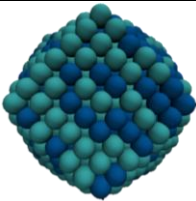
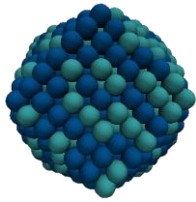
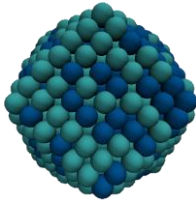
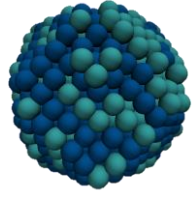
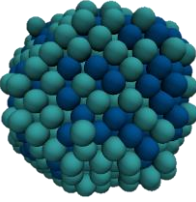
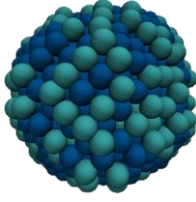
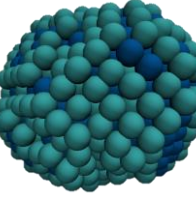
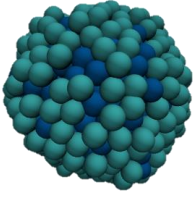
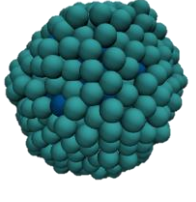
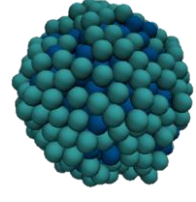
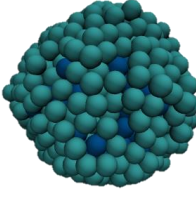
la transición de fundido una vez que estas se encuentran en estado amorfo y donde las curvas calóricas muestran un comportamiento lineal creciente con la temperatura.

En la Tabla 3.2 se muestran algunas imágenes sobre la evolución estructural de estas nanoaleaciones cuboctaedrales durante la etapa de calentamiento. Desde un punto de vista cualitativo, se observa el fenómeno de difusión atómica de los átomos de paladio hacia la superficie de los clústeres, intensificándose en ambas estructuras después de los 700 K; sin embargo, la proporción de átomos de Pd que se difunde en estas partículas es mucho mayor en el clúster $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ dado que en el mismo hay una mayor concentración de átomos de Pd.

Adicionalmente, este fenómeno parece ocurrir de una manera mucho más rápida en el caso de la nanopartícula $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ en relación con la nanoaleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y una explicación plausible a este comportamiento podría ser que la primera estructura es mucho más inestable que la segunda y en consecuencia, el cambio de energía térmica necesaria para la ocurrencia de la migración atómica del Pd, aparte de ser prácticamente constante, es relativamente menor que en la aleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ como se puede observar en la Figura 3.5 (a) donde para la primera estructura (curva de color rojo), se ve una larga meseta en la curva de energía potencial, la cual corresponde a un ancho en la escala de temperaturas de alrededor de 600 K y un cambio en la energía potencial de 0.03 eV en torno a un valor promedio en la energía potencial de -4.065 eV. De este modo, al pasar de 500 a 700 K, el contenido de átomos de Pd en la superficie aumentó de manera mucho más rápida en el clúster $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ que en la nanopartícula de tipo aleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ en la cual no hubo mucha variación en dicha cantidad, hecho que podría ser atribuido a que en esta última estructura, el contenido de átomos de Pd es dos veces más pequeño que en la nanoaleación $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$, de modo que la energía calorífica que el clúster necesita para la difusión atómica es considerablemente menor.

Capítulo 3: Resultados y Discusión

Tabla 3.2. Evolución térmica de las estructuras bimetalicas cuboetaedrales de tipo aleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ durante la etapa de calentamiento entre 300 y 1600 K. Las esferas de color azul representan a los átomos de Pt mientras que las de color verde-azul, a los de Pd.

Temperatura (K)	Estructura	
	$\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$	$\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$
300		
500		
700		
900		
1400		
1600		

Con respecto a esta última estructura el ancho de la meseta de energía potencial fue de alrededor de 525 K; es decir, 125 K más corta que en la aleación $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ para un cambio en la energía potencial por átomo de aproximadamente 0.03 eV alrededor de un valor central de -4.65 eV. El hecho de que ambos valores para la variación en la energía sean iguales significa que no se requiere mucha energía para el proceso de difusión atómica y que estructuralmente ambas partículas no están cambiando mucho; sin embargo, el que la estructura $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ tenga una fase de meseta un poco más larga tiene sentido físico debido a que en esta nanopartícula una mayor cantidad de átomos de Pd los cuales tienen que difundirse hacia la superficie del clúster. Para corroborar los resultados obtenidos referentes al proceso de difusión atómica del Pd hacia la superficie de los nanoclústeres contamos con un importante criterio el cual es de gran utilidad cuando se desea obtener una imagen predictiva de la difusión atómica durante el proceso de calentamiento de una nanopartícula y se discute a continuación.

En la Figura 3.6 se muestran las curvas de variación de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura para las nanoaleaciones cuboctaedrales $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ durante la etapa de calentamiento de ambas partículas. Los resultados de la Figura 3.6 (a) muestran en primer lugar que los radios estadísticos del Pd, en una manera promediada siembre se encuentran por encima de los correspondientes a los átomos de Pt. En ambas curvas claramente se puede observar en general una disminución de ambos radios estadísticos a medida que la temperatura se incrementa desde 300 hasta 1180 K, aproximadamente y de manera paralela. En este intervalo de temperaturas, ambas curvas muestran que los radios estadísticos de ambas especies están experimentando oscilaciones hacia arriba y hacia abajo, lo que evidencia de que, en promedio, el clúster se está expandiendo y contrayendo alrededor de su centro de masa. Sin embargo, el hecho que ambos radios estadísticos estén disminuyendo paulatinamente con el incremento de la temperatura, pone de manifiesto una tendencia de ambas especies atómicas a concentrarse alrededor del centro de

masa del clúster en el que los átomos de Pt tienden a formar un núcleo sólido rodeado por una coraza de átomos de Pd. Estos resultados demuestran que en este intervalo de temperatura los átomos de Pd prefieren, de manera general (promediada), estar más cerca de la superficie del clúster, estando en concordancia con las observaciones de la Tabla 3.2 en la que se aprecia como a medida que la temperatura se incrementa, un mayor número de átomos de Pd aparecen sobre la capa más externa del clúster o subcapas aledañas a esta. Al aumentar la temperatura en el intervalo mencionado, los resultados muestran una disminución en la amplitud de las vibraciones atómicas, aunque estas son mucho más fuertes por el exceso de energía térmica absorbida por el sistema durante el proceso de calentamiento. Al llegar a la temperatura de fusión del clúster, 1245.3 K, se produce un rápido incremento repentino en el radio estadístico del paladio para luego continuar exhibiendo oscilaciones hacia arriba y abajo alrededor de 0.36 Å y hasta la culminación del proceso de calentamiento. Contrariamente, los radios estadísticos del platino decrecen muy rápidamente al llegar a la temperatura de fusión y de igual manera, después de alcanzado este punto, se mantienen oscilando alrededor de 0.27 Å hasta que el proceso de calentamiento se ha completado; esto es un indicador que los átomos de Pt tienden a difundirse hacia el interior del clúster. Los resultados de los radios estadísticos para el Pd evidencian claramente que, una vez alcanzada la temperatura de fusión del clúster, este parece experimentar una rápida expansión de manera que su radio promedio se parece mucho al radio del clúster original, al comienzo de las simulaciones. Las oscilaciones en los radios estadísticos después de haberse alcanzado este valor de temperatura demuestran que el clúster también está experimentando expansiones y compresiones pequeñas alrededor de su centro de masa como resultado de la absorción y liberación de pequeñas porciones de energía calorífica. Por otra parte, en el caso de los radios estadísticos del platino, esta caída brusca alrededor del punto de fusión, son una evidencia de que la mayor parte de los átomos de platino se encuentran distribuidos y oscilando alrededor

del centro de masa de la partícula. De este modo, al culminar el proceso de calentamiento, se ha obtenido una partícula en un estado amorfo muy rica en átomos de Pd en sus capas más externas y con un núcleo conformado fundamentalmente por átomos de Pt. Estos resultados cuantitativos evidencian que el Pd prefiere estar en la superficie de la partícula y concuerdan con las imágenes gráficas de la Tabla 3.2.

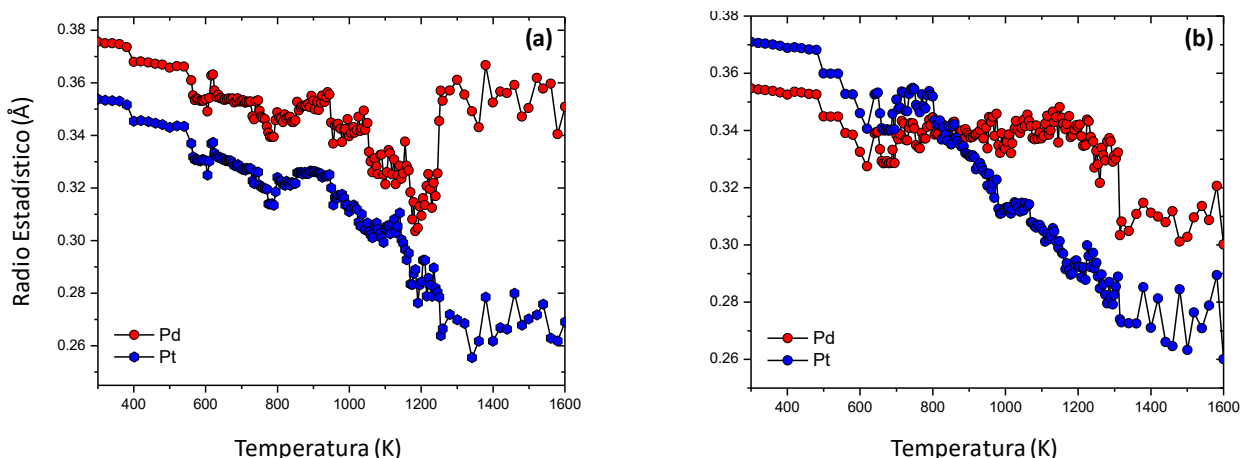


Figura 3.6. Dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura para las nanoaleaciones cuboctaedrales: (a) Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y (b) Pt₃₀₉Pd₆₁₄ durante el calentamiento.

Como se puede observar en la Figura 3.6 (b), En el caso de la nanoaleación Pt₃₀₉Pd₆₁₄ el panorama es algo diferente. En una etapa inicial, aproximadamente entre 300 y 800 K, los radios estadísticos del Pd se encuentran por debajo de los correspondientes a los átomos de Pt; inclusive, los primeros muestran una tendencia a disminuir entre 300 y 625 K a medida que aumenta la temperatura. Entre 300 y 500 K, el clúster no manifiesta cambios morfológicos y estructurales relevantes como se puede observar de la Tabla 3.2 pero ya entre 500 y 625 K la nanopartícula comienza a manifestar cambios morfológicos de mayor significancia y en su estructura, los cuales no se evidencian en esta tabla pero que podrán ser explicados desde un punto de vista cuantitativo cuando se discutan los resultados correspondientes a la dependencia del parámetro de orden orientacional, Q_6 , como función de la temperatura. El hecho de que los radios estadísticos del Pd disminuyan monótonamente entre 300 y 625 K son un indicador de que

los átomos de Pd, de manera global, muestran una tendencia a concentrarse cada vez más alrededor del centro de masa de la partícula obteniéndose así un núcleo comprimido, formado mayoritariamente por átomos de dicha especie.

En el caso del platino, la curva correspondiente de sus radios estadísticos es muy similar a la correspondiente al paladio; estos átomos también muestran una tendencia a concentrarse alrededor del centro de masa de la partícula a medida que la temperatura se incrementa entre 300 y 625 K. De este modo, esto corrobora el hecho de que el clúster en general sufre una compresión en este intervalo de temperatura a medida que esta se incrementa, con un núcleo rico en átomos de Pd y una coraza rica en átomos de Pt. Después de 625 K y hasta llegar a 825 K el comportamiento de las curvas para los radios estadísticos de ambas especies metálicas es exactamente el mismo, con la diferencia de que en esta etapa ambas curvas muestran oscilaciones para ambas especies a medida que la temperatura se incrementa. Además, en esta etapa hay un incremento en la difusión del paladio hacia la superficie, así como una tendencia al entremezclado de las dos especies, y esto se complementa con el hecho de que ambas curvas se acercan cada vez más a medida que la temperatura se incrementa además de las observaciones de la Tabla 3.2. Como se puede ver en la Figura 3.6 (b), en este intervalo de temperatura el clúster tiende a expandirse y una medida de ello es el hecho de que los radios estadísticos para el Pd y el Pt se incrementen en dicho intervalo; estos resultados se corresponden con las observaciones de la Tabla 3.2. Al llegar a 825 K la curva de los radios estadísticos del Pd pasa a estar por encima de la curva correspondiente a los átomos de Pt mostrando oscilaciones alrededor de 0.34 Å entre este valor de temperatura y 1310 K, temperatura para la cual se produce la transición de fase de sólido a líquido. En este rango de temperaturas, la mayor parte de los átomos de Pd se encuentran sobre la superficie u ocupando sitios muy cercanos a esta en el interior del clúster a una distancia media de su centro de masa aproximadamente constante; el clúster se encuentra experimentando pequeñas expansiones y compresiones pequeñas a

medida que la temperatura crece en este intervalo y su radio no discrepa mucho del radio del clúster original.

Contrariamente, la curva para los radios estadísticos del Pt manifiesta un decrecimiento aproximadamente lineal después de los 825 K, lo cual constituye una clara evidencia de que los átomos de Pt se están concentrando cada vez más alrededor del centro de masa de la partícula a medida que la temperatura se incrementa pero de igual manera a como ocurrió en el caso del Pd, cuando la temperatura de fusión del clúster es alcanzada, se produce una caída repentina en los radios estadísticos del Pt para luego continuar oscilando alrededor de 0.278 Å hasta la culminación del proceso de calentamiento. En el intervalo de temperatura que va desde 825 hasta 1310 K, la nanopartícula está comenzando a experimentar un proceso de prefusión superficial durante el cual empiezan desaparecer algunos planos de las familias {100} y {111} como se puede observar en la Tabla 3.2 y por otra parte, la partícula ya empieza a evidenciar algunas transformaciones estructurales significativas como será corroborado más adelante a partir de las curvas de variación del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , con respecto a la temperatura; esto también podría ser explicado por el hecho de que de la misma manera en la que los átomos de Pd se difunden hacia la superficie del clúster, por otro lado, los de platino muestra una tendencia a migrar hacia el núcleo interior. Después de 1310 K, la mayor parte de los átomos de Pd se encuentran ocupando sitios muy cercanos a la superficie del clúster mientras que los de Pt, ocupan sitios mucho más cercanos al centro de masa de la partícula. Las fuertes vibraciones y desplazamientos de los átomos hacen que una vez que la partícula se encuentre en un estado amorfo, se generen vacancias o espacios vacíos en el interior del clúster los cuales favorecen una mayor difusión y un fuerte movimiento de ambas especies metálicas y por consiguiente, el entremezclado de átomos de las distintas especies; una evidencia de esto es la separación existente entre las curvas de los radios estadísticos del Pd y el Pt una vez sobrepasada la temperatura de fusión del clúster.

Como es conocido, existen diversos criterios para identificar las simetrías locales y orientacionales extendidas en una nanopartícula. Uno de ellos es el método del parámetro de orden del enlace [104] el cual es de gran utilidad para analizar la estructura de un clúster, así como para distinguir átomos que se encuentren en ambientes líquidos o sólidos (empaquetados) generados al comienzo de la fusión. También existe otro criterio importante el cual se basa en la dependencia de las funciones de distribución de pares radiales como función de la distancia a distintas temperaturas. El valor del parámetro de orden de enlace global Q_6 en un clúster sólido depende de las orientaciones relativas de los enlaces y tiene un valor único para cada estructura cristalina. Este parámetro se sabe que tiende a cero para el caso de líquidos isotrópicos y que tiene un valor de 0.57452 para estructuras fcc, un valor de 0.48476 para geometrías hcp y de 0.66332 para geometrías icosaedrales.

En la Figura 3.7 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 como función de la temperatura para las nanoaleaciones cuboctaedrales $Pd_{614}Pt_{309}$ y $Pd_{309}Pt_{614}$, respectivamente. Los resultados de las gráficas muestran la existencia de una posible transición de los clústeres cuboctaedrales con base en una estructura fcc hacia simetrías con cierto tipo de empaquetamiento local hcp a temperaturas muy cercanas al punto de fusión de los clústeres en un rango aproximado de temperaturas comprendido entre 1100 y 1300 K. Sin embargo, este resultado no necesariamente es un indicador de que este tipo de transición haya ocurrido, sino que, como el parámetro global Q_6 depende de los parámetros de orden local Q_{lm} , y a su vez estos últimos tienden a disminuir para algunos átomos en el clúster a medida que la temperatura se incrementa, este hecho podría en promedio conducir a la disminución del parámetro global Q_6 y de este modo, su valor es muy cercano al de una estructura hcp. Así, este parámetro global lo que nos estaría diciendo en realidad es que la partícula aún conserva cierta cristalinidad, pero que en la superficie y en su interior una porción considerable de los átomos está tendiendo con mayor rapi-

dez que otros al estado líquido. Además, es probable que también algunos átomos particulares pudieran tener este orden químico en algunos de los diferentes estados por los que probablemente el clúster podría atravesar durante el proceso de calentamiento. El punto de fusión puede ser también estimado a partir de la variación en los valores del parámetro de orden de enlace como se puede observar en la Figura 3.7. En los puntos de fusión, el parámetro de orden de enlace global cambia a cero rápidamente, lo cual indica una transición de los clústeres hacia la fase líquida isotrópica. Según este criterio, se predicen puntos de fusión aproximados de 1245.5 ± 5 K y $1310 \pm$ K para las nanoaleaciones $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ y estos valores concuerdan de una manera muy precisa con los obtenidos a partir de los criterios considerados en la Figura 3.12.

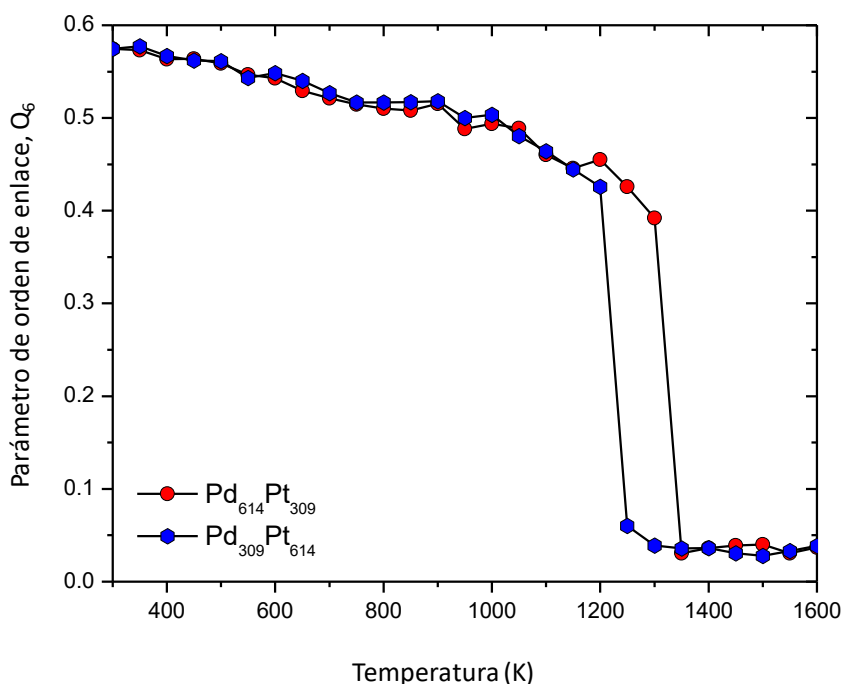


Figura 3.7. Variación del parámetro de orden orientacional de enlace con respecto a la temperatura para las nanoaleaciones cuboctaedrales $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ y $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$.

Algo importante que podemos notar en la Figura 3.7 es que de manera general hay un traslape de las curvas correspondientes a los Q_6 de cada estructura en el intervalo de temperatura que va de 300 a 1150 K, aproximadamente. En este rango de temperatura se puede observar que, de manera general, la razón

media de cambio de Q_6 con respecto a la temperatura es pequeña y decreciente de modo que para ambas nanoaleaciones los cambios estructurales que van teniendo lugar a medida que la temperatura se incrementa ocurren de manera lenta. Claramente se puede notar que entre 300 y 600 K aproximadamente, ambas partículas conservan sus geometrías muy cercanas a la correspondiente al cuboctaedro original y estos resultados están en concordancia con las imágenes mostradas en la Tabla 3.2, de modo que en ambas estructuras predomina este tipo de geometría. A medida que la temperatura se incrementa en este rango de temperaturas, y el valor del parámetro de orden de enlace disminuye, aproximándose al valor de 0.48476, entonces existe cierta probabilidad de que en ambas nanopartículas se haya producido una transición hacia un empaquetamiento hcp de tipo local; sin embargo, los resultados de la Figura 3.8 siguen manifestando en general, el predominio de un orden químico cercano al cuboctaedro con base en la estructura fcc para cada una de las configuraciones.

De igual modo, una explicación plausible a estas observaciones es la disminución del orden químico local en las configuraciones, el cual se produce al aumentar la temperatura, y esto se ve reflejado también en un decrecimiento del orden químico global; muchos de los átomos en los clústeres, al ser desplazados de sus posiciones iniciales como resultado del incremento de la temperatura, hace que su orden químico local disminuya y por consiguiente, esto se verá reflejado, en una manera promediada, en la disminución del parámetro Q_6 . Sin embargo, este criterio no da una información precisa acerca del tipo de estructura que tiene una partícula al cambiar la temperatura, pero si nos dice si nos permite distinguir si la misma se encuentra en un estado sólido (cristalino o pseudo cristalino) o en estado líquido. Una información más precisa al respecto podría ser obtenida a partir de la técnica conocida como Análisis de Vecinos Comunes (Common Neighbor Analysis (CNA)), aunque la misma no fue utilizada en este trabajo de tesis. La técnica si nos permite obtener información acerca del predominio de uno u otro tipo de empaquetamiento de tipo local en una estructura dada cuando la temperatura cambia en el tiempo.

En la Figura 3.8 se muestran distintas configuraciones para el clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ con 923 átomos durante el proceso de calentamiento después de 1 ns de corridas de simulación y a diferentes temperaturas. De la figura se puede observar que en el clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ hay un predominio de la geometría cuboctaedral en el rango de temperatura comprendido entre 300 y 700 K y estos resultados están en concordancia con los reportados en la Figura 3.7 para la variación del parámetro de orden global Q_6 con respecto a la temperatura.

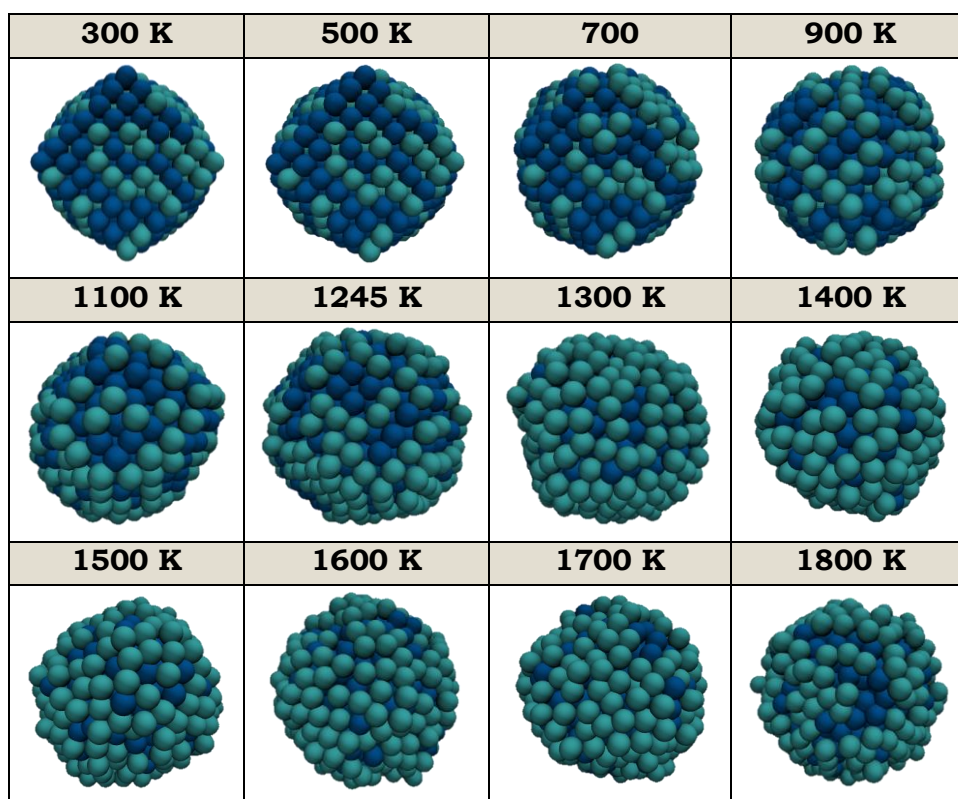


Figura 3.8. Imágenes para distintas configuraciones del clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante la etapa de calentamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

A temperatura ambiente, este tipo de geometría se puede identificar por el estrecho y abrupto pico observado en 2.75 \AA y la aparición del primer mínimo en la función de distribución, después de la aparición de este pico, en 3.8995 \AA , la cual no es más que la distancia a primeros vecinos entre el Pd y el Pt en nanoaleaciones de Pd-Pt como se conoce a partir de diversos estudios llevados a

cabo por Difracción de Rayos X (XRD). En la Figura 3.8 se puede notar que los átomos de Pd tienden a migrar hacia la superficie del clúster a medida que la temperatura se incrementa y como ya se analizó esta evidencia se puede corroborar a partir de los resultados de la Figura 3.6. Una tendencia general es que el clúster experimenta una transición hacia la fase desordenada a medida que la temperatura se incrementa, manifestando una pérdida de su estructura alrededor de 1245 K, donde se produce la transición de fase sólido-líquido. Después de este valor de temperatura y hasta 1800 K, el clúster se encuentra en fase líquida y una evidencia de ella la constituye el ensanchamiento y la desaparición paulatina de los picos característicos estrechos y bien definidos observados en las funciones de distribución radial entre 300 y 900 K aproximadamente. El comienzo del fenómeno de prefusión en la superficie del clúster, alrededor de 1100 K (ver Figura 3.5 a), sugiere que el radio atómico entre los elementos de la aleación juega un papel importante en el comportamiento térmico, reflejando en este sentido el tipo de estructura que el clúster tendería a adoptar.

En la Figura 3.9 se muestran las funciones de distribución radial (RDF) para la nanoaleación cuboctaedral Pd₃₀₉Pt₆₁₄ durante el proceso de calentamiento. Se presentan de manera conjunta las curvas correspondientes a los pares de átomos Pd-Pt como función de la distancia y a diferentes temperaturas. Un análisis estructural a través de la función de distribución radial revela la presencia del orden cuboctaedral en la estructura Pd₃₀₉Pd₆₁₄ y una evidencia de ello lo constituye la aparición, a 300 K y después del primer pico abrupto y estrecho en la función de distribución, del primer mínimo para la función, localizado alrededor de 3.7 Å; este mínimo representa la distancia media a primeros vecinos entre el Pd y el Pt en nanoaleaciones de estos elementos. Claramente, de la figura se puede observar que los distintos picos especiales que se exhiben a 300 K son consistentes con los valores correspondientes a los de los vecinos más cercanos en una estructura fcc y que pueden ser calculados a partir de la relación $\sqrt{2na_0}/2$, donde n es el n -ésimo vecino más cercano y a_0 la constante de red. La aplicación de esta relación da como resultado las siguientes posiciones para los

7 primeros vecinos en la aleación, donde se ha tomado a $a_0 = 3.8995 \text{ \AA}$ como la constante de red para la aleación de Pd-Pt: 2.7574, 3.8995, 4.7759, 5.5147, 6.1657, 6.7541 y 7.2953 angstroms, respectivamente; estos cálculos son congruentes con las observaciones de la Figura 3.9, de modo que corresponden a los picos de una estructura fcc.

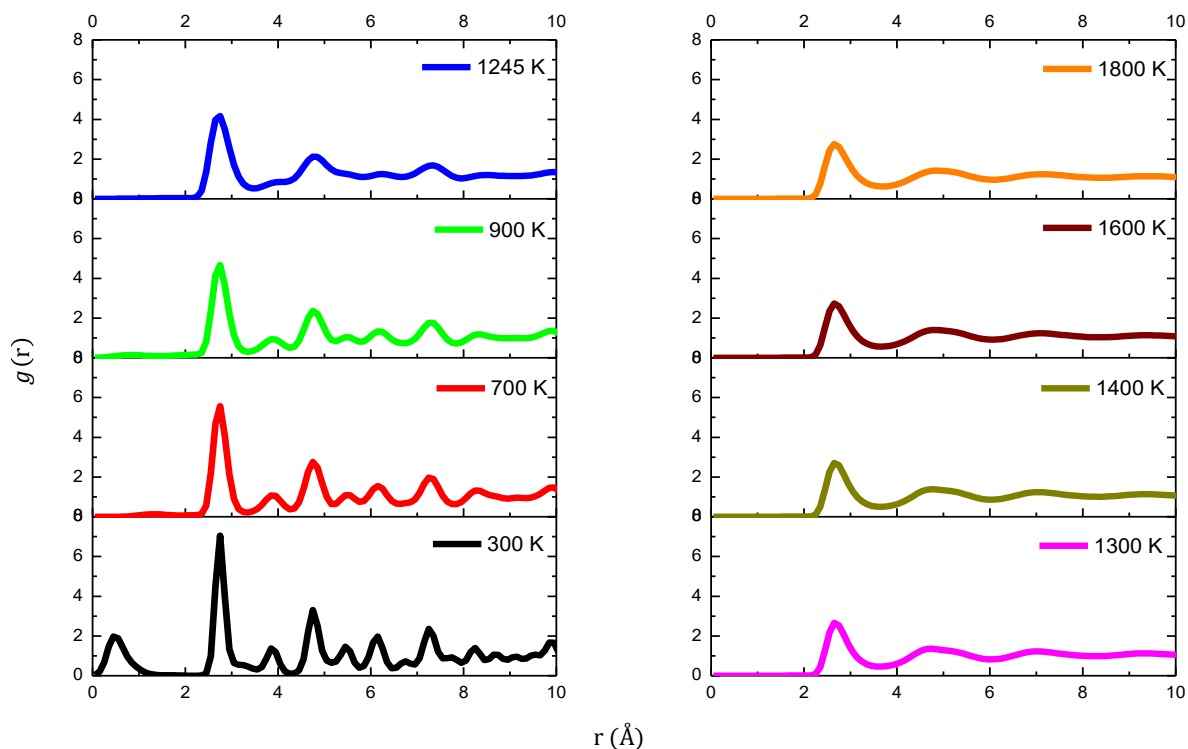


Figura 3.9. Funciones de distribución radial para la nanoaleación cuboctaedral $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ a diferentes temperaturas durante el proceso de calentamiento.

Algunas conclusiones importantes se pueden extraer de estos resultados: en primer lugar, se puede notar que la naturaleza y distribución de los sitios superficiales, así como la segregación de cada elemento dependen fuertemente de la temperatura y, en segundo lugar, este hecho es relevante en el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas donde la aleación de elementos metálicos provoca un incremento en la actividad química de los sistemas.

Desde un punto de vista estructural, los resultados obtenidos son extremadamente interesantes. A temperatura ambiente en la Figura 3.9 no se observa en el clúster ninguna desviación de la huella cuboctaedral y este resultado está

en concordancia con la imagen de la partícula a 300 K mostrada en la Figura 3.8. Otra cosa interesante que puede notarse en las funciones de distribución radial para el clúster Pd₃₀₉Pt₆₁₄ es que la intensidad del primer pico estrecho y abrupto que se localiza en 2.75 Å disminuye y experimenta un ensanchamiento conjuntamente con los picos de otros órdenes a medida que la temperatura se incrementa. Esto significa que la probabilidad de encontrar pares de átomos Pd-Pt a estas distancias disminuye con el incremento de la temperatura y este hecho podría explicar no sólo la difusión atómica del Pd hacia la superficie sino también, la ruptura paulatina de la huella cubo-octaédrica en la nanoaleación. Estos resultados están en concordancia con los observados en la Figura 3.7 para la dependencia con la temperatura del parámetro de orden global, Q_6 , donde se ponen de manifiesto las distintas transformaciones estructurales que el clúster experimenta a medida que la temperatura se incrementa desde la geometría cubo-octaédrica hasta alcanzar el estado líquido.

La Figura 3.10 muestra la evolución térmica del clúster Pt₃₀₉Pt₆₁₄, desde un punto de vista gráfico y durante el proceso de calentamiento, adonde es posible observar un conjunto de configuraciones obtenidas después de 1 ns de corridas de simulación a diferentes temperaturas. Se seleccionaron estas imágenes con la finalidad de poder analizar su evolución estructural desde un punto de vista comparativo con los resultados de las curvas de variación del parámetro de orden de enlace global y las funciones de distribución radial. En primer lugar, se puede observar que, para bajas temperaturas, en el rango comprendido entre 300 y 700 K, hay un predominio del orden químico cubo-octaédrico en la nanopartícula y estos resultados están en correspondencia con los valores mostrados en la Figura 3.7 para el parámetro de orden global Q_6 , las funciones de distribución radial a distintas temperaturas mostradas en la Figura 3.11, además de los valores calculados mediante la relación $\sqrt{2na_0}/2$ para las posiciones de los picos de la distribución a 300 K, lo cual es una evidencia clara de la existencia de este tipo de empaquetamiento a lo largo del proceso de evolución térmica. A medida

Capítulo 3: Resultados y Discusión

que la temperatura se incrementa, la partícula continúa cambiando estructuralmente, transitando de la geometría cuboctaedral a 300 K hacia el estado líquido, aunque existe cierta probabilidad de que la misma haya experimentado una rápida transición a través de los órdenes químicos locales bcc ($Q_6 = 0.51069$) alrededor de 950 K para luego seguir evolucionando estructuralmente hacia un empaquetamiento del tipo hcp ($Q_6 = 0.48476$) alrededor de 1100 K seguido de un orden químico sc ($Q_6 = 0.35355$) alrededor de 1300 K antes de llegar a la fase amorfa la cual se alcanza alrededor de 1310 K-es la temperatura a la cual se produce la transición de fundido de la partícula- como se puede corroborar a partir de los resultados mostrados en la Figura 3.7.

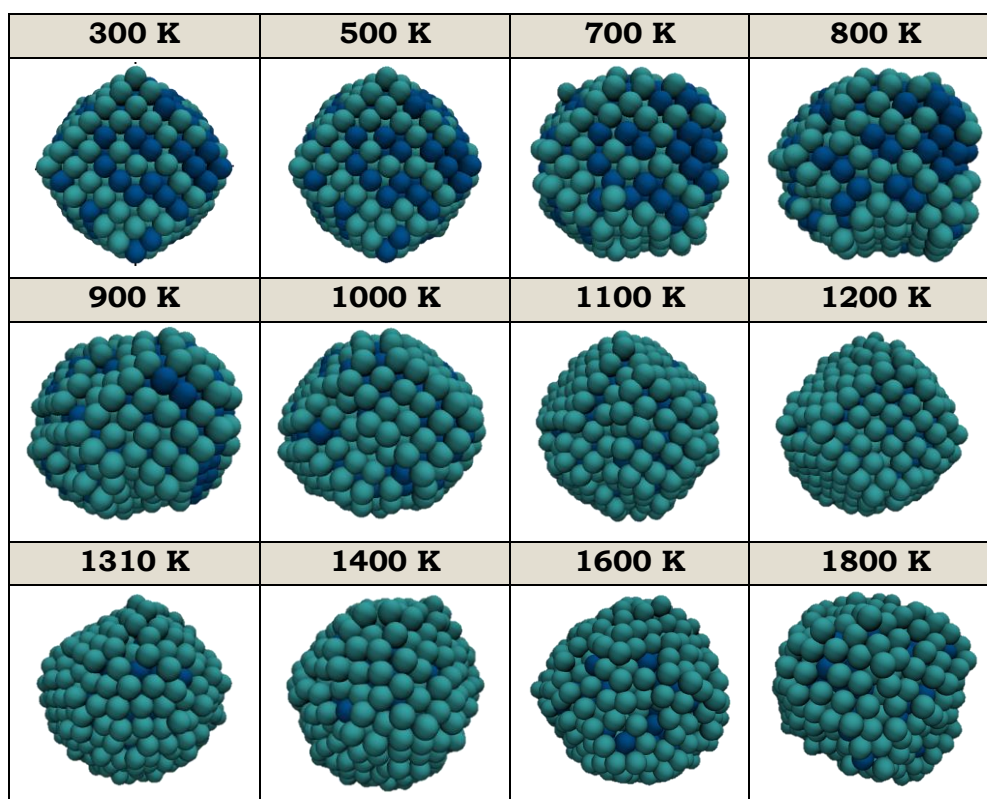


Figura 3.10. Imágenes para distintas configuraciones del clúster $Pt_{309}Pd_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

Sin embargo, los resultados de la Figura 3.10 evidencian que realmente en la partícula hay una prevalencia del empaquetamiento cuboctaedral a lo largo

de todo el proceso de calentamiento hasta momentos antes de que la matriz cristalina quede destruida por completo y esto ocurre una vez que la transición de fase ha ocurrido. De esta manera, se pudiera pensar que el hecho de que los valores obtenidos para el parámetro de orden de enlace global Q_6 , para ciertas configuraciones, sean similares a los de estructuras hcp, bcc y sc ideales no garantizan que los empaquetamientos de estas configuraciones tengan que ser de estos tipos como se puede corroborar en la Figura 3.10. Lo que sucede es que al igual que en el clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$, el incremento de la temperatura en el sistema hace que una porción considerable de los átomos que conforman el sistema tienda al estado líquido más rápidamente que otros, trayendo como consecuencia, una disminución del orden químico local en las distintas configuraciones, lo cual se ve reflejado en la disminución promediada del orden químico global. Como ya se analizó, al aumentar la temperatura, el movimiento enarmónico de los átomos se incrementa paulatinamente al incrementarse la temperatura, de modo que estos tienden a desplazarse desde sus posiciones de equilibrio originales hacia otras posiciones, causando así en el sistema defectos que hacen que orden químico local para ciertos átomos vaya desapareciendo y evidentemente, esto ejerce una gran influencia en el orden químico original. Sin embargo, lo que si este criterio nos puede decir con mucha certeza es que la estructura se transformó de una geometría con empaquetamiento cuboctaedral en un clúster amorfo después de la transición de fase.

Además de lo anterior, tanto el criterio de la variación de Q_6 con la temperatura, como el conjunto de imágenes de la Figura 3.10, además de las funciones de distribución radial de la Figura 3.11 son de gran utilidad en la predicción de la temperatura de fusión del clúster. Al utilizar estos tres criterios, vemos que a 1310 K el valor para Q_6 se encuentra alrededor de 0.25, lo cual es un indicador de que el clúster se encuentra casi en la fase amorfa y atravesando por un proceso de prefusión superficial que lo conducirá al estado líquido una vez alcanzados los 1350 K aproximadamente, donde el valor de Q_6 es prácticamente cero. De la Figura 3.10 se puede ver con claridad que, a 1310 K, la matriz cristalina

del clúster aún no está destruida completamente de modo que conserva algunos rasgos estructurales característicos de la partícula original pero una vez alcanzados los 3150 K, la cristalinidad de la matriz original ha desaparecido y el clúster se encuentra en el estado líquido; aún a 1310 K se pueden observar algunas huellas de la existencia de planos de la familia {111}.

Estos resultados están también en correspondencia con las evidencias mostradas en las curvas de distribución de pares radiales de la Figura 3.11 para temperaturas por encima de 1310 K, donde se puede ver que la mayor parte de los picos estrechos y bien definidos calculados para bajas temperatura han desaparecido casi por completo; en este punto las funciones de distribución radial tienen muy poca diferencia entre sí, lo cual es un hecho característico de las estructuras que se encuentran en estado líquido. Los resultados predicen que el clúster queda completamente fundido a una temperatura un poco más arriba de 1310 K. Sin embargo, para este valor de temperatura, muchos de los picos obtenidos a bajas temperaturas (entre 300 y 900 K) aún se conservan y esto es un indicador de que en tales estados termodinámicos el clúster sigue conservando en general, una geometría de tipo cuboctaedral maclada. Las funciones de distribución radial a 700, 900, 1100, 1200 y 1310 K son muy similares entre sí, pero diferentes de aquellas obtenidas a temperaturas superiores al punto de fusión. Los primeros picos de las funciones de distribución radial por debajo de 1310 K son más agudos que aquellos por encima de este valor de temperatura y a 300 K hay un hombro en el segundo pico. Además, los picos tercero, cuarto, quinto y sexto son también más agudos que aquellos a temperaturas superiores a 1310 K. De este modo, los resultados de la Figura 3.11 permiten concluir que durante la fusión el clúster se transforma del estado sólido (vidrio metálico) al líquido a una temperatura cercana a 1350 K. Otro rasgo importante que se puede notar también es que, a 300 K, el primer pico estrecho y de mayor altura observado se encuentra ubicado alrededor de 2.7574Å seguido por el primer mínimo en la distribución en 3.8995Å de modo tal que la función de distribución radial

se corresponde con la de un sistema bimetálico de Pd-Pt con un empaquetamiento cuboctaedral basado en una fcc en el cual el primer mínimo representa a la longitud de enlace a segundos vecinos (parámetro de red) en la estructura. Estos valores están en correspondencia con los calculados para la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y también con los valores experimentales calculados por difracción de rayos X.

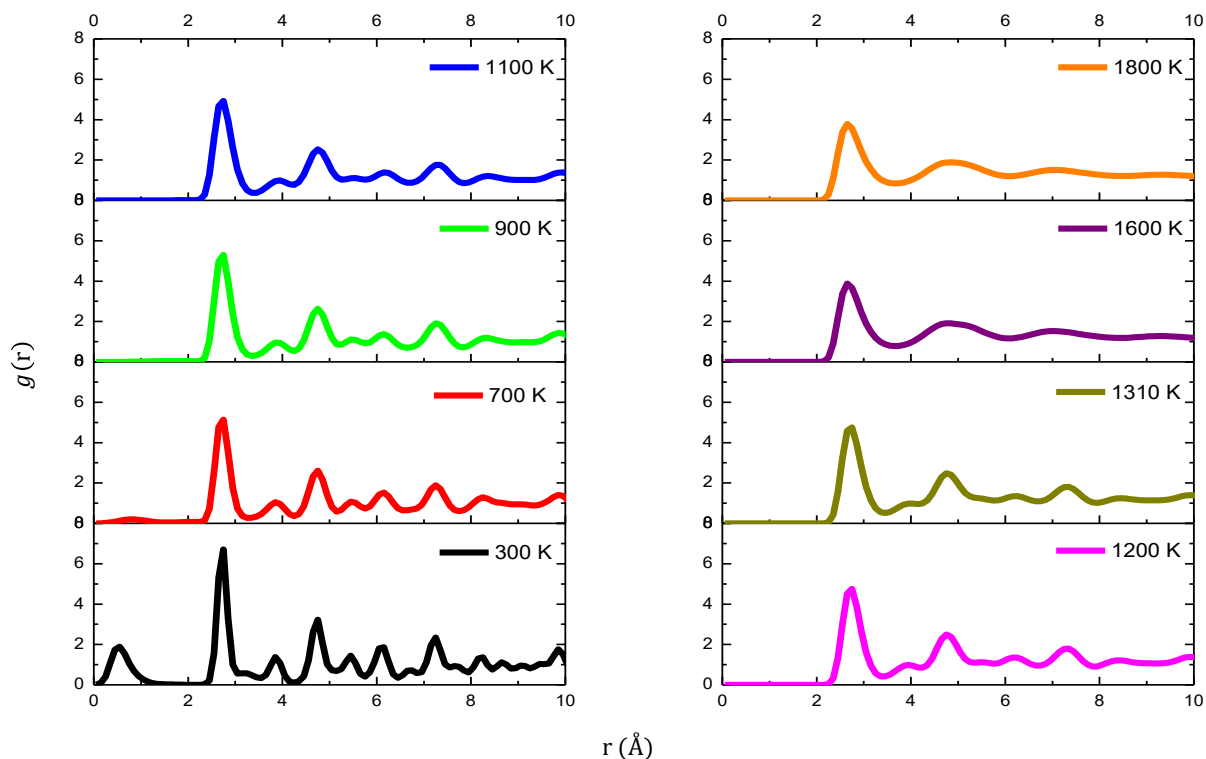


Figura 3.11. Funciones de distribución radial para los pares Pd-Pt a diferentes temperaturas en la nanoaleación cuboctaedral Pt₃₀₉Pd₆₁₄ durante el proceso de calentamiento.

A medida que la temperatura se incrementa, la intensidad de los picos disminuye y al mismo tiempo estos se van ensanchando, lo cual es un indicador de la desaparición paulatina del empaquetamiento cuboctaedral hasta que el clúster llega al estado amorfo. Estos resultados permiten inferir que a bajas temperaturas la probabilidad de encontrar pares de átomos Pd-Pt en las posiciones de estos picos prácticamente no cambia significativamente; sin embargo, el ensanchamiento observado en estos picos en este rango de temperaturas es una clara evidencia de que el clúster se está transformando estructuralmente. Después de

Capítulo 3: Resultados y Discusión

1100 y hasta 1310 K la intensidad de los picos disminuye un poco más, lo cual muestra de que en las mismas posiciones es cada vez menos probable encontrar pares de átomos Pd-Pt y esto a su vez podría ser explicado por el aumento de difusión atómica en la nanopartícula a medida que la temperatura se incrementa (ver Figura 3.6 y Figura 3.10).

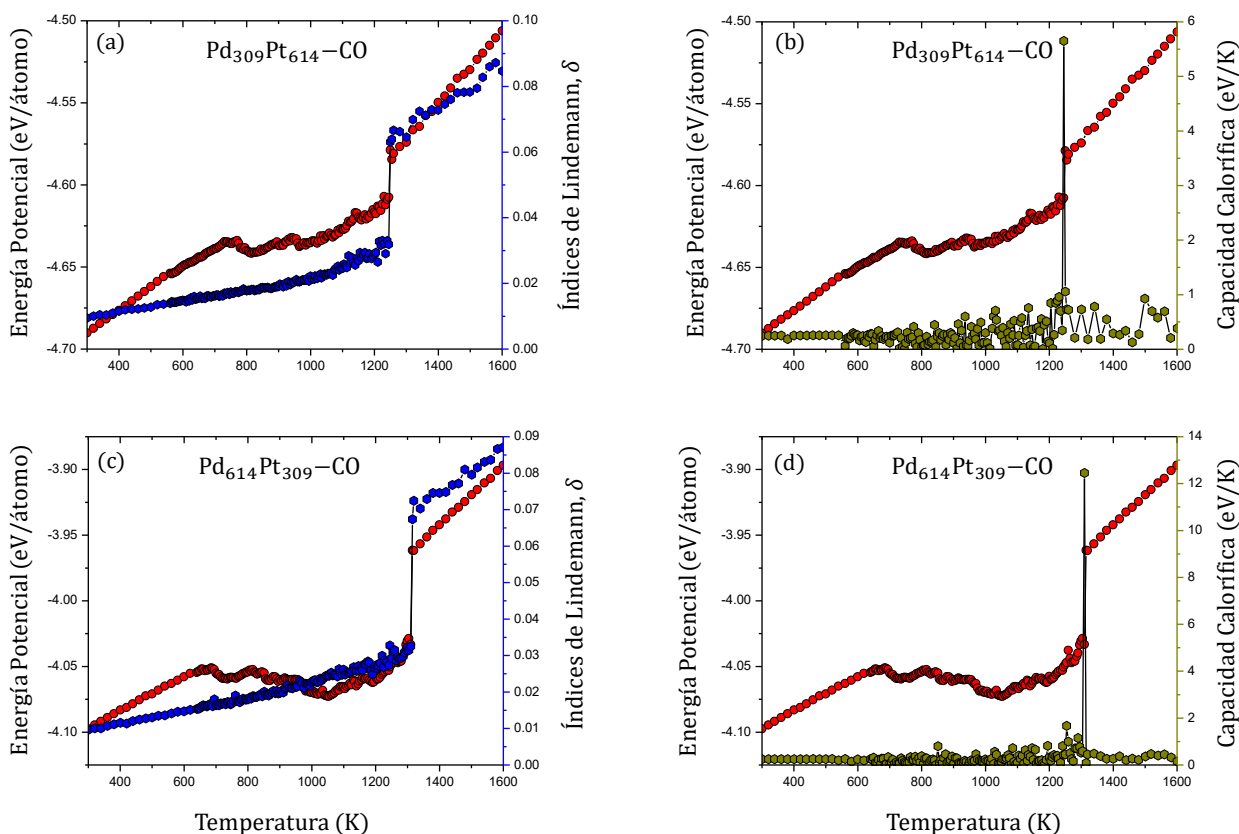


Figura 3.12. Curvas de variación de la energía potencial (color rojo), los índices de Lindemann globales (color azul) y la capacidad calorífica (color verde) con la temperatura para las nanoaleaciones cuboetaedrales Pd₃₀₉Pt₆₁₄ (gráficas a y b) y Pt₃₀₉Pd₆₁₄ (gráficas c y d).

En resumen, las predicciones hechas para los puntos de fusión a partir de las curvas calóricas y la variación de la capacidad calorífica, están en correspondencia con los valores calculados de las dependencias de los índices de Lindemann con la temperatura como se puede observar en la Figura 3.12 (a) y (c) para las nanoaleaciones cuboetaedrales Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄. Estas predicciones son de gran importancia ya que nos acercan un conocimiento más completo de los sistemas investigados y aunque estos fueron estudiados bajo condiciones

Capítulo 3: Resultados y Discusión

ideales, los resultados logrados podrían servir de base para el diseño de nuevos materiales, así como para la definición de novedosas estrategias de experimentación. Desde un punto de vista cualitativo, en la Figura 3.13 se muestran los resultados correspondientes a la evolución estructural y al comportamiento de segregación atómica durante el proceso de enfriamiento para la nanoaleación cubo-octaédrica $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$.

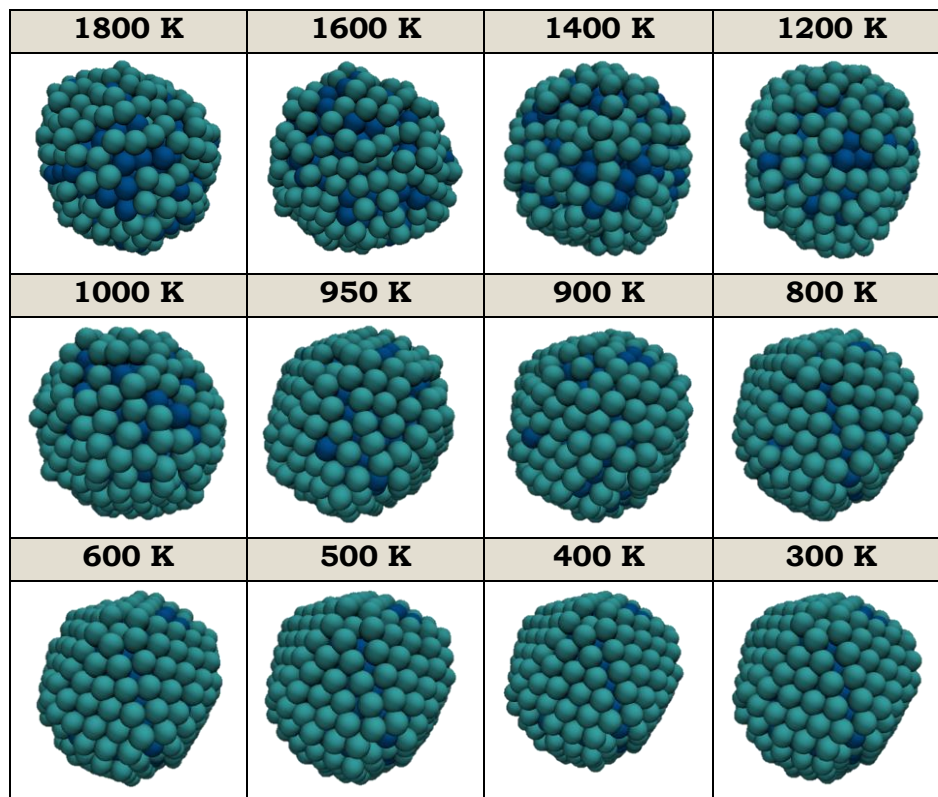


Figura 3.13. Imágenes para distintas configuraciones del clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante el enfriamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt. El estado de cristalización comienza a la temperatura aproximada $T_f = 960.1$ K.

A simple vista y haciendo una inspección general de las imágenes, se puede ver que a medida que la temperatura disminuye desde 1800 hasta 300 K, los átomos de Pd en su mayoría permanecen sobre la superficie del clúster. A temperaturas altas, entre 1800 y 1000 K aproximadamente, ocurre un fenómeno de entremezclado de las dos especies atómicas en sitios cercanos a la superficie del

clúster, fenómeno que tiende a ir desapareciendo a medida que los átomos comienzan a reordenarse químicamente alrededor de 960 K donde ocurre la transición de fase de líquido a sólido, produciéndose la cristalización del clúster; a partir de este valor de temperatura las imágenes exhiben capas superficiales deformadas formadas fundamentalmente por átomos de Pd, rodeando a núcleos sólidos de átomos de Pt. Los resultados de la tabla muestran una tendencia a formar estructuras con empaquetamientos icosaedrales deformados a medida que la temperatura disminuye obteniéndose al final del proceso de enfriamiento una partícula con una coraza constituida fundamentalmente por átomos de Pd la cual rodea a un núcleo en estado sólido rico en átomos de Pt. Este valor para el punto de cristalización fue determinado a partir de los criterios de las curvas calóricas y la variación de la capacidad calorífica con la temperatura (ver Figura 3.5 (b) y (d)).

Se debe señalar que la ocurrencia de este fenómeno de entremezclado en la superficie y en capas cercanas a esta tiene su origen en la baja concentración de átomos de Pd en el clúster, lo cual hace que algunos átomos de Pt se vean forzados a permanecer en la superficie conjuntamente con los de Pd de modo que pueda tener lugar a 300 K la formación de la estructura icosaedral maclada de la tabla. El hecho de que el orden químico icosaedral no se haya formado por completo al final del proceso de enfriamiento podría ser explicado en parte no sólo, por esta baja concentración de átomos de Pd sino también porque una porción considerable de los átomos de Pt no llegaron a empaquetarse completamente en el clúster, generando en su interior de diversos tipos de defectos; tal vez hubiese sido necesario realizar diversas réplicas de las simulaciones empleando tiempos de simulación más largos con el objetivo de buscar un mayor reordenamiento de los átomos y así acercarnos a la a estructuras más ideales al final de la etapa de enfriamiento. Estos resultados serán corroborados posteriormente a partir de la dependencia del parámetro de orden global Q_6 como función de la temperatura. De manera similar, en la Figura 3.14 se muestran los resul-

Capítulo 3: Resultados y Discusión

tados correspondientes a la evolución estructural y al comportamiento de segregación atómica durante la etapa de enfriamiento para la nanoaleación cubo-octaedral $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$. De una forma clara se puede observar que una vez que el sistema es sometido a un proceso de enfriamiento desde 1800 hasta 300 K, la mayor parte de los átomos de Pd se encuentran sobre la superficie del clúster u ocupando sitios aledaños a esta de igual manera a como sucedió con la nanoestructura $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ con la diferencia de que las estructuras formadas aquí, al final de la etapa de enfriamiento, se acercan más a la idealidad.

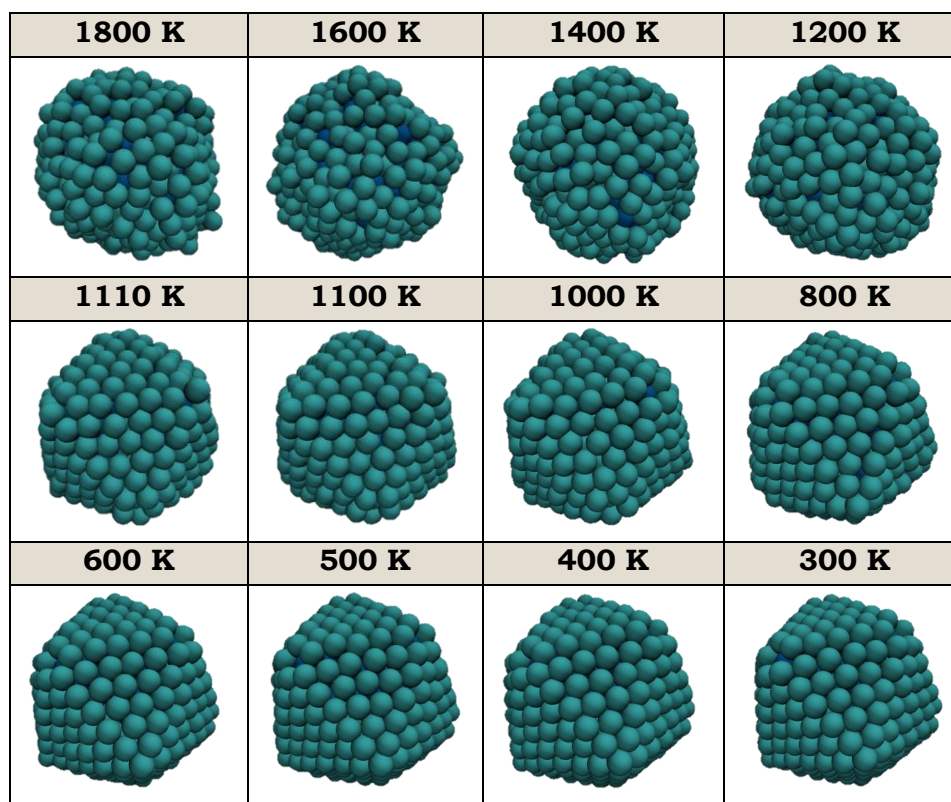


Figura 3.14. Imágenes para distintas configuraciones del clúster $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante el enfriamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

A temperaturas muy altas (entre 1800 y 1400 K aproximadamente) se puede observar la presencia de algunos átomos de Pt muy cercanos a la superficie teniendo lugar un fenómeno de entremezclado entre esta especie con los átomos de Pd. Este entremezclado tiene su origen en el hecho de que, a temperaturas

muy altas, el movimiento enarmónico de los átomos es muy intenso, experimentando fuertes vibraciones y desplazamientos aleatorios en todas direcciones; el clúster se encuentra en una fase amorfa, sin ningún tipo de estructura y el desorden en el sistema es elevado. A medida que la temperatura disminuye desde los 1800 K se comienza a observar de manera paulatina un reordenamiento atómico con una tendencia de los átomos Pt a difundirse hacia el núcleo de la partícula mientras que los átomos de Pd permanecen fundamentalmente en la superficie de la partícula y ocupando sitios cercanos a esta.

Una vez que se produce la transición de fase (líquido-sólido) alrededor de 1109.8 K, el clúster ha cristalizado en una estructura con un orden químico icosaedro maclado de tipo núcleo-coraza, donde la capa más externa está constituida por átomos de Pd, los cuales rodean a un núcleo sólido formado fundamentalmente por átomos de Pt; los resultados permiten inferir que ambas especies metálicas se encuentran entremezcladas principalmente en la interfaz de la partícula en una forma desordenada pero a medida que la temperatura disminuye, las dos fases cristalinas presentes tienden a diferenciarse más como resultado del incremento en el reordenamiento de los átomos. Cuando se alcanza la fase cristalina, el reordenamiento en el sistema se hace cada vez más notable conforme la temperatura disminuye, y en consecuencia es cada más evidente el empaquetamiento icosaedro deformado con la aparición de un truncamiento atómico en los vértices de la partícula.

Haciendo un análisis comparativo de ambas nanoaleaciones, podemos observar que en ambas hay una preferencia de los átomos de Pd a permanecer sobre y ocupando sitios cercanos a la superficie durante todo el proceso de enfriamiento. Sin embargo, a altas temperaturas, el entremezclado de los átomos en sitios cercanos a la superficie es mucho más fuerte en la aleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ que en el clúster Pt₃₀₉Pt₆₁₄, hecho que puede atribuirse a la diferencia existente en la composición atómica. Como ya se mencionó, en el caso de la nanoaleación

$\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ el contenido de Pd es tan bajo, de modo que necesariamente los átomos de Pd entremezclarse con átomos de Pt en las capas más externas para poder conformar a la estructura. Sin embargo, este fenómeno no tiene lugar en la aleación $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$, donde claramente se puede observar una capa superficial cubierta completamente por átomos de Pd. Adicionalmente, en ambos sistemas hay una tendencia a la formación de icosaedros deformados al final de la etapa de enfriamiento, aunque en el caso del clúster $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ el empaquetamiento icosaedral está mucho mejor definido que en el caso del clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y como ya se mencionó, este hecho pudiera atribuirse fundamentalmente a la composición atómica y al paso de tiempo utilizado en las simulaciones.

Los resultados anteriores permiten predecir, que en sistemas de Pd-Pt de tipo aleación con 923 átomos, hay una tendencia a la formación de icosaedros maclados de tipo núcleo-coraza muy bien definidos a medida que la concentración de Pd se incrementa en los cuales la capa más externa está formada por átomos de Pd formando una coraza la cual rodea a un núcleo sólido compuesto principalmente por átomos de Pt. Asimismo, se puede predecir también la ocurrencia de un entremezclado de las dos especies atómicas en las interfaces de las partículas independientemente de la composición de modo que los núcleos sólidos formados son fundamentalmente de tipo aleación. Es muy probable que con tiempos de simulación mucho mayores se puedan obtener estructuras icosaedrales núcleo-coraza $\text{Pt}@Pd$ más ideales al final del proceso de enfriamiento cuando la composición inicial es dos partes de átomos de Pd por una de Pt dado que en este caso los átomos de las dos especies pueden reordenarse mucho mejor y, en consecuencia, la ocurrencia de defectos en la partícula tendería a disminuir. En este caso, se esperaría que, con un tiempo suficientemente largo, el núcleo sólido final debería estar constituido sólo por átomos de platino rodeado por una coraza sólida de átomos de paladio. Por último, los resultados obtenidos evidenciaron, al culminar el proceso de enfriamiento, un truncamiento en los vértices de las dos partículas obtenidas independientemente de la concentración de átomos de Pd (o Pt). Para poder contar con un análisis más preciso de tales

evidencias, en trabajos futuros se requerirá de nuevas réplicas del experimento en los cuales se varíe la concentración de Pd, manteniendo las mismas condiciones de simulación y bajo el esquema del mismo potencial interatómico.

Para corroborar estos resultados, se cuenta con varios criterios cuantitativos que sirven para examinar el comportamiento estructural de nanoclústeres durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. Uno de ellos es el de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 , el cual también es útil para determinar la estructura cristalina de los clústeres obtenidos al culminar el proceso de enfriamiento. La idea básica de este parámetro es capturar la simetría de las orientaciones de los enlaces independientemente de las longitudes de los enlaces. Dado que el enlace entre dos átomos i y j puede ser tomado de manera arbitraria como \mathbf{r}_{ij} o bien como $\mathbf{r}_{ji} = -\mathbf{r}_{ij}$, es útil considerar solamente los parámetros de orden de enlace global con l par ya que sólo estos son invariantes ante las inversiones de los enlaces. El parámetro de orden de enlace de sexto orden Q_6 es en general suficiente para poder identificar diferentes estructuras cristalinas. Como la estructura Ih es no periódica, en principio se pueden tener valores para los parámetros de orden de enlace que dependan del tamaño del clúster como se demuestra en el trabajo desarrollado por Yanting Wang *et al* [105]. En el caso de las nanoaleaciones investigadas en este trabajo de tesis se predice una tendencia del parámetro Q_6 a acercarse a 0.22 a medida que la temperatura se aproxima a 300 K y esta evidencia es un indicador que las estructuras formadas al final del proceso de enfriamiento no son icosaedros ideales, sino estructuras con defectos o macladas como como se puede corroborar a partir de los valores reportados en la Tabla 2.3.

En la Figura 3.15 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , durante el proceso de enfriamiento, para las nanoaleaciones cuboctaedrales $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$. Para el caso de la estructura $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ se puede observar que entre 1600 y 1000 K aproximadamente, el clúster se encuentra en estado líquido dado que los valores para el

parámetro Q_6 son prácticamente iguales a cero (ver Tabla 2.2 y Tabla 2.3) pero a medida que la temperatura continúa disminuyendo aproximándose a la temperatura de transición de fase de líquido a sólido (960.2 K), se produce un rápido incremento en el parámetro de orden de enlace Q_6 , alcanzando su máximo valor de 0.185 alrededor de 1100 K. En este punto, el clúster ya se encuentra en estado sólido y muestra una tendencia hacia la formación de nanoestructuras con un empaquetamiento icosaedral. Entre 1100 y 800 K el parámetro Q_6 muestra una caída relativamente lenta al valor de 0.15 para luego seguir incrementándose de una manera paulatina y en forma lenta, hasta llegar a un valor de 0.17 cuando la temperatura alcanza los 300 K. En el intervalo comprendido entre 1100 y 300 K la curva correspondiente a esta nanoaleación presenta oscilaciones en su comportamiento (aumentos y decrementos en el parámetro Q_6) pero en general, el parámetro de orden de enlace global tiende a incrementarse. El valor de $Q_6 = 0.17$ obtenido a 300 K es un indicador de que la geometría final para este clúster está muy cercana a la de un icosaedro con imperfecciones y este resultado está en correspondencia con los reportes hechos por Yanting Wang y colaboradores [105] para el caso de clústeres de oro con 923 átomos y además, son consistentes con las evidencias de la Tabla 2.2 y la Tabla 2.3.

En el caso de la nanoaleación $Pt_{309}Pd_{614}$ podemos ver un comportamiento muy similar al de la partícula $Pd_{309}Pt_{614}$ en la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 . Sin embargo, algo interesante que se puede notar es que en intervalo de temperaturas durante el cual la partícula se encuentra en el estado líquido es 250 K más corto que en el caso de la aleación $Pd_{309}Pt_{614}$ además de que la transición de fase del estado líquido al sólido ocurre primero en esta nanoaleación. Este último resultado está en concordancia con las predicciones hechas a partir de las curvas calóricas y de la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica de la Figura 3.5. Para esta nanopartícula se puede observar que la curva de Q_6 con respecto a la temperatura presenta algunas oscilaciones en torno a 0.04 en el intervalo de temperatura comprendido entre 1600 y 1150, aproximadamente y esto es un indicador de que el

clúster se encuentra en el estado líquido. Una vez alcanzado los 1150 K, la curva de Q_6 experimenta un incremento repentino hasta un valor aproximado de 0.155 (correspondiente a un valor aproximado en la temperatura de 1100 K). De aquí, se puede predecir que la transición de fase ocurre para cierto valor de temperatura comprendido entre 1150 y 1100 K; como se sabe de resultados anteriores, la temperatura de cristalización para este clúster es de 1109.8 K y este valor se encuentra entre 1150 y 1100 K. De este modo, se puede decir que este criterio también constituye una vía adicional, aunque menos precisa, para identificar la temperatura de transición de fase de una nanopartícula.

Después de alcanzados los 1100 K, los valores de Q_6 continúan incrementándose a medida que la temperatura disminuye y de una manera más uniforme que en el caso de la aleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ hasta alcanzar el valor de 0.183 a 300 K. Este resultado muestra que la estructura final (a 300 K) es una estructura de tipo icosaedral con defectos (ver Figura 3.14). Al comparar las estructuras finales a 300 K para ambos clústeres (ver Figura 3.13 y Figura 3.14) se puede apreciar que en el caso de la nanoaleación $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ la geometría final es mucho más cercana a la de un icosaedro perfecto que en el caso de la nanopartícula $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y se puede llegar a esta conclusión basado en los resultados de las Tabla 2.2 y Tabla 2.3 y de los resultados de Yanting Wang *et al.* [105]. Por otra parte, este resultado pudiera ser explicado por el hecho de que la estructura $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ contiene una mayor proporción de átomos de Pd que la partícula $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y esto favorece la formación de capas superficiales constituidas solamente por átomos de esta especie; al haber un mayor número de átomos de Pd en la partícula, se favorece también el reordenamiento de los átomos de Pd superficiales, así como los que se encuentran ocupando sitios cercanos a la superficie del clúster como consecuencia de que este elemento tiene una menor energía de superficie que el Pt. En este caso, se obtiene una estructura icosaedral deformada del tipo Pt@Pd con una coraza rica en átomos de Pd la cual rodea a un núcleo sólido formado principalmente por átomos de Pt aunque en la interfaz

existente entre la coraza y dicho núcleo muy probablemente las dos especies atómicas se encuentren entremezcladas.

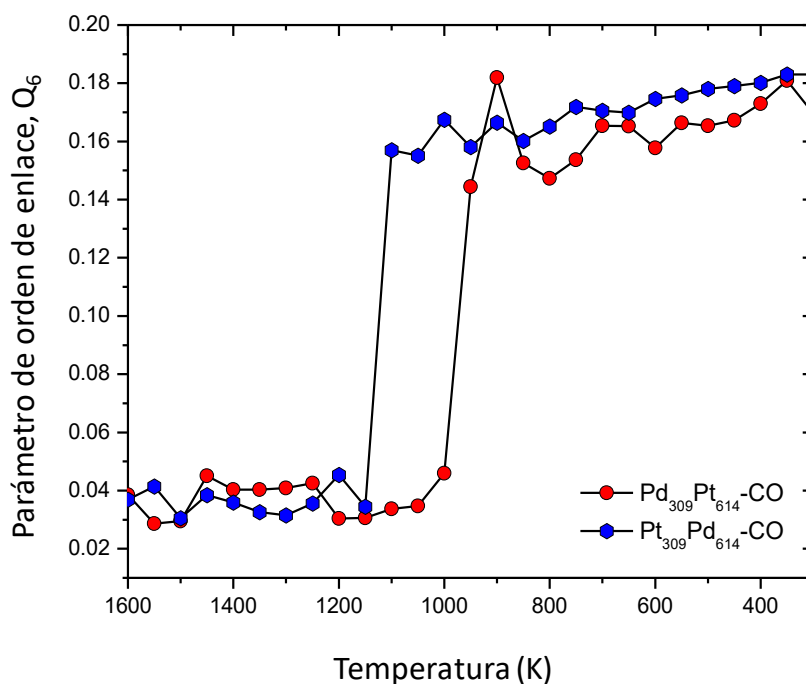


Figura 3.15. Dependencia del parámetro de orden de enlace global Q_6 para las nanoaleaciones cuboctaedrales $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de enfriamiento.

De este modo, se puede concluir de manera preliminar que luego de someter a un proceso de enfriamiento a los nanoclústeres $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}\text{Pd}_{614}$, desde 1600 a 300 K, las estructuras finales resultaron tener un empaquetamiento icosaedro maclado con una coraza externa constituida principalmente por átomos de platino los cuales rodean a un núcleo interno el cual está constituido fundamentalmente por átomos de Pt además de la ocurrencia de un entremezclado de las dos especies en la región de la interfaz existente entre la coraza y el núcleo de las partículas sólidas formadas. Por otra parte, en el caso de la estructura con menos contenido de Pd, el entremezclado no sólo se da en la interfaz de la partícula, sino también en la superficie de esta. Un estudio del proceso de enfriamiento de ambas nanoaleaciones empleando la técnica de CNA podría darnos

una información más precisa acerca de las configuraciones finales de estos clústeres al culminar el proceso de enfriamiento, pero este estudio no fue realizado en el presente trabajo de tesis.

3.1.3. Sistemas núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$

En la Figura 3.16 se muestran las dependencias de la energía potencial por átomo y capacidad calorífica con respecto a la temperatura para las estructuras cuboetaedrales de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$, obtenidas durante los procesos de calentamiento (Figura 3.16 a y c) y enfriamiento (Figura 3.16 b y d). Como se puede apreciar en la Figura 3.16 (a), durante la etapa de calentamiento las curvas calóricas para ambas partículas manifiestan un comportamiento lineal, entre 300 y 1200 K para el $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ y, entre 300 y 800 K para el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$. En estas regiones de temperatura, la morfología de ambas nanopartículas no sufre cambios estructurales significativos, conservando, por lo tanto, todos los rasgos característicos distintivos de las configuraciones originales, como se puede observar en la Tabla 3.3; aquí los átomos de las distintas especies no experimentan desplazamientos significativos con respecto a sus posiciones de equilibrio con el incremento de la temperatura. Dentro de los rasgos distintivos que presentan las dos nanopartículas en ambas regiones se encuentra la conservación, en una forma clara y bien definida, de los planos de las familias $\{111\}$ y $\{100\}$ característicos de las estructuras cuboetaedrales. En estas regiones de temperatura, la capacidad calorífica permanece casi constante, con muy poca variación a medida que la temperatura se incrementa.

Para el caso del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, en la Figura 3.16 (a) se puede observar que la curva de energía potencial promedio exhibe una segunda etapa de linealidad aproximadamente entre 850 y 1200 K, con una pendiente muy similar a la de la etapa anterior donde la partícula no manifiesta cambios morfológicos y estructurales significativos (ver Tabla 3.3); sin embargo, a pesar de esto, el movimiento de las dos especies atómicas es un poco más caótico y desordenado, experimentando fuertes desplazamientos de las dos especies atómicas desde sus posiciones de equilibrio además de que, en este rango ocurre un aumento en la

Capítulo 3: Resultados y Discusión

difusión atómica del Pd hacia la superficie de la partícula. A partir de los 1110 K, la energía potencial promedio de la partícula muestra una tendencia a disminuir de manera muy lenta y con ligeras oscilaciones hasta que alrededor de 1280 K, en un intervalo muy estrecho de temperaturas, se produce un escalón en el que ocurre un drástico aumento en la energía potencial como resultado de la absorción de un exceso del calor latente e inmediatamente después, un rápido y brusco descenso en esta propiedad.

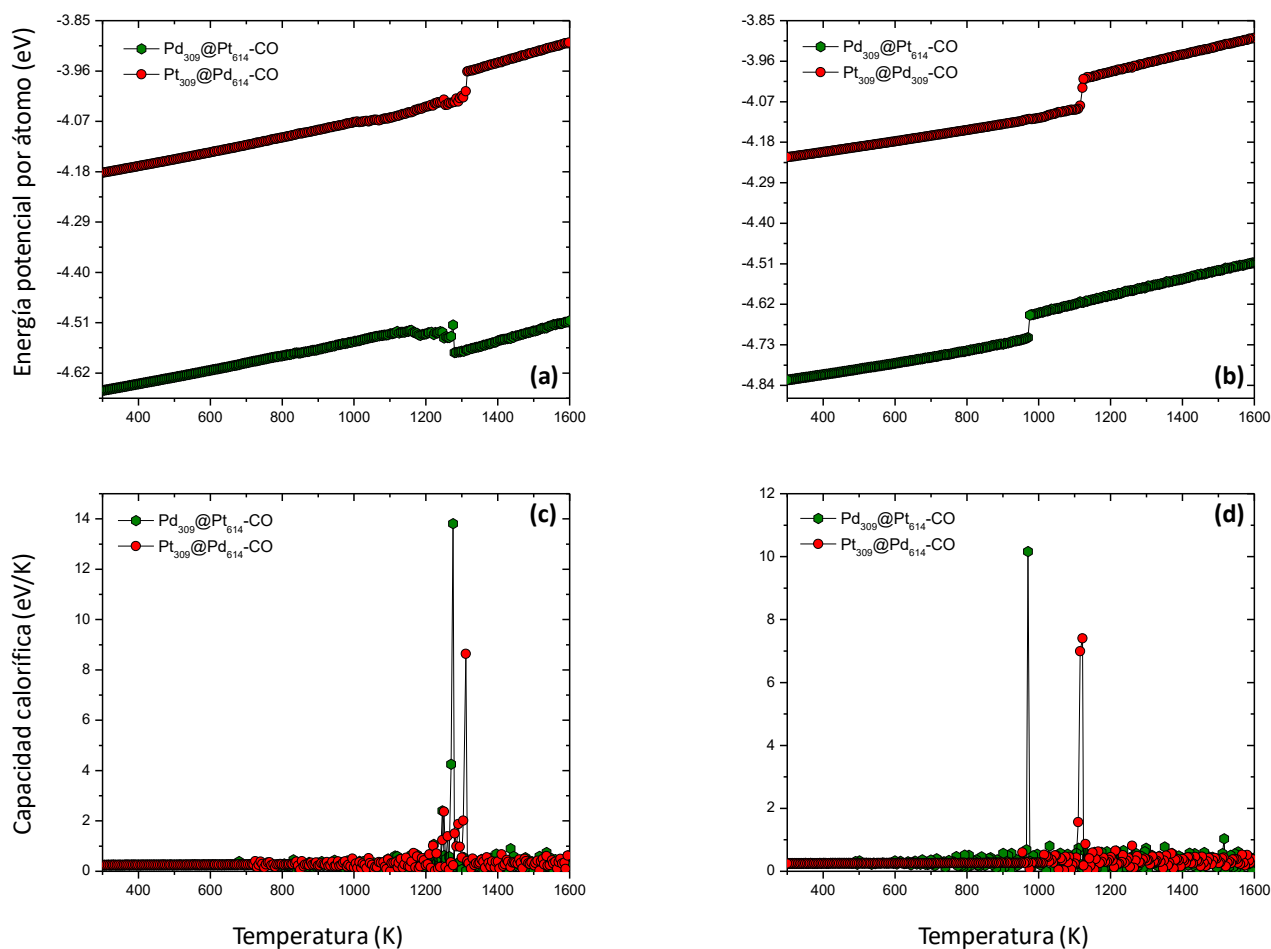



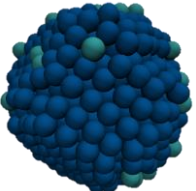
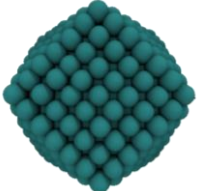
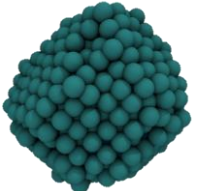
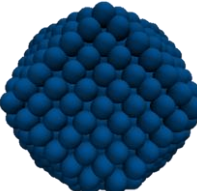
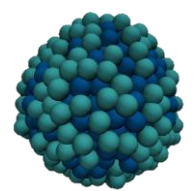
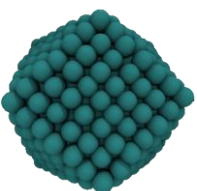
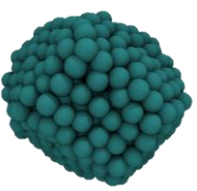
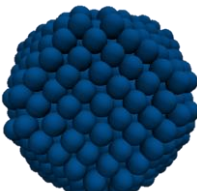
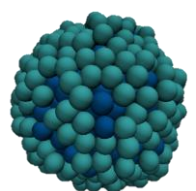
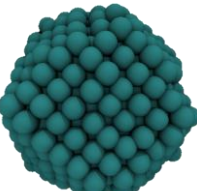
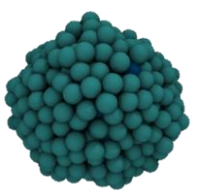
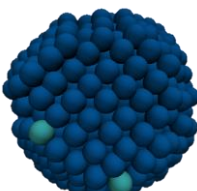
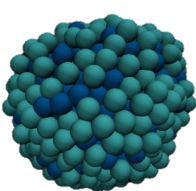
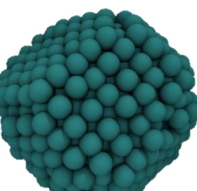
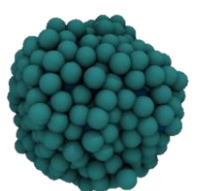
Figura 3.16. (a) y (b) Curvas calóricas de calentamiento y enfriamiento para las estructuras cuboctaedrales núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ (curvas de color negro) y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ (curvas de color rojo). (c) y (d) Dependencias de la capacidad calorífica con la temperatura.

El rápido descenso observado en la energía potencial concuerda con lo reportado por X. Y. Xiao *et al.* [140] y es una medida de que la partícula es muy inestable termodinámicamente una vez producida la transición de fase de modo

Capítulo 3: Resultados y Discusión

que transita hacia un estado de mayor estabilidad termodinámica, el cual alcanza liberando una cierta cantidad de energía calorífica.

Tabla 3.3. Evolución térmica de las estructuras cuboctaedrales núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante la etapa de calentamiento entre 300 y 1200 K. Las esferas de color azul representan a los átomos de Pt mientras que las de color verde-azul, a los de Pd.

Estructura			
$\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$		$\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$	
			
300 K	1200 K	300 K	1200 K
			
700 K	1275 K	700 K	1275 K
			
900 K	1310 K	900 K	1310 K
			
1100 K	1600 K	1100 K	1600 K

Si observamos la Tabla 3.3, se puede ver que la partícula está totalmente deformada y sin una forma definida alrededor del punto de fusión (ver la imagen de la partícula a 1275 K donde la partícula se encuentra completamente deformada). Sin embargo, una vez alcanzado este estado de menor energía, en la partícula ocurre un ligero reordenamiento atómico lo cual es una prueba del incremento en su estabilidad termodinámica y estructural (ver imagen de la partícula en la Tabla 3.3 a 1310 K, algunos grados Kelvins más allá de su temperatura de fusión y donde inclusive se conservan algunos rasgos distintivos del ordenamiento atómico). El valor de temperatura para el cual ocurre este incremento repentino en la energía potencial (1280 K) representa al punto de fusión, T_m , de la nanopartícula y está en correspondencia con el pico estrecho y abrupto observado en la curva de variación de la capacidad calorífica a la misma temperatura (ver Figura 3.16 c). Para esta nanopartícula, el punto de fusión se encuentra entre los valores correspondientes a los sistemas monometálicos: 1010 K para el Pd₉₂₃ y 1109 K para el Pt₉₂₃, referidos con anterioridad. Este resultado es consistente con los reportes de Yuki Tamura y Noriyoshi Arai en un estudio realizado por dinámica molecular para examinar las propiedades térmicas de diversos tipos de nanopartículas núcleo-coraza. En su trabajo, pudieron identificar cinco rutas de fusión (es decir, fusión completa en dos etapas, fusión incompleta en dos etapas, fusión en dos etapas la cual comprende un proceso de separación de fases, fusión en una etapa y fusión del interior). Según estos autores, la fusión de las nanopartículas núcleo-coraza está influenciada por la diferencia entre las propiedades del núcleo y los componentes metálicos de la coraza; es decir, la constante de red, la temperatura de fusión y el potencial.

Después de la transición de fundido, la mayor parte de los átomos de paladio se encuentran en la superficie de la nanopartícula Pd₃₀₉@Pt₆₁₄, la cual continúa experimentando fuertes cambios morfológicos hasta la culminación del proceso de calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura del cambio de fase, la partícula experimenta una rápida y repentina disminución en su energía potencial la cual continúa después incrementándose linealmente hasta la culminación del

proceso de calentamiento. Como ya se conoce, este comportamiento podría atribuirse principalmente a una difusión mejorada de los átomos de Pd y Pt a través de la interface núcleo-coraza después de la fusión total, lo cual disminuye parcialmente la energía de superficie total del sistema, reforzando el hecho de que la partícula es mucho menos estable termodinámicamente momentos antes de la fundición y en el momento de la ocurrencia del cambio de fase a 1280 K; por esta razón la partícula prefiere transitar a un estado de menor energía en el cual los átomos de Pd continúan en su mayoría distribuidos sobre la superficie del clúster y ocupando sitios cercanos a esta. La caída repentina y rápida observada en la energía potencial se corresponde con un valor negativo en la capacidad calorífica (el cual no se muestra en la Figura 3.16 (c)) y por otro lado, momentos antes de la fusión completa de la nanopartícula, se observa un pico intenso en la curva de capacidad calorífica a diferencia de los dos picos prominentes observados en nanopartículas de Pt@Pd obtenidos por Rao Huang *et al.* [141]. Comportamientos similares han sido reportados Rao Huang *et al.* [115] en otros estudios realizados con nanopartículas bimetálicas de Au-Pt de tipo núcleo-coraza. Los resultados analizados hasta aquí, referentes a las propiedades de segregación atómica y cambios estructurales en los sistemas cuboctaedrales Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, serán complementados posteriormente con las curvas de los radios estadísticos y el parámetro de orden de enlace global, Q_6 , para así poder contar con criterios cuantitativos que ayuden a tener una comprensión más completa de estos sistemas con relación a tales propiedades. Después de los 1000 K, la curva de energía potencial para el Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ manifiesta otro cambio en su pendiente, así como ligeras oscilaciones, y esto es una muestra de que la partícula sigue cambiando estructuralmente a medida que la temperatura se incrementa, mientras que, por otro lado, los átomos de Pd continúan difundándose hacia las capas más externas. A pesar de que los cambios estructurales comienzan primero en esta nanopartícula, su morfología cambia muy poco entre 1000 y 1200 K como se aprecia en la Tabla 3.3 y esto se puede atribuir a que los

átomos de paladio que rodean al núcleo le confieren a la nanopartícula una mayor estabilidad estructural debido a que en este caso, los átomos de Pd no necesitan difundirse de modo que prefieren estar ocupando las capas más externas de la partícula; este hecho significa que para poder destruir completamente a la matriz cristalina, se requiere de un exceso de energía térmica como se puede apreciar en la Figura 3.16 (a) y (c). Como es conocido, la estabilidad estructural de una partícula está relacionada directamente con la forma en la que los átomos de Pd se encuentran distribuidos sobre la superficie del clúster momentos antes de la transición de fundido, pero principalmente con la posible existencia de residuos de planos de las familias $\{100\}$ y $\{111\}$, de los cuales, los últimos son más estables termodinámicamente dado que en ellos, los átomos están más fuertemente enlazados y por lo tanto, le confieren a la partícula una mayor estabilidad termodinámica y estructural.

De la Tabla 3.3 se puede observar que a 1200 K aún hay evidencias de la existencia de planos de estas familias, lo que, desde un punto de vista cualitativo, soporta las afirmaciones hechas en el párrafo anterior. En esta etapa, aunque en forma lenta, existe una alta probabilidad de que un fenómeno de prefusión superficial esté teniendo lugar en la partícula el cual comienza en la superficie de la partícula y va evolucionando hacia su núcleo interior a medida que la temperatura se incrementa, de manera que la partícula alcanzará el estado líquido una vez que se produce la transición de fundido alrededor de 1310 K; este valor se encuentra entre los puntos de fusión correspondientes a los sistemas monometálicos Pd₉₂₃ (1240 K) y Pt₉₂₃ (1415 K), y esto es congruente con reportes realizados en trabajos previos [111]. Una vez alcanzado el estado líquido, la energía potencial de la partícula sigue aumentando de manera lineal con la temperatura hasta la culminación del proceso de calentamiento a 1600 K. Otra cosa interesante que podemos notar en la curva calórica correspondiente a la nanopartícula Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ es la ocurrencia de dos escalones interesantes de incremento repentino en la energía potencial: uno en 1250 K y el otro en 1310 K, los

cuales están en concordancia con los picos abruptos en la curva de la capacidad calorífica en las mismas posiciones de temperatura.

Después del primer salto en la energía potencial a 1250 K, esta disminuye un poco y en forma lenta llevando al sistema a un estado de menor energía para luego seguir aumentando en forma no lineal hasta que se produce la transición de fundido a 1310 K, aproximadamente. Por último, luego de que el sistema alcanza este valor de temperatura y hasta 1600 K, la energía potencial crece de manera lineal y este comportamiento está en concordancia con las observaciones de la curva calórica en la que se puede observar como la pendiente de la curva es muy pequeña en este intervalo de temperaturas. La disminución referida en el párrafo anterior en la energía potencial está en correspondencia con un valor negativo en la capacidad calorífica (no mostrados en la Figura 3.16 (a) de este trabajo). Estos dos valores de temperatura se corresponden con los dos picos estrechos y abruptos observados en la curva de capacidad calorífica para esta estructura (ver Figura 3.16 (c)) y son muy similares a las observaciones realizadas por Rao Huang *et al.* en un estudio con nanopartículas bimetálicas de tipo núcleo-coraza de Pt@Pd [141]. Para el caso de la nanopartícula Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, el incremento repentino observado a 1310 K en la curva de energía potencial representa a la temperatura de fusión del clúster y concuerda de manera muy precisa con el valor predicho de la correspondiente curva de capacidad calorífica, el cual se puede identificar por el pico estrecho, abrupto y casi simétrico que se forma alrededor de este valor (ver Figura 3.16 (c)). Entre 1250 y 1310 K el movimiento de los átomos es mucho más desordenado, caótico y aleatorio, fortaleciéndose el entremezclado de las dos especies atómicas en las capas aledañas a la superficie de la partícula; sus rasgos morfológicos y estructurales desaparecen más y más a medida que la temperatura se incrementa hasta que la matriz cristalina queda destruida por completo cuando se produce la transición de fundido sólido-líquido en 1310 K. A partir de aquí, la partícula se encuentra en fase líquida, donde la mayor parte de los átomos de paladio yacen sobre su superficie

experimentando fuertes desplazamientos y vibraciones de modo que en todo momento la morfología de la partícula se encuentra cambiando y muy rápidamente hasta la culminación del proceso de calentamiento. En las etapas comprendidas entre 300 y 1310 K, así como después de la transición de fase, la variación de la capacidad calorífica con la temperatura permanece casi constante y en estos intervalos de temperatura la forma funcional que describe a esta relación es una línea recta con pendiente muy pequeña (prácticamente cero) como se puede observar en la Figura 3.16 (c) y esto último se corresponde con los resultados de la curva calórica para esta estructura en los mismos intervalos de temperatura. En las imágenes mostradas en la Tabla 3.3 se puede observar que los átomos de Pd se encuentran distribuidos en su mayoría sobre la superficie (en la capa más externa) de la nanopartícula independientemente de su estado termodinámico y este fenómeno se conserva hasta los la culminación del proceso de calentamiento; el origen de este fenómeno tiene lugar en la difusión atómica de ambas especies la cual tiene lugar como resultado de la diferencia entre sus energías superficiales. Además de la ocurrencia de la difusión atómica, está teniendo lugar el entremezclado de las dos especies atómicas en sitios internos y subyacentes a la superficie a temperaturas superiores a 1200 K. Por otra parte, el cambio de pendiente observado alrededor de 1000 K (ver Figura 3.16) ocurre también en la nanoestructura $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, aunque el mismo tiene lugar de manera más temprana que en la nanoestructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$, aproximadamente en los 800 K y es mucho más suave que en la última estructura. La ocurrencia de este comportamiento podría ser explicado por una parte, por la presencia de una mayor cantidad de átomos de Pt en la superficie de la partícula, los cuales le brindan una mayor estabilidad térmica y estructural [123], y por otro lado, por el proceso de difusión atómica de los átomos de Pd el cual evoluciona en la partícula desde el núcleo hacia su superficie con una tendencia a segregarse sobre esta última.

Se debe tomar en cuenta que solamente una proporción muy pequeña de estos átomos estará disponible durante la migración y este hecho podría ser sig-

nificativo en dicho comportamiento probablemente debido a que la energía térmica necesaria para la ocurrencia de la difusión del paladio podría no ser elevada dado que este elemento tiene una energía superficial más baja que la del platino y por otra parte, debido al bajo número de átomos de esta especie presentes en el clúster (un tercio del número total de átomos en la nanopartícula está conformado por Pd). Todo el desorden conducido térmicamente en las partículas durante la etapa de calentamiento favorece la creación de defectos, vacancias o intersticios en el interior de las partículas los cuales permiten que los átomos de las dos especies puedan difundirse a través de ellos con relativa facilidad y de una manera muy rápida, favoreciendo especialmente la migración de los átomos de Pd hacia la superficie mientras que los de Pt tienden a ocupar las zonas más internas de los clústeres [92].

Este fenómeno no sólo se ha reportado en nanoaleaciones y estructuras núcleo coraza de Pd-Pt sino, además, en estudios llevados a cabo con combinaciones de elementos metálicos distintos a los estudiados en este trabajo. Como lo es el caso del estudio desarrollado por H. B. Liu *et al.* [142] donde se estudia por dinámica molecular el comportamiento termodinámico y estructural de clústeres bimetálicos de Au-Pd núcleo-coraza. Los resultados obtenidos aquí guardan una estrecha similitud con lo reportado en este trabajo de tesis, en el sentido de que, en ambos sistemas está ocurriendo un fenómeno de difusión en el cual la especie con menor energía superficial tiende a segregarse en las regiones más externas de los clústeres dando lugar a la formación de nanoestructuras líquidas de tipo núcleo-coraza así como una caída repentina en la energía potencial por átomo, lo cual puede atribuirse a la inestabilidad de las estructuras conjuntamente con el proceso de difusión atómica el cual está teniendo lugar con el incremento de la temperatura (ver Figura 3.16 a). En ambos casos, este irregular proceso de fusión involucra una disminución adicional en la energía como ya se mencionó, la cual, conlleva a la formación de la estructura Pt-núcleo/Pd-coraza en el caso de esta tesis, mientras que en el trabajo de Liu *et al.* a la formación de una

estructura del tipo Pd-núcleo/Au-coraza. Además, se debe señalar que la velocidad de transformación de unas estructuras en las finales obtenidas en ambos trabajos depende fuertemente de las estructuras de inicio, de la ruta de transformación, así como de la composición de los clústeres iniciales.

Otros trabajos han hecho referencia a este fenómeno de difusividad atómica hacia la superficie en sistemas bimetálicos de Pd-Pt; uno de ellos es el desarrollado por X. Y. Xiao y colaboradores [140] en el que estudian el proceso de fusión en el clúster bimetálico icosaedral $(\text{PdPt})_{147}$ con diferentes concentraciones de Pt y diferentes distribuciones atómicas usando la dinámica molecular clásica con el modelo del átomo embebido propuesto por Zhou y colegas. Sus resultados mostraron que el clúster mixto de Pd-Pt evidenció un fenómeno irregular entre 580 y 630 K en el sentido de que la energía atómica disminuye con el incremento de la temperatura en cierto rango de temperaturas y este resultado es consistente con lo reportado en el presente trabajo de tesis como se puede observar en la Figura 3.16 para la estructura núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$. Adicionalmente, dado que el Pd tiene una energía de superficie más baja que el Pt, esto favorece la segregación de la primera especie en la superficie de la partícula y por otra parte, en este trabajo se demuestra que la temperatura de segregación atómica del Pd está fuertemente relacionada con la concentración de átomos de Pt, lo cual conduce a que los átomos de Pd prefieran permanecer sobre la superficie del clúster aún después de la fusión de esta última especie. Por otro lado, X. Y. Xiao demuestran en su trabajo que la fusión del clúster bimetálico $(\text{PdPt})_{147}$ es dependiente de la segregación debido a la propiedad especial de que el proceso de fusión puede ser inducido por la segregación atómica y estudiado fácilmente debido a la gran diferencia entre las energías de superficie del Pd (1808 mJ/m^2) y el Pt (2223 mJ/m^2) [143], respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, los átomos de Pd permanecieron segregados sobre la superficie de las partículas durante todo el proceso de calentamiento; dichas superficies resultaron ser ricas en átomos de paladio, pero como se puede observar, para el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, un menor número de estos átomos se encuentran

distribuidos y entremezclados con átomos de platino en la superficie. Estos resultados evidencian, además, un proceso de difusión directa e inversa en el que los átomos de Pt tienen a emigrar hacia el interior de la partícula y a entremezclarse en su interior con algunos átomos de Pd como ha sido reportado por otros autores [143]. Sin embargo, desde un punto de vista cuantitativo, este fenómeno de difusión atómica puede ser explicado a partir de la dependencia de los radios estadísticos de ambas especies con respecto a la temperatura lo que, a su vez, permitiría corroborar las evidencias mostradas en la Tabla 3.3.

En la Figura 3.17 se muestra las dependencias de los radios estadísticos con la temperatura para las estructuras cuboetaedrales de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de calentamiento.

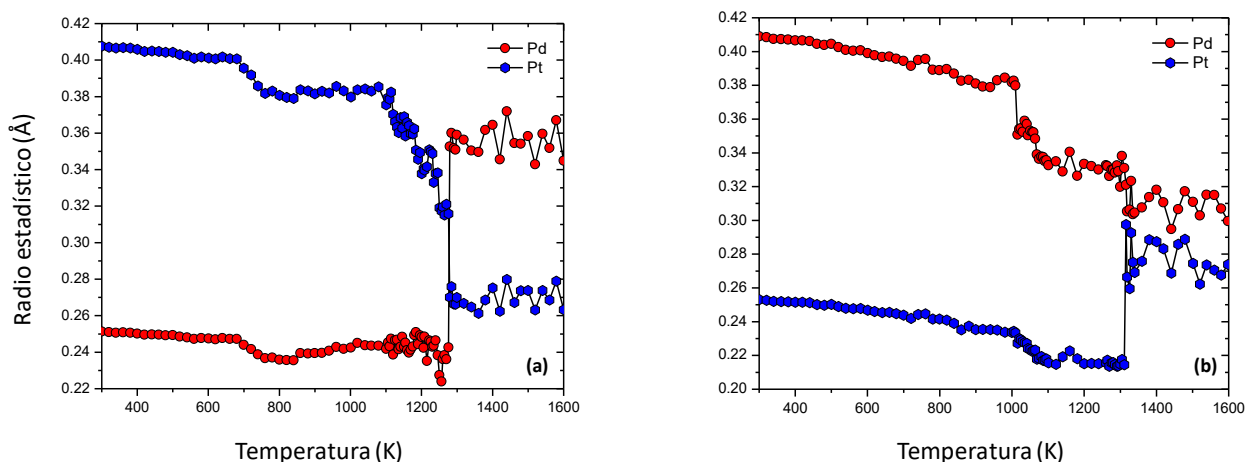


Figura 3.17. Variación del radio estadístico con la temperatura para las estructuras cuboetaedrales núcleo-coraza (a) $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y (b) $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el calentamiento.

Para el caso del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ se puede observar que los radios estadísticos del Pd se encuentran por debajo de los correspondientes al Pt en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 1250 K, manteniéndose aproximadamente constante en dicho intervalo a medida que la temperatura se incrementa y a diferencia de los del Pt, los cuales muestran una tendencia a ir disminuyendo en una forma no lineal con el incremento de la temperatura. El hecho de que los radios estadísticos para el Pd cambien muy poco a medida que

la temperatura es incrementada significa que los átomos de Pd permanecen concentrados alrededor del centro de masa de la partícula mientras que los de Pt poco a poco se están difundiendo hacia el núcleo de la partícula y de una manera más rápida a temperaturas más altas, tendiendo a entremezclarse con los de Pd. Una vez alcanzada la temperatura de transición de fase de sólido-líquido, 1275.7 K, la curva de los radios estadísticos del Pd pasa a estar por encima de la del Pt para un valor de temperatura de alrededor de 1280 K lo cual es un indicador de que, de manera colectiva, los átomos de Pd se encuentran sobre la superficie de la partícula u ocupando sitios muy cercanos a esta. Este cambio abrupto en el comportamiento de las curvas podría ser atribuido a los fuertes movimientos y desplazamientos que ambas especies atómicas experimentan como resultado de las temperaturas elevadas y este hecho favorece que la especie con menor energía superficial se difunda de manera casi inmediata hacia la superficie de la partícula. Como se puede corroborar en la Tabla 3.3, la superficie de la partícula Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ está totalmente cubierta por átomos de Pt en el intervalo de temperaturas de 300 a 900 K y claramente para cierto valor de temperatura superior a 900 K comienzan a aparecer algunos átomos de Pd en la superficie de la partícula (en el caso de la Tabla 3.3 la primera imagen que justifica lo anterior es la correspondiente a 1100 K). Una evidencia de esto lo constituye el ligero cambio de pendiente observado en la curva calórica de la estructura de la Figura 3.16 (a) alrededor de 800 K, pero como se sabe, este hecho es un indicio de que la nanopartícula está comenzando a presentar transformaciones estructurales y de que se está comenzado a dar el fenómeno de difusión atómica tanto en la forma directa como inversa, así como el entremezclado de las dos especies atómicas. Entre 900 y 1200 K el fenómeno de la difusión del Pd se intensifica un poco más como resultado del exceso de energía térmica absorbida por el sistema y como ya se ha mencionado, esto tiene su origen en los fuertes movimientos de las dos especies atómicas, las cuales experimentan desplazamientos cada vez más intensos desde sus posiciones de equilibrio originales alejándose más y más de estas. Por otra parte, el deslizamiento interno de planos dentro de la estructura

trae consigo la formación de dislocaciones, defectos y vacancias internas que hacen que los átomos de Pd y Pt se puedan ir difundiendo con mayor facilidad a través de estos sitios. Este fenómeno evidentemente se intensifica con el incremento de la temperatura y aún después que se produce la transición de fundido, los átomos de Pd permanecen en su mayoría sobre la superficie u ocupando sitios cercanos a esta. Este incremento en la difusión del Pd y el Pt queda corroborado a través de las observaciones de la Figura 3.17 entre 900 y 1250 K donde se produce un ligero incremento en los radios estadísticos del Pd a diferencia de los del Pt, los cuales permanecen aproximadamente constantes entre 850 y 1075 K, para luego decrecer rápidamente entre 1075 y 1250 K; este resultado es una prueba convincente de la difusión atómica de las dos especies y también de la ocurrencia de la segregación atómica del Pd. Después de la transición de fundido a 1275.7 K, la mayor parte de los átomos de Pd se encuentran sobre la superficie del clúster como se puede ver de la Tabla 3.3 y de la Figura 3.17, las cuales en conjunto explican tanto la difusión de las dos especies atómicas como la ocurrencia de la segregación superficial del Pd a partir de cierto valor de temperatura durante el proceso de calentamiento. Después de la transición de fundido, las curvas de los radios estadísticos de las dos especies metálicas son paralelas entre sí y presentan oscilaciones pequeñas en torno a valores centrales hasta la culminación de este proceso de y, además, la separación entre ellas es considerable. Este hecho permite inferir que muy probablemente la estructura final del clúster, al culminar el proceso de calentamiento, es de tipo núcleo-coraza con una ancha coraza constituida principalmente por átomos de Pd la cual rodea un núcleo en estado líquido conformado en su mayoría por átomos de Pt, aunque no se descarta la posibilidad del entremezclado de las dos especies metálicas en la interfaz de las dos fases. La cuestión referente a la evolución estructural de la partícula será examinada más adelante a partir de las evidencias de la Tabla 3.3 conjuntamente con los resultados de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 y las funciones de distribución de los pares radiales Pd-Pt.

En el caso de la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ se puede observar de la Figura 3.17 un comportamiento completamente diferente al del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$. Lo primero que resalta a la vista es el hecho de que la curva correspondiente a los radios estadísticos del Pd siempre está por encima de la del Pt y esto es un indicador de que colectivamente los átomos de Pd permanecen sobre la superficie del clúster u ocupando sitios cercanos a esta y este interesante resultado está en concordancia con las evidencias de la Tabla 3.3 donde se puede corroborar este último comportamiento. Otro rasgo distintivo que se puede apreciar en la figura es que a medida que la temperatura se incrementa en el intervalo que va desde 300 K hasta cierto valor muy cercano a punto de fusión de la partícula, 1310.9 K, los radios estadísticos de las dos especies disminuyen monótonamente y muy irregularmente. Entre 300 y 1000 K aproximadamente, la razón de decremento de ambos radios estadísticos con respecto a la temperatura es aproximadamente lineal con una pendiente ligeramente mayor en el caso del Pd con respecto al Pt y esto pudiera interpretarse como si el clúster se estuviera contrayendo alrededor de su centro de masa a medida que la temperatura se incrementa. Sin embargo, alrededor de los 1000 K se produce un descenso abrupto en el radio estadístico del Pd en la cantidad aproximada de 0.03, hecho que no ocurre en el radio estadístico del Pt; esto significa que en promedio ocurre un rápido acercamiento de los átomos de Pd, para este valor de temperatura, al centro de masa del sistema y por consiguiente a los átomos de Pt que se encuentran distribuidos alrededor de este. De la Tabla 3.3 resulta evidente que en el intervalo de temperaturas que va desde 300 hasta 1100 K, la nanopartícula no manifiesta muchos cambios estructurales, conservando muchos de los rasgos característicos del empaquetamiento cuboctaedral. Sin embargo, después de los 1100 K, probablemente el clúster comienza a experimentar transiciones entre distintos estados atravesando por distintos órdenes químicos de tipo local, como se discutirá más adelante, hasta que se produce la transición de fase y la matriz cristalina queda completamente destruida. Después de la transición de fase, la partícula se encuentra en estado líquido y las curvas correspondientes a ambos

radios estadísticos están muy cercanas entre sí y muestran oscilaciones alrededor de ciertos valores medios (0.35 Å para el Pd y 0.285 Å para el Pt). Esta evidencia es un indicador de que las expansiones y contracciones colectivas que el clúster experimenta en torno al centro de masa para cada valor de temperatura no son muy significativas independientemente del valor de temperatura en este rango de altas temperaturas. Al estar las curvas muy cercanas entre sí, y dado que el contenido de átomos de Pd es el doble del de los de Pt, los resultados indican que muy probablemente esté ocurriendo el entremezclado de los dos elementos metálicos en sitios mucho más alejados de la superficie que en el caso de la partícula Pd₃₀₉@Pt₆₁₄. De este modo, los resultados de estas tablas conjuntamente con los de la Figura 3.17 son una clara evidencia de la difusión atómica y en especial que los átomos de Pd prefieren estar segregados en la superficie, dando lugar a una estructura de tipo núcleo-coraza formada por una ancha coraza de átomos de Pd que rodea a un núcleo, muy probablemente de tipo aleación, en el que las dos especies metálicas están presentes pero en un mayor grado que en el clúster Pd₃₀₉@Pt₆₁₄. Para estudiar la evolución estructural de estas nanopartículas cuboetaedrales se utilizarán dos criterios cuantitativos al igual que en las nanoaleaciones: la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 y las funciones de distribución radial para los pares de átomos Pd-Pt.

En la Figura 3.18 se muestran algunas imágenes, construidas para ciertos valores de temperatura seleccionados adecuadamente entre 300 y 1800 K, las cuales son una caricatura cualitativa la evolución estructural del clúster cuboetaedral Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ durante la etapa de calentamiento corroborando además las tendencias de segregación en la partícula. La primera observación importante que se puede realizar de esta tabla es que, desde un punto de vista estructural, no hay cambios significativos en las geometrías de los clústeres entre 300 y 1100 K, e inclusive, hasta 1200 K donde aún se conservan características importantes de la geometría inicial como la presencia de planos de las familias {100} y {111} propios de los sistemas cuboetaedrales.

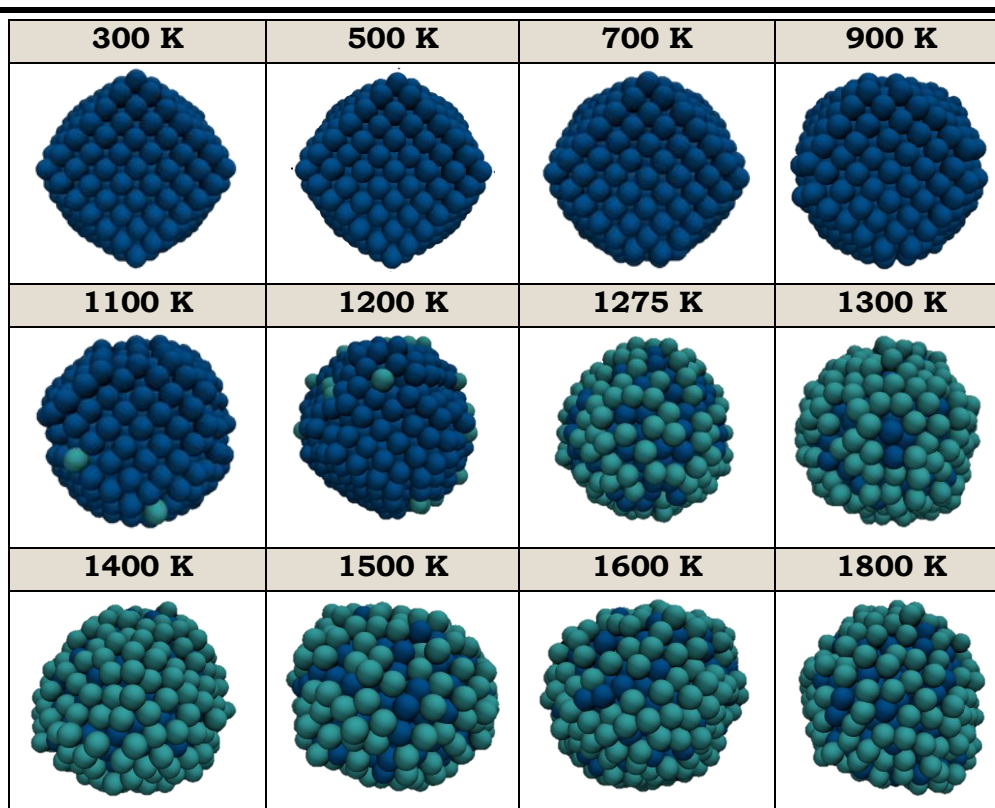


Figura 3.18. Imágenes para distintas configuraciones del clúster cuboctaedral $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante la etapa de calentamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

Como ya se vio, entre 900 y 1000 K, los radios estadísticos para el Pd experimentan muy poco incremento en este rango de temperaturas de modo que hay muy poca difusión del Pd hacia la superficie de la partícula y lo mismo ocurre para los átomos de Pt (apenas está comenzando a tener lugar este fenómeno); ambas especies atómicas están experimentando pequeños desplazamientos desde sus posiciones de equilibrio y aún el sistema está ordenado. Algo interesante que se puede observar es que al parecer el fenómeno de la difusión del Pd hacia la superficie del clúster comienza a tener lugar en cierto valor de temperatura comprendido entre 900 y 1100 K, o quizás antes de los 900 K; sin embargo, solo se pueden realizar conjeturas al respecto ya que no contamos con información cuantitativa adicional que nos permita dar un seguimiento por capas (un conteo por capas del número de átomos de Pd) a este fenómeno de migración de

los átomos de Pd hacia la superficie del clúster a medida que la temperatura se incrementa. Entre 300 y 700 K hay un predominio casi absoluto del orden químico cuboctaedral dado que en este rango de temperaturas, y esto puede ser explicado por el hecho de que los valores de Q_6 manifiestan un cambio muy pequeño en dicho rango de 0.57452 a 0.529823791, aunque ya comienzan a apreciarse los primeros indicios de la aparición de cambios estructurales en la partícula cuando su temperatura alcanza un valor de alrededor de 900 K, los cuales continúan intensificándose a medida que aumenta la temperatura. Existe cierta probabilidad de que, durante la evolución estructural, la partícula haya atravesado por otros tipos de empaquetamientos, aunque de naturaleza local; sin embargo, lo que sí se puede asegurar es que, de manera global, la nanopartícula se transforma estructuralmente desde una geometría cuboctaedral ideal inicial evolucionando hacia una estructura en estado líquido. Esto último se puede corroborar a partir de la curva de variación del parámetro Q_6 con respecto a la temperatura en la Figura 3.19, la cual no da información precisa de que en algún momento la partícula haya transitado de manera local por empaquetamientos de los tipos bcc o hcp; sin embargo, garantiza en una forma clara de que el clúster se está transformando estructuralmente en forma global. En el intervalo de temperaturas de 900 a 1050 K la partícula sigue modificando su estructura desde un orden químico, predominantemente del cuboctaedral, evolucionando hacia la fase amorfa a medida que la temperatura crece; los valores de Q_6 en este rango de temperaturas cambian de 0.529823791 a 0.48348726 y dicha transición o cambio de estructura se puede corroborar a partir de los valores de las Tabla 2.2 y Tabla 2.3 y de la Figura 3.18 (en esta figura, no se muestra la imagen del clúster a 1050 K).

No obstante, el valor calculado a 1100 K para el parámetro de orden global Q_6 , 0.471607666, revela que aún a esta temperatura, en la nanopartícula sigue prevaleciendo el orden químico cuboctaedral deformado. La disminución paulatina en el parámetro global Q_6 , a medida que la temperatura se incrementa, se puede explicar por la disminución del orden químico local de cierto número de

átomos, los cuales podrían tener valores de sus parámetros de orden de enlace de orden local muy pequeños o incluso muy cercanos al valor característico del estado líquido; por otra parte, ciertos grupos de átomos podrían encontrarse ya en el estado líquido o bien en estado sólido pero con cierto orden químico local no ideal originado por el desplazamiento atómico y los defectos originados en la red cristalina a consecuencia de la elevación de la temperatura lo cual hace que dicha matriz cristalina se encuentre dislocada en ciertas regiones de la partícula alejándose cada vez más del empaquetamiento cuboctaedral de la estructura original, y en consecuencia, todo esto hace de que en forma promediada los valores del parámetro de orden global Q_6 también vayan disminuyendo paulatinamente hasta que la matriz cristalina queda totalmente destruida una vez que se produce el cambio de fase de sólido a líquido donde el valor de Q_6 es muy cercano a cero. A 1200 K, el valor para Q_6 se encuentra alrededor de 0.45 para este clúster, el cual está muy cercano al de la geometría decaedra (Dh) ideal, la cual tiene un valor para $Q_6 = 0.43$ como se puede constatar de la Tabla 2.2; sin embargo, esto no garantiza que de manera global esté ocurriendo este tipo de geometría, pero desde un punto de vista local es probable que la misma tenga lugar en ciertas regiones de la red.

Adicionalmente, se puede ver como a 1200 K la nanopartícula aún conserva rasgos distintivos de la geometría cuboctaedra inicial y se puede inferir que su núcleo continúa conservando este tipo de empaquetamiento. Para este valor de temperatura, la superficie del clúster comienza a deformarse y algunos de los planos característicos empiezan a desaparecer lo que es un indicio de que el clúster ha comenzado a experimentar un fenómeno de prefusión superficial el cual se puede corroborar en Figura 3.16 (a) a partir de la desviación de la linealidad que experimenta la curva energía potencial y además, a partir de la meseta observada aproximadamente entre 1050 K y hasta la ocurrencia de la transición de fundido donde la energía potencial permanece casi constante y la difusión del Pd hacia la superficie del clúster se maximiza.

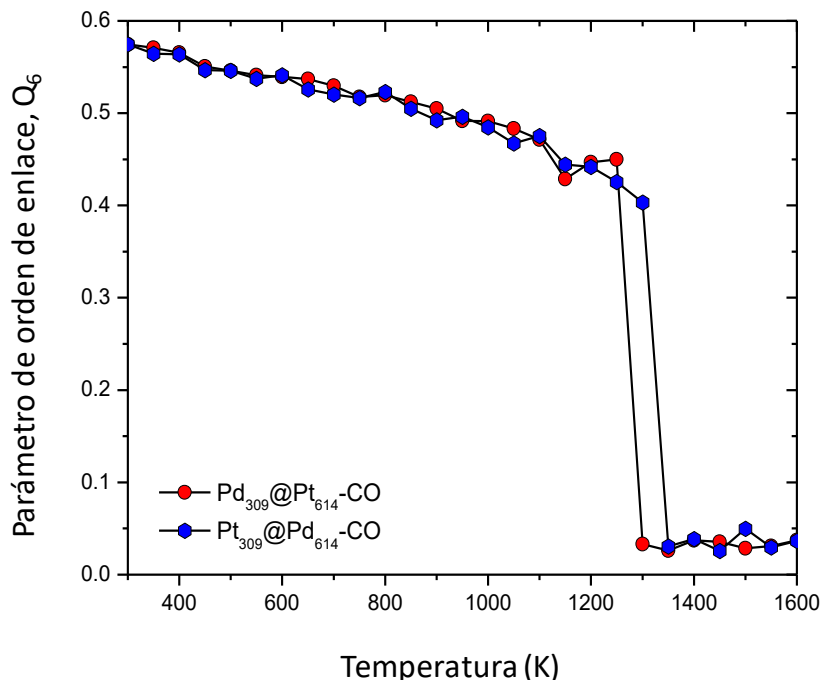


Figura 3.19. Dependencia del parámetro de orden de enlace orientacional global Q_6 con respecto a la temperatura para las nanopartículas cuboetaedrales núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de calentamiento.

De manera contraria, en relación con los átomos de Pt, se produce un incremento en la difusión de esta especie metálica hacia el interior de la partícula, ocurriendo además un entremezclado de ambos elementos en su superficie y sitios contiguos a esta. Después de 1200 K se produce una caída repentina en el parámetro de orden global Q_6 hacia cero, lo cual es un indicador de la transición de fundido. El punto de fusión T_m predicho por este criterio está alrededor de 1275 K y concuerda de manera muy precisa con las predicciones hechas a partir de la curva calórica, capacidad calorífica y los índices de Lindemann globales, como se puede apreciar en la Figura 3.20. Como también se mencionó más arriba, otro criterio importante para examinar la evolución estructural de un clúster y poder contar con una información más detallada sobre su mecanismo de difusión atómica, es a través de las curvas de distribución de pares radiales a distintas temperaturas durante el proceso de calentamiento.

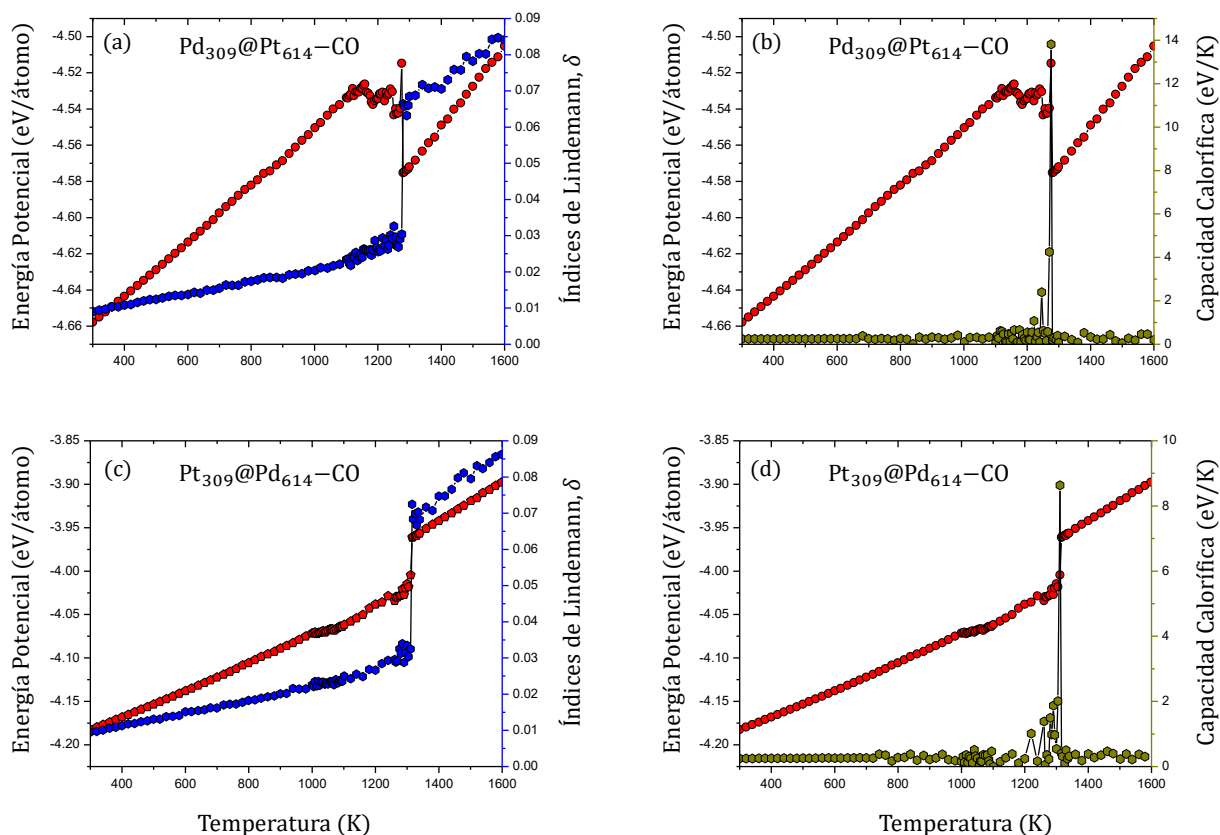


Figura 3.20. Curvas de variación de la energía potencial (color rojo), los índices de Lindemann globales (color azul) y la capacidad calorífica (color verde) con la temperatura para las nanoaleaciones cuboetaedrales $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ (gráficas a y b) y $\text{Pt}_{309}@Pd_{614}$ (gráficas c y d) durante el calentamiento.

En la Figura 3.21 se muestran las curvas de distribución radial para el $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ como función de la distancia y a diferentes temperaturas correspondientes a los pares radiales de enlaces atómicos Pd-Pd durante el proceso de calentamiento. En primer lugar, se puede ver que a temperatura ambiente (300 K) la curva de la distribución radial presenta varios picos agudos y estrechos localizados a diferentes distancias. Un rasgo distintivo que se puede notar es el hecho de que el primer mínimo en esta función está localizado alrededor de 3.88 Å y como es conocido [92], este valor se corresponde con la distancia entre segundos vecinos en sistemas bimetalicos de Pd-Pt cuboetaedrales ($a_0 = 3.8995$ Å), y como se sabe, representa a la constante de red de una estructura fcc. A bajas

temperaturas, como por ejemplo 300 K, la partícula se encuentra en estado sólido con un orden químico de tipo cuboctaedral y este resultado se puede corroborar a partir el valor calculado para el parámetro de orden de enlace $Q_6 = 0.57452$ y con la imagen del clúster a 300 K de la Figura 3.18.

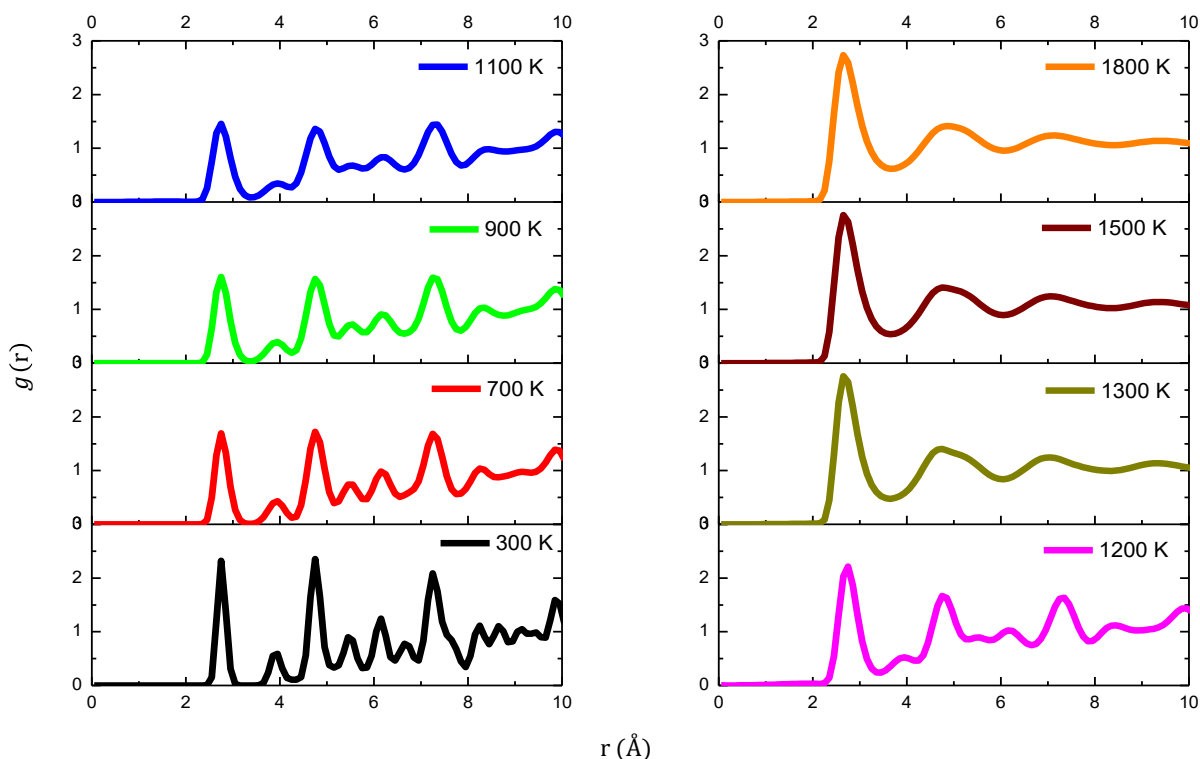


Figura 3.21. Funciones de distribución radial como función de la distancia, a diferentes temperaturas, para la estructura cuboctaedral núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ durante el proceso de calentamiento.

Otra manera adicional [144] de determinar el tipo de empaquetamiento presente en cada estructura es calculando las posiciones de todos los picos para cada temperatura en las funciones de distribución radial mediante la relación $\sqrt{2na_0}/2$, donde n es el orden del pico y $a_0 = 3.8995 \text{ \AA}$ es la constante de red en las estructuras bimetálicas fcc de Pd-Pt. Las posiciones de los picos primero, segundo, tercero, cuarto, quinto, sexto y séptimo, calculados mediante esta relación a 300 K para el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ fueron: 2.7574 \AA , 3.8995 \AA , 4.7759 \AA , 5.5147 \AA , 6.1657 \AA , 6.7541 \AA y 7.2953 \AA . Estos valores coinciden de manera muy precisa con las posiciones de los picos de la distribución radial del clúster

a 300 K, lo cual corrobora el hecho de que la estructura tiene un orden químico cuboctaedral. Estos resultados son congruentes con los cálculos realizados para el caso de las nanoaleaciones y con los datos obtenidos a partir de bases de datos de rayos X. Asimismo, se puede observar que cuando el clúster es calentado a 700 K, este tiene los mismos picos característicos de la estructura cuboctaedral, aunque de menor intensidad (altura) y relativamente más anchos.

Se puede observar también que el pico de orden 6 y los de órdenes superiores al séptimo, ya no se observan en la función de distribución radial y que, además, las curvas de distribución radial son muy parecidas entre sí, lo cual es un indicio de que, para las temperaturas correspondientes a tales órdenes, la partícula ya se encuentra en estado líquido como fue referido con anterioridad. Si observamos el valor para el parámetro de orden de enlace global Q_6 para esta temperatura (700 K), vemos que este tiene un valor de 0.52003, el cual es muy cercano al de una estructura cuboctaedral perfecta como se puede ver en la Figura 3.18; sin embargo, para este valor de temperatura ya comienzan a apreciarse algunos cambios en la superficie de la partícula y esto es un indicador de que, de manera parcial, el clúster está comenzando a cambiar su geometría. Cuando el clúster es calentado a 900 K, se puede ver que la función de distribución radial es muy similar a la calculada a 700 K, presentando los mismos picos característicos y en las mismas posiciones con la diferencia de que los mismos presentan un ensanchamiento un poco mayor que los correspondientes a 700 K. El hecho de que la mayoría de los picos sean cuboctaedrales y un poco más anchos que los de la función de distribución radial a 700 K es una medida de que el clúster sigue modificando su estructura con el incremento de la temperatura, aunque aún sigue predominando el empaquetamiento cuboctaedral como se puede ver en la Figura 3.19, la cual arroja un valor para Q_6 igual a 0.49545 y esto nos dice que la nanopartícula continúa transformándose estructuralmente. Se debe señalar, además, que entre 700 y 900 K probablemente el clúster experimente una transformación de una estructura fcc al estado líquido, atravesando probablemente por empaquetamientos bcc y hcp de tipo local en algunos átomos

y regiones de la matriz, aunque sigue habiendo un predominio del orden químico fcc (ver configuración a 1100 K; en la función de distribución radial correspondiente se puede observar un ensanchamiento aún mayor en cada uno de los picos, pero estos siguen siendo cuboctaedrales). La forma de la función de distribución radial a 300 K es muy similar a las correspondientes a 700 y 900 K y las posiciones de cada pico siguen siendo las mismas, probándose que entre 300 y 900 K hay un predominio de los picos cuboctaedrales y, por lo tanto, de la geometría cuboctaedral maclada con base en la estructura fcc. Sin embargo, algo importante que se puede notar es una tendencia de los picos de cuarto y séptimo órdenes a desaparecer y este hecho es una evidencia de que la partícula paulatinamente va perdiendo poco a poco la geometría cuboctaedral acercándose cada vez más al estado líquido conforme la temperatura se incrementa (ver Figura 3.18). El hecho de que, para este valor de temperatura, la nanopartícula tenga un valor de $Q_6 = 0.46289$ (ver Figura 3.19), nos dice que en algunas partes de la estructura podría existir un cierto orden químico local muy cercano al de la estructura hcp, pero el empaquetamiento fcc sigue predominando. A 1200 K, ya una cuarta de los picos cuboctaedrales presentes en la estructura original ha desaparecido y el clúster está aún más cerca del estado líquido, la matriz cristalina sigue destruyéndose consecutivamente con el incremento de la temperatura; sin embargo, el hecho de que el resto de los picos aparezcan localizados en posiciones cuboctaedrales (ver Figura 3.21) significa que el clúster aún sigue conservando rasgos del orden químico cuboctaedral. De los resultados correspondientes a la dependencia de Q_6 con la temperatura se desprende un valor para este parámetro igual a 0.43838 cuando la temperatura del clúster es de 1200 K; este número es muy cercano al de una estructura hcp ideal (0.48476), con lo que pudiera pensarse de que dentro de la partícula tal vez pusieran existir regiones cuyo empaquetamiento es de tipo local y muy cercano al de una estructura hcp; sin embargo, este criterio no da información precisa al respecto. Una manera de poder tener información acerca de esto podría ser calculando los pa-

rámetros de orden local Q_m para cada átomo y contabilizar cuántos de ellos poseen un determinado tipo de orden químico particular para después la proporción de estos átomos con respecto al total o bien, aplicando la técnica de Análisis de Vecinos Comunes (CNA) la cual permite determinar las proporciones en las que cada tipo de fase está presente en un clúster. Después de 1200 K, se observa un comportamiento bastante distinto en las funciones de distribución radial con respecto a las discutidas con anterioridad y ya a 1300 K, por ejemplo, se puede ver que la función de distribución radial solo conserva tres picos cuboctaedrales muy anchos y el trazado de la curva es muy suave; aquí las curvas son muy similares y esto es una evidencia de que el clúster se encuentra en estado líquido. Este resultado está en concordancia con la imagen del clúster correspondiente a este valor de temperatura donde claramente se ve que el mismo carece de estructura y, además, a partir de los resultados de las curvas de Q_6 contra temperatura de la Figura 3.19, donde se puede apreciar un valor para Q_6 muy cercano al cero, indicador del estado líquido en una nanopartícula. Así de este modo, se ha podido probar por medio de estos tres criterios que el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ experimentó una evolución estructural durante el proceso de calentamiento, la cual comenzó con un empaquetamiento cuboctaedral con defectos para terminar en una estructura amorfa al final del proceso de calentamiento.

De igual manera a como se hizo con el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, para caracterizar la evolución estructural de la partícula $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ desde un punto de vista cuantitativo se utilizarán dos criterios: la variación con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 y las funciones de distribución de pares radiales como función de la distancia a diferentes temperaturas. Para el caso de la última estructura, de la Figura 3.19 se puede observar que conforme la temperatura se incrementa, el parámetro de orden de enlace global Q_6 decrece monótonamente en una forma casi lineal entre 300 ($Q_6 = 0.57452$) y 1100 K ($Q_6 = 0.475$) a una razón media de decrecimiento aproximada de $1.244 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Esto significa de manera general que el clúster está experimentando transformaciones estructurales que van desde un orden químico cuboctaedral hasta otro en el que

el empaquetamiento de los átomos se acerca mucho al de una estructura hcp ideal; sin embargo, existe una probabilidad muy baja de que la estructura sea realmente una hcp; lo que sí podría ocurrir es que debido al incremento de la temperatura, en la partícula podrían aparecer ciertas regiones macladas o con defectos en las cuales el orden químico sea de tipo hcp local para algunos átomos de dichas regiones. Sin embargo, lo que sí es un hecho es que la aparición de estos defectos y maclas en la estructura como consecuencia del incremento de la temperatura podría conllevar a que una buena parte de los átomos que la conforman se encuentren de manera individual en estado sólido, líquido o muy cercano a este con un parámetro de orden de enlace local disminuido, hecho que se verá reflejado en un decrecimiento del orden químico global del clúster de manera promediada y esto pudiera explicar en una forma más razonable la disminución observada en el valor de Q_6 a 0.475. De este modo, es muy poco probable que, en el proceso de evolución estructural de la partícula, esta atraviese por órdenes químicos de tipo hcp y bcc, pero en el caso de que estos ocurran, se deberían encontrar de manera muy localizada en ciertas regiones del clúster; sin embargo, no tenemos suficiente información para verificar corroborar la presencia de estos últimos. Cuando la temperatura cambia de 300 a 500 K, los parámetros de orden orientacional global se encuentran en el intervalo [0.57452, 0.54608] lo cual es una evidencia clara de que en el clúster hay un predominio de las configuraciones cuboctaedrales en el intervalo de temperaturas considerado. Estos resultados están también en concordancia con las evidencias mostradas en la Figura 3.23 a estas temperaturas (300 y 500 K), donde se pueden observar algunas características importantes de las estructuras cuboctaedrales ideales. Los resultados de esta figura muestran en una forma clara a dos configuraciones cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza en las cuales la coraza superficial está constituida por átomos de Pd que cubren a un núcleo sólido de átomos de Pt; en ellas se pueden observar muy bien los planos principales de las familias {100} y {111} característicos de este tipo de configuraciones.

Para corroborar estas afirmaciones, contamos con un criterio adicional de las gráficas de las funciones de distribución radial como función de la distancia para los pares de átomos Pd-Pt construidas a distintas temperaturas. Al cambiar la temperatura de 500 a 700 K, vemos que los valores de Q_6 varían de 0.54608 a 0.52015, lo cual es una evidencia de que la partícula, en un alto porcentaje, sigue conservando su naturaleza cuboctaedral y esto está en concordancia con los resultados de la Figura 3.23 en la cual se observan muy pocas diferencias entre las imágenes generadas a 500 y 700 K; Sin embargo, ya a 700 K se comienzan a observar algunas ligeras transformaciones en la superficie de la partícula cuyo origen tiene lugar en la absorción de un exceso energía térmica por el sistema. Adicionalmente, como resultado del desplazamiento que una parte de los átomos del clúster comienzan a experimentar desde sus posiciones de equilibrio al aumentar la temperatura, poco a poco se va produciendo una ruptura cada vez más acentuada en la simetría del sistema original, la cual conlleva a la formación de vacancias y defectos superficiales que hacen que los parámetros de orden local tiendan a disminuir paulatinamente en una determinada proporción de los átomos y, por consiguiente, esto se ve reflejado en la disminución del orden de enlace global Q_6 . Cuando la temperatura cambia de 700 a 900 K, se observa una disminución en el parámetro Q_6 en el intervalo de 0.52015 a 0.49240, lo cual es un indicador de que la partícula pudo haber experimentado una transformación estructural del empaquetamiento cuboctaedral maclado con base en una fcc al hcp local atravesando por un orden químico bcc; no obstante, no contamos con suficiente información para dar una respuesta precisa al respecto. Algo interesante que podemos notar aquí es que a medida que la temperatura se incrementa y Q_6 disminuye, dentro del clúster o en su superficie, probablemente se puede llegar a tener una coexistencia de los tres órdenes químicos anteriores, pero de manera localizada, cada uno en una proporción diferente pero predominantemente la geometría global de la partícula es del tipo fcc. Al cambiar la temperatura de 900 a 1000 K, el movimiento de los átomos en el sistema es aún más caótico y desordenado, trayendo como resultado la aparición

de otros defectos en la partícula los cuales comienzan a hacerse más notorios en su superficie; sin embargo, es posible que internamente en la partícula estén ocurriendo nuevos desplazamientos de algunos átomos que hagan que la partícula experimente de manera local nuevas transformaciones estructurales. Como ya se mencionó, el aumento paulatino de la temperatura hace que poco a poco se vaya perdiendo la simetría cuboctaedral original del sistema y, por consiguiente, también el orden químico local cuboctaedral en ciertas regiones, lo cual explica la disminución observada en el parámetro de orden global Q_6 desde 0.49240 a 0.48488. Al cambiar la temperatura de 1000 a 1050 K, de igual manera la superficie de la partícula sigue manifestando modificaciones estructurales las cuales se diferencian poco de las observadas en la configuración a 1000 K, según puede observarse en la Figura 3.23, pero que el empaquetamiento fcc sigue predominando, conservándose la mayor parte de los rasgos característicos de la estructura inicial. En este intervalo, el parámetro de orden global evidencia otra ligera disminución desde 0.48488 a 0.46740 como se puede observar en la Figura 3.19, y como ya se ha comentado, esta disminución se atribuye a la ruptura paulatina del orden de enlace local en determinados sitios de la estructura que en promedio hace que el orden global también disminuya. Al variar de 1050 a 1100 K, la última configuración muestra también nuevas transformaciones las cuales son más evidentes en su superficie, pero no se diferencian mucho de las correspondientes a la configuración generada a 1000 K; la configuración final sigue siendo predominantemente cuboctaedral y desde un punto de vista cuantitativo esto se puede corroborar a partir del ligero incremento observado en los valores del parámetro de orden global Q_6 de 0.46740 a 0.47525. Este ligero incremento en el parámetro Q_6 se puede atribuir a la ocurrencia de un ligero reordenamiento de los átomos en el clúster a 1100 K (ver Figura 3.23) haciendo que el clúster se estabilice ligeramente y esto se ve reflejado en un incremento del orden químico local y por consiguiente, del global. Para temperaturas entre 1100 y 1200 K aún persiste el orden químico cuboctaedral aunque a estas altas temperaturas, relativamente cercanas a la temperatura de fusión de la partícula,

hay un incremento considerable en el desorden del sistema, de modo que estructuralmente la partícula está atravesando por fuertes cambios estructurales los cuales se traducen en una disminución significativa en el parámetro de orden de enlace global Q_6 de 0.47525 a 0.44176 y esto es una evidencia clara de que el orden químico cuboctaedral continúa desapareciendo con el aumento de la temperatura. De la Figura 3.20 se puede ver que en este rango de temperaturas el clúster $Pt_{309}@Pd_{614}$ está atravesando por un proceso de prefusión superficial durante el cual los átomos de las dos especies se están entremezclando en capas cercanas a la superficie y por otra parte, una determinada porción de los átomos de Pd superficiales se encuentran en estado líquido o muy cercano a este. Al cambiar la temperatura de 1200 a 1280 K, el parámetro de orden de enlace global Q_6 varía de 0.44176 a 0.4182 lo cual es un indicador de que estructuralmente la partícula no ha experimentado transformaciones significativas conservando de igual manera el orden químico fcc, aunque poco a poco este empaquetamiento va desapareciendo a medida que la temperatura continúa incrementándose. Al cambiar la temperatura de 1280 a 1310 K, se produce caída rápida y repentina en el valor de Q_6 de 0.4182 a 0.0344 y este hecho indica que la matriz cristalina se ha destruido por completo, habiendo transitado hacia el estado líquido como se puede observar en la Figura 3.23 para la configuración a 1300 K. De este modo, durante todo el proceso de calentamiento, los resultados de la dependencia de Q_6 con respecto a la temperatura revelan que la configuración original es conducida hacia el estado líquido luego de atravesar por proceso de simulación por dinámica molecular durante el cual los átomos de Pd tienden a permanecer sobre la superficie de la partícula u ocupando sitios cercanos a esta aún después de culminado este proceso.

En la Figura 3.22 se muestran las funciones de distribución radial como función de la distancia para los pares radiales Pd-Pt a diferentes temperaturas para la partícula núcleo-coraza $Pt_{309}@Pd_{614}$. En primer lugar, se observa que, a 300 K, la forma matemática de la dependencia de función de distribución radial con respecto a la distancia es muy similar a la del clúster $Pd_{309}@Pt_{614}$ a la misma

temperatura. Esta función se caracteriza por tener un conjunto de 12 picos agudos y de diferentes intensidades ubicados en las mismas posiciones encontradas para la función de distribución radial de la estructura $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$: 2.7574 Å, 3.8995 Å, 4.7759 Å, 5.5147 Å, 6.1657 Å, 6.7541 Å y 7.2953 Å, además de que, el primer mínimo de la función de distribución se encuentra localizado aproximadamente en 3.89 Å.

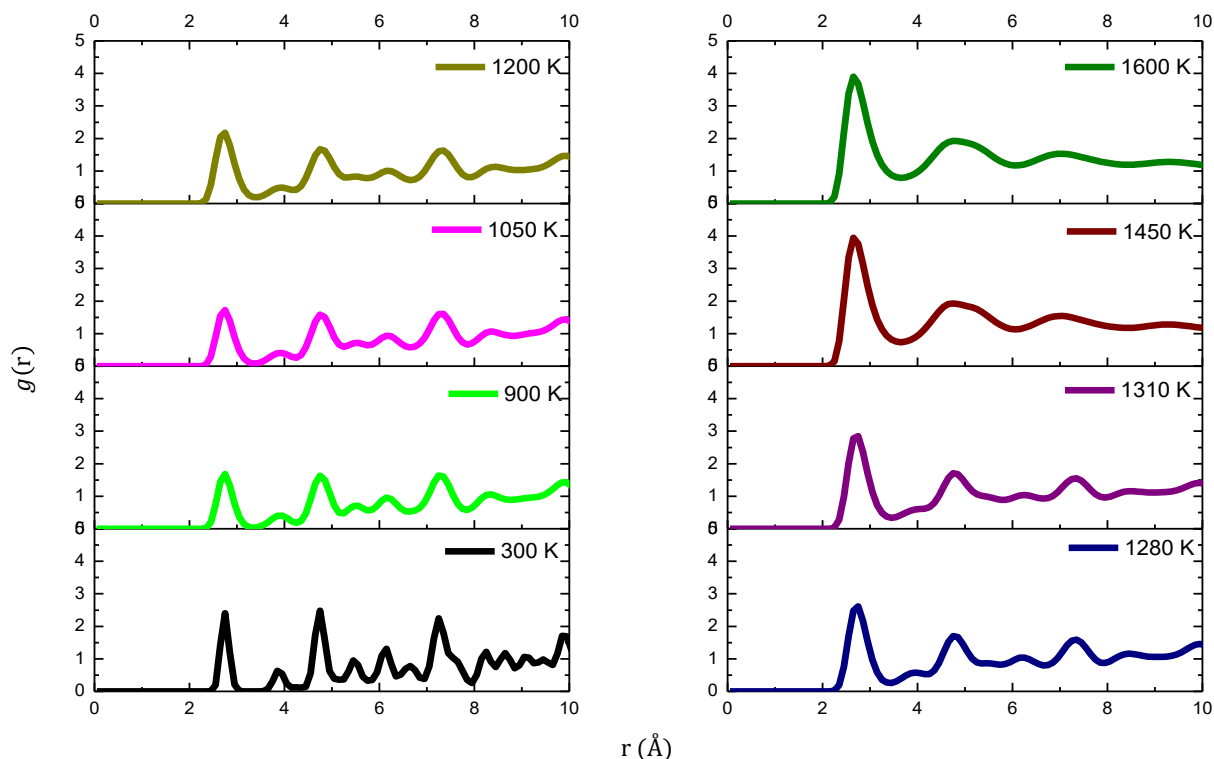


Figura 3.22. Funciones de distribución radial como función de la distancia, a diferentes temperaturas, para la estructura cuboctaedral núcleo-coraza $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de calentamiento.

Estas evidencias apuntan a que la geometría inicial tenía un empaquetamiento cuboctaedral y esto está en concordancia con la predicción hecha a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden global Q_6 de la Figura 3.19 y con el soporte gráfico de la Figura 3.23. A 900 K, la función de distribución radial para el clúster muestra la desaparición de cinco de los picos cuboctaedrales de la configuración inicial, lo cual puede ser atribuido al hecho de que al cambiar la temperatura de 300 a 900 K el clúster ha experimentado

modificaciones en su estructura; sin embargo, dado que la configuración a 900 K presenta más del 50 % de los picos cuboctaedrales de la estructura original, se puede afirmar que la misma es predominantemente de tipo cuboctaedral, muy probablemente, coexistiendo además con empaquetamientos locales bcc y hcp, los cuales aparecen en ciertas regiones del clúster y en átomos particulares, y esto está en concordancia con las evidencias obtenidas a partir de la dependencia de Q_6 con respecto a la temperatura, según se explicó en párrafos anteriores y además, de las observaciones de la Figura 3.23. De la Figura 3.22 se puede ver que las funciones de distribución radial son prácticamente idénticas, tienen la misma forma matemática, para las temperaturas de 900, 1050 y 1200 K, con 8 picos cuboctaedrales ubicados en las mismas posiciones que en el caso de la configuración inicial. El hecho de que el número de estos picos haya disminuido en relación con los de la estructura original, es una medida de que el clúster se ha ido transformando estructuralmente con el incremento de la temperatura desde el estado sólido, perdiendo poco a poco el orden químico cuboctaedral y, en consecuencia, tendiendo hacia la fase amorfa. Estos resultados son congruentes con los obtenidos de la dependencia del parámetro de orden global Q_6 con la temperatura y se complementan con las observaciones de la Figura 3.23. Para estas temperaturas, seleccionadas apropiadamente para graficar a estas funciones, se puede observar un ensanchamiento de los picos a medida que sus valores se incrementan; esto permite inferir que la geometría original de la partícula está cambiando estructuralmente como resultado de la aparición de defectos en diversas regiones, los cuales se incrementan con el aumento de la temperatura y hasta que la matriz cristalina es destruida por completo al producirse la transición de fundido. Estos resultados guardan una estrecha relación con los valores calculados para Q_6 , donde, por ejemplo, para 1200 K se tiene un valor de 0.44176 para este parámetro, indicando que la estructura original ha experimentado diversos cambios estructurales con respecto a la configuración original. A 1280 K, se puede observar como el pico de cuarto orden ha desaparecido por

completo mientras que el resto sigue ocupando posiciones cuboetaedrales, aunque continúan manifestando una tendencia a ensancharse con el incremento de la temperatura. De este modo, las características estructurales de la partícula original se siguen perdiendo cada vez más de acuerdo con los resultados de la Figura 3.23 y de la variación de Q_6 con el aumento de la temperatura; para 1280 K se obtuvo un valor para $Q_6 = 0.4182$ el cual es un poco menor y está muy relacionado con el incremento del número de defectos en la estructura. Para este valor de temperatura, una parte considerable de los átomos de la superficie se encuentran en fase líquida y además la partícula se encuentra atravesando por un proceso de prefusión superficial como puede corroborarse en la Figura 3.20.

En la Figura 3.23 se muestran algunas imágenes, construidas para ciertos valores de temperatura seleccionados en el rango de 300 a 1600 K, las cuales representan desde un punto de vista cualitativo a la evolución estructural del clúster cuboetaedral núcleo-coraza $Pt_{309}@Pd_{614}$ durante la etapa de calentamiento. Cuando la temperatura llega a 1310 K, queda menos de la cuarta parte de los picos cuboetaedrales originales, lo cual es un indicador de que se ha producido la transición de fase de sólido a líquido y esta evidencia es congruente con los resultados de la dependencia de la energía potencial con la temperatura (ver la Figura 3.20), además de estar en correspondencia con el valor calculado para el parámetro de orden de enlace global $Q_6 = 0.0344$, el cual es prácticamente cero y por lo tanto, explica el hecho de que la partícula se encuentra ya en el estado líquido; así, la matriz cristalina original ha quedado destruida por completo. Sin embargo, el hecho de que en la función de distribución radial del clúster a esta temperatura existan todavía algunos picos cuboetaedrales, conduce a la sospecha de que en el interior de este podrían existir aún vestigios de la existencia de un orden químico cuboetaedral local, de modo existe cierta probabilidad de que la matriz cristalina del clúster no haya sido realmente destruida por completo, pero para estar seguros de estas conjeturas, se requiere de la realización de otros estudios cuantitativos, no contemplados en este trabajo.

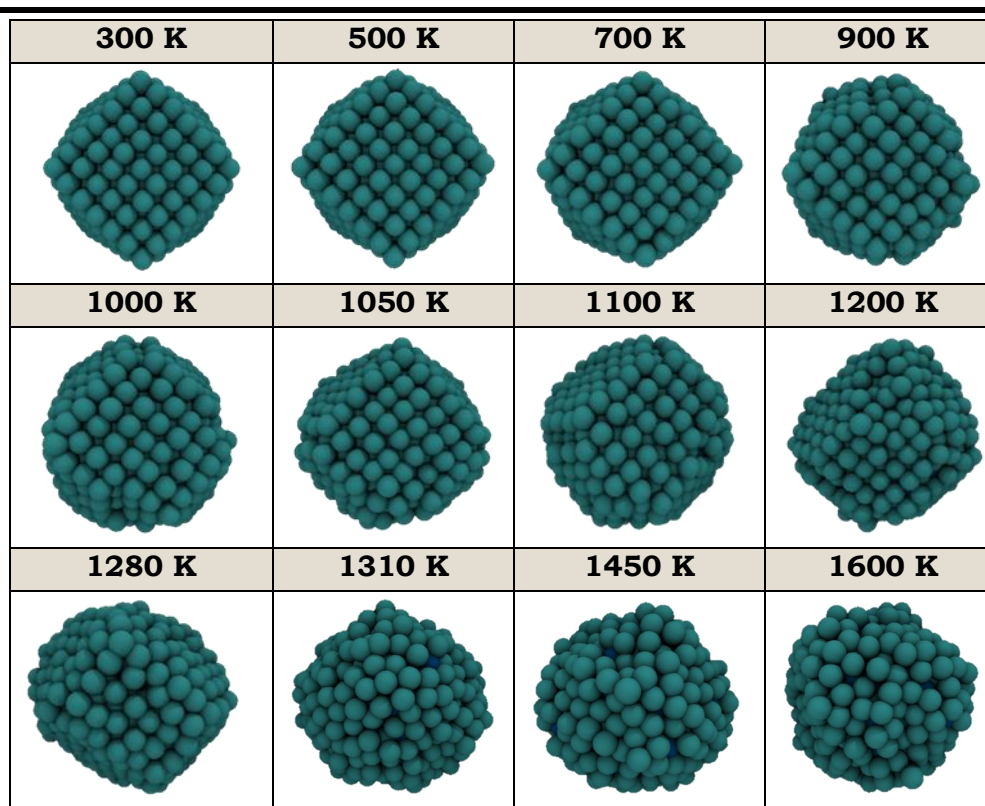


Figura 3.23. Imágenes para distintas configuraciones del clúster cubo-octaédrico $Pt_{309}@Pd_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante la etapa de calentamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

Después de los 1310 K, las curvas de distribución radial de la Figura 3.22 son muy diferentes a las correspondientes a temperaturas por debajo de este valor, y esto es una muestra de que ya la partícula se encuentra en el estado líquido. Los valores de Q_6 calculados para estas temperaturas se encuentran por debajo de 0.03 y esto es un reflejo de la aparición de la fase amorfa en la partícula y estas evidencias están en buena concordancia con los resultados de la Figura 3.23. A modo de conclusión, podemos ver que los resultados de la Figura 3.23 conjuntamente con los de las Figura 3.19, Figura 3.20 y Figura 3.22 describen de manera general la evolución térmica así como las distintas transformaciones estructurales que el clúster $Pt_{309}@Pd_{614}$ experimenta a través del proceso de calentamiento, transitando de una estructura cubo-octaédrica inicial casi ideal hacia el estado líquido. Dado que el Pd tiene una energía de superficie menor que la

del Pt, y además, desde el inicio del proceso estos se encuentran ocupando sitios de la capa superficial y otras subcapas subyacentes a esta, estos se mantuvieron ocupando las regiones más externas de la partícula durante todo el proceso de calentamiento y estos resultados son consistentes con las evidencias mostradas en la Figura 3.17 para la variación de los radios estadísticos con la temperatura.

En relación con el proceso de enfriamiento de las estructuras cuboctaedrales núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ nos basaremos también en las dependencias de la energía potencial por átomo, la capacidad calorífica y el parámetro de orden de enlace global Q_6 para estudiar el comportamiento térmico y estructural de ambos clústeres conjuntamente con algunas imágenes gráficas tabuladas las cuales serán corroboradas con las predicciones teóricas cuantitativas para tener una comprensión más completa de la evolución de estos clústeres durante el proceso de enfriamiento. En las Figura 3.16 (b) y (d) se muestran las dependencias con la temperatura de la energía potencial por átomo y la capacidad calorífica para las estructuras cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de enfriamiento. En primer lugar, se observa que, dado que la curva correspondiente a la primera estructura se encuentra siempre por debajo de la correspondiente a la segunda, se puede afirmar que el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ es más estable termodinámicamente que el clúster $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$. Por otra parte, se puede apreciar que a medida que la temperatura comienza a descender desde 1600 K, ambas nanoestructuras evidencian un comportamiento lineal en la curva de energía potencial con una razón media de decrecimiento de alrededor de 2.44×10^{-4} eV/K, el cual desaparece una vez que se produce un descenso repentino en la energía potencial de ambas estructuras para ciertos valores de temperatura. Este descenso ocurre alrededor de 970.4 K para el clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y alrededor de 1120.7 K para la partícula $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ y representan los valores de temperatura para los cuales tiene lugar la transición de fase de líquido a sólido en cada estructura, respectivamente. El hecho de que el clúster $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ cristalice a una temperatura más elevada que el

$\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ es contradictorio desde un punto de vista físico dado que la estructura es menos estable termodinámicamente y uno esperaría que en este ocurriera una mayor liberación de energía térmica antes de la ocurrencia del cambio de fase; sin embargo, los resultados esperados ocurren en forma inversa en las dos estructuras y como ya se comentó con anterioridad, estas evidencias se atribuyen fundamentalmente al potencial interatómico usado en las simulaciones el cual no predice de manera adecuada estos valores para los puntos de cristalización en el rango de altas temperaturas. Los resultados de la gráfica evidencian que la energía que este tiene que liberar hasta la ocurrencia de la cristalización es ligeramente superior (-0.2475 eV) que en el caso de la estructura $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ (-0.2625 eV) y esto a su vez pudiera explicarse por el hecho de que la primera estructura está constituida por una mayor cantidad de átomos de Pd en la superficie que la segunda los cuales tienen que reordenarse para que la estructura pueda cristalizar y se conoce que estos tienen una menor energía de superficie que el Pt, como se ha reportado en trabajos previos [92]. Una vez que se produce la transición de fase, la partícula podría caer en diferentes mínimos de energía pertenecientes a la hipersuperficie de energía potencial y la profundidad de estos mínimos está directamente relacionada con la forma y distribución atómica que tenía la partícula momentos antes de la transición de cristalizado. En el caso del $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ se puede observar de la Figura 3.16 (b) que después de la cristalización la curva de energía potencial muestra un comportamiento no lineal en el intervalo de temperatura que va desde 1125 a 1175 K aproximadamente, a medida que esta disminuye. En este rango de temperatura ya queda definido el tipo de geometría que el clúster va a tener al finalizar el proceso de enfriamiento, pero es de suma importancia porque aquí los átomos de ambas especies empiezan a reordenarse con una tendencia a ocupar posiciones que le confieran a la estructura una mayor estabilidad térmica. Conforme la temperatura continúa disminuyendo, el movimiento de los átomos es más lento y, por otra parte, sus desplazamientos y vibraciones son cada vez más cortas, existiendo una tendencia más marcada hacia el orden y equilibrio en el sistema. Después de 1175 K, la

energía potencial del clúster sigue disminuyendo en una forma aproximadamente lineal y hasta la culminación del proceso de enfriamiento. En el caso particular del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ la situación después de la ocurrencia de la transición de fase es algo diferente en relación con la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ como se puede ver en la Figura 3.16 (b) y (d) en el sentido de que la primera configuración de lugar a la formación de estructuras de tipo núcleo-coraza más estables termodinámicamente y esto es algo que se predice de manera correcta con el uso del potencial del modelo del átomo embebido (EAM). Después de la cristalización, el clúster cae en un estado termodinámico con un valor de energía bien definido perteneciente a la hipersuperficie de energía potencial y cierto tipo de geometría la cual está determinada por la forma y distribución atómica que tenía la partícula momentos antes de la ocurrencia del cambio de estado. En este punto, la energía potencial del mismo continúa disminuyendo con respecto a la temperatura a una razón media de cambio de alrededor de 2.0625×10^{-4} eV/K y representa a la energía que el clúster tiene que liberar por cada Kelvin a medida que el sistema se enfría. De este modo la geometría final del clúster a 300 K también estará determinada por el orden químico, forma y distribución atómica que tenía en el momento de la cristalización a 970.4 K. Adicionalmente, de estos resultados se desprende que la estructura final más estable resultó ser aquella con mayor contenido de Pt como era de esperarse, pues como ya se sabe, el Pt es termodinámicamente más estable que el Pd y en el $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ el contenido de Pt duplica a la cantidad de átomos de Pd. El estudio de la evolución estructural de las dos nanopartículas se llevará a cabo cuantitativamente a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , y esta será complementada con algunas de las imágenes generadas de los clústeres, para ciertos valores de temperatura, a lo largo del proceso de enfriamiento.

En la Figura 3.24 se muestran las dependencias del parámetro de orden de enlace Q_6 contra temperatura para las estructuras cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante la etapa de enfriamiento. Se puede

ver que cuando el clúster $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ es enfriado desde 1600 a 1000 K aproximadamente, los valores del parámetro de orden de enlace global Q_6 son prácticamente iguales a cero, lo cual es un indicador de que el mismo se encuentra en estado líquido en dicho intervalo de temperatura y esto se puede corroborar a partir de los reportes de la Tabla 2.2 y Tabla 2.3. Inmediatamente después que la temperatura alcanza los 1000 K, se produce un rápido y repentino incremento en el parámetro Q_6 de 0.02344 a 0.4864, correspondiente a un intervalo de temperatura comprendido entre 1000 y 970 K; en este intervalo de temperatura se produce la transición de fase de líquido a sólido y esto se corresponde también con los resultados de las Figura 3.16 (b) y (d) para la dependencia de la energía potencial con la temperatura. Desde un punto de vista cualitativo, vemos que estos resultados están en correspondencia con los reportados en la Figura 3.25 adonde claramente se puede apreciar que a 1800 K y en el rango de 1600 a 1000 K, las configuraciones mostradas se encuentran en una fase amorfa (sin una estructura definida) pero a medida que la temperatura comienza a disminuir, se puede evidenciar la ocurrencia de un reordenamiento paulatino de los átomos de modo que, a 1000 K, aparecen los primeros vestigios de la cristalización de algunos átomos de la superficie de la partícula. Ya después de los 1000 K y cuando la temperatura alcanza los 970 K, ha ocurrido la transformación de fase y la configuración mostrada para este valor de temperatura muestra a un clúster con una estructura que tiene un empaquetamiento de tipo fcc con defectos, aunque existe una cierta probabilidad de que la misma en ciertas regiones del clúster pudiera presentar un orden químico local hcp. Estos defectos, tales como distorsiones de la red cristalina, la posible existencia de maclas y algunas vacancias hacen que los valores de los parámetros de orden local de cada átomo individual se encuentren alterados y, por consiguiente, muy diferentes a los de una estructura fcc perfecta. A medida que la temperatura sigue disminuyendo, el sistema sigue liberando energía calorífica trayendo como resultado un mayor reordenamiento de los átomos y la estructura del clúster se sigue aproximando cada vez más a lo que sería un empaquetamiento cubico cuboctaedral ideal. A 300 K, el

valor calculado para Q_6 es de 0.57432, casi idéntico al de una geometría fcc ideal (0.57452); así, la estructura obtenida al culminar el proceso de enfriamiento es de tipo cuboctaedral maclada.

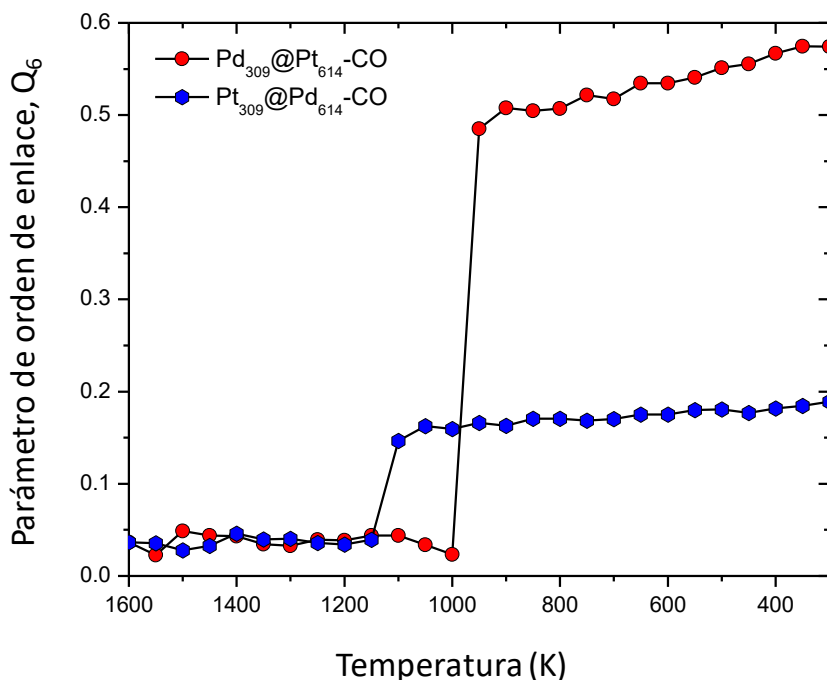


Figura 3.24. Curvas de variación con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , para las estructuras cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ durante el proceso de enfriamiento.

En la Figura 3.25 un conjunto de imágenes generadas durante el proceso de enfriamiento del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ seleccionadas de manera apropiada para visualizar desde un punto de vista cualitativo su evolución estructural. Algo interesante que se puede observar en la figura es que a medida que el proceso de enfriamiento se desarrolla, los átomos de Pd en su mayoría prefieren permanecer sobre la superficie del clúster y parte de ellos están entremezclados con átomos de Pt; como ya se señaló con anterioridad, esto se atribuye a que su energía de superficie es menor que la del Pt [92] y además, dado su menor número en el clúster, no les queda otro remedio que entremezclarse con los de Pt para tratar de completar las capas más externas. De este modo, al final del proceso de enfriamiento y para la composición investigada, hay una tendencia a la formación

Capítulo 3: Resultados y Discusión

de cuboctaedros deformados de tipo núcleo-coraza en los que la coraza externa está constituida principalmente por átomos de Pd rodeando a un núcleo sólido compuesto por átomos de Pt.

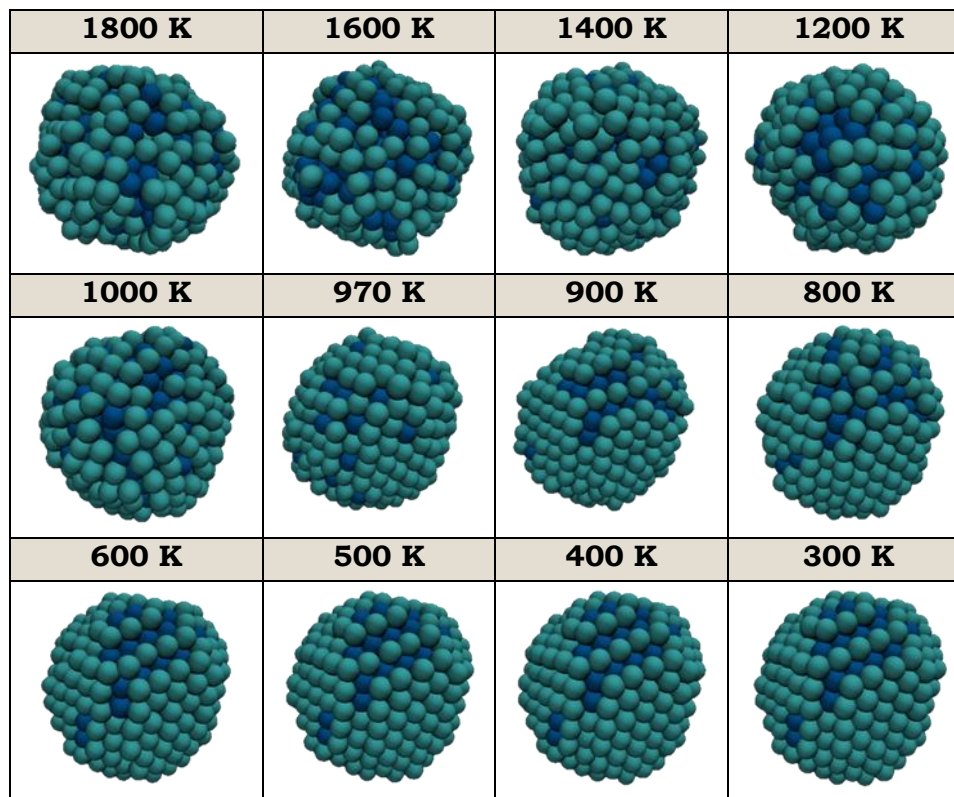


Figura 3.25. Imágenes para distintas configuraciones del clúster cuboctaedral $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante la etapa de enfriamiento.

A diferencia del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, en el caso de la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ se puede observar de la Figura 3.24 que la partícula exhibe un rango de temperatura más corto en el cual se encuentra en estado líquido (de 1600 a 1150 K aproximadamente) y esta evidencia está en correspondencia con los resultados de la Figura 3.26. Cuando la temperatura alcanza los 1120 K, se produce un repentino y rápido incremento en el valor de Q_6 el cual concuerda con el escalón observado en las Figura 3.16 (b) y (d) en las curvas de variación con la temperatura de la energía potencial por átomo y la capacidad calorífica. El incremento observado en el parámetro Q_6 ocurre de 0.0395 a 0.14645 en el rango de tempe-

ratura que va desde 1120 hasta 1100 K, lo cual es un indicador de que la partícula ya se encuentra en una fase cristalina. En esta transición de estados hay un rápido reordenamiento de los átomos de manera que ya a 1120 K se pueden observar los primeros indicios de la generación de una configuración la cual exhibe cierta estructura con cristalinidad.

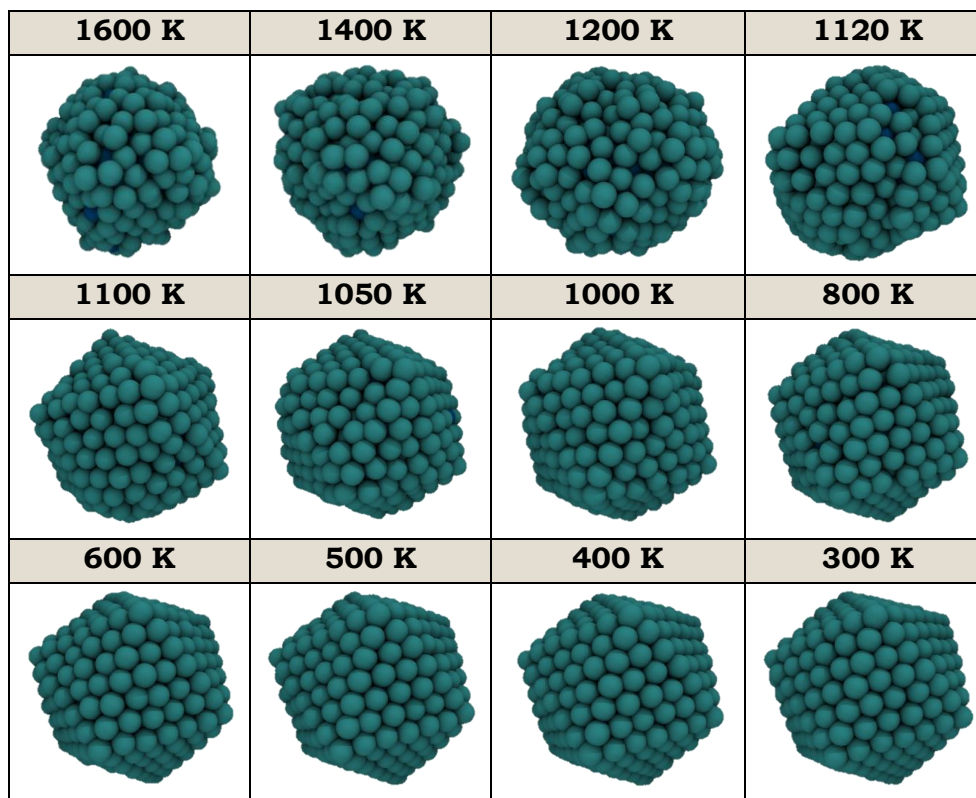


Figura 3.26. Imágenes para distintas configuraciones del clúster cuboetaedral $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ con 923 átomos a diferentes temperaturas durante la etapa de enfriamiento. Los átomos de color verde azul corresponden al Pd y los de color azul oscuro al Pt.

A medida que la temperatura sigue disminuyendo, el sistema continúa liberando energía térmica y los átomos que constituyen al sistema se siguen reordenando paulatinamente; como resultado de esto, los valores del parámetro de orden de enlace global Q_6 continúan incrementándose, aproximándose cada vez más al de una estructura con un orden químico icosaedral de tipo núcleo coraza en el que los átomos de Pd se encuentran distribuidos fundamentalmente en capas subyacentes a la superficie y sobre esta última, formando una coraza que

rodea a un núcleo, el cual es probable que sea de tipo aleación y donde existe el entremezclado de las dos especies atómicas en ciertas regiones-principalmente en la interfaz existente entre el núcleo y la coraza. En general estos resultados se pueden corroborar con ayuda de las evidencias de las Tabla 2.2 y Tabla 2.3, y también, a partir de los resultados mostrados en la Figura 3.24 la cual predice un valor, a 300 K, para el parámetro Q_6 de 0.18899, el cual dista mucho del correspondiente a un icosaedro ideal (0.66332) pero si está muy cercano al de una estructura maclada con un orden químico icosaedral; por otro lado, estos resultados son congruentes con las evidencias gráficas de la Figura 3.26.

3.1.4. Comparación entre sistemas monometálicos y bimetálicos

Para evaluar la estabilidad termodinámica de las estructuras se utilizó el criterio de la variación de la energía potencial por átomo con la temperatura para los procesos de calentamiento y enfriamiento. Según este criterio, mientras menor es la energía potencial (más negativa) para un sistema dado y cierto valor de temperatura, más estable será este desde un punto de vista termodinámico. Como se puede ver de la Tabla 3.4, con este criterio se demuestra que todos los sistemas bimetálicos tuvieron estabilidades termodinámicas intermedias entre las correspondientes a los sistemas monometálicos; en la tabla se exhiben los valores iniciales (a 300 K) y finales (a 1600 K) para la energía potencial promedio de cada una de las estructuras durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente, calculados usando el potencial del modelo del átomo embebido en las simulaciones de dinámica molecular. Durante el proceso de calentamiento, se observa que las estructuras bimetálicas con las menores estabilidades termodinámicas son las que tienen un menor contenido de platino y contrariamente, las más estables termodinámicamente fueron las que tienen un mayor contenido de este elemento. De este modo, los sistemas menos estables termodinámicamente fueron el $Pt_{309}Pd_{614}$ y el $Pt_{309}@Pd_{614}$ dado que son los que tienen los valores de energía potencial más elevados tanto al inicio como al final de las simulaciones; de estos dos sistemas, la aleación $Pt_{309}Pd_{614}$ es la menos

Capítulo 3: Resultados y Discusión

estable térmicamente a lo largo de todo el proceso de calentamiento y esta observación es congruente con los resultados de la Figura 3.5 (a).

Tabla 3.4. Valores de energía potencial a 300 y 1600 K para diferentes estructuras monometálicas y bimetálicas cuboetaedrales, calculados para los procesos de calentamiento y enfriamiento, después de haber sido sometidas a simulación por dinámica molecular.

Estructura	Calentamiento (EAM)		Enfriamiento (EAM)	
	300 K	1600 K	300 K	1600 K
Pd ₉₂₃	-3.539	-3.216	-3.542	-3.217
Pt ₉₂₃	-5.363	-5.032	-5.354	-5.032
Pt ₃₀₉ Pd ₆₁₄	-4.097	-3.897	-4.221	-3.897
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	-4.690	-4.506	-4.814	-4.507
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	-4.182	-3.898	-4.221	-3.897
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	-4.658	-4.505	-4.825	-4.506

Las estructuras con mayor estabilidad termodinámica son los clústeres Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y el Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ (ver Figura 3.5 (a) y Figura 3.16 (a)) ya que son los que tienen los valores más bajos en la energía potencial tanto al inicio como al final de las simulaciones y de estas dos estructuras, la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ fue la de mayor estabilidad. Sin embargo, a medida que el proceso de calentamiento se desarrolla, se puede observar una tendencia a que las estabilidades termodinámicas de las partículas con igual contenido de platino sean prácticamente las mismas y este resultado está en correspondencia con las observaciones de la Figura 3.5 y la Figura 3.16. Esto último se puede soportar con los resultados de la Figura 3.27, en la cual se muestra la dependencia con la temperatura de la energía potencial por átomo para todos los sistemas bimetálicos agrupados conjuntamente con sus contrapartes monometálicas. En esta figura, los valores originales de la energía potencial fueron multiplicados de manera conveniente por diferentes factores de escala con la finalidad de acercar todas las curvas para poder apreciar mejor sus características particulares y, en consecuencia, llevar a cabo un análisis comparativo más preciso y detallado entre ellas. Los factores

Capítulo 3: Resultados y Discusión

de escala que se utilizaron para cada uno de los sistemas fueron: 1.37, 1.2, 1.098, 1.098, 1.2 y 1 para el Pd_{923} , $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$, $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$, $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$, $\text{Pt}_{309}@Pd_{614}$ y Pt_{923} , respectivamente. Una peculiaridad que se observa en la figura es el $\text{Pt}_{309}@Pd_{614}$ es más estable que la aleación $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ solamente en el intervalo aproximado de temperatura de 300 a 1030 K. Cuando la temperatura se encuentra alrededor de este último valor, las estabilidades se igualan y posteriormente, la estructura $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ tiende a ser la más estable durante un corto rango de temperatura hasta que ocurre la transición de fase de la partícula. Para el caso de la aleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ la estabilidad termodinámica es siempre ligeramente superior a la de la nanopartícula $\text{Pd}_{309}@Pt_{614}$ y cuando se produce la transición de fundido de ambas estructuras, sus estabilidades se igualan hasta la culminación del proceso de calentamiento.

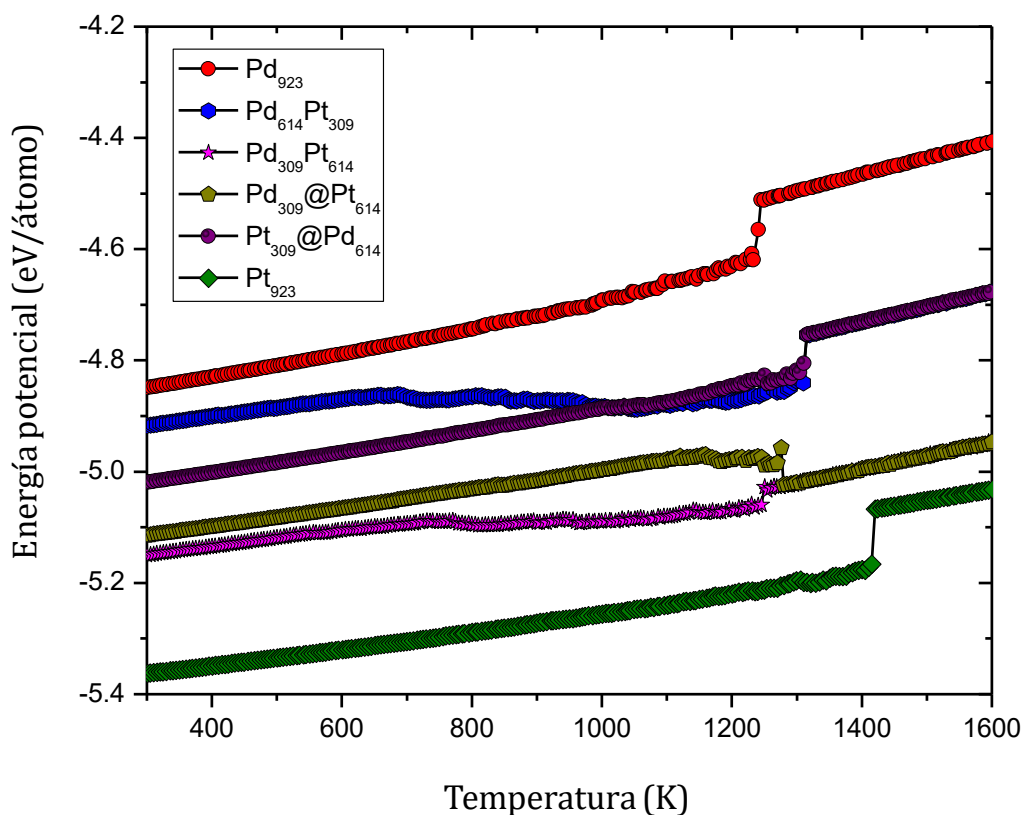


Figura 3.27. Dependencia de la energía potencial con la temperatura para los sistemas monometálicos, aleaciones y estructuras núcleo-coraza simuladas con el potencial EAM durante el proceso de calentamiento.

Otro aspecto que destaca en la Figura 3.27 es que los puntos de fusión de los sistemas bimetálicos son de manera general superiores al del Pd₉₂₃, pero menores al del sistema Pt₉₂₃ y esto es congruente con lo que físicamente se esperaría que ocurriera. Adicionalmente, de la figura se puede observar también que las temperaturas de fusión para las nanopartículas Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ y Pd₆₁₄Pt₃₀₉ son prácticamente iguales, pero al mismo tiempo, superiores a las de las estructuras Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pd₃₀₉Pt₆₁₄, aunque en estas últimas hay una ligera diferencia entre sus valores. Lo expuesto anteriormente resulta contradictorio a lo que uno esperaría que ocurriera dado que estas estructuras tienen un contenido de Pt dos veces más alto que las primeras: las dos primeras exhiben un corrimiento de los puntos de fusión hacia temperaturas más altas en relación con las dos últimas. Como ya se ha comentado, esto es una consecuencia del potencial interatómico utilizado en las simulaciones (EAM), el cual no predice de manera adecuada los puntos de fusión de las estructuras ni tampoco el orden en que estos deberían cambiar con el incremento en el contenido de platino.

En la Figura 3.28 se muestran las dependencias entre los puntos de fusión y el contenido de platino para las estructuras bimetálicas cuboctaedrales de tipo aleación y núcleo-coraza después de haber sido sometidas a calentamiento con dinámica molecular. Las oscilaciones (aumento y decremento) en los puntos de fusión son congruentes con los resultados reportados en la Figura 3.27 y la Tabla 3.5, y como ya se mencionó, estas se deben al potencial interatómico utilizado para llevar a cabo las simulaciones. En relación con la evolución térmica de las estructuras durante los procesos de enfriamiento, los resultados de la Tabla 3.4 muestran que de todas las nanoestructuras, la menos y más estables termodinámicamente fueron el Pd₉₂₃ y el Pt₉₂₃ por tener los valores más bajos y altos de energía potencial al inicio y final del proceso de enfriamiento; sin embargo, todos los sistemas bimetálicos estudiados tuvieron estabilidades termodinámicas superiores a la del clúster Pd₉₂₃ pero por debajo de la del Pt₉₂₃ como se puede corroborar en la Figura 3.1 (b), Figura 3.5 (b) y Figura 3.16 (b). En el caso de los sistemas bimetálicos, los clústeres Pt₃₀₉Pd₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ manifiestan la misma

estabilidad termodinámica mientras que de los otros dos sistemas, el clúster $\text{Pd}_{309}\text{@Pd}_{614}$ muestra una tendencia a incrementar su estabilidad con la disminución de la temperatura en relación con la partícula $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$.

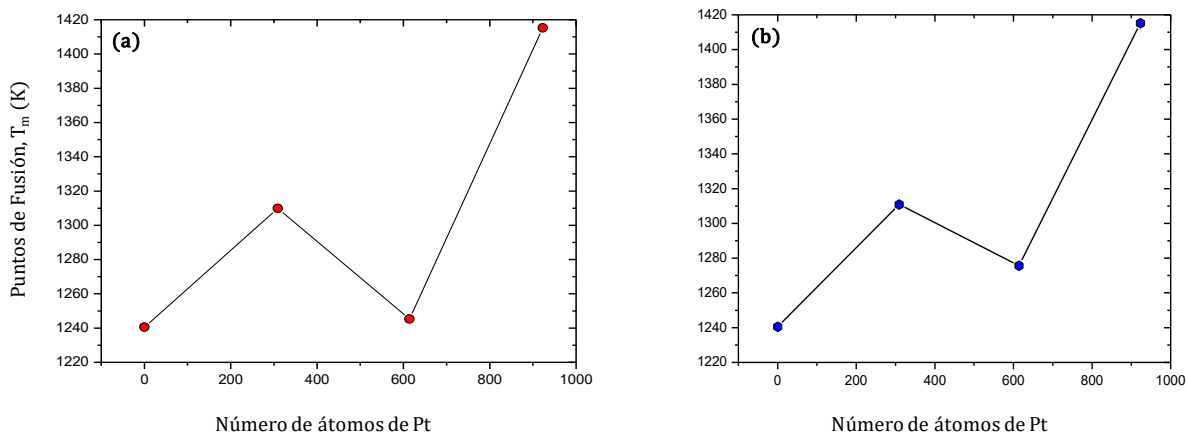


Figura 3.28. Dependencia de los puntos de fusión con respecto al contenido de platino. (a) Nanoaleaciones y (b) Estructuras núcleo-coraza. Los puntos de los extremos corresponden a los sistemas monometálicos Pd y Pt, respectivamente.

Al culminar los procesos de enfriamiento, las estructuras finales con la menor y mayor estabilidad termodinámica fueron los clústeres monometálicos Pd_{923} y el Pt_{923} mientras que dentro de los sistemas bimetalicos, la estructura con mayor estabilidad resultó ser el $\text{Pd}_{309}\text{@Pt}_{614}$, seguida por las partículas $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ y luego por los otros dos nanoclústeres, los cuales mostraron la misma estabilidad térmica. Estas evidencias se resumen en la Figura 3.29, donde se muestran las dependencias de la energía potencial por átomo con la temperatura para todas estas nanopartículas simuladas con el potencial EAM durante los procesos de enfriamiento. Las curvas de la Figura 3.29 no fueron hechas con los valores originales de la energía potencial, sino que estos últimos fueron multiplicados por factores de escala apropiados con la finalidad de acercar más las curvas y así poder apreciar mejor sus características más importantes y por otra parte, justificar las afirmaciones realizadas sobre la base de los resultados contenidos en la Tabla 3.5: los factores de escala utilizados para confeccionar cada una de las curvas fueron 1.45, 1.23, 1.1, 1.1, 1.23 y 1, para las nanopartículas Pd_{923} , $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$, $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$, $\text{Pd}_{309}\text{@Pt}_{614}$, $\text{Pt}_{309}\text{@Pd}_{614}$ y Pt_{923} , respectivamente.

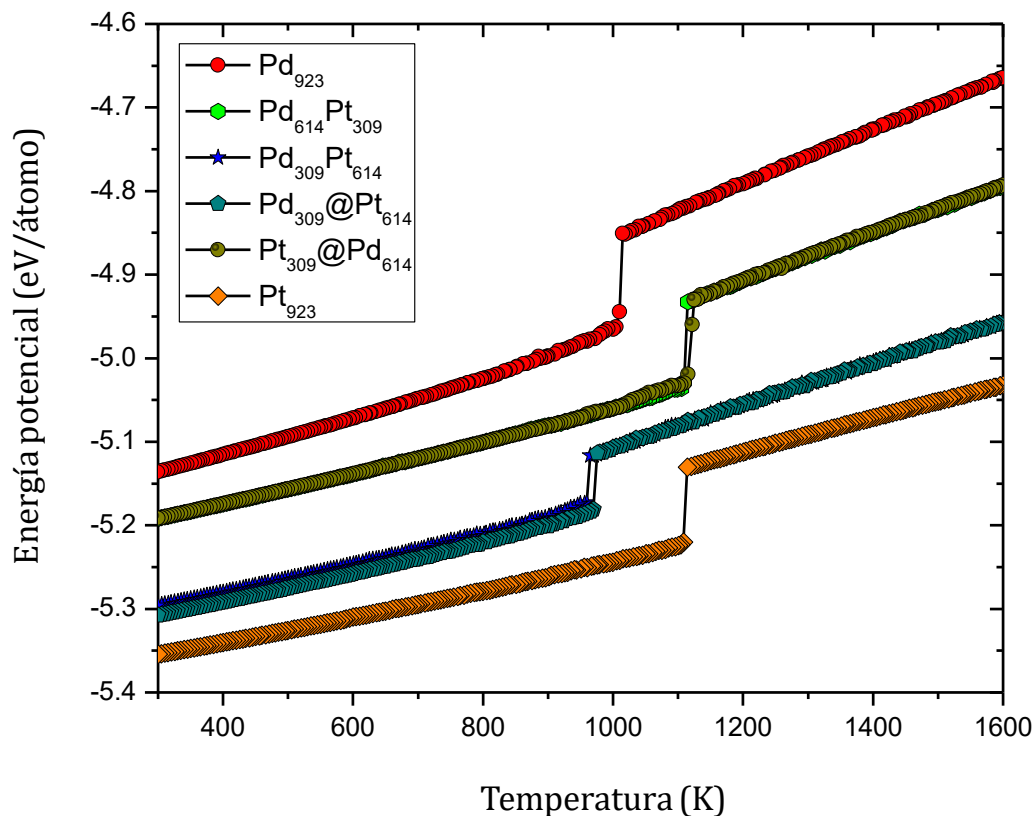


Figura 3.29. Dependencias de la energía potencial con la temperatura para los sistemas monometálicos y bimetálicos simulados con el potencial EAM después del proceso de enfriamiento.

Un rasgo distintivo importante y general que se puede apreciar en la Figura 3.29 es un incremento en la estabilidad térmica de cada estructura a medida que la temperatura disminuye y por otra parte, que los puntos de cristalización de las estructuras no siguen el patrón de comportamiento que deberían seguir a medida que el contenido de platino disminuye; es decir, un corrimiento de estos hacia valores de temperatura más bajos: los valores para este parámetro, tanto en las nanoaleaciones como en las estructuras núcleo-coraza, aumentan y disminuyen a medida que el contenido de platino decrece y esto corrobora una vez más la ineficiencia del potencial interatómico utilizado en la realización de estas predicciones. Con anterioridad se vio que el potencial EAM predice correctamente a 300 K algunas propiedades importantes de los sistemas en forma de bulto constituidos por un solo elemento (Pd o Pt), según fue referido en la Tabla

Capítulo 3: Resultados y Discusión

3.1; sin embargo, este no funciona de manera correcta a temperaturas elevadas ya que no predice adecuadamente los puntos de fusión y cristalización de las nanoestructuras estudiadas. Los valores para los puntos de fusión y cristalización calculados a partir de las curvas calóricas, así como de las dependencias con la temperatura de los índices de Lindemann y la capacidad calorífica para cada una de las estructuras estudiadas, con el uso del potencial EAM, concuerdan bien entre sí y son resumidos para todas las estructuras en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Puntos de fusión y cristalización predichos para los distintos sistemas monometálicos y bimetálicos después de los procesos de calentamiento y enfriamiento.

Nanoestructura	Punto de Fusión (K) (EAM)	Punto de cristalización (K) (EAM)
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1240.6 ± 5	1010.0 ± 5
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	1309.8 ± 5	1109.8 ± 5
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	1245.3 ± 5	960.1 ± 5
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	1310.9 ± 5	1120.7 ± 5
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	1275.7 ± 5	970.4 ± 5
Pt ₉₂₃ Pd ₀	1415.2 ± 5	1108.9 ± 5

Para estudiar la evolución estructural de cada nanopartícula durante el proceso de calentamiento, se utilizó el criterio de la variación del parámetro de orden de enlace global Q_6 como función de la temperatura. Desde un punto de vista general, los resultados obtenidos mostraron que cada nanopartícula experimentó una transformación estructural de un empaquetamiento cuboctaedral maclado casi perfecto (ideal) hacia la fase amorfa y que durante esta transición probablemente ocurrieron transformaciones de orden local entre diferentes órdenes químicos con el incremento de la temperatura para una cierta proporción de los átomos en estas partículas, lo cual se vio reflejado de manera directa en el orden de enlace global. Otro aspecto general importante observado en el estu-

dio de la evolución estructural de las nanopartículas estudiadas es que el número de transformaciones estructurales experimentadas en ellas está directamente ligada al contenido de átomos de Pt, a la geometría y distribución inicial de los átomos en los clústeres. En los sistemas monometálicos, los resultados para la dependencia del parámetro de orden global Q_6 con respecto a la temperatura (ver Figura 3.2) evidencian que el número de transformaciones estructurales que experimenta el Pt_{923} hasta llegar a la fase amorfa, es superior al del clúster Pd_{923} y evidentemente esto se atribuye al hecho de que el primero está conformado solamente por átomos de platino los cuales están más fuertemente cohesionados en la estructura y al ser más estable termodinámicamente, los cambios en la energía necesaria para transición de fase del estado sólido al líquido se incrementan con la temperatura. Para estos sistemas monometálicos, el potencial interatómico del modelo del átomo embebido predice de manera adecuada el comportamiento esperado en relación con la evolución estructural pero no la temperatura de fundido de cada nanoclúster. A lo largo de la evolución estructural de estos clústeres hubo siempre un predominio del orden químico cuboctaedral deformado hasta temperaturas cercanas a sus puntos de fusión y esto se puede corroborar a partir de los resultados de la Figura 3.2 tanto para el Pd_{923} como para el Pt_{923} y también a partir de las observaciones de las dependencias de las funciones de distribución radial como función de la distancia de la Figura 3.3 para el clúster Pd_{923} .

En el caso de los sistemas bimetálicos, luego de la ocurrencia de estas transformaciones estructurales de orden global a partir de sistemas cuboctaedrales, se obtuvieron estructuras amorfas al final del proceso de calentamiento de tipo núcleo-coraza, las que resultaron ser ricas en átomos de Pd distribuidos en las zonas más externas de las partículas. En cada uno de los sistemas, se formaron corazas en estado líquido constituidas principalmente por átomos de paladio rodeando a núcleos líquidos de platino, ambos con diferente espesor y dependiente de la composición atómica, con la ocurrencia del entremezclado de las dos especies metálicas en la interfaz entre los núcleos y las corazas de las partículas.

Para estos sistemas, tanto en las nanoaleaciones como en las estructuras núcleo-coraza, los puntos de fusión no muestran un corrimiento hacia temperaturas más altas a medida que el contenido de platino se incrementa en las estructuras, y esto es un indicador de que el potencial interatómico utilizado no predice de manera correcta las temperaturas de fusión para dichos clústeres, pero estos coinciden de manera bastante precisa con los valores calculados por los otros criterios estudiados aquí. Estos resultados están en correspondencia con los reportes de la Figura 3.7 para las nanoaleaciones Pd₆₁₄Pt₃₀₉ y Pd₃₀₉Pt₆₁₄ conjuntamente con las imágenes de la Figura 3.8 para la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y de la Figura 3.10 para el sistema Pt₃₀₉Pd₆₁₄ donde claramente se pueden corroborar las afirmaciones realizadas en el párrafo anterior. De manera análoga, los resultados mostrados en la Figura 3.19 para la dependencia del parámetro de orden de enlace global con la temperatura conjuntamente con los de la Tabla 3.3 son también una clara evidencia de que los sistemas núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ también experimentan una transición de un empaquetamiento cuboctaedral maclado basado en una fcc hacia estructuras amorfas atravesando por todo un conjunto de transformaciones estructurales y morfológicas a medida que la temperatura se incrementa. En todas las estructuras bimetálicas estudiadas hasta aquí, hay un predominio del orden químico cuboctaedral hasta momentos antes de la transición de fundido y esta afirmación es consistente con los resultados obtenidos de las dependencias con la distancia en las funciones de distribución radial para los pares de átomos Pd-Pt como se puede apreciar en la Figura 3.9 y en la Figura 3.11 para las nanoaleaciones Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄, y en la Figura 3.21 y Figura 3.22 para las nanopartículas núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₃₀₉; en todas hay un predominio de los picos cuboctaedrales hasta temperaturas cercanas a la de fusión.

Con respecto a la segregación superficial y difusión atómica de las dos especies en los sistemas bimetálicos estudiados, se utilizó la dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura para la etapa de calentamiento. En forma general, todos los resultados obtenidos mostraron una

tendencia de los átomos de paladio a segregarse sobre la superficie de las partículas y en sitios cercanos a esta formando corazas líquidas ricas en paladio, las cuales rodean a núcleos en el mismo estado enriquecidos principalmente por átomos de Pt. Por otra parte, las evidencias obtenidas prueban que en todos los casos los átomos de Pt muestran una tendencia colectiva a difundirse hacia el interior de las partículas y como ya se ha discutido en diversos trabajos, este comportamiento es atribuido a que el Pd tiene una menor energía de superficie que el Pt y prefiere emigrar hacia el exterior de los clústeres. Al comparar los resultados para los radios estadísticos de las aleaciones Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉Pd₆₁₄ (ver Figura 3.6) se puede observar, al igual que en las estructuras núcleo-coraza, una tendencia de los átomos de Pd a difundirse hacia la superficie mientras que los de Pt emigran hacia el interior tendiendo a formar estructuras de tipo núcleo-coraza. Otro aspecto interesante que se puede observar en la figura es que, al culminar el proceso de calentamiento, el gap de los radios estadísticos para el Pd₃₀₉Pt₆₁₄ es mucho más ancho que en la nanopartícula Pt₃₀₉Pd₆₁₄ y esto evidentemente se atribuye al efecto de la composición y a la manera en la que los átomos de las dos especies se encuentran distribuidos en las partículas. Dado que la primera estructura tiene una tercera parte del Pd contenido en la segunda, una vez que el fenómeno de difusión tiene lugar, el movimiento enarmónico de estos átomos se intensifica en la superficie en esta partícula a altas temperaturas en relación a la segunda estructura y de este modo, las dos especies metálicas tienden a estar menos agrupadas colectivamente en torno al centro de masa en la primera estructura con respecto a la segunda lográndose un núcleo de platino más compacto cubierto por una coraza amplia de átomos de paladio. Contrariamente, en la segunda nanopartícula, dada la presencia de un contenido de Pd más elevado, la coraza líquida de Pd es de mayor espesor que en la nanopartícula Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y de este modo el clúster tiende a equilibrarse térmica y estructuralmente haciendo que los átomos que lo constituyen se acerquen de manera colectiva al centro de masa ocurriendo un entremezclado de las dos especies en la interfaz existente entre la coraza y el núcleo líquido. Algo interesante que se

puede notar en la figura es que para la nanopartícula Pd₃₀₉Pt₆₁₄ la curva de los radios estadísticos del Pd siempre se encuentra por encima de la del Pt, pero esto no ocurre en la nanopartícula Pt₃₀₉Pd₆₁₄. Evidentemente, esto está directamente relacionado con la distribución de los átomos en los clústeres desde el comienzo de las simulaciones y también con la composición. No obstante, el hecho de que después de la transición de fundido las curvas de los radios estadísticos del Pd para ambas estructuras se encuentren por encima de las correspondientes a los átomos de Pt, es una prueba directa de la segregación superficial del Pd derivada de su energía superficial más baja que la del Pt. Estos resultados están también en correspondencia con las imágenes de la Figura 3.8 para la aleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y de la Figura 3.10 para la nanopartícula Pt₃₀₉Pd₆₁₄.

Para las estructuras núcleo-coraza, las curvas de los radios estadísticos para el Pd y Pt de la Figura 3.17 también evidencian una tendencia de los átomos de Pd a segregarse colectivamente en la superficie de las partículas Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ a medida que la temperatura se incrementa y esto está en correspondencia con los resultados observados en las dos nanoaleaciones discutidas con anterioridad. Estas evidencias pueden corroborarse también a partir de las imágenes que se muestran en la Figura 3.18 para el Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y en la Figura 3.23 para la estructura Pt₃₀₉@Pd₆₁₄. Al comparar las nanoaleaciones y estructuras núcleo-coraza podemos ver que en el caso de las nanopartículas con mayor número de átomos de Pt, el gap de los radios estadísticos, al final del proceso de calentamiento tiende a ser más ancho y esto se debe a que en ellas una menor cantidad de átomos de Pd son difundidos hacia la superficie y cuando esto ocurre, dichos átomos de Pd al estar menos coordinados en estas regiones externas tienden a alejarse cada vez más del centro de masa de la partícula al mismo tiempo que se encuentran cohesionados con los de la otra especie sobre todo en las regiones del interior. Por otro lado, los átomos de Pt están más concentrados en torno al centro de masa de la partícula como ya se ha examinado y tienden a acercarse cada vez más a este a medida que la temperatura se incrementa de manera que en este caso, el entremezclado de las dos especies en la interfaz de

la partícula tiende a ser mucho más débil. Después de la ocurrencia de la transición de fundido en las estructuras núcleo-coraza, las curvas de los radios estadísticos del Pd siempre se encuentran por encima de las correspondientes al Pt y esto es congruente con las observaciones de las curvas correspondientes a las nanoaleaciones, de manera que esto constituye también una evidencia convincente de que el paladio prefiere estar cerca de la superficie de las partículas. Esta similitud entre los gaps al final del calentamiento, para las estructuras con la misma composición, es una consecuencia de que después de la transición de fase, las estructuras amorfas obtenidas son relativamente equivalentes y el movimiento de los átomos es caótico y aleatorio, existiendo en todas, una tendencia a la formación de estructuras núcleo-coraza en estado líquido, en las cuales tanto el espesor de la coraza como del núcleo es fuertemente dependiente de la composición atómica.

Para realizar un análisis comparativo de la evolución estructural de cada sistema durante el proceso de enfriamiento, de igual manera se utilizó el criterio de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 conjuntamente con un conjunto de imágenes seleccionadas apropiadamente para cada sistema. De manera general, los resultados de Q_6 tanto para los sistemas monometálicos como bimetálicos evidencian una transformación estructural de cada clúster desde el estado líquido al sólido, siguiendo diferentes rutas de cristalizado. Después de la transición de fase en cada nanopartícula, la estructura sólida obtenida dependerá mucho de la configuración que la nanopartícula tenía momentos antes de la cristalización y en el caso particular de los sistemas bimetálicos, además de esta componente, la composición y distribución atómica son variables de gran importancia de manera que, en este sentido podrían ser probables múltiples rutas de cristalizado que conllevarían a diferentes configuraciones en la fase sólida. Desde un punto de vista comparativo, los resultados de la Figura 3.4 evidencian claramente que tanto en el Pd₉₂₃ como en el Pt₉₂₃ hay una transformación de fases en la cual ambas partículas cambian

estructuralmente del estado líquido al sólido cayendo en una de las tantas posibilidades configuracionales que pueden ocurrir en la hipersuperficie de energía potencial; en el caso particular del primer nanoclúster se forma una estructura empaquetada del tipo cuboctaedral maclada con base en una fcc, mientras que en el caso del Pt_{923} la tendencia es hacia la formación de un icosaedro defectuoso y esto está en correspondencia con muchos de los reportes hechos en la literatura dado que se conocido que el Pt es termodinámicamente más estable que el Pd y por lo tanto tiende a formar icosaedros durante los procesos de enfriamiento. Los resultados discutidos en este párrafo son congruentes con los resultados de la dependencia del parámetro de orden de enlace global Q_6 durante la etapa de enfriamiento para los clústeres Pd_{923} y Pt_{923} de la Figura 3.4 las cuales reafirman las afirmaciones anteriores.

En el caso de los sistemas bimetálicos, también durante el enfriamiento se produce una transformación estructural desde el estado líquido hacia el estado sólido como fue discutido con anterioridad. Los resultados de la dependencia del parámetro Q_6 con respecto a la temperatura demuestran que en las dos nanoaleaciones estudiadas hay una tendencia hacia la formación de icosaedros maclados al final del proceso de enfriamiento, cuya deformación está relacionada directamente con la composición y tal vez, el tiempo de simulación pudiera ser un factor determinante en los resultados finales. Sin embargo, los icosaedros obtenidos al culminar el proceso de enfriamiento distan mucho de ser estructuras perfectas tomando en consideración los valores calculados para el parámetro de orden de enlace global de las nanopartículas formadas al final de este proceso. De igual manera, durante la transición de cristalizado de las dos nanopartículas, existen múltiples rutas posibles de enfriamiento las cuales probablemente podrían conllevar a la formación de diversos tipos de configuraciones estructurales pertenecientes la hipersuperficie de energía potencial; en este sentido, para poder realizar una evaluación mucho más precisa de estas evidencias tal vez sea necesario estudiar un número significativo de réplicas del mismo experimento

con el fin de dar una conclusión más precisa al respecto. La aplicación del algoritmo Basin Hopping conjuntamente con la aplicación de la técnica CNA (Common Neighbor Analysis) podrían ser herramientas cruciales para complementar a estos resultados. Al comparar estos resultados con los obtenidos para los sistemas núcleo-coraza, se puede ver de la Figura 3.24 una tendencia a la formación de una estructura núcleo-coraza predominantemente cuboctaedral maclada con base en una fcc como puede corroborarse en la Figura 3.25, en la cual la superficie del clúster no está completamente cubierta por átomos de Pd dado su pequeño número en relación a la cantidad total de átomos de Pt en la partícula y en consecuencia, estos tienden a entremezclarse con átomos de Pt en la superficie y subcapas cercanas a esta, rodeando a un núcleo sólido constituido fundamentalmente por este último elemento. Evidentemente, este resultado pudiera ser explicado por la presencia del Pt en una mayor concentración y el cual de manera natural tiende a formar cuboctaedros como ya se ha mencionado en este trabajo y según reportes en la literatura. Claramente, el cuboctaedro u octaedro formado se diferencia mucho de la estructura ideal debido a la presencia de maclas, dislocaciones, así como, múltiples defectos en el interior de las partículas como vacancias e intersticios en su superficie y el volumen originadas a lo largo del proceso de enfriamiento. En el caso del clúster $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ los resultados de la Figura 3.24 evidencian una tendencia a la formación de una estructura icosaedral maclada una vez ocurrida la transición de cristalizado durante el proceso de enfriamiento la cual está constituida por una coraza sólida de átomos Pd cubriendo a un núcleo sólido formado fundamentalmente por átomos de Pt. Los resultados permiten inferir que es muy probable que en subcapas cercanas a la superficie del clúster ocurra el entremezclado de las dos especies y que a medida que nos acercamos al centro de masa de la partícula, hay un incremento en la probabilidad de encontrar un núcleo sólido rico en átomos de Pt. Al comparar ambas rutas de enfriamiento, se puede concluir que la primera conduce a la formación de cuboctaedros defectuosos basados en una fcc y que en

estas el entremezclado de las dos especies se tiende a dar en la superficie y subcapas aledañas, mientras que en la segunda, la tendencia es a la formación de icosaedros maclados con una capa superficial completamente rica en átomos de Pd cubriendo a un núcleo sólido enriquecido en átomos de Pt, pero en estas, el entremezclado de las dos especies tiende a ocurrir en un menor grado en capas (regiones) más profundas dentro del clúster. Este entremezclado tiene lugar en ambas como resultado de la aparición de intersticios y vacancias dentro de los cuales los átomos de ambas especies pueden acomodarse a medida que el proceso de enfriamiento evoluciona. No obstante, para poder dar una respuesta conclusiva y más precisa a estas observaciones se requieren de más ensayos del mismo experimento a fin de profundizar en el estudio y a la vez poder esclarecer mucho más este comportamiento, combinando los métodos utilizados en la investigación con otras técnicas cuantitativas. Las similitudes que se observan entre todas las estructuras bimetálicas es que todas transitan estructuralmente de partículas en estado amorfo a estructuras sólidas núcleo-coraza en las cuales los átomos de Pd prefieren permanecer cerca de la superficie rodeando a núcleos sólidos ricos en átomos de Pt. Adicionalmente, tanto las nanoaleaciones como la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ conducen a la formación de icosaedros maclados a diferencia de la estructura $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, la cual conduce a la formación de una estructura cuboctaedral defectuosa muy distante de las estructuras ideales de las que se partió para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular. Sin embargo, estos resultados son consistentes con lo que de manera natural uno esperaría que ocurriera desde un punto de vista experimental durante el proceso de síntesis de nanopartículas estando en correspondencia con muchos de los resultados teóricos y experimentales reportados en la literatura.

3.2. Resultados obtenidos con el potencial de Gupta

En la Figura 3.30 se muestran de manera conjunta, las curvas de variación con la temperatura de la energía potencial para los sistemas cuboctaedrales monometálicos Pd_{923} y Pt_{923} , así como también, para las nanoaleaciones $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$,

$\text{Pd}_{462}\text{Pt}_{461}$ y $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$, las cuales fueron obtenidas después de haber sido sometidas a calentamiento usando el potencial de Gupta. Para realizar los estudios con este potencial, se decidió utilizar una composición adicional (50:50) y generar otras familias de clústeres, dada la probada efectividad del potencial de Gupta en la predicción de los puntos de fusión de nanopartículas bimetálicas de metales y en particular, de sistemas binarios de Pd-Pt.

Una característica importante que resalta en la figura es la aparición de un corrimiento en los puntos de fusión hacia valores más altos de temperatura a medida que el contenido de Pt se incrementa y estos resultados son consistentes con los reportados en otros trabajos. Por otra parte, se observa claramente que las estructuras con la menor y mayor estabilidades térmicas son el Pd_{923} y el Pt_{923} , que todas las nanoaleaciones poseen estabilidades intermedias entre las correspondientes a los sistemas monometálicos, y que estas aumentan con el incremento del contenido de Pt. Estas evidencias concuerdan con los resultados obtenidos al utilizar el potencial del modelo del átomo embebido; sin embargo, en relación con la dependencia de los puntos de fusión con el contenido de platino, manifiestan mucha discrepancia. En general, cada una de las curvas de la Figura 3.30 evidencia un comportamiento lineal en distintos rangos de temperatura durante los cuales las nanopartículas no manifiestan cambios estructurales significativos y esto será corroborado más adelante, a partir de las dependencias del parámetro de orden de enlace global Q_6 con respecto a la temperatura.

En el caso de los sistemas monometálicos estas regiones de linealidad tienden a ser más prolongadas que en las nanoaleaciones y esto se explica por el hecho de que las mismas están constituidas por una sola especie atómica; sin embargo, la región de linealidad en el caso del Pd_{923} resulta ser más corta que en el Pt_{923} , hecho pudiera atribuirse a que el paladio es térmicamente menos estable que el platino y, en consecuencia, esto se ve también reflejado en las estabilidades estructurales de las dos partículas. Una vez sobrepasadas estas

regiones, las curvas de energía potencial para ambas partículas se desvían de este comportamiento lineal, manifestando ligeras oscilaciones a medida que la temperatura se incrementa las cuales son un reflejo de las distintas transformaciones estructurales y morfológicas que ambas partículas comienzan a experimentar además de que, a partir de cierto valor temperatura, una cantidad significativa de átomos superficiales se encuentra en el estado líquido o muy cercano a este; esto último es un indicador de la aparición del fenómeno de prefusión superficial previo a la ocurrencia de la transición de fase de sólido a líquido.

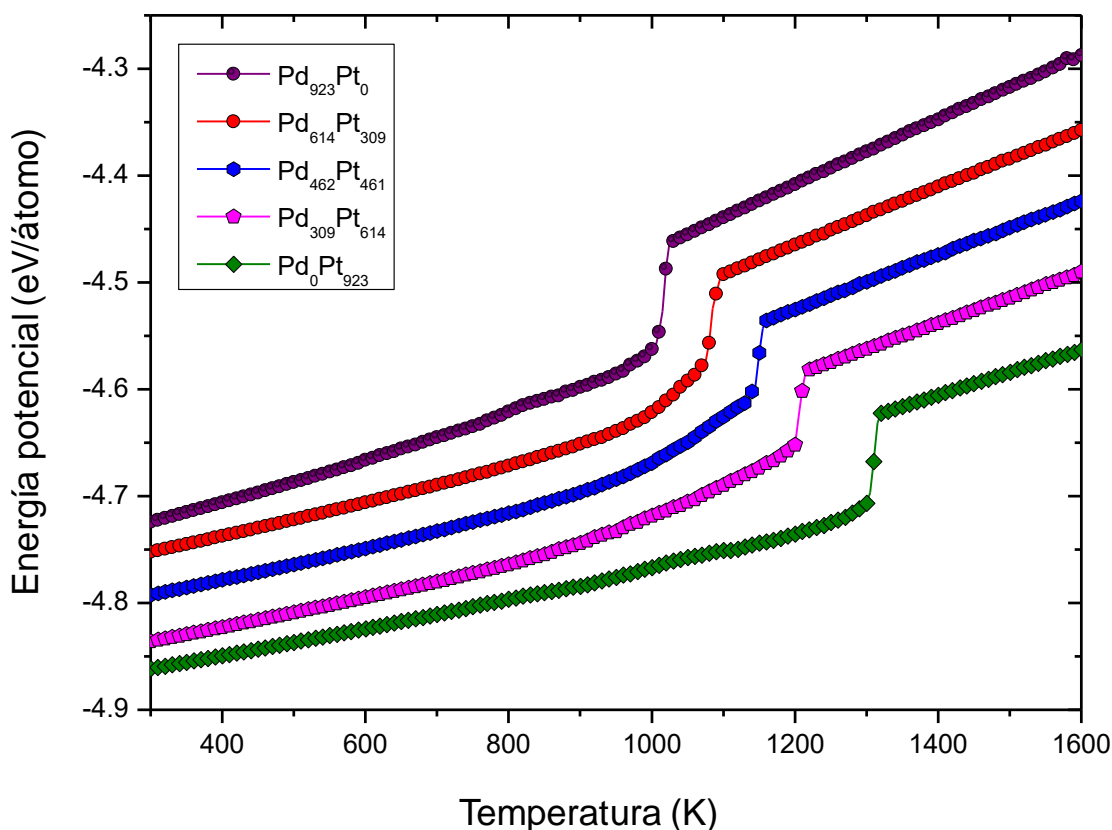


Figura 3.30. Curvas calóricas para los sistemas monometálicos y bimetálicos optimizados con el método de Montecarlo simuladas con el potencial de Gupta. Los valores de energía potencial de cada partícula fueron multiplicados distintos valores de escala para acercar más las curvas y en este sentido poder apreciar mejor sus características.

Los valores de temperatura a partir de los cuales las curvas comienzan a desviarse de la etapa de linealidad observada inicialmente representan a los puntos limítrofes de la estabilidad térmica de la matriz cristalina de cada estructura.

A partir de esta dependencia resulta un poco difícil poder identificar con claridad y de manera precisa, el valor de temperatura para el cual fenómeno de prefusión comienza a tener lugar en ambas especies monometálicas; sin embargo, de las dependencias de los índices de Lindemann con la temperatura se puede tener una idea más clara del valor aproximado de temperatura para el cual este fenómeno podría comenzar a ocurrir. Luego de la transición de fundido, ambas curvas continúan creciendo linealmente con la temperatura hasta la culminación del proceso de calentamiento. En el caso de los sistemas bimetálicos ocurre de manera general, un comportamiento similar al de los sistemas monometálicos con la diferencia de que, en estos, las regiones de no linealidad no manifiestan oscilaciones y las curvaturas de estas últimas parecen estar relacionadas con la composición de platino en el sentido de que a medida que la concentración de este elemento se incrementa en las nanopartículas, hay una tendencia a que estas disminuyan. Equivalentemente, se puede apreciar que en aquellas partículas en las cuales el contenido de Pd es superior, la curvatura es también mayor y esto podría estar directamente relacionado con la ocurrencia del fenómeno de difusión atómica en el cual la especie con menor energía superficial (el Pd en este caso) se difunde hacia la superficie de las partículas mientras que la otra, hacia su núcleo. Lógicamente, este resultado es claro en el sentido de que uno esperaría que aquellas estructuras con mayor contenido de Pd deberían experimentar una mayor cantidad de transformaciones dado que una proporción más alta de los átomos de esta especie se encuentran distribuidos en su volumen y ocupando sitios cercanos a la superficie; con el aumento de la temperatura, estos átomos tienden a segregarse en las regiones más externas y este fenómeno se intensifica a temperaturas elevadas cercanas al punto de fusión como se puede observar en la Figura 3.30. De aquí se pudiera inferir que la rapidez con la cual ocurre la fusión de una nanoaleación luego de haber sido sometida a un proceso de relajación empleando el método de MC está determinada por diversos factores entre los que se encuentran la composición y distribución atómica en las estructuras. De aquí que el cambio promedio en la energía potencial con respecto a la

temperatura en el caso de las nanoaleaciones crece un poco más rápido con el incremento del contenido de Pd en las regiones de no linealidad antes del cambio de fase. Como se podrá corroborar más adelante, todas las nanopartículas conservan su geometría hasta valores de temperatura muy cercanos a sus puntos de fusión donde los cambios estructurales y morfológicos comienzan a hacerse más significativos. Después de la fusión, la energía potencial por átomo para cada partícula continúa incrementándose de manera lineal con la temperatura hasta la culminación del proceso de calentamiento. Más adelante se verá que los valores calculados para los puntos de fusión usando las dependencias con la temperatura de la energía potencial, la capacidad calorífica y los índices de Lindemann no siguen en una perfecta relación lineal con el contenido de platino.

En la Figura 3.31 se muestra la dependencia de los índices de Lindemann globales con respecto a la temperatura tanto para los sistemas monometálicos como para cada uno de los miembros de la familia de nanoaleaciones previamente optimizada con el método de Montecarlo. Es conocido que el criterio de Lindemann es un método completo de gran utilidad para explorar el comportamiento conducido térmicamente de nanopartículas a la vez que constituye una vía sencilla pero efectiva para entender de manera profunda sus mecanismos de fusión y al mismo tiempo predecir los puntos de fusión de materiales. Originalmente, y como se ha reportado con anterioridad, los índices de Lindemann fueron desarrollados para investigar el comportamiento de la fusión en cristales en forma de bulto. Estos se basan en las fluctuaciones de las distancias interatómicas y proporcionan un criterio robusto para examinar la transición de fundido en clústeres, así como para obtener una separación más clara entre las fases sólida y líquida. El criterio de Lindemann considera que la fusión ocurre cuando la desviación media cuadrática de las vibraciones térmicas de los átomos alcanza una fracción crítica de los vecinos más cercanos de modo que las colisiones directas entre ellos pueden ocurrir con frecuencia. Considerando este criterio, la fusión ocurre cuando el índice de Lindemann global se encuentra en el rango de 0.03-0.05 para el caso de clústeres debido a la restricción relajada de los átomos

de la superficie [145]. Sin embargo, los resultados mostrados en este trabajo de tesis no concuerdan con las afirmaciones de Lindemann, sino que indican que la fusión ocurre a partir de cierto valor de los índices de Lindemann globales por arriba de 0.05, muy diferente para cada estructura y las temperaturas de fusión determinadas por este criterio concuerda de manera muy precisa con las calculadas por los otros criterios analizados. El rango de valores propuesto por Lindemann nos da una idea de que en el mismo se está comenzando a dar un fenómeno de prefusión superficial en las partículas.

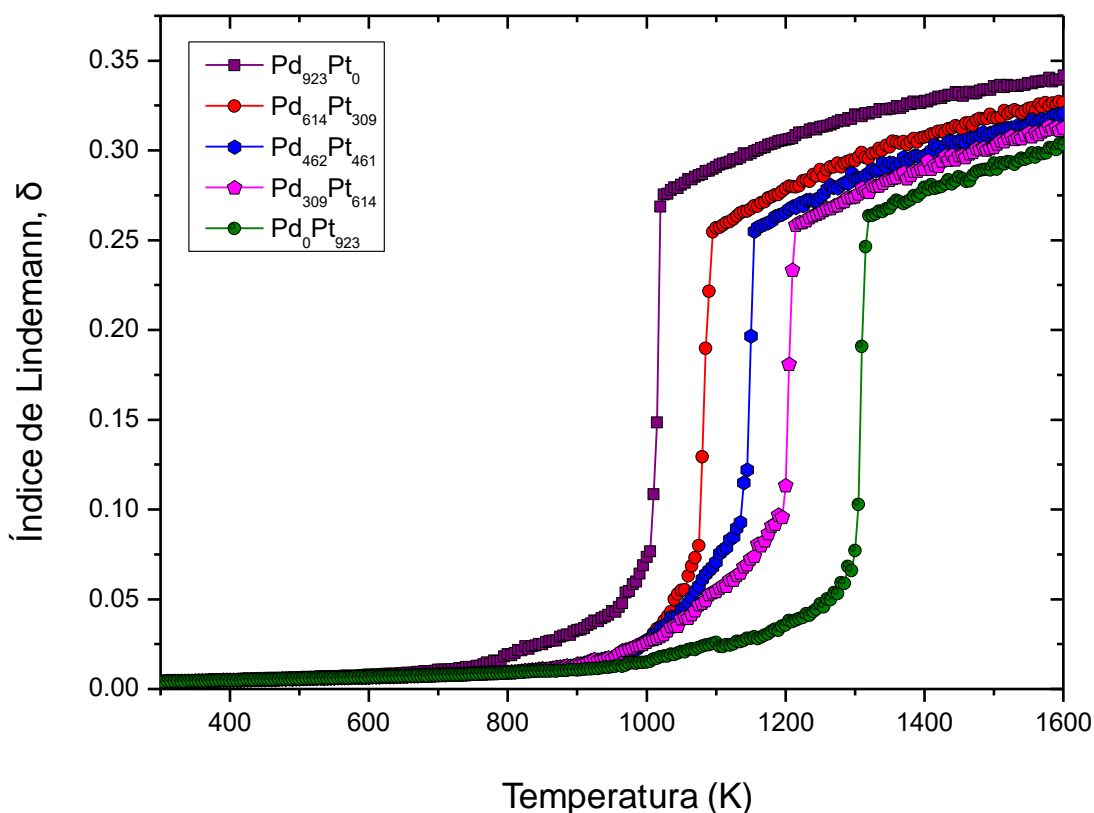


Figura 3.31. Dependencia con la temperatura de los índices de Lindemann globales para los sistemas monometálicos y nanoaleaciones optimizadas previamente por el método de Montecarlo.

Resultaría muy interesante en estudios posteriores retomar este tipo de cuestionamientos con la finalidad de llevar a cabo nuevas investigaciones con un mayor grado de detalle y al mismo tiempo con la finalidad de poder dar una respuesta clara y precisa a la pregunta de cuando cierto grupo de átomos se

encuentra en el estado líquido. Sólo se puede decir que a temperaturas iguales o superiores a la de fusión, todos los átomos en el clúster se encuentran en el estado líquido y para estos átomos los índices de Lindemann locales y por consiguiente los globales caen en su mayoría fuera de este intervalo.

Los resultados de la gráfica muestran una dependencia lineal de los índices de Lindemann para cada estructura durante aproximadamente los primeros 700 K de corrida, indicando que, en el rango de temperatura de 300 a 700 K, no hay cambios morfológicos y estructurales significativos en las partículas. Estas evidencias son congruentes con los resultados de las curvas calóricas de la Figura 3.30 y serán corroborados a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 . Después de los 700 K, cada una de las curvas se desvía en una forma exponencial creciente de la etapa de linealidad inicial hasta que se produce la transición de fundido a distintas temperaturas para cada nanopartícula. La duración de la etapa de no linealidad en cada sistema y la longitud de la curva en esta etapa, al igual que en el caso de las curvas calóricas, depende significativamente de la composición y distribución atómica; a medida que la concentración de átomos de Pt se incrementa desde 0 hasta 923, se puede observar como dicha longitud tiende a aumentar también mientras que, por otro lado, la curvatura de la función en esta región manifiesta una tendencia a disminuir. En el caso de los sistemas monometálicos, el Pd₉₂₃ es la estructura que tiene la etapa de no linealidad más corta y este hecho puede ser explicado por su baja estabilidad térmica y menor energía superficial del paladio. Contrariamente, como de todas las estructuras, el Pt₉₂₃ es la que tiene la estabilidad térmica más elevada, su correspondiente región de no linealidad es la de mayor amplitud. Estas desviaciones del comportamiento lineal original en las curvas están en correspondencia con las observaciones de la Figura 3.30 para la dependencia de la energía potencial con la temperatura, y como se verá luego, ellas están asociadas con cambios morfológicos y estructurales en las partículas. Sin embargo, en el caso de las estructuras optimizadas con Montecarlo, estas

deformaciones en la red cristalina ocurren a temperaturas cercanas a sus puntos de fusión, donde aparte de ocurrir transformaciones estructurales en las partículas, también se está dando un fenómeno de difusión atómica en las partículas en el que los átomos de Pd tienden a segregarse en la superficie mientras que los de Pt, emigran hacia el interior de las partículas; esto último será corroborado a partir de la dependencia con la temperatura de los radios estadísticos. Una vez alcanzado el estado líquido, las diferentes especies atómicas que constituyen a las partículas manifiestan un entremezclado en sitios cercanos a la superficie, sobre esta o en el interior de las partículas, dependiendo de la composición atómica existiendo una tendencia a la formación de estructuras líquidas núcleo-coraza. En este sentido, se puede concluir de manera preliminar que, en el caso de los sistemas binarios optimizados con el método de Montecarlo, en general la geometría fcc es conservada en cada partícula aún a temperaturas muy cercanas a sus puntos de fusión y esto se podrá corroborar más adelante a partir de la dependencia del parámetro de orden de enlace Q_6 con la temperatura.

Una vez que los clústeres se encuentran en la fase amorfa, los índices de Lindemann continúan creciendo con la temperatura en una forma no lineal hasta la culminación del proceso de calentamiento, pareciendo converger todos y en forma exponencial hacia un valor único (constante) el cual es alcanzado por encima de los 1600 K. Los valores de las temperaturas de fusión que se predicen a partir de este criterio son consistentes con los predichos a partir de las curvas calóricas de la Figura 3.30 y también manifiestan un corrimiento de izquierda a derecha a medida que el contenido de platino se incrementa. Como se ha mencionado, la transición de fase sólido-líquido se puede identificar claramente a partir del drástico aumento en la energía potencial y por el abrupto pico observado para cierto valor de temperatura en la curva de capacidad calorífica como resultado de la absorción del calor latente. Usualmente, el punto de fusión de una nanopartícula se define como el valor de temperatura para el cual la capacidad calorífica alcanza su máximo [146], [115].

La Figura 3.32 muestra la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura para las nanopartículas monometálicas de Pd y Pt conjuntamente con las estructuras binarias optimizadas con el método de Montecarlo. Como se puede observar, los puntos de fusión predichos a partir de este criterio son consistentes con los calculados a partir de las dependencias con la temperatura de la energía potencial y los índices de Lindemann y de igual manera, la gráfica pone de manifiesto la existencia de una dependencia aproximadamente lineal entre los puntos de fusión y el contenido de platino en las nanopartículas. Adicionalmente, la gráfica para esta dependencia también exhibe un incremento en las temperaturas de fusión de los clústeres con el incremento del contenido de platino en los mismos. Sin embargo, los resultados obtenidos por estos tres criterios, al usar el potencial de Gupta, están en contraposición con los obtenidos para las mismas estructuras al utilizarse el potencial del modelo del átomo embebido pero, como ya se ha comentado y analizado, este comportamiento es atribuido al potencial interatómico utilizado en las simulaciones; con Gupta se toman en cuenta las interacciones cruzadas entre especies distintas, mientras que con el potencial EAM se considera un promedio de las interacciones entre especies del mismo tipo. En este sentido, y a modo de resumen, se puede decir que los tres criterios usados hasta aquí permiten predecir en una forma clara y precisa los puntos de fusión de las nanopartículas investigadas. Las temperaturas de fusión calculadas conjuntando estos tres métodos, tanto para las estructuras optimizadas con el método de Montecarlo como para los sistemas monometálicos se muestran en la Tabla 3.6, mostrándose además, los errores calculados en su determinación; los resultados presentados son congruentes con los valores predichos por las curvas calóricas (Figura 3.30), así como en las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.32) y los índices de Lindemann (Figura 3.31). En la Figura 3.33 se muestra dependencia entre los puntos de fusión y el número de átomos de platino para las estructuras monometálicas y bimetálicas optimizadas con el método de Montecarlo, confeccionadas a partir de los datos contenidos en la Tabla 3.6.

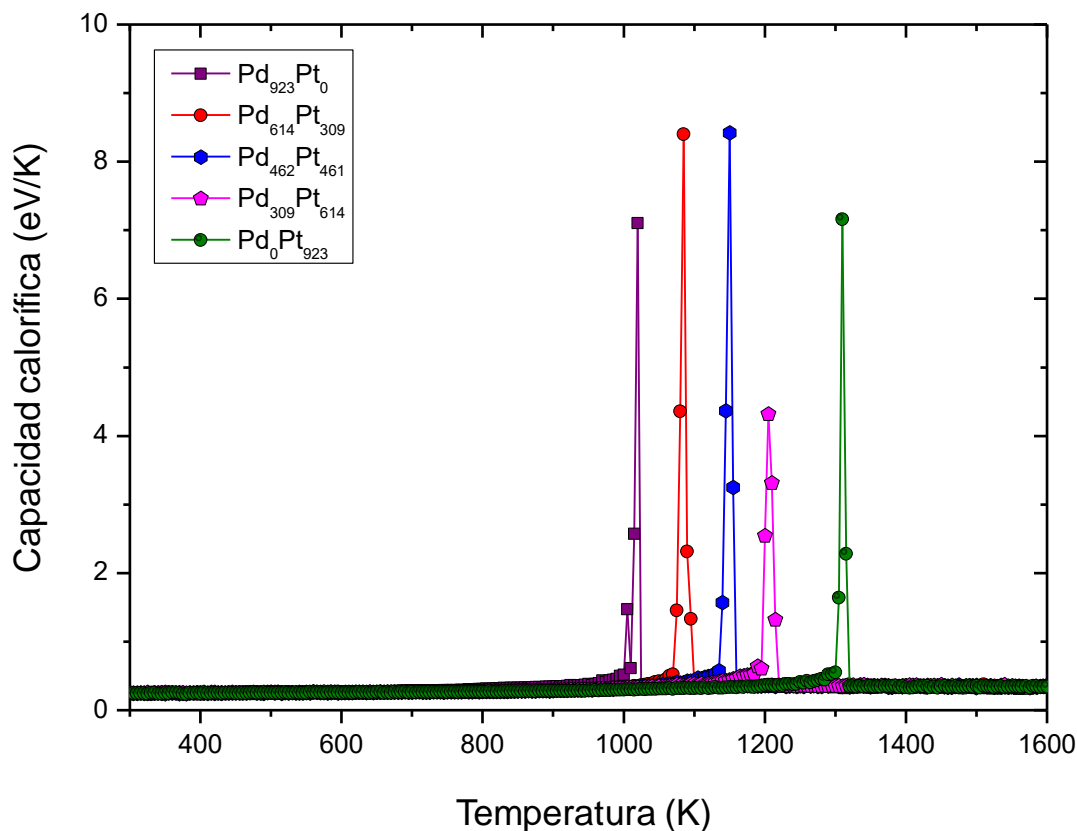


Figura 3.32. Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica para los clústeres monometálicos y bimetálicos optimizados con el método de Montecarlo durante la etapa de calentamiento.

Los círculos en color rojo corresponden a los puntos experimentales mientras que la línea continua en color azul, a la curva de ajuste. Los resultados muestran un crecimiento no lineal en los puntos de fusión a medida que el contenido de platino se incrementa entre 0 y 923, observándose además que los datos experimentales se ajustan en una manera muy precisa a una ecuación polinomial de cuarto grado, el cual es mostrado conjuntamente con su correspondiente coeficiente de determinación R^2 (o grado del ajuste). El modelo de regresión obtenido aquí podría ser de gran utilidad para predecir puntos de fusión de clústeres cuyo contenido de platino se encuentre comprendido en el rango $[0, 923]$; sin embargo, estos resultados se contraponen a los obtenidos por Subramanian K. R. S. y colaboradores [92] adonde reportan una dependencia lineal

Capítulo 3: Resultados y Discusión

entre los puntos de fusión y el contenido de Pt en clústeres con 456 y 1088 átomos basados en una estructura fcc.

Tabla 3.6. Puntos de fusión promediados y desviaciones estándares calculados para las nanopartículas monometálicas y bimetálicas optimizadas por el método de Montecarlo.

<i>Nanopartículas monometálicas y bimetálicas optimizadas por Montecarlo</i>	
Nanoestructura	Punto de Fusión (K)
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1016.7 ± 4.4
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	1084.9 ± 5.7
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	1149.4 ± 4.9
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	1206.9 ± 4.2
Pd ₀ Pt ₉₂₃	1310.3 ± 3.3

Los resultados mostrados en esta gráfica están en concordancia con las evidencias de la Figura 3.30, la Figura 3.31, la Figura 3.32 y la Tabla 3.6 de donde claramente se desprende este tipo de relación no lineal. Algo interesante que se puede notar en la Figura 3.33 es que al parecer, los puntos extremos de la curva juegan un papel muy importante en este comportamiento no lineal; sin embargo, para poder dar una conclusión más precisa en relación a esta conjetura resultaría muy interesante poder llevar a cabo nuevas simulaciones de dinámica molecular, bajo las mismas condiciones experimentales, usando el mismo número de réplicas y tomando en consideración el uso de nuevas nanoaleaciones con otras composiciones pero fundamentalmente, se requeriría de la generación de diversas nanoestructuras ricas muy ricas en Pd para la región del Pd₉₂₃ y de otras muy ricas en Pt en la región cercana al Pt₉₂₃. Si los puntos extremos hubiesen sido eliminados de la gráfica, entonces probablemente los puntos experimentales, correspondientes a las nanoaleaciones optimizadas podrían haber tenido un comportamiento lineal en relación con el número de átomos de platino; no obstante, esto debería ser probado a partir de la realización de un estudio más completo para las regiones intermedias y no fue contemplado durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

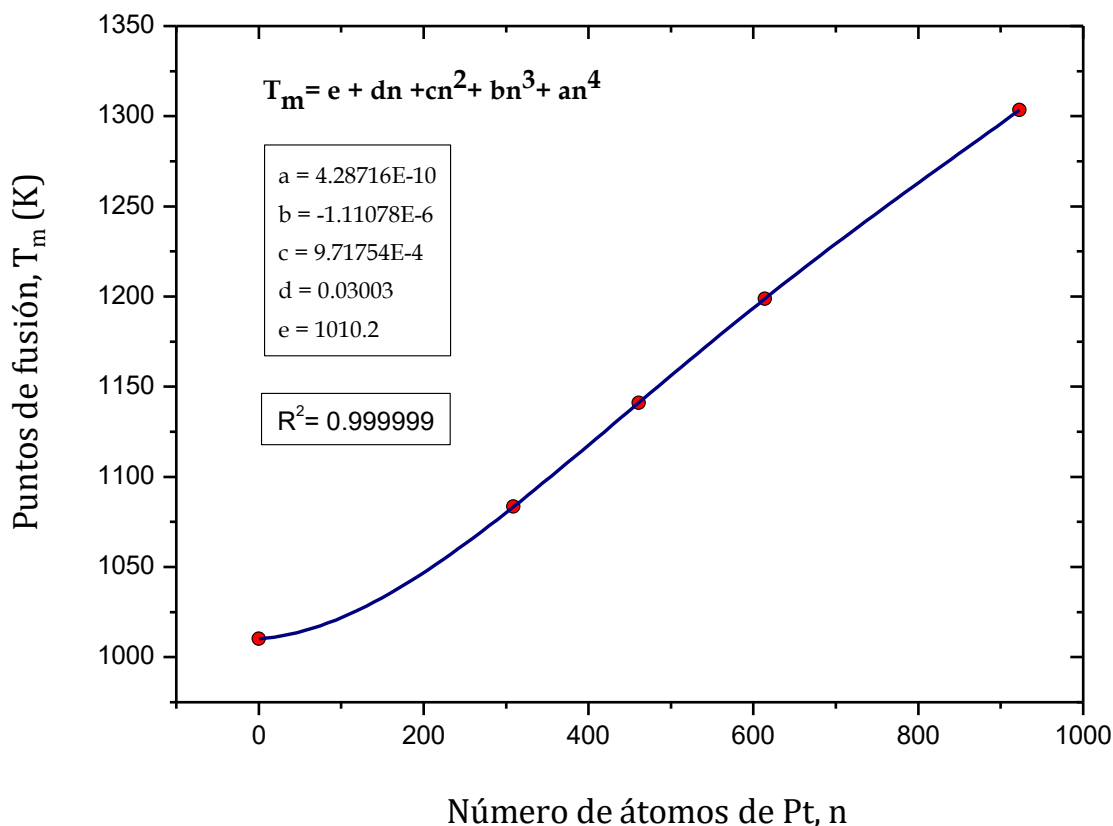


Figura 3.33. Dependencia de la temperatura de fusión con respecto al número de átomos de platino para las nanopartículas optimizadas con el método de Montecarlo.

Como se ha señalado en más de una ocasión a lo largo de este trabajo, cuando se desea estudiar el comportamiento estructural de clústeres atómicos durante los procesos de calentamiento, existen diferentes criterios para llevar a cabo este propósito. Uno de ellos, el cual es muy utilizado en la literatura científica es la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace Q_6 , el cual se ha convertido en un criterio razonable para identificar las estructuras que resultan de los procesos de calentamiento, dado que cada estructura ideal específica se caracteriza por tener un valor bien definido para este parámetro como se puede observar en la Tabla 2.2. Los cambios estructurales que experimenta una nanopartícula cuando es sometida a calentamiento continuo están directamente relacionados a variaciones en su energía interna. Evidencias de este comportamiento están contenidas en las curvas de variación con la temperatura de la energía potencial y los índices de Lindemann globales.

En la Figura 3.34 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para cada nanoaleación optimizada con el método de Montecarlo conjuntamente con las curvas correspondientes a sus contrapartes monometálicas. Una característica peculiar que se puede observar en la figura es que los valores del parámetro Q_6 se corresponden al de una geometría cuboctaedral (maclada) con base en una estructura fcc casi ideal para cada nanopartícula en el rango de temperaturas de 300 a 650 K, aproximadamente. En este rango de temperaturas, las especies atómicas que constituyen a las partículas se encuentran ocupando prácticamente sus posiciones de equilibrio originales, de manera que cada estructura conserva de manera casi intacta su geometría original. Estos resultados son consistentes con el comportamiento lineal observado en este rango de temperaturas en las dependencias con la temperatura de la energía potencial por átomo (ver Figura 3.30) y los índices de Lindemann globales (ver Figura 3.31) el cual es también un indicador de que las partículas originales aún no manifiestan cambios estructurales significativos a medida que la temperatura se incrementa en este rango de temperaturas. En el caso de las nanopartículas monometálicas, el Pt_{923} conserva la geometría cuboctaedral, muy cercana a la estructura ideal, en un rango de temperatura más amplio que el Pd_{923} y esto se atribuye a que el platino es termodinámicamente más estable que el paladio. Otra característica importante que se destaca en ambas nanopartículas monometálicas es la ocurrencia de cambios significativos (oscilaciones en las curvas de variación de Q_6) en sus parámetros de orden de enlace, entre 650 y 1000 K para el Pd_{923} , y entre 650 y 1300 K aproximadamente para el Pt_{923} . En estos rangos de temperatura, ambas nanopartículas comienzan a experimentar transformaciones estructurales a medida que la temperatura se incrementa, aunque en ellas, aún siguen prevaleciendo los rasgos distintivos de una estructura fcc, pero conjuntamente con la aparición de distorsiones y defectos en sus redes cristalinas. En una etapa inicial, se encontró una variación para el parámetro Q_6 desde 0.56136 correspondiente a 650 K hasta 0.46579, a 780

K, para el caso del Pd₉₂₃ y esto es un indicador de que estructuralmente la partícula está transitando desde una geometría cuboctaedral (fcc) casi perfecta hacia el estado líquido.

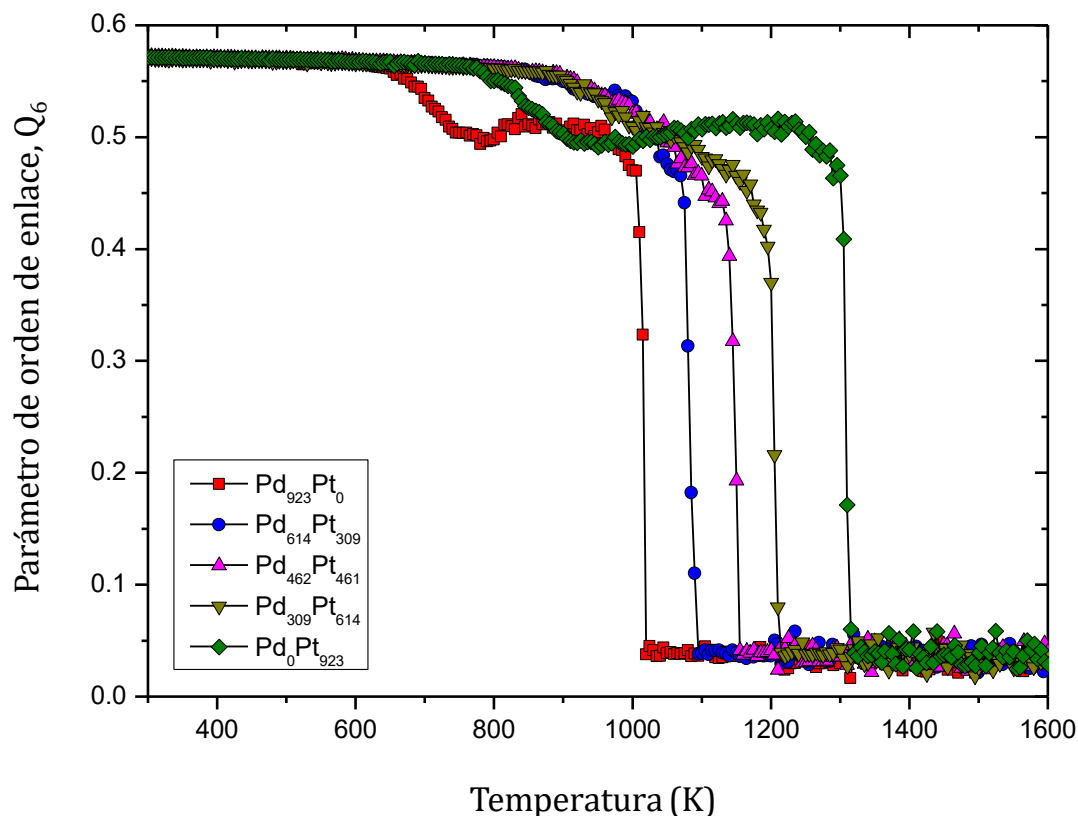


Figura 3.34. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para las nanoaleaciones optimizadas con el método de Montecarlo juntamente con las contrapartes monometálicas.

El hecho de que a 780 K el valor para el parámetro de orden global Q_6 se encuentre muy cercano al de una estructura hcp ideal, no significa, como ya se ha señalado con anterioridad, de que necesariamente la partícula haya transitado forzosamente por este tipo de empaquetamiento, aunque existe una probabilidad muy pequeña de que esto pudiera haber ocurrido. Lo que sí se puede decir es que, como resultado del calentamiento, muchos de los átomos que constituyen a la partícula se han desplazado de sus posiciones “ideales” iniciales lo cual hace que dentro de la estructura comiencen a aparecer defectos que hacen que el parámetro de orden local para una proporción considerable de los átomos

disminuya paulatinamente. En consecuencia, esto se ve reflejado en una disminución del orden químico local y, por consiguiente, en el global. De este modo, es probable que dentro de la estructura pudieran existir pequeñas regiones en las cuales se tenga un empaquetamiento hcp, pero mayoritariamente seguirá prevaleciendo el orden químico fcc. Las oscilaciones observadas en curva del parámetro Q_6 entre 650 y 1000 K, están en correspondencia con la desviación de la linealidad observada en la dependencia de la energía potencial con la temperatura de la Figura 3.30 las cuales son una evidencia de que la partícula constantemente experimenta pequeños cambios en su estabilidad térmica como resultado de las pequeñas variaciones que ocurren en la energía interna del sistema, y estos cambios se ven reflejados en el efecto orden-desorden observado en el sistema en este rango de temperaturas. A medida que la temperatura continúa incrementándose por encima de los 800 K, se produce un reordenamiento de los átomos y estructuralmente el orden químico de la partícula comienza a parecerse más al de una estructura fcc maclada (distorsionada), más alejada de la idealidad, hasta que el parámetro de orden de enlace Q_6 alcanza su valor máximo de 0.51134 a 880 K. A partir de este momento, los valores de Q_6 comienzan a decrecer en una forma relativamente lenta y estable, transformándose estructuralmente y de manera continua hasta que de repente este comportamiento cambia de manera abrupta y el valor del parámetro de orden de enlace global decae rápidamente a cero, de modo que la partícula se encuentra en el estado líquido y permanece en dicho estado hasta la culminación del proceso de calentamiento. En este sentido, este criterio predice que la transición de fundido de la partícula Pd_{923} ocurre alrededor de 1010 K, lo cual está en concordancia con las predicciones hechas a partir de las curvas de variación de la energía potencial, los índices de Lindemann y la capacidad calorífica con la temperatura.

En el caso del Pt_{923} , se puede observar un comportamiento muy similar al del Pd_{923} en la curva de variación del parámetro de orden de enlace. En este caso, la nanopartícula también evoluciona estructuralmente desde una geometría fcc casi perfecta hacia el estado líquido, atravesando por estados intermedio en los

cuales podrían tenerse de manera localizada otros tipos de empaquetamientos cuyo origen tiene lugar en las deformaciones que el clúster experimenta con el incremento de la temperatura y a consecuencia del desplazamiento que sufren los átomos desde sus posiciones “ideales” originales. El rango de temperatura para el cual tiene lugar este comportamiento es mucho más ancho en la nanopartícula de platino puro que en el caso del Pd₉₂₃, y como ya se mencionó con anterioridad, esta evidencia se debe a que el platino es termodinámicamente más estable que el paladio y, en consecuencia, esto se ve reflejado en toda la estructura de manera que el tiempo que tarda en fundirse completamente es considerablemente superior. Los cambios observados en la variación del parámetro de orden de enlace para esta estructura en los diferentes rangos de temperatura analizados son congruentes con el comportamiento observado en las curvas de variación de la energía potencial (Figura 3.30) y los índices de Lindemann globales (Figura 3.31) con respecto a la temperatura, donde se pueden observar pequeñas oscilaciones y cambios de pendiente en las curvas después de los 650 K. Todos estos cambios observados en los sistemas monometálicos podrían corroborarse desde un punto de vista cualitativo inspeccionando las configuraciones de cada una y en una forma dinámica para diferentes temperaturas a medida que el proceso de calentamiento se desarrolla.

En el caso de las nanopartículas bimetalicas optimizadas previamente con el método de Montecarlo, y antes de ser sometidas a simulación por dinámica molecular, la situación se torna algo diferente. El efecto de la aplicación de este método de optimización es encontrar estructuras de mínima energía (no necesariamente la estructura de mínimo global), usando una cierta ley de probabilidad combinada con el intercambio de átomos y sin cambiar la geometría original de la partícula. Después de la aplicación de esta técnica, uno esperaría que la mayor parte de los átomos de paladio en cada sistema bimetalico tendieran a ocupar posiciones aleatorias cercanas a la superficie de las partículas dado que de este modo su estabilidad termodinámica se eleva. Todo esto se ve reflejado en que su estructura cambia muy poco dentro del intervalo de temperatura comprendido

entre 300 y 900 K, como se puede observar en la Figura 3.34 y este resultado está en concordancia con las observaciones de la Figura 3.30 donde se observa un comportamiento lineal en las curvas de variación de la energía potencial con respecto a la temperatura para estas estructuras. En relación con el parámetro de orden de enlace Q_6 , se puede observar que en dicho intervalo de temperaturas este varía muy poco-desde 0.5718 a 0.5319- lo cual es una clara evidencia de que hay un alto predominio del orden químico cuboctaedral en cada una de las nanoaleaciones y, adicionalmente, este comportamiento parecería depender muy poco de la composición atómica. Después de los 900 K, los valores de Q_6 comienzan a desviarse de la región de linealidad observada en el intervalo anterior de temperaturas, para luego caer rápidamente a cero y en una forma continua para ciertos valores de temperatura, los cuales coinciden con los predichos a partir de las curvas calóricas y de las dependencias con la temperatura de los índices de Lindemann globales y la capacidad calorífica. Una característica distintiva que se aprecia en la Figura 3.34 es que las curvas correspondientes a los sistemas bimetálicos comienzan a separarse después de los 1000 K siguiendo diferentes trayectorias las cuales manifiestan una dependencia marcada con la composición, de modo que exhiben un corrimiento hacia valores más altos en las temperaturas de fusión a medida que el contenido de platino se incrementa. Por otra parte, los resultados de la figura predicen también una dependencia no lineal entre los puntos de fusión y el contenido de platino, lo cual está en correspondencia con los resultados de la Figura 3.33. Desde un punto de vista físico, el resultado obtenido es aceptable dado que la presencia del platino en las nanopartículas tiende a estabilizarlas termodinámicamente y, en consecuencia, a medida que su contenido se incrementa, la cantidad de energía calorífica que el sistema necesita para la ocurrencia de la transición de fase debería ser mayor. En el caso de estas nanopartículas, las transformaciones estructurales se hacen más evidentes y ocurren con mayor rapidez una vez sobrepasados los 900 K, de modo que la probabilidad de que, de manera local, dichas estructuras atraviesen por órdenes químicos intermedios entre el empaquetamiento fcc (no ideal) y el

estado líquido, es muy baja. Una vez alcanzado el estado líquido, todas las nanopartículas permanecen transitando por distintas configuraciones en estado amorfo a medida que la temperatura se incrementa siguiendo distintas trayectorias y hasta la culminación del proceso de calentamiento.

Algo interesante que no se puede dejar de mencionar es que al mismo tiempo que en las partículas están ocurriendo fuertes transformaciones estructurales después de los 900 K, los átomos de paladio que se encuentran en su interior exhiben una tendencia más marcada a segregarse en la superficie de las partículas a medida que la temperatura continúa aumentando y esto está en correspondencia con lo reportado por otros investigadores [12], [92] y como será corroborado posteriormente en este trabajo de tesis. También se verá como los átomos de paladio, una vez segregados en la superficie de las partículas, estos tienden a permanecer en las capas más externas de las partículas independientemente de la temperatura, ocurriendo además el fenómeno de entremezclado de las dos especies principalmente en la interfaz de las configuraciones resultantes. Adicionalmente, este comportamiento ocurre en todas las nanopartículas independientemente de la composición atómica. El hecho de que las curvas correspondientes al parámetro Q_6 para los sistemas bimetalicos no muestren oscilaciones como en el caso de las nanopartículas monometálicas tiene su origen en la aplicación de la técnica de minimización de Montecarlo antes de llevar a cabo las simulaciones con dinámica molecular. Como ya se mencionó, con la aplicación de este método lo que se hace es comenzar con estructuras ideales de mínima energía (estructuras de menor energía) las cuales, en consecuencia, son más estables y donde los átomos de ambas especies se encuentran distribuidos de manera aleatoria por todo su volumen, pero con una proporción mucho más alta de átomos de paladio en la superficie de las partículas en relación con las partículas originales antes de la aplicación de la técnica. Esto hace que las trayectorias o rutas seguidas por las partículas una vez sometidas a calentamiento con dinámica molecular después de la aplicación de este método sean diferentes y, por consiguiente, que en todo momento su energía potencial crezca en forma

lineal y lentamente hasta que se alcanzan los 900 K, aproximadamente. Así, la aplicación de este método provee a las partículas de una mayor estabilidad termodinámica de manera que prefieren conservar una estructura del tipo fcc macizada en un intervalo amplio de temperaturas y hasta un valor muy cercano a la temperatura de transición de fundido. Debido a su gran estabilidad, solamente a temperaturas elevadas (después de 900 o 1000 K) es cuando la matriz cristalina de las partículas comienza a destruirse y el fenómeno de la difusión atómica a hacerse más notable y esto está en concordancia con los fuertes cambios estructurales observados en estas regiones de temperaturas elevadas. Los cambios morfológicos y estructurales investigados hasta aquí podrían ser complementados para cada nanopartícula realizando una inspección detallada de las configuraciones siguiendo sus trayectorias dinámicas desde un punto de vista cualitativo. A manera de resumen, todos los cambios estructurales observados en las nanopartículas investigadas, a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 , están en perfecta concordancia con las evidencias mostradas en la Figura 3.30, la Figura 3.31 y la Figura 3.32.

Se conoce que la energía de activación es un parámetro cinético importante en una reacción catalítica y que además, en el caso de los catalizadores monometálicos, esta depende fuertemente de la fracción de átomos superficiales que se encuentran en esquinas y bordes de estos; sin embargo, en los sistemas binarios, esto depende también de la segregación atómica en la superficie [147], [148]. Por lo tanto, la separación de fases conducida térmicamente es de gran importancia en las aplicaciones de los catalizadores bimetálicos. Diversos estudios, llevados a cabo con nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza de Pt@Pd, han demostrado que los átomos de paladio en estas estructuras prefieren permanecer en sus superficies durante el proceso de calentamiento debido a que ellos tienden a disminuir la energía de superficie de las partículas [12], [92]. En el caso de las nanoaleaciones de estas especies atómicas, se ha observado una tendencia de los átomos de Pd a difundirse hacia la superficie de las partículas

durante el proceso de calentamiento llevado a cabo usando simulaciones de dinámica molecular y por otra parte, estos átomos permanecen ocupando sitios superficiales o muy cercanos a la superficie de las partículas una vez que el estado líquido ha sido alcanzado [12]. Como es conocido, el concepto de radio estadístico R_N es una medida muy útil para estimar las distribuciones de los átomos de paladio y platino en las nanopartículas bimetálicas constituidas por estos elementos. Una diferencia significativa en los radios estadísticos del Pd y el Pt nos permite describir el grado de sus distribuciones no homogéneas.

En la Figura 3.35 se muestra la dependencia con la temperatura de los radios estadísticos, R_N , para los átomos de Pd y Pt en la nanopartícula cubo-octaédrica Pd₆₁₄Pt₃₀₉ optimizada previamente con el método de Montecarlo antes de ser sometida a calentamiento. Un rasgo distintivo que se puede apreciar en la figura es que los valores de los radios estadísticos de los átomos de Pd siempre están por encima de los correspondientes a los de Pt durante todo el proceso de calentamiento. Esto significa que de una manera colectiva los átomos de paladio se encuentran más alejados del centro de masa de la partícula que los de Pt a medida que la temperatura se incrementa. Estos resultados son diferentes a los presentados en la Figura 3.6 (b), obtenidos con el modelo del átomo embebido y sin la aplicación del método de optimización de Montecarlo. El origen de esta discrepancia estriba principalmente en la aplicación de este método de optimización a la estructura previamente a la simulación por dinámica molecular-la aplicación del método de Montecarlo, como ya se ha dicho con anterioridad, lo que hace es intercambiar los átomos en la estructura original sin cambiar su geometría original siguiendo determinada ley de distribución de probabilidades un cierto número de veces hasta obtener una estructura de mínima energía (no necesariamente una estructura de mínimo global de energía). Durante el intercambio de los átomos, este método distribuye a los átomos en la partícula de manera tal que su energía total se minimiza y esto se logra haciendo que la mayor parte de los átomos de Pd ocupen sitios localizados sobre la superficie de la partícula o cercanos a esta; esto explica el por qué la curva del Pd siempre está por encima

de la del Pt. Este resultado está directamente relacionado con la estabilidad estructural del clúster, la cual se ve fortalecida en un amplio rango de temperaturas luego de la aplicación del método de Montecarlo y ser sometida a simulación.

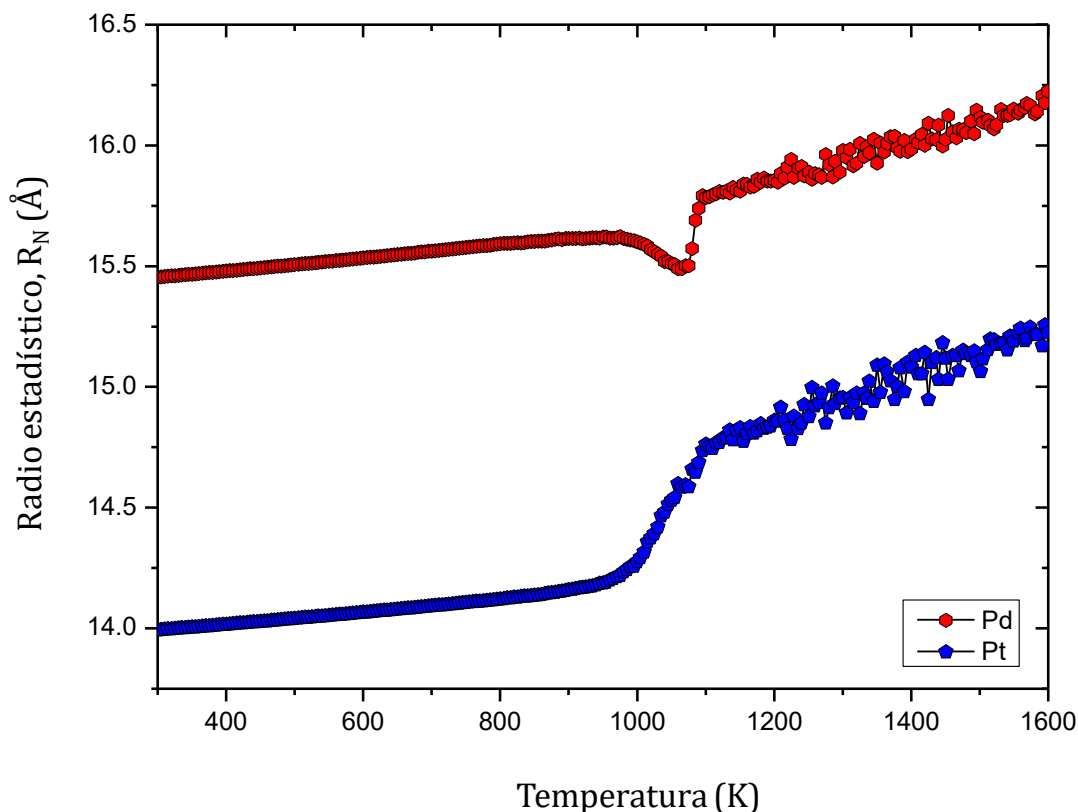


Figura 3.35. Dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura en la nanopartícula $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ optimizada con el método de Montecarlo.

En el caso de la estructura optimizada con el método de Montecarlo, los resultados de la Figura 3.35 prueban que al comienzo de la simulación de la estructura, los átomos de Pd estaban ocupando de manera colectiva sitios en la superficie de la partícula o en capas subyacentes a esta a diferencia de la misma estructura no optimizada, donde todos los átomos se encontraban distribuidos aleatoriamente en la partícula desde el comienzo de la simulación. Las zonas de linealidad observadas en ambas curvas de la figura anterior en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 900 K, aproximadamente, tienen su origen en la expansión térmica de la red cristalina de la partícula inducida por la absorción de energía calorífica, y guardan una relación muy estrecha con las

regiones de linealidad observadas para el mismo rango de temperaturas en las curvas calóricas, así como en las dependencias de con la temperatura de los índices de Lindemann y los parámetros de orden de enlace global, Q_6 (ver Figura 3.30, Figura 3.31 y Figura 3.34). Como se vio con anterioridad a partir de la dependencia de Q_6 con la temperatura, en estas regiones de linealidad la estructura cristalina de la partícula permanece relativamente estable y conserva la geometría fcc, aunque manifiesta un incremento en la aparición de defectos resultantes de la elevación de la temperatura en el sistema. A medida que esta última continúa incrementándose y se aproxima a la temperatura de fusión del clúster (1083 K), los radios estadísticos del paladio siguen aumentando hasta los 1000 K aproximadamente para luego decaer de manera lineal hasta que la temperatura de fusión es alcanzada. Una vez que la partícula ha sido fundida, se produce un repentino y rápido incremento en los radios estadísticos del Pd y posteriormente continúan creciendo de manera casi lineal hasta la culminación del proceso de calentamiento. Por otra parte, en el caso de los átomos de Pt, los radios estadísticos experimentan un segundo incremento lineal después de los 900 K y hasta la temperatura de transición de fundido y a partir de esta última aparece una tercera región, en la que estos continúan creciendo linealmente, con una menor pendiente y hasta la culminación del proceso de calentamiento. El hecho de que, al inicio de la simulación, separación entre ambas curvas haya tenido un valor más grande (alrededor de 1.5 Å) que al final del proceso de calentamiento (aproximadamente 1 Å) significa que tanto al inicio como al final de la simulación los átomos de paladio se encontraban, de manera colectiva más alejados del centro de masa de la partícula que los de Pt. Sin embargo, el acercamiento observado entre las curvas, al final de la etapa de calentamiento, es un indicador de que ambas especies atómicas están más cerca entre sí y también se encuentran más concentradas alrededor del centro de masa de la partícula, la cual se encuentra en estado líquido; las curvas de los radios estadísticos indican que la estructura final es de tipo núcleo-coraza con una coraza rica en átomos de Pd rodeando a un núcleo formado por átomos de Pt con una interfaz

en la cual tiene lugar el entremezclado de los dos elementos metálicos. Los resultados de esta dependencia son también un indicador de que a medida que la temperatura se incrementa, el clúster se va expandiendo paulatinamente tendiendo a formarse una estructura amorfa de tipo núcleo-coraza con una superficie amorfa rica en átomos de Pd y un núcleo líquido rico en átomos de Pt. En el caso de las nanoaleaciones Pd₄₆₂Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉Pt₆₁₄, optimizadas con el método de Montecarlo, el comportamiento de los radios estadísticos de los átomos de Pd y Pt sigue un patrón similar al observado en la estructura optimizada Pd₆₁₄Pt₃₀₉ en el sentido de que siempre las curvas correspondientes a los radios estadísticos del Pd se encuentran por encima de las correspondientes a los átomos de Pt. Como ya se comentó anteriormente, este hecho se atribuye a la aplicación del método de optimización de Montecarlo, el cual distribuye a los átomos de ambas especies de manera tal que los de Pd ocupan en su mayoría sitios que se encuentran en la capa superficial y en subcapas adyacentes a esta, minimizándose así la energía de los clústeres. Sin embargo, existen algunas diferencias apreciables en cada uno de estos comportamientos.

En la Figura 3.36 se muestra la dependencia de los radios estadísticos con respecto a la temperatura para los átomos de Pd y Pt en la nanoaleación optimizada por Montecarlo Pd₄₆₂Pt₄₆₁ obtenida luego de haber sometido la estructura a un proceso de simulación por dinámica molecular y después de la aplicación de esta técnica de optimización. El hecho de que, al inicio de la simulación, la diferencia entre los radios estadísticos del Pd y el Pt sea de aproximadamente 2.4 Å da una medida que en esta nanoestructura los átomos de Pd se encuentran 2.4 Å más alejados del centro de masa de la partícula que los átomos de Pt. Esta separación entre los radios estadísticos de ambos elementos es 1.6 veces más grande que en la nanoaleación Pd₆₁₄Pt₃₀₉ y de manera clara está muy relacionada con la composición y distribución atómica después de la aplicación del método de Montecarlo. Con respecto a la aleación optimizada Pd₆₁₄Pt₃₀₉, el clúster muestra al inicio, una expansión térmica mayor, pero en ambas partículas, los resultados indican que en general contamos con estructuras de tipo núcleo-coraza

formadas por una capa superficial (con diferente espesor) rica en átomos de paladio, la cual rodea a un núcleo sólido constituido fundamentalmente por átomos de platino.

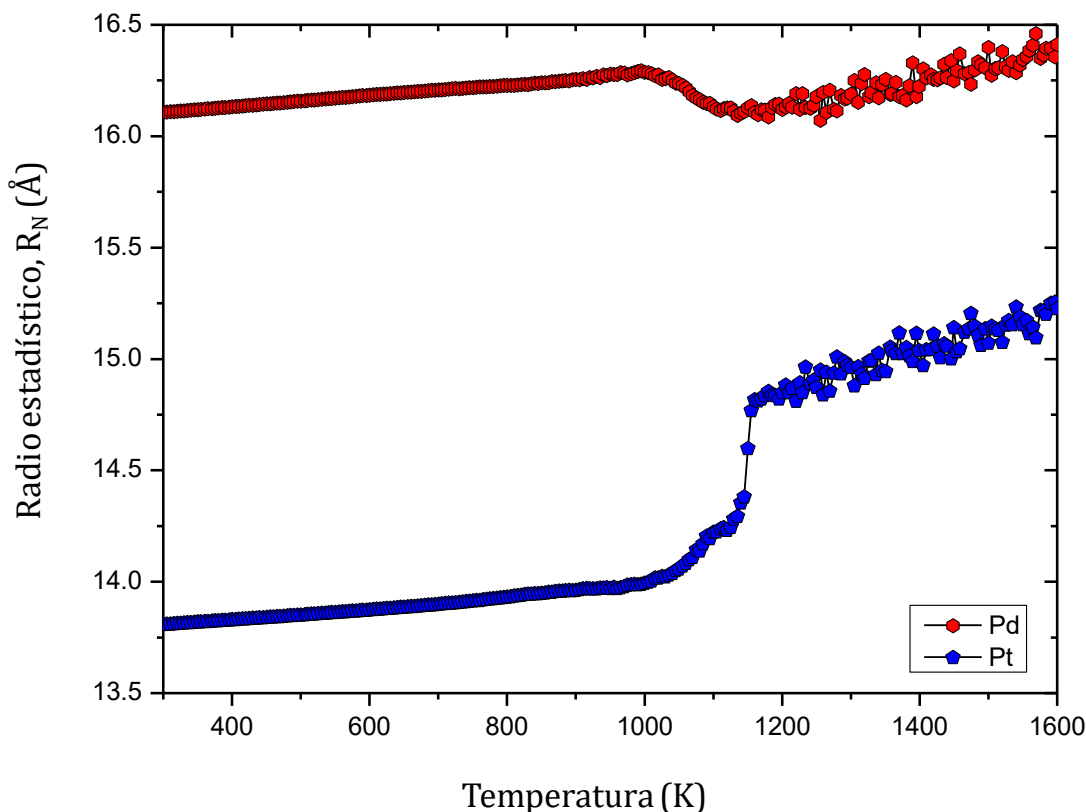


Figura 3.36. Dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura en la nanopartícula $\text{Pd}_{462}\text{Pt}_{461}$ optimizada con el método de Montecarlo.

Adicionalmente, el hecho de que después de la aplicación del método de Montecarlo, los átomos de Pd tiendan a distribuirse de manera apropiada sobre la superficie y subcapas cercanas a esta, da una medida de que el Pd prefiere estar ocupando estos sitios y que de este modo la energía del clúster se minimiza. De la Figura 3.36 se puede observar que los radios estadísticos de las dos especies tienden a incrementarse en forma monótona y lineal a medida que la temperatura se incrementa, aproximadamente de 300 a 800 K y este hecho puede atribuirse a la expansión térmica de la red cristalina. Esta evidencia está en concordancia con las regiones de linealidad observadas, en el mismo rango de temperaturas, en la curva calórica para esta estructura en la Figura 3.30, así

como en las curvas de variación con la temperatura de los índices de Lindemann (ver Figura 3.31) y el parámetro de orden de enlace global Q_6 (ver Figura 3.34). Claramente, en estas regiones la nanopartícula no manifiesta transformaciones estructurales, conservando los rasgos distintivos más importantes de la geometría original generada después de la aplicación del método de optimización de Montecarlo. Después de los 800 K, la curva calórica para la nanopartícula comienza a desviarse progresivamente de la región de linealidad referida aquí, lo cual es un indicador, como ya fue señalado con anterioridad, de que está comenzando a tener lugar un fenómeno de prefusión superficial en la partícula además de que estructuralmente, se están comenzando a dar transformaciones en la nanopartícula como sugieren los resultados de la Figura 3.34 donde la curva correspondiente de Q_6 comienza a desviarse significativamente de la dependencia lineal. Al comparar los radios estadísticos de la estructura $\text{Pd}_{462}\text{Pt}_{461}$ con los de la estructura $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ se puede observar que para la primera estructura los radios estadísticos de los átomos de Pd están siempre por encima de los correspondientes a la segunda nanopartícula. Este resultado se puede atribuir al hecho de que como en el $\text{Pd}_{462}\text{Pt}_{461}$ hay un menor número de átomos de Pd sobre la superficie de la partícula o muy cercanos a esta, la energía calorífica necesaria para la expansión del clúster relativamente menor que en la segunda estructura dado que el Pd tiene una menor energía superficial que el platino y las superficies de ambos clústeres son ricas en átomos de este elemento, lo cual permite que sea mucho más fácil mover a estos átomos a una mayor distancia desde su centro de masa conforme la temperatura se incrementa. Contrariamente, el comportamiento de los radios estadísticos de los átomos de Pt en ambas especies es prácticamente el mismo, lo cual podría ser un indicador de que la presencia de esta especie atómica no ejerce gran influencia en la expansión de ambos clústeres, prefiriendo estar concentrados en torno al centro de masa de ambas partículas en una forma muy semejante. Una vez que la temperatura alcanza los 1000 K aproximadamente, los radios estadísticos de los átomos del paladio evidencian

una disminución en una forma aproximadamente lineal hasta que la temperatura alcanza un valor de alrededor de 1150 K mientras que, por otra parte, los radios estadísticos para los átomos de Pt se incrementan en este intervalo, pero en una forma mucho más rápida. Después de los 1150 K, ambos radios estadísticos continúan incrementándose en forma aproximadamente lineal y hasta la culminación del proceso de calentamiento. Al final de este proceso, la separación aproximada entre los radios estadísticos de ambas especies es de 1.125 Å para la estructura Pd₄₆₂Pt₄₆₁ mientras que para el Pd₆₁₄Pt₃₀₉ dicha separación es de 1 Å; esta evidencia es un indicador de que, en la primera estructura, los átomos de Pd prefieren estar de manera colectiva ligeramente más separados de los de Pt en relación con la segunda nanopartícula. De manera general, los resultados de la Figura 3.36 también manifiestan que al comienzo de la simulación la geometría de la partícula es cuboctaedral con base en una estructura fcc la cual está formada por una coraza sólida rica en átomos de Pd que rodea a un núcleo sólido constituido fundamentalmente por átomos; durante la evolución de todo el proceso de calentamiento, se conservan estas características independientemente de las transformaciones morfológicas y estructurales que la partícula va experimentando y también, de la composición y distribución atómica inicial. Desde el inicio de la simulación, las curvas de los radios estadísticos permiten predecir la existencia de un fenómeno de entremezclado de las dos especies atómicas principalmente en la interfaz que separa a la coraza de la partícula de su núcleo interior.

En la Figura 3.37 se muestra la dependencia con la temperatura para los radios estadísticos del paladio y el platino en la nanopartícula optimizada previamente con el método de Montecarlo Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y después de ser sometida a un proceso de calentamiento empleando la técnica de simulación de dinámica molecular. De igual manera como ocurrió con las otras nanoaleaciones optimizadas, la figura revela que los radios estadísticos para los átomos de Pd se encuentran siempre por encima de los correspondientes a los átomos de Pt durante todo el proceso de calentamiento.

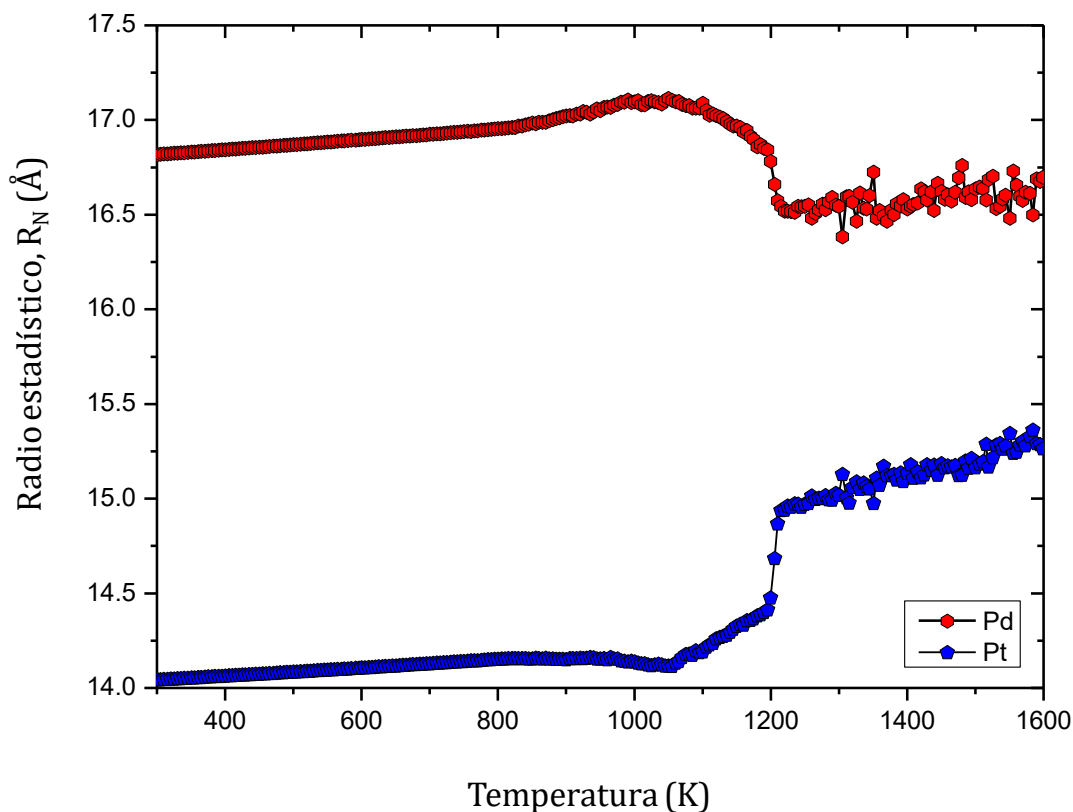


Figura 3.37. Dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura en la nanopartícula Pd₃₀₉Pt₆₁₄ optimizada con el método de Montecarlo.

Luego de la aplicación del método de Montecarlo y antes de llevar a cabo la simulación por dinámica molecular, los átomos de Pd quedan distribuidos fundamentalmente en la capa más externa de la partícula y tal vez en algunas subcapas cercanas a esta, ocupando determinados sitios que minimizan la energía inicial del clúster. De este modo, estos resultados evidencian que probablemente la geometría de la estructura inicial es de tipo núcleo-coraza en la cual una coraza de átomos de Pd rodea a un núcleo sólido conformado fundamentalmente por átomos de Pt. Se puede observar también que, a 300 K, la separación aproximada entre los radios estadísticos de ambas especies es de 2.75 Å mientras que, a 1600 K, dicha separación es de 1.5 Å. De la figura se puede observar también como los radios estadísticos de las dos especies se incrementan de manera lineal con la temperatura en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 850 K aproximadamente y estos resultados están en concordancia con las

regiones de linealidad observadas para esta estructura en las curvas calóricas de la Figura 3.30 y en las dependencias con la temperatura de los índices de Lindemann globales (ver Figura 3.31) y de los parámetros de orden de enlace global Q_6 (ver Figura 3.34) donde la nanopartícula no manifiesta cambios morfológicos y estructurales considerables como ya fue discutido con anterioridad. Después de los 850 K, ambas curvas comienzan a desviarse del comportamiento lineal en formas distintas; en el caso del Pd, los radios estadísticos se incrementan en una forma no lineal hasta alcanzar un máximo valor de 17.06 Å alrededor de 1050 K mientras que, en el caso del Pt, los radios estadísticos disminuyen en este intervalo hasta un valor de 14.06 Å. Luego, los radios estadísticos del Pd decaen en forma no lineal de 17.06 a 16.48 Å en el intervalo de temperaturas comprendido de 1050 a 1225 K, mientras que los del Pt se incrementan desde 14.06 Å hasta 14.81 Å en el mismo intervalo de temperaturas, haciendo que las dos curvas se acerquen entre sí. Este resultado es una evidencia de que en forma colectiva los átomos de Pd se acercan al centro de masa de la partícula a medida que la temperatura crece mientras que los del Pt, se alejan de este pero el resultado final es que las dos especies metálicas tienden a acercarse entre sí con un predominio de los átomos de Pd sobre la superficie del clúster. Después de los 1225 K, los radios estadísticos del Pd crecen en una forma muy lenta de manera aproximadamente lineal mientras que dicha linealidad en el caso del Pt es mucho más pronunciada, pero ambas curvas muestran algunas fluctuaciones en sus valores hasta la culminación del proceso de calentamiento a 1600 K. Los resultados obtenidos hasta aquí, para las tres nanoaleaciones optimizadas, en la variación de los radios estadísticos del Pd (Pt) con la composición se resumen en la Tabla 3.7. Adicionalmente, en la tabla también se muestra la variación existente entre los radios estadísticos de las dos especies, calculada a 300 K. Los resultados mostrados en la tabla para los radios estadísticos iniciales evidencian una dependencia lineal con la composición de paladio para el caso de las nanoaleaciones optimizadas luego de ser calentadas a 300 K, mientras que, en el caso de los radios estadísticos del Pt, la relación es prácticamente constante.

Capítulo 3: Resultados y Discusión

Tabla 3.7. Valores iniciales para los radios estadísticos de los átomos de Pd y Pt calculados a 300 K para las nanoaleaciones optimizadas con el método de Montecarlo, conjuntamente con la variación correspondiente en esta cantidad.

Estructura	Paladio R_i (Å)	Platino R_i (Å)	Variación ΔR (Å)
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	15.44	14.00	1.44
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	16.13	13.81	2.32
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	16.81	14.06	2.75

Este hecho podría atribuirse a que el Pt tiene una estabilidad mucho más alta que el Pd y, además, a 300 K, los átomos de Pt se encuentran formando parte del núcleo interior de cada partícula, cubierto por una coraza de átomos de Pd de diferente espesor. Este resultado es interesante ya que nos dice que a medida que el contenido de paladio se incrementa en la nanoaleación, el clúster tiende a contraerse (a expandirse menos) y este hecho es físicamente aceptable dado que en la superficie y en otras subcapas aledañas a esta, el número de átomos de esta especie es mucho mayor y en consecuencia la cohesión entre los átomos de esta especie también es más elevada de modo que para su expansión se requiere de una mayor cantidad de energía térmica; esto último parecería depender poco del hecho de que los átomos que se encuentran distribuidos en las capas más externas de los clústeres están menos coordinados. La dependencia lineal existente entre los radios estadísticos iniciales (a 300 K) para los átomos de paladio como función del contenido de átomos de dicha especie se muestran en la Figura 3.38 en la cual se pueden observar los puntos experimentales (hexágonos en color verde) y la curva de ajuste de estos datos (línea continua en color rojo), conjuntamente con la ecuación de regresión, el cuadrado del coeficiente de variación R^2 , así como los errores cometidos en el cálculo de la pendiente y el intercepto de la ecuación de regresión lineal. El hecho de que este coeficiente de variación esté muy cercano a 1, es una medida de que el ajuste de los puntos a una función polinomial de grado uno es bastante bueno.

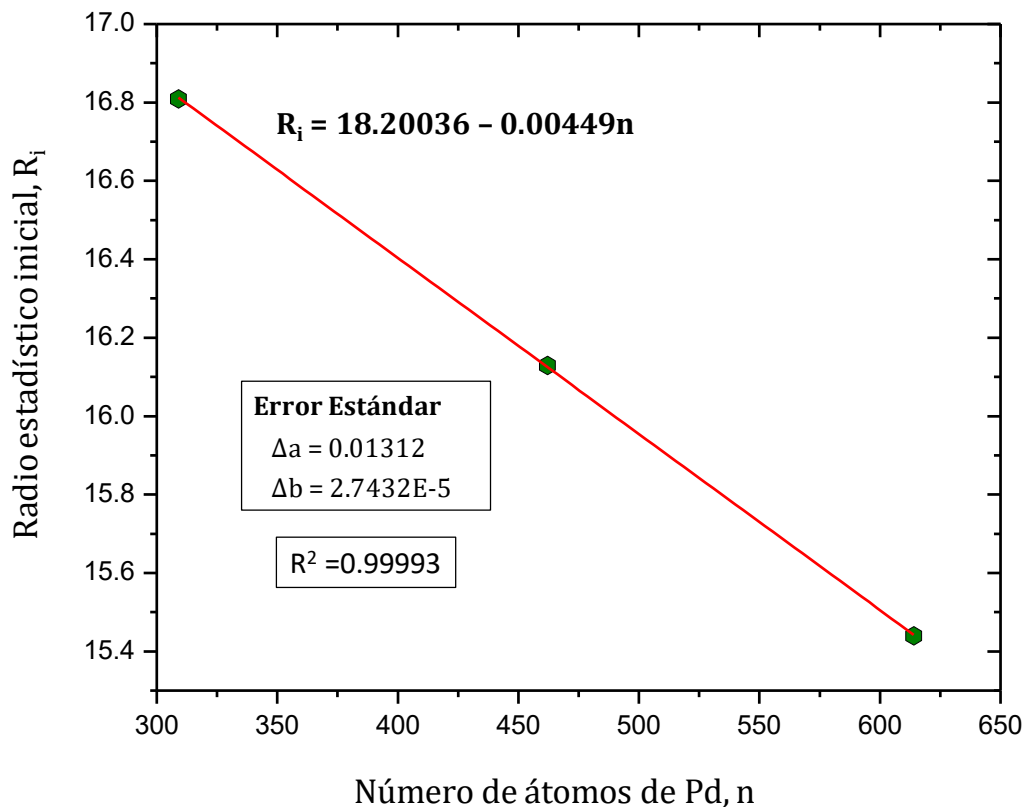


Figura 3.38. Dependencia de los radios estadísticos iniciales de los átomos de Pd para las nanoaleaciones optimizadas como función del contenido de Pd en la nanoaleación.

3.2.1. Nanoaleaciones Pd₆₁₄Pt₃₀₉, Pd₄₆₂Pt₄₆₁, Pd₃₀₉Pt₆₁₄

En la Figura 3.39 se muestra la dependencia con la temperatura de la energía potencial promedio para las nanoaleaciones de esta familia conjuntamente con las curvas correspondientes a sus contrapartes monometálicas durante la etapa de calentamiento. Los valores de energía potencial pertenecientes a cada curva no son los valores originales obtenidos después de realizadas las simulaciones; estos fueron calculados multiplicando los datos reales de energía potencial por distintos factores de escala con la finalidad de apreciar mejor las características de cada curva y así, poder realizar un análisis comparativo más preciso entre ellas. Lo primero que resalta a la vista en la figura es que las curvas correspondientes a los sistemas bimetálicos se encuentran comprendidas entre las que pertenecen a los sistemas formados por un solo elemento, lo cual es un

indicador de que estos sistemas tienen estabilidades termodinámicas intermedias. De todas las estructuras, el Pd_{923} es la que tiene una menor estabilidad mientras que el Pt_{923} es termodinámicamente el clúster más estable.

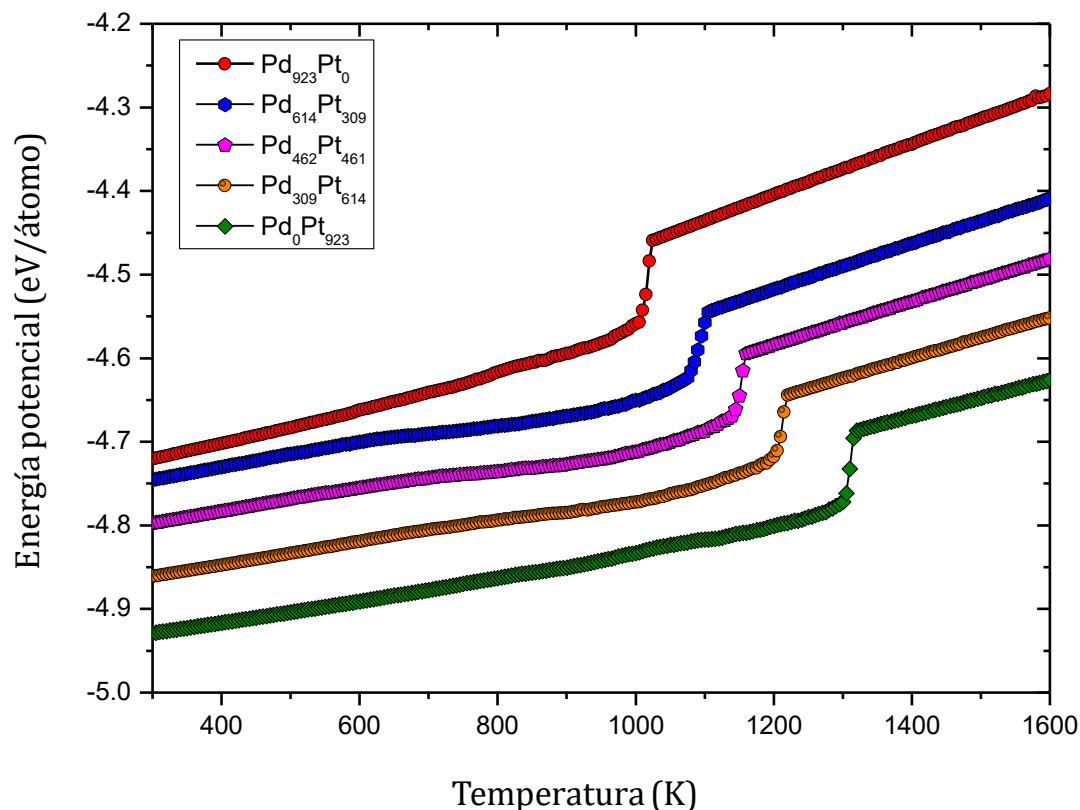


Figura 3.39. Curvas calóricas para las nanoaleaciones puras y las partículas monometálicas de Pd_{923} y Pt_{923} durante la etapa de calentamiento.

En el caso de los sistemas binarios estudiados, se puede observar un incremento en la estabilidad termodinámica, además de un corrimiento en sus puntos de fusión hacia temperaturas más altas, a medida que el contenido de Pt se incrementa en las nanopartículas. Estas observaciones están en correspondencia con los resultados obtenidos para los clústeres bimetálicos optimizados con el método de Montecarlo (ver Figura 3.30), aunque en el caso de las nanoaleaciones, los valores para las energías potenciales por átomo, al inicio de las simulaciones son superiores a los correspondientes a los sistemas binarios que fueron sometidos a un proceso de optimización de Montecarlo antes de ser simulados con dinámica molecular (ver Figura 3.40).

En la Figura 3.40 se destacan varios aspectos interesantes: uno es que para cada composición particular, la diferencia entre las curvas de energía potencial para las partículas optimizadas y no optimizadas (nanoaleaciones puras) disminuye con el incremento de la temperatura y comienzan a traslaparse a partir de cierto valor de temperatura muy cercano al punto de fusión de cada nanopartícula; después de la ocurrencia del traslape, las curvas permanecen en este estado hasta la culminación del proceso de calentamiento. Por otra parte, los puntos de fusión, tanto de las estructuras optimizadas con el método de Montecarlo como en las no optimizadas crecen en una forma no lineal conforme la temperatura se incrementa tendiendo a coincidir para las nanopartículas con composiciones atómicas idénticas. Adicionalmente, a medida que la temperatura se incrementa, las curvas correspondientes a estructuras con igual composición tienden a acercarse más y más entre sí hasta que se traslapan para cierto valor de temperatura muy cercano a sus puntos de fusión. El hecho de que las partículas optimizadas con el método de Montecarlo sean más estables termodinámicamente que las no optimizadas en un cierto intervalo de temperaturas y antes del cambio de fase tienen su origen en la distribución atómica resultante del intercambio de los átomos de las dos especies, y según el cual la mayor parte de los átomos de paladio son redistribuidos en las capas más externas de los clústeres. Durante el calentamiento, las estructuras optimizadas pierden estabilidad térmica, pero tienden a conservar su estabilidad estructural hasta momentos antes del cambio de fase. El hecho de que los puntos de fusión, tanto de las partículas optimizadas como de las nanoaleaciones, tiendan a coincidir cuando las composiciones atómicas son las mismas podría explicarse por el hecho de que, a temperaturas muy cercanas al punto de fusión, en ambos clústeres los átomos de Pd se encuentran en su mayoría ocupando sitios sobre la superficie de las partículas o muy cercanos a ella y, por otra parte, las características configuracionales para ambas estructuras resultan equivalentes o semejantes entre sí y según reportes previos, la temperatura de fusión de una nanopartícula es fuertemente dependiente de la configuración de este momentos antes de la fusión.

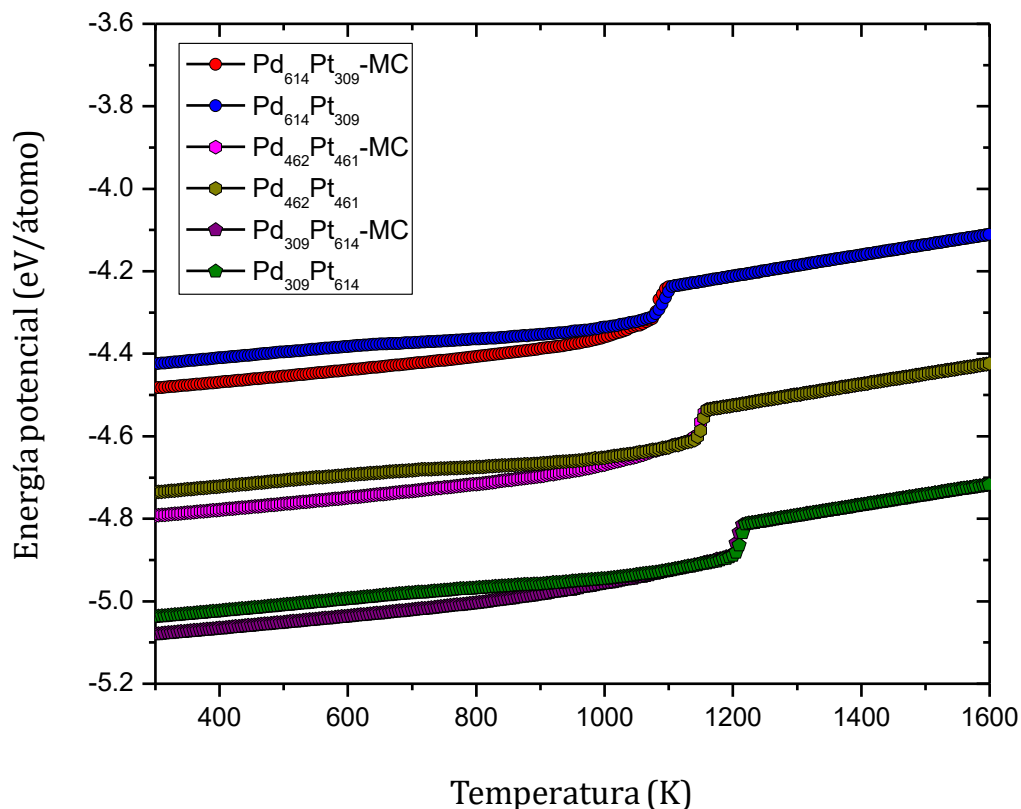


Figura 3.40. Dependencia de la energía potencial por átomo con la temperatura para las nanoaleaciones y estructuras optimizadas con el método de Montecarlo.

En la Tabla 3.8 se muestran los valores de las energías potenciales después del calentamiento a 300 K para los sistemas optimizados por Montecarlo y las nanoaleaciones puras, conjuntamente con el gap de energía existente entre ambas a temperatura ambiente. La cuantificación de este gap o brecha es de gran importancia ya que da una medida de cuan termodinámicamente estable es una determinada nanoaleación con respecto a su contraparte optimizada con igual composición. Las temperaturas de fusión para cada una de estas estructuras bimetalicas además de las correspondientes a los sistemas constituidos por un solo elemento se resumen en la Tabla 3.10. Las pequeñas diferencias observadas en la tabla entre los puntos de fusión de las nanoaleaciones y estructuras optimizadas podrían atribuirse a las características configuracionales de la partícula y a las fluctuaciones estadísticas inherentes al propio proceso de simulación; al incrementarse el tamaño de la muestra, dichas fluctuaciones podrían hacerse

Capítulo 3: Resultados y Discusión

tan pequeñas como se desee de manera que la media muestral para los puntos de fusión debería aproximarse cada vez más al valor esperado de la población para cierta geometría y distribución inicial de los átomos.

Tabla 3.8. Valores de la energía potencial por átomo para las estructuras optimizadas por Montecarlo y las nanoaleaciones de Pd-Pt con sus gaps correspondientes de energía potencial después de simuladas por dinámica molecular a 300 K.

Estructura	ε_i (eV)	$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{iPd@Pt} - \varepsilon_{iOpt} $ (eV)
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ -Opt	-4.483	0.059
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	-4.424	
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ -Opt	-4.792	0.058
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	-4.734	
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ -Opt	-5.080	0.043
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	-5.037	

Se debe recordar que el punto de fusión de una nanopartícula bimetálica depende fuertemente de la geometría inicial, del tamaño, la composición, distribución atómica y también, del tipo de configuración que tenía la partícula momentos antes de la transición de fase.

Tabla 3.9. Puntos de fusión para las estructuras optimizadas con el método de Montecarlo y nanoaleaciones conjuntamente con los valores correspondientes a los sistemas puros. En tabla se muestran los valores medios conjuntamente con sus desviaciones estándares muestrales.

Estructura	Temperaturas de Fusión (K)	
	Clústeres optimizados	Clústeres no optimizados
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1016.7 ± 4.4	1016.7 ± 4.4
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	1084.9 ± 5.7	1083.2 ± 3.7
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	1149.4 ± 4.9	1141.2 ± 4.4
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	1206.9 ± 4.2	1194.0 ± 6.8
Pd ₀ Pt ₉₂₃	1310.3 ± 3.6	1310.3 ± 3.6

Como ya se ha mencionado en más de una ocasión en este trabajo, durante el proceso de calentamiento de una nanopartícula, su punto de fusión se define como el valor de temperatura para el cual su correspondiente curva calórica experimenta un salto repentino (un escalón en la energía potencial) y esto se puede corroborar en la Figura 3.39 y en la Figura 3.40. Los valores calculados para los puntos de fusión, tanto de las nanoaleaciones como de los sistemas monometálicos, son congruentes con los resultados que se desprenden de la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica, como se puede ver en la Figura 3.47, donde el punto de fusión de cada nanopartícula se puede identificar como el valor de temperatura correspondiente al pico estrecho y abrupto para esta dependencia donde la función alcanza su valor máximo y muestra una discontinuidad de tipo salto. Los valores de las temperaturas de fusión para cada nanopartícula no solo están en correspondencia con los calculados a partir de las curvas calóricas y la dependencia con la temperatura, sino también, estos son consistentes con los obtenidos a partir del criterio de los índices de Lindemann y de la dependencia del parámetro de orden de enlace Q_6 con la temperatura.

Otra característica que destaca en la Figura 3.40 es que el gap de energía existente entre las partículas optimizada y no optimizada disminuye, para cada valor de temperatura, a medida que el contenido de átomos de platino se incrementa en las estructuras. Físicamente, el resultado es aceptable ya que el aumento del número de átomos de platino en las estructuras hace que estas tiendan a tener un comportamiento muy similar al de la nanopartícula monometálica constituida por este elemento y, en consecuencia, sus puntos de fusión se acercan entre sí cada vez más. La figura también exhibe una región de linealidad más amplia en el caso de las partículas optimizadas por Montecarlo con respecto a las nanoaleaciones y, además, se observa también que en el caso de las aleaciones dicha región de linealidad tiende a ser más larga a medida que el contenido de platino se incrementa. Este resultado es también aceptable y se puede atribuir a la presencia del platino en una mayor concentración, lo cual hace que se produzca un incremento en la estabilidad termodinámica de las partículas,

acercándose esta última a la del clúster de platino monometálico. Adicionalmente, los resultados de la figura muestran también que la presencia de un mayor número de átomos de paladio superficiales tiende a incrementar también la estabilidad termodinámica de las partículas cuando la composición es la misma. Es esta la razón por la cual, en el caso de las partículas optimizadas, independientemente de su composición, su estabilidad siempre es superior.

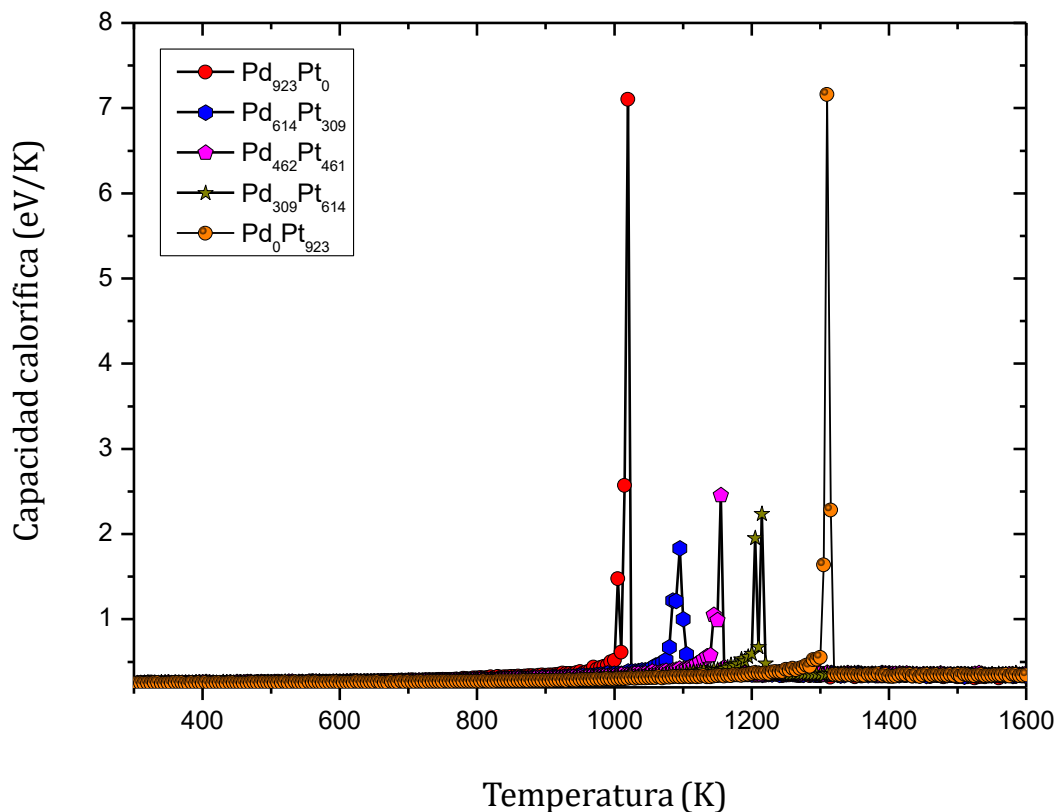


Figura 3.41. Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica para las nanoaleaciones y sistemas monometálicos cuboetaedrales correspondientes a la etapa de calentamiento.

En la Figura 3.42 se muestra la dependencia de los puntos de fusión con respecto al número de átomos de platino, para el caso de las nanoaleaciones puras, calculados a partir de las curvas calóricas y de los criterios de la capacidad calorífica y los índices de Lindeman. En la gráfica de la figura se muestran los puntos experimentales conjuntamente con la curva del ajuste correspondiente, la cual se corresponde con un polinomio de cuarto grado y un coeficiente

de variación muy cercano a la unidad. Esto nos dice que este polinomio de regresión ajusta a los puntos experimentales en una forma muy precisa. Dentro del recuadro de la gráfica se muestran los valores calculados para esta ecuación polinomial, así como el cuadrado del coeficiente de variación.

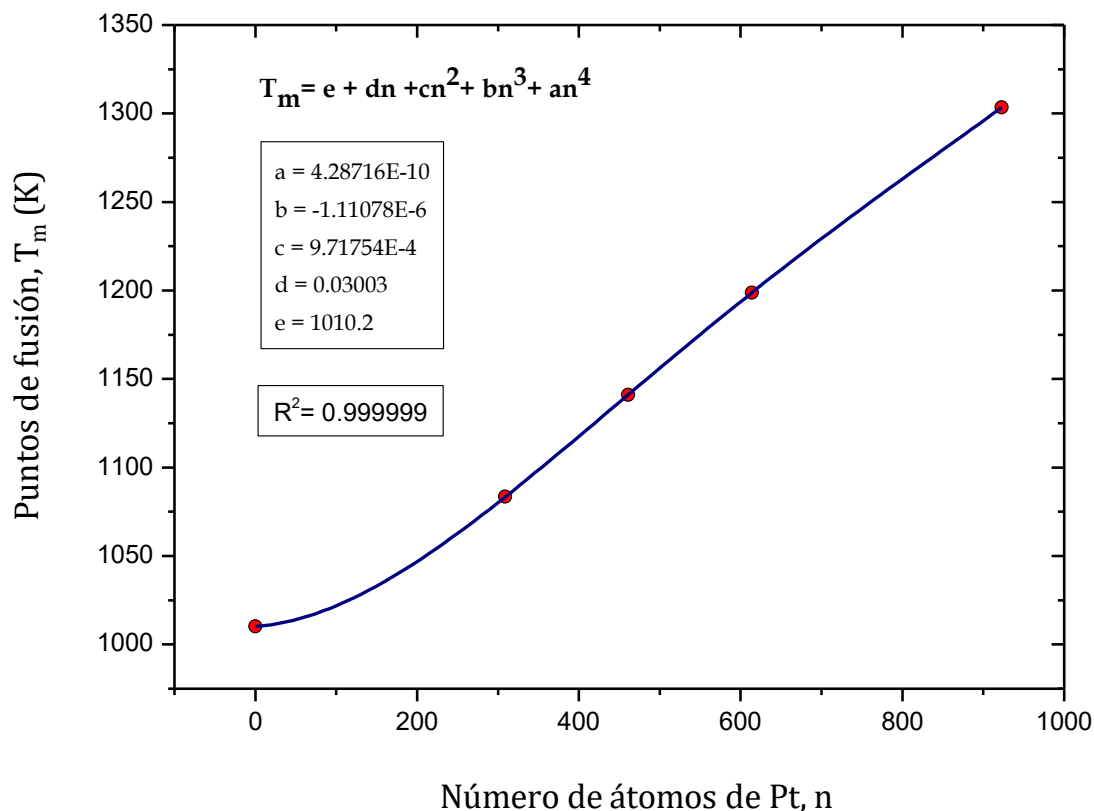


Figura 3.42. Dependencia de los puntos de fusión de las nanoaleaciones de Pd-Pt con el contenido de platino en las estructuras.

Para el caso de la nanoaleación Pd₆₁₄Pt₃₀₉, en la Figura 3.39 se puede observar un comportamiento lineal de la energía potencial por átomo con respecto a la temperatura, en el intervalo de temperatura que va desde 300 hasta 650 K, correspondiente a una razón media cambio en la energía potencial por átomo de 1.368×10^{-4} eV/K. En este intervalo de temperaturas, el clúster no manifiesta cambios estructurales, como será corroborado más adelante, prevaleciendo el empaquetamiento cuboctaedral en la nanopartícula. Este comportamiento lineal está en correspondencia con el observado en las curvas de variación de los índices de Lindemann globales, en el mismo rango de temperaturas, como se puede

observar en la Figura 3.43. A partir de los 650 K, los valores de energía potencial se desvían de esta región de linealidad para continuar incrementándose en una forma aproximadamente lineal entre este valor de temperatura y 825 K, aproximadamente; en esta región el clúster comienza a experimentar ligeras transformaciones estructurales, como se verá más adelante y por otra parte, está comenzando a tener lugar dentro del mismo el fenómeno de difusión atómica de ambas especies metálicas como se puede observar en la Figura 3.44, la cual muestra la dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt como función de la temperatura para la nanoaleación Pd₆₁₄Pt₃₀₉. En esta figura se puede observar, además, como este proceso de difusión atómica se da de una manera lenta en este intervalo de temperaturas, en la que, por un lado, los átomos de Pd manifiestan una tendencia a emigrar hacia la superficie de la partícula mientras que los de Pt son difundidos hacia el centro de masa de la partícula a medida que la temperatura se incrementa; esta corta región de linealidad también se aprecia en la curva de variación de los índices de Lindemann globales en el mismo rango de temperaturas. Una vez sobrepasados los 825 K, la curva de energía potencial evidencia un incremento no lineal (de tipo exponencial) hasta que se produce la transición de fundido alrededor de 1087 K para después continuar incrementándose a una razón constante 2.7614×10^{-4} eV/K hasta la culminación del proceso de calentamiento. En esta región de no linealidad está comenzando a tener lugar en la superficie del clúster un fenómeno de prefusión superficial, el cual se puede apreciar con mayor claridad en la dependencia con la temperatura de los índices de Lindemann (ver Figura 3.43), donde el movimiento enarmónico de los átomos en el clúster es mucho más caótico y desordenado, y la difusión atómica del paladio hacia la superficie y del Pt hacia el núcleo de la partícula se intensifica en una forma suave y de manera no lineal a medida que la temperatura se incrementa. Así, la matriz cristalina de la partícula se va destruyendo paulatinamente, y como se verá más adelante, en la partícula siguen apareciendo nuevos cambios estructurales como se podrá corroborar más adelante a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden

de enlace global Q_6 . La temperatura de transición de fundido para esta estructura (1087 K) también es predicha en una manera muy precisa a partir de la dependencia de los índices de Lindemann (ver Figura 3.43) con la temperatura y una medida adicional de ello, aunque menos precisa, son las curvas de variación de los radios estadísticos de la Figura 3.44 donde la curva correspondiente al Pd experimenta un incremento repentino en su radio estadístico mientras que la del Pt sigue manifestando una caída suave no lineal hasta llegar a un valor mínimo aproximado de 11.4 Å.

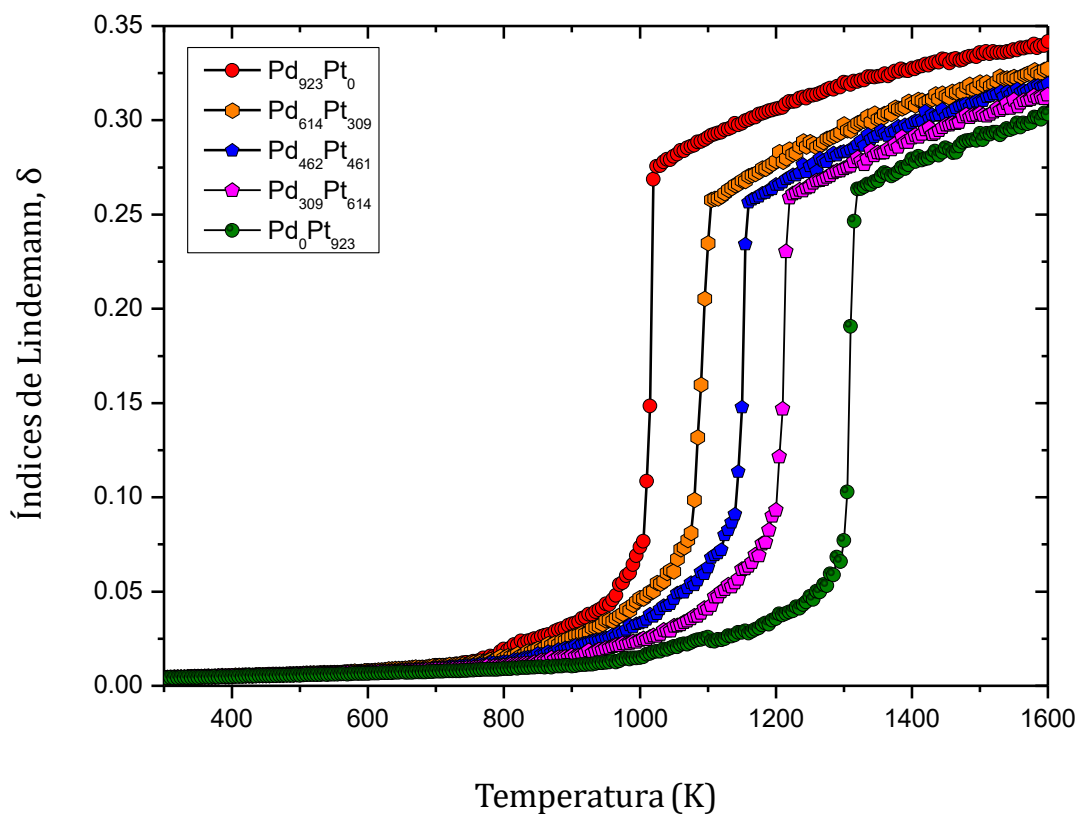


Figura 3.43. Dependencia de los índices de Lindemann globales con las temperatura para las nanoaleaciones y sistemas monometálicos.

Una vez alcanzada la temperatura de transición de fase, el clúster se encuentra en estado líquido y la matriz cristalina ha quedado destruida por completo. A partir de este valor de temperatura, los índices de Lindeman continúan creciendo con la temperatura en una forma no lineal, aproximándose más y más a un valor constante cual se alcanza para cierto valor de temperatura superior

a los 1600 K. Por otra parte, los radios estadísticos de las dos especies muestran en general un crecimiento aproximadamente lineal hasta la culminación del proceso de calentamiento, aunque con muchas fluctuaciones estadísticas en sus valores, las cuales son características del proceso de simulación. Algo interesante que se destaca en la Figura 3.44 es que en una primera fase de la etapa de calentamiento, entre 300 y 900 K aproximadamente, los radios estadísticos del Pd se encuentran siempre por debajo de los correspondientes a los átomos de Pt, y a 900 K, ambas cantidades se igualan.

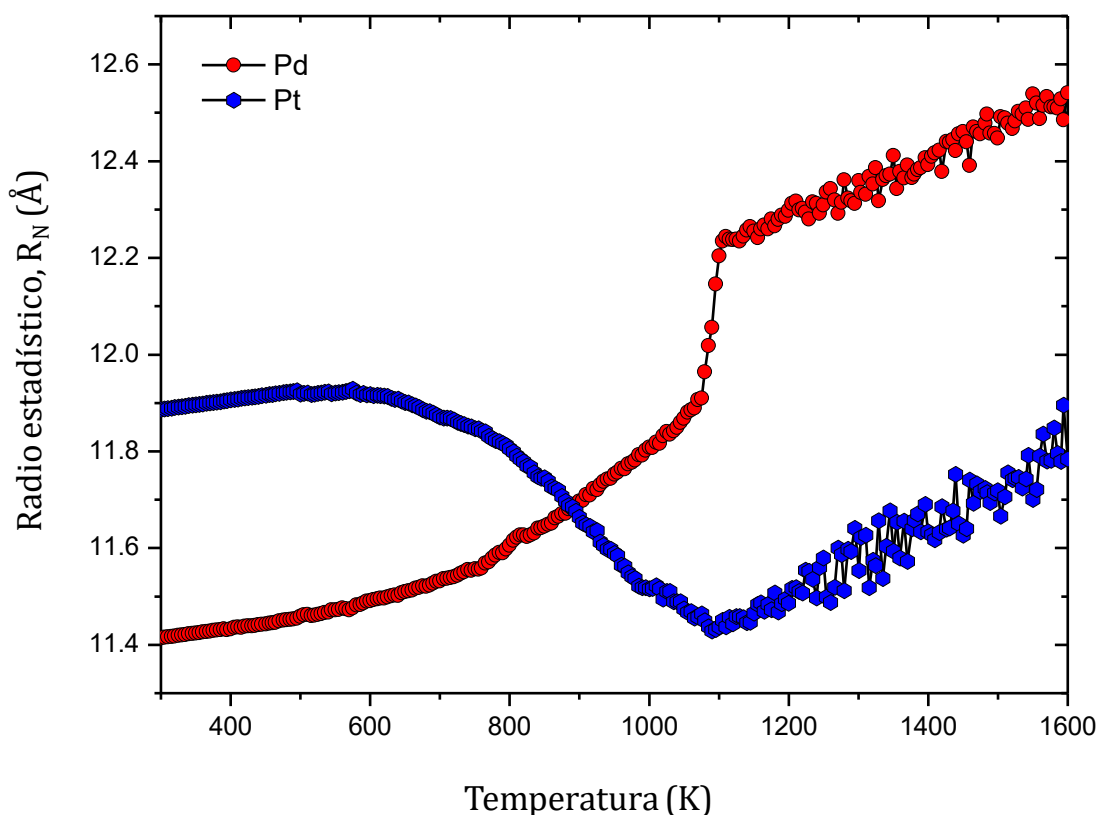


Figura 3.44. Dependencia de los radios estadísticos con la temperatura para los átomos de Pd y Pt en la nanoaleación cubo-octaédrica $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ durante el calentamiento.

Esto significa que, de manera colectiva, en esta etapa los átomos de Pt se encuentran más alejados del centro de masa de la partícula que los de Pd y esto es una clara evidencia de la difusión atómica de las dos especies metálicas, en las que los átomos de Pd tienden a alejarse en forma colectiva del núcleo de la partícula, mientras que los de Pt manifiestan una tendencia a difundirse hacia

el interior. Una vez alcanzado este valor de temperatura, los radios estadísticos del Pd pasan a estar por encima de los del Pt y hasta la culminación del proceso de calentamiento, lo cual pone de manifiesto que el primer elemento metálico continúa exhibiendo una tendencia a ocupar de manera global las regiones más externas de la partícula mientras que los de Pt, continúan difundándose hacia su núcleo a medida que la temperatura continúa incrementándose. Al final del proceso de calentamiento, las evidencias indican la formación de una estructura amorfa rica en átomos de Pd los cuales se encuentran mayoritariamente segregados sobre la superficie u ocupando sitios adyacentes y rodeando a un núcleo sólido conformado principalmente por átomos de Pt. Además, dada la composición atómica del clúster, es probable que en el interior de la partícula haya tenido lugar un fenómeno de entremezclado de las dos especies; sin embargo, no contamos en este trabajo con suficientes elementos para comprobar esta hipótesis- solo se pueden hacer inferencias a partir de las curvas de los radios estadísticos. No obstante, los resultados mostrados en tales curvas demuestran en una forma clara que el Pd prefiere estar en la superficie del clúster aún después de fundido. A diferencia del clúster de Pd₆₁₄Pt₃₀₉ optimizado con el método de Montecarlo, en esta nanoaleación pura ocurre un fenómeno de migración de los átomos de Pd hacia la superficie, mientras que en el primero, los átomos de Pd se encuentran de manera colectiva desde el inicio de la simulación y a lo largo de todo el proceso de calentamiento, distribuidos en su mayoría sobre la superficie de la partícula y ocupando sitios cercanos a esta y como ya se discutió, su origen está en la aplicación de este método, pero al final del proceso de calentamiento, en ambas nanopartículas se obtienen estructuras amorfas ricas en átomos de Pd los cuales se distribuyen de manera aleatoria en las corazas superficiales o bien, ocupando sitios cercanos a la superficie, los cuales se encuentran rodeando a núcleos líquidos constituidos fundamentalmente por átomos de Pt; como ya se mencionó, es muy probable de que en ambos casos ocurra un fenómeno de entremezclado de las dos especies principalmente en las interfaces existentes entre las corazas superficiales y los núcleo de las partículas.

En relación con la nanoaleación Pd₄₆₂Pt₄₆₁, los resultados de la Figura 3.39 evidencian un incremento lineal en la energía potencial con respecto a la temperatura en el intervalo comprendido entre 300 y 650 K, y donde la geometría de la partícula no ha experimentado cambios estructurales considerables, como se podrá corroborar más adelante a partir del parámetro de orden de enlace global Q_6 . Esta región de linealidad es un poco más amplia que en la estructura Pd₆₁₄Pt₃₀₉, hecho que se atribuye a la presencia del platino en mayor concentración; dicha región de comportamiento lineal también se puede observar en la dependencia de los índices de Lindemann globales con la temperatura, en una forma mucho mejor definida (ver Figura 3.43). Por otra parte, entre 300 y 525 K aproximadamente, la Figura 3.45 muestra un incremento lineal tanto en los radios estadísticos del Pd como en los del Pt con una razón media de cambio de $1.87 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$, la cual es muy pequeña; además, ambas curvas son aproximadamente paralelas y muy cercanas entre sí, hasta que se interceptan alrededor de 640 K. En este intervalo de temperaturas (300-640 K), los radios estadísticos del Pd siempre se encuentran por debajo de los correspondientes al Pt de modo que, de manera colectiva los átomos de Pd están más cerca del centro de masa de la partícula que los de Pt; sin embargo, esto no ocurre en el sistema optimizado con el método de Montecarlo, discutido con anterioridad. Al comparar estos resultados con los correspondientes a la nanoaleación Pd₆₁₄Pt₃₀₉ podemos ver que hay similitudes en cuanto a la observación del párrafo anterior; sin embargo, existe una discrepancia significativa en el gap ($R_{Pt} - R_{Pd}$) de los radios estadísticos del Pd y el Pt al inicio de las simulaciones (300 K), hecho que será resumido en una tabla más adelante. Después de 650 y hasta 950 K aproximadamente, la Figura 3.39 exhibe una segunda región en la cual la energía potencial exhibe un nuevo comportamiento lineal (creciente) con el incremento de la temperatura, aunque con menor pendiente y donde la función para los radios estadísticos del Pd crece también en forma monótona, suave y mucho más rápidamente que en la primera región de linealidad. Contrariamente, los radios estadísticos del Pt decrecen en forma lenta en dicho intervalo, pero mucho más rápido que en la

primera región de linealidad, lo cual es un indicador de que el proceso de difusión está ocurriendo en el clúster para las dos especies atómicas; los átomos de Pd continúan emigrando hacia las capas más externas de la partícula, alejándose cada vez más de su centro de masa, mientras que los de platino se siguen difundiendo hacia su núcleo acercándose colectivamente al centro de masa conforme la temperatura se incrementa. Después de los 950 K, la curva de energía potencial revela un marcado incremento no lineal, indicando que además de existir una continuidad en el proceso de difusión atómica de las dos especies, en el clúster está comenzando a ocurrir un fenómeno de prefusión superficial; a partir de este valor de temperatura, la partícula empieza a manifestar transformaciones estructurales significativas como será corroborado más adelante. Esta región de no linealidad, de tipo exponencial, se puede observar con una mayor claridad en la dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura (ver Figura 3.43) y está en correspondencia con los resultados de la Figura 3.39). Una vez alcanzada la temperatura de transición de fundido para el clúster (1140.8 K), la matriz cristalina se ha destruido por completo y la partícula se encuentra en estado líquido. El valor predicho para el punto de fusión de este clúster por los criterios de la variación de la energía potencial, la capacidad calorífica y los índices de Lindemann coinciden de manera muy precisa como se puede apreciar en la Figura 3.39, Figura 3.47 y Figura 3.43; por otro lado, también la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura, aunque de una manera no tan precisa, podría ayudar a identificar la temperatura de fusión del clúster. Una vez que la partícula se encuentra en el estado líquido, la energía potencial continúa incrementándose de manera lineal con la temperatura y los resultados correspondientes a la nanoaleación se traslapan con los del clúster optimizado por Montecarlo como se puede observar en la Figura 3.40. Sin embargo, los índices de Lindemann evidencian un incremento con la temperatura de tipo no lineal, acercándose al mismo valor que en el caso del clúster Pd₆₁₄Pt₃₀₉, y el cual es también alcanzado después de los 1600 K; este valor constituye una asíntota horizontal para la gráfica de la función. Una vez culminado el proceso

de calentamiento, el gap para los radios estadísticos observado entre el Pd y el Pt parece tener el mismo ancho para las nanopartículas Pd₆₁₄Pt₃₀₉ y Pd₄₆₂Pt₄₆₁ como se puede observar en la Figura 3.44 y Figura 3.45.

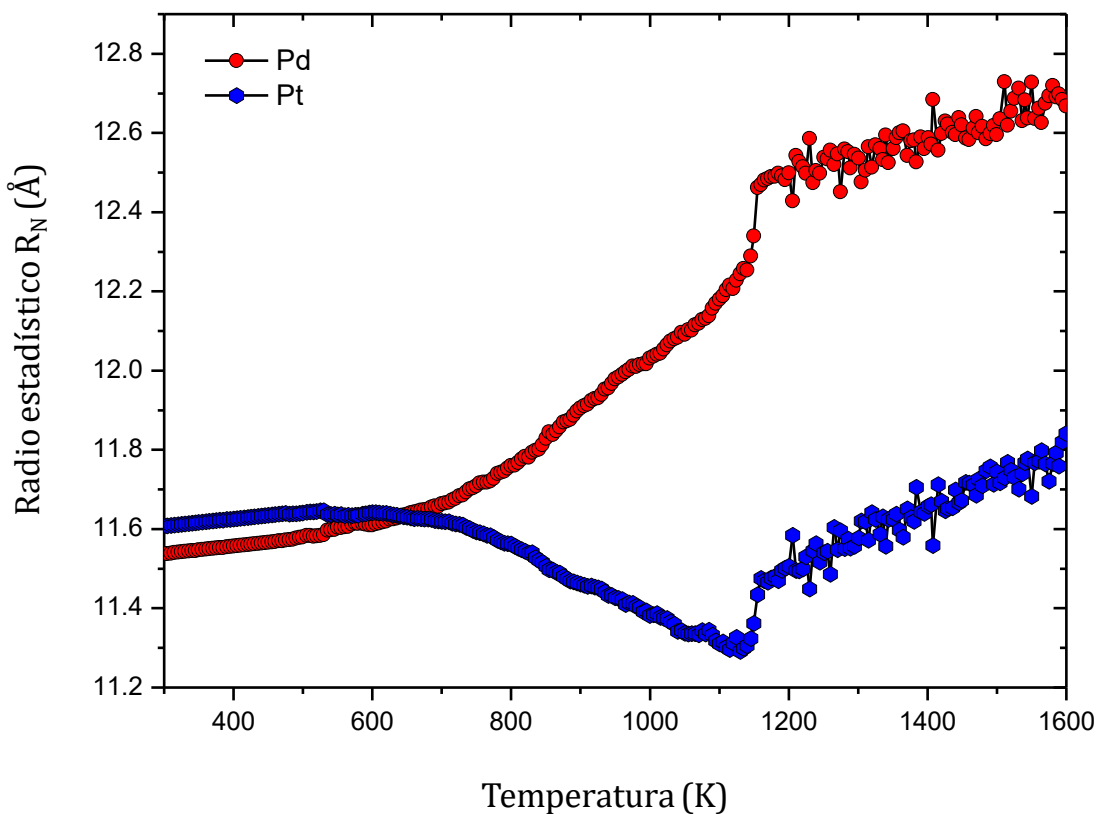


Figura 3.45. Dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con la temperatura para la nanoaleación Pd₄₆₂Pt₄₆₁ durante el proceso de calentamiento.

En resumen, cuando se comparan los radios estadísticos del paladio y el platino para la nanoaleación pura Pd₄₆₂Pt₄₆₁ (ver Figura 3.45), se puede apreciar que las curvas correspondientes a estos radios, se cortan en cierto valor de temperatura lo cual es un indicador de que a bajas temperaturas, por debajo de este punto de corte, los átomos de Pd se encuentran distribuidos colectivamente, en forma aleatoria a una menor distancia del centro de masa de la partícula que los de platino. Cuando se alcanza este punto de corte en las curvas, los radios estadísticos de las dos especies se igualan alrededor de 650 K pero una vez que este valor de temperatura es sobrepasado, los átomos de Pd pasan a estar por encima de los correspondientes al Pt, de modo que continúan alejándose cada vez más

del centro de masa de la partícula conforme la temperatura se incrementa; contrariamente, los de Pt se siguen concentrando colectivamente en torno a éste en un cierto intervalo de temperaturas, para luego incrementarse después de la ocurrencia del cambio de fase y hasta la culminación del proceso de calentamiento. Sin embargo, como al final del proceso de calentamiento, el valor del radio estadístico de los átomos de Pd es de manera promediada 0.8 \AA más grande que el de los de Pt, esto es un indicador de que los primeros se han difundido hacia las capas más externas de la partícula, segregándose sobre la superficie y en sitios cercanos a esta. De igual manera, es muy probable que en esta partícula se esté dando también un entremezclado entre las dos especies atómicas en la interfaz existente entre la coraza de Pd y el núcleo de Pt y de igual manera, en algunos sitios cercanos a la superficie. Así, se ha obtenido una estructura amorfa de tipo núcleo-coraza, con una coraza líquida conformada mayoritariamente por átomos de Pd, la cual envuelve a un núcleo en estado líquido de átomos de Pt. Para la estructura optimizada por Montecarlo, este fenómeno no se llega a dar de manera global y es por ellos que, en ningún momento, las curvas se cortan; en este caso, los átomos de Pd permanecen siempre en las capas o sitios más externos. Habría que analizar la relación existente entre los gaps inicial y final como función de la composición y tratar de determinar si existe alguna correlación entre ellos. Esto será llevado a cabo más adelante.

Para la estructura $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$, en la Figura 3.39 se puede observar un comportamiento lineal en la curva de energía potencial en el rango de temperaturas que va desde 300 hasta 750 K. Esta región de linealidad está presente también en el mismo intervalo y en una forma muy bien definida, en la dependencia de los índices de Lindemann globales como puede observarse en la Figura 3.43 y este hecho reviste gran importancia porque en esta etapa el clúster aún no ha experimentado cambios estructurales significativos, y como se verá posteriormente, a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 , la matriz cristalina de la partícula no muestra indicios de destrucción, permaneciendo casi idéntica a la original; en esta región el movimiento

enarmónico de los átomos de ambas especies es relativamente lento y aleatorio y por otra parte, dichos átomos no han sufrido fuertes desplazamientos desde sus posiciones de equilibrio como resultado de la absorción de energía calorífica de manera que también, a medida que la temperatura se incrementa en este intervalo de temperaturas, los átomos de las dos especies no se han desplazado mucho desde sus posiciones de equilibrio originales y en forma colectiva con respecto al centro de masa de la partícula. Esto último se puede corroborar en la Figura 3.46, que muestra la dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt como función de la temperatura para esta estructura durante el proceso de calentamiento. La primera cosa interesante que se puede ver es el hecho de que los radios estadísticos del Pd se encuentran por debajo de los de Pt en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 825 K, aproximadamente y esto se atribuye a la distribución atómica inicial de ambas especies; de esto se desprende que en esta primera etapa del proceso de calentamiento los átomos de Pd se encontraban de manera colectiva más concentrados alrededor del centro de masa de la partícula que los de platino para cada valor de temperatura dentro del intervalo. Sin embargo, a medida que la temperatura se incrementa, hay una tendencia a la uniformidad en la distribución atómica de las dos especies hasta que esta alcanza los 825 K. Para este valor de temperatura, ambas especies atómicas se encuentran distribuidas en forma homogénea y con cierta simetría alrededor del centro de masa de la partícula; sin embargo, las evidencias señalan una tendencia general de los átomos de Pt a acercarse al centro de masa de la partícula mientras que los de Pd, se alejan paulatinamente de este conforme la temperatura es incrementada. Después de los 825 K, la curva de los radios estadísticos del Pd pasa a estar por encima de la curva del Pt y este comportamiento se conserva hasta la culminación del proceso de calentamiento; esto constituye una evidencia clara de que los átomos de Pd prefieren estar ocupando los sitios más cercanos a la superficie de la partícula con respecto a los de Pt. La separación entre las dos curvas al final del proceso de calentamiento, de unos 1.1647 Å, muestra que al final de este proceso, se ha obtenido una estructura

amorfa de tipo núcleo-coraza con una superficie rica en átomos de Pd la cual rodea a un núcleo constituido fundamentalmente por átomos de Pt; sin embargo, en la superficie de la estructura y sitios cercanos a esta, se está dando un fenómeno de entremezclado de los dos elementos. Este fenómeno de entremezclado se puede atribuir a la baja densidad superficial de los átomos de Pd en comparación con los de Pt, de modo que los primeros no resultan suficientes para cubrir completamente a la superficie de la partícula y mucho menos, para completar las capas de la superficie en la región de bajas temperaturas y antes de la ocurrencia de la transición de fundido. En la figura se puede apreciar también que en el intervalo de temperaturas entre 300 y 650 K la curva para los radios estadísticos de los átomos de Pt muestra un comportamiento lineal, con una razón media de cambio con respecto a la temperatura de aproximadamente igual a $1.55 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$; esta razón de cambio es muy pequeña y constituye un indicador que en este rango de bajas temperaturas, los átomos de Pt no han experimentado algún desplazamiento significativo desde sus posiciones de equilibrio originales y en consecuencia, con respecto al centro de masa de la partícula. En el caso del Pd, los radios estadísticos muestran un comportamiento lineal en un rango de temperaturas más corto, comprendido entre 300 y 550 K, con una razón media de cambio de $2.01 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$, la cual es ligeramente superior a la del platino y esto es un indicador de que los átomos de Pd muestran una tendencia a desplazarse desde sus posiciones de equilibrio originales en una forma más prematura y acelerada que los de Pt. Además, el movimiento enarmónico de los átomos de Pd tiende a ser más intenso que los de Pt, los cuales experimentan vibraciones ligeramente más fuertes que los de platino en torno a sus posiciones de equilibrio y estas evidencias podrían ser explicadas por el hecho de que el Pd tiene una energía de superficie menor que el Pt. Estos pequeños desplazamientos de las dos especies atómicas desde sus posiciones de equilibrio demuestran que, en los intervalos de temperatura analizados, la estructura conserva de manera casi íntegra, la geometría cuboctaedral como será corroborado posteriormente

cuando se discutan los resultados de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 , pero a pesar de esto, son una señal de que el fenómeno de difusión atómica está teniendo lugar. Entre 650 y 800 K, aproximadamente, los radios estadísticos del Pt muestran una segunda etapa de linealidad, pero estos tienden a disminuir monótonamente en una forma lenta con una razón media de decrecimiento de $-1.56 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$, lo cual se puede interpretar como que a medida que la temperatura se incrementa en este intervalo, de manera colectiva los átomos se acercan en promedio 1.56 \AA por cada grado Kelvin al centro de masa de la partícula.

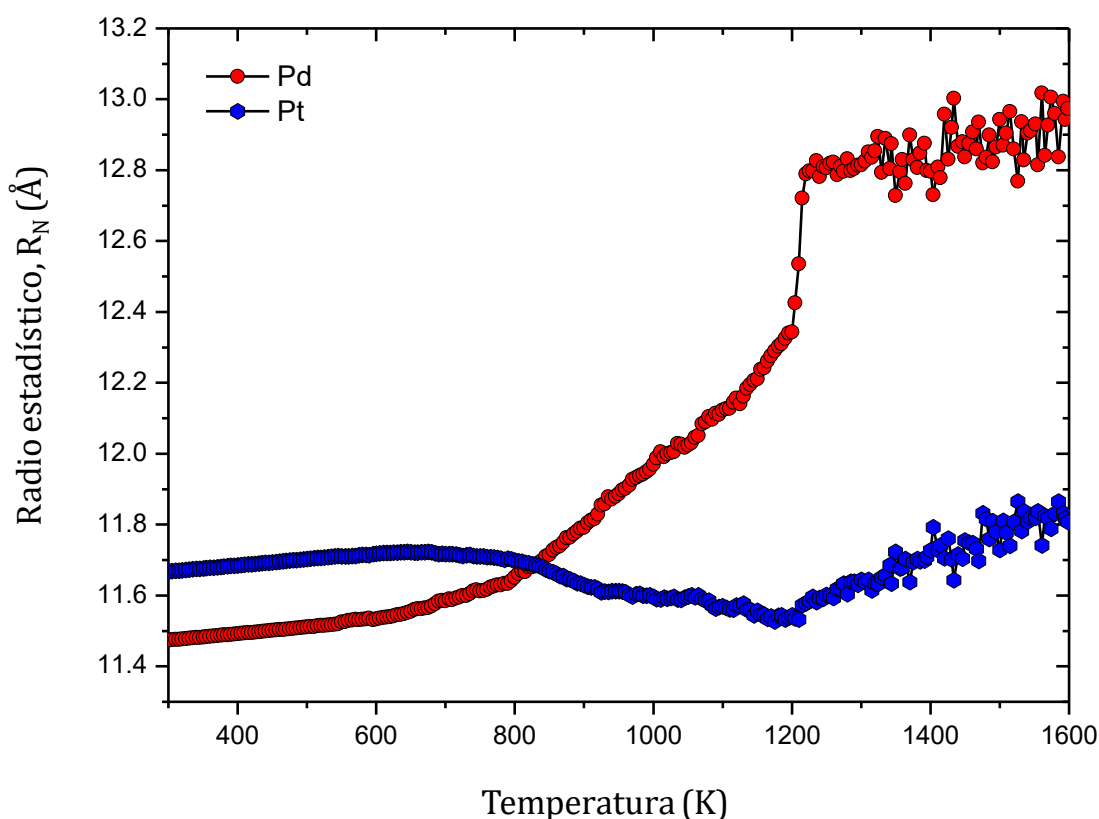


Figura 3.46. Dependencia con la temperatura de los radios estadísticos del paladio y el platino para la nanoaleación cubo-octaédrica $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ durante el proceso de calentamiento.

Por otra parte, para el caso de los átomos de Pd, la situación se torna diferente; entre 550 y 800 K, los radios estadísticos de esta especie evidencian un crecimiento de tipo exponencial rápido y en forma continua, y en este rango de temperaturas, la razón instantánea de cambio del radio estadístico con respecto

a la temperatura es siempre creciente y positiva, lo cual evidencia que la difusión atómica de esta especie ocurre en una forma más acelerada que la del Pt. En el caso del Pd, se produce una difusión paulatina de los átomos hacia la superficie, mostrando una tendencia a segregarse sobre esta y en sitios contiguos; esto queda corroborado a partir del incremento de los radios estadísticos de esta especie. Por el contrario, los átomos de Pt evidencian una tendencia a concentrarse en torno al centro de masa de la partícula a medida que la temperatura se incrementa entre 650 y 800 K. Después de los 800 K, los radios estadísticos del Pt continúan disminuyendo en forma lineal mientras que los del Pt se incrementan exponencialmente, y más rápidamente, hasta que sus valores se igualan alrededor de 825 K; para este valor de temperatura, los átomos de ambas especies metálicas se encuentran distribuidos aleatoriamente alrededor del centro de masa de la partícula en una forma colectiva y a la misma distancia media medida con respecto a este; esta evidencia es un indicador de la existencia de un fuerte entremezclado de las dos especies atómicas para este valor común del radio estadístico en la interfaz de la estructura.

Una vez que la temperatura sobrepasa los 825 K, los radios estadísticos del Pt continúan disminuyendo lentamente, mientras que los del Pd se incrementan rápidamente en una forma no lineal, con muchas fluctuaciones en sus valores, hasta que se alcanza la temperatura de transición de fase sólido a líquido, a 1200 K. En el caso del Pd, se produce un incremento abrupto y repentino en el radio estadístico en este valor de temperatura para luego seguir incrementándose paulatinamente, con fluctuaciones hacia arriba y hacia abajo, hasta la culminación del proceso de calentamiento. Este resultado es interesante en el sentido de que también podría dar una idea aproximada del valor de temperatura para el cual se produce la transición de fundido. En el caso del Pt, no se evidencia este incremento abrupto en su radio estadístico; más bien, este continúa incrementándose de manera general en una forma lineal, pero manifestando una menor variabilidad que en el caso del Pd. Esto se puede atribuir a que el Pt es mucho más estable dado que tiene una mayor energía de superficie que el Pd. A

modo de resumen, los resultados para los radios estadísticos podrían servir también como un criterio, aunque no tan preciso, para la localización del punto de fusión de la estructura. El valor predicho a partir de esta dependencia está en correspondencia con los valores calculados a partir de las curvas calóricas de la Figura 3.39, de las curvas de capacidad calorífica de la Figura 3.47 y de la dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura de la Figura 3.43.

Al realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos para los radios estadísticos, para explicar el fenómeno de difusión atómica, y en particular, las tendencias de segregación atómica del Pd en la superficie de las partículas al final del proceso de calentamiento, usando los potenciales interatómicos de Gupta y EAM, respectivamente, podemos ver que independientemente del tipo de potencial, los resultados de la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura indican una tendencia del Pd a segregarse en la superficie de las partículas y a ocupar sitios cercanos a esta. Por otra parte, también se predice la ocurrencia de un entremezclado de las dos especies en diferentes regiones de las partículas principalmente en la interfaz entre los núcleos y las corazas; a mayor concentración de Pd, el entremezclado ocurre más en el interior de los clústeres mientras que, a bajas concentraciones, los resultados evidencian que el entremezclado tiende a ocurrir más cerca de superficie dada la menor energía de superficie del Pd y como resultado de esto, este elemento tiende a emigrar hacia las regiones más externas de las partículas. Asimismo, los resultados obtenidos con el uso de ambos potenciales predicen también una tendencia a la formación de estructuras líquidas de tipo núcleo-coraza al final del proceso de calentamiento, conformadas por una coraza rica en átomos de Pd, las cuales rodean a un núcleo constituido principalmente por átomos de Pt. Evidentemente, el espesor de la coraza al final del proceso de calentamiento, y el volumen del núcleo de la partícula en el estado líquido son dependientes de la composición. El hecho de que entre las curvas para los radios estadísticos de las nanoaleaciones, obtenidas con los dos potenciales interatómicos, haya similitudes y

diferencias en su comportamiento se atribuye fundamentalmente al tipo de potencial utilizado y a las fluctuaciones estadísticas propias del propio proceso de medición. Además, en párrafos anteriores ya se comentó que el potencial interatómico del modelo del átomo embebido no es del todo apropiado para predecir ciertas propiedades de los clústeres y, por otra parte, podría no predecir de manera adecuada la trayectoria de las partículas al aumentar la temperatura. Otra cosa interesante que hay que mencionar es que los valores de energía potencial obtenido con el potencial EAM son mucho más altos que los obtenidos con el potencial de Gupta y esto es algo que ocurre desde el inicio de las simulaciones; este hecho podría verse reflejado también en el comportamiento de los radios estadísticos. En consecuencia, el potencial EAM da lugar a estructuras menos estables que las obtenidas con el potencial de Gupta.

En la Figura 3.47 se muestran las curvas de variación del parámetro de orden de enlace global Q_6 con respecto a la temperatura para cada una de las nanoaleaciones conjuntamente con las partículas monometálicas. La primera cosa interesante que se puede observar es que todas las estructuras manifiestan una transición de fase de una geometría cuboctaedral basada en una estructura fcc hacia el estado líquido y que además, este criterio constituye también un buen medio para predecir los puntos de fusión de cada partícula, el cual está en muy buena concordancia con las predicciones hechas a partir de las curvas caloríficas (Figura 3.39), así como de las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.47) y los índices de Lindemann globales (ver Figura 3.43). Al comparar estos resultados con los correspondientes a las nanoaleaciones optimizadas previamente con el método de Montecarlo (ver Figura 3.34) antes de ser sometidas a simulación, podemos ver que en el caso de las nanoaleaciones puras los valores de los parámetros de orden de enlace global disminuyen también, aunque de manera general, en una forma no lineal a medida que la temperatura se incrementa y además, esto ocurre en un intervalo amplio de temperaturas; en este caso, cada una de las curvas muestra oscilaciones en

los valores del parámetro Q_6 después de los 600 K, aproximadamente. Los resultados correspondientes a los sistemas monometálicos ya fueron discutidos con anterioridad cuando se analizaron las muestras optimizadas por Montecarlo. Para el caso de la nanoaleación $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ se puede observar un comportamiento lineal en la curva de Q_6 entre 300 y 600 K, aproximadamente, donde el parámetro de orden de enlace global experimenta una disminución de 0.5684 a 0.5623 a medida que la temperatura crece en este intervalo. Este resultado es un indicador de que en la estructura sigue predominando el orden químico cuboctaedral basado en una fcc, y esta evidencia es congruente con las observaciones de la Tabla 2.2, donde se aprecia que una estructura fcc ideal tiene un valor de $Q_6 = 0.57452$.

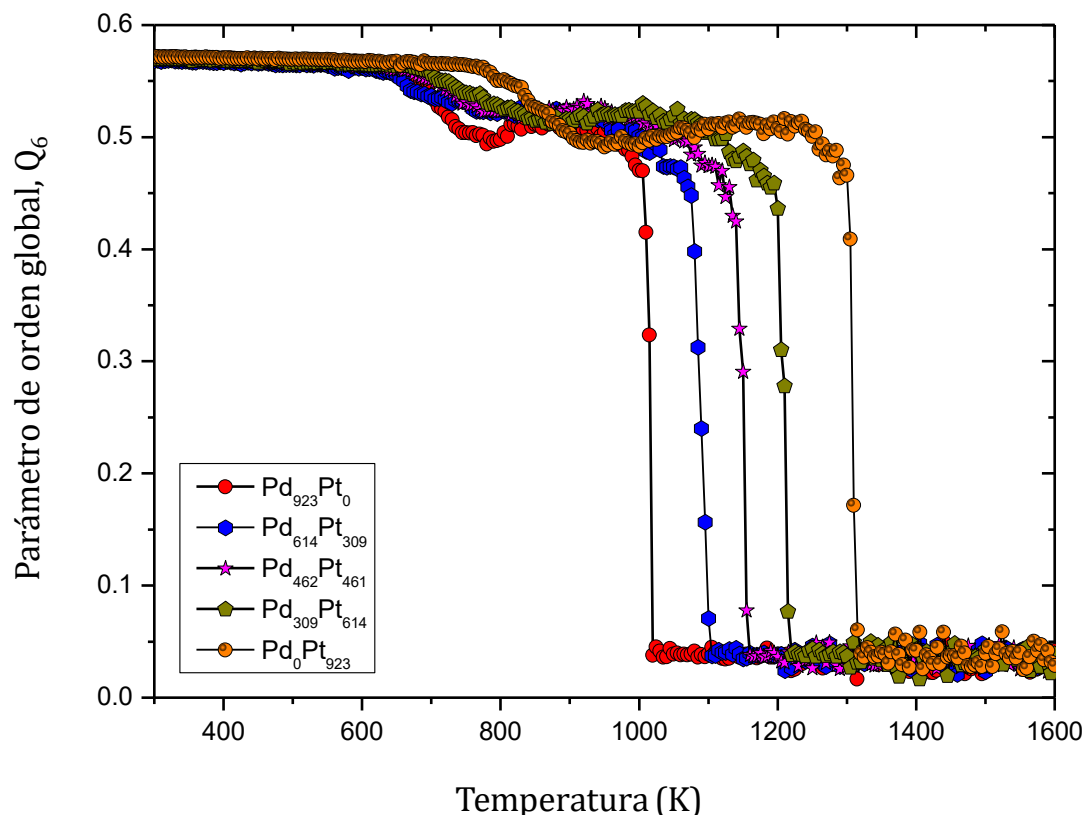


Figura 3.47. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para las nanoaleaciones de Pd-Pt y los sistemas monometálicos durante el proceso de calentamiento.

En el caso de las configuraciones que se generan en este intervalo a medida que la temperatura se incrementa, los valores de Q_6 para cada una se diferencian

muy poco del valor ideal cada una es estas estructuras generadas es no ideal; es decir, una estructura cuboctaedral con defectos geométricos. Esta pérdida de la idealidad tiene su origen en los pequeños desplazamientos que experimentan los átomos desde sus posiciones de equilibrio originales con el incremento de la temperatura como ya fue discutido con anterioridad al analizarse los resultados de la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura para esta estructura en la Figura 3.44. Después de los 600 K, los valores del parámetro Q_6 siguen disminuyendo en una forma no lineal y este proceso continua hasta que se produce la transición de fundido alrededor de 1086.6 K, donde el valor de este parámetro decae rápidamente hacia cero, indicando que la partícula se encuentra ya en el estado líquido. A partir de aquí la partícula permanece en un estado amorfo hasta la culminación del proceso de calentamiento. En el proceso de evolución estructural de la partícula, después de los 600 K, existe cierta probabilidad de que la partícula haya transitado de manera local por cierto orden químico de los tipos bcc, hcp o Dh, o muy poco probable, que la estructura haya evolucionado desde un empaquetamiento cuboctaedral (basado en una fcc) a cualquiera de estos órdenes químicos, pero de manera global. Como ya se ha mencionado con anterioridad, lo que debe haber ocurrido en el caso de esta partícula y el resto, es que como resultado del incremento del movimiento enarmónico de los átomos y debido al abandono de sus posiciones de equilibrio originales con el incremento de la temperatura, es muy probable que en diversas regiones del clúster se vaya destruyendo el empaquetamiento fcc. Esto hace que los átomos de las dos especies se difundan dentro del clúster, tendiendo a ocupar otros sitios dentro del volumen o cerca de la superficie, y como resultado, el parámetro de orden local para una porción del total de los átomos disminuye, lo cual se ve reflejado en una disminución del orden químico local para estos átomos y, por consiguiente, en el global Q_6 . Con el reacomodo de los átomos en los nuevos sitios, es muy probable que se originen de manera local otros tipos de empaquetamientos como los mencionados con anterioridad y esto hace que el orden químico cuboctaedral vaya desapareciendo paulatinamente con el incremento de la

temperatura hasta que la matriz cristalina se destruye por completo una vez que ha ocurrido la transición de fundido. De este modo, siempre habrá un predominio del orden químico cuboctaedral maclado a lo largo del proceso de calentamiento y hasta antes de la ocurrencia del cambio de fase.

Para el caso de la nanoaleación $\text{Pd}_{462}\text{Pt}_{461}$ se tiene un comportamiento similar al de la partícula $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$. En esta nanopartícula, también el parámetro Q_6 evidencia un comportamiento lineal en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 625 K, experimentando una disminución en el intervalo comprendido de 0.5692 a 0.5621. Este resultado demuestra que la partícula presenta una estructura de tipo cuboctaedral maclada en este rango de temperaturas; la disminución observada en el parámetro Q_6 se origina en la caída del orden químico local en cierta porción de los átomos del clúster, los cuales ya han sufrido diversos desplazamientos desde sus posiciones de equilibrio originales como resultado del incremento de la temperatura y en consecuencia esta se ve reflejado, como ya se mencionó, en una disminución del orden químico global. Estos desplazamientos que experimentan los átomos desde sus posiciones de equilibrio, y que a su vez hacen que el clúster se vaya deformando poco a poco a medida que la temperatura se incrementa, está directamente relacionado con el incremento observado en la Figura 3.45 para los radios estadísticos de las dos especies en este rango de temperaturas, los cuales son una clara evidencia de la difusión atómica, como ya fue analizado. En el caso de esta nanopartícula, se puede observar que la región de linealidad inicial es un poco más amplia que en el clúster $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ y este hecho se puede atribuir a que esta estructura tiene un contenido de platino más elevado, lo cual le brinda a la partícula una mayor estabilidad termodinámica. Estos resultados están también en correspondencia con las observaciones de las curvas calóricas de la Figura 3.39 y de la dependencia con la temperatura de los índices de Lindemann de la Figura 3.43 donde aparecen regiones de linealidad en este mismo rango de temperatura, las cuales nos dan información valiosa de que el clúster no ha experimentado cambios estructurales significativos, conservando por lo tanto, la geometría cuboctaedral

maclada original. Una vez sobrepasados los 625 K, la curva de Q_6 evidencia una disminución en una forma aproximadamente lineal en el rango de temperaturas desde 625 hasta 775 K y en una forma más rápida, con una razón media de decrecimiento en el parámetro Q_6 con respecto a la temperatura de $-1.43 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ -de 0.5692 a 0.5227. Esto significa que la partícula sigue modificando paulatinamente su estructura con el incremento de la temperatura y que, por lo tanto, la matriz cristalina se sigue deformando; sin embargo, en la estructura sigue existiendo un predominio del orden químico fcc. Entre 775 y 925 K, aproximadamente los valores de Q_6 permanecen casi constantes alrededor de 0.525 lo cual nos dice que la estructura del clúster permanece casi intacta, sin cambio alguno, aunque como consecuencia de la difusión atómica, internamente siguen ocurriendo pequeñas transformaciones y continúan apareciendo defectos. No obstante, una vez que la temperatura sobrepasa los 925 K y antes de la transición de fundido-etapa en la que comienza a tener lugar la prefusión superficial (ver Figura 3.39 y Figura 3.43)-el parámetro de orden de enlace global del clúster disminuye rápidamente en forma no lineal hasta que se produce la transición de fase alrededor de 1140.8 K como se puede observar en la Figura 3.47 y como se ha predicho también a partir de las curvas calóricas y de los criterios de la capacidad calorífica y los índices de Lindemann. Como puede ver de esta figura, el orden químico local del clúster también disminuye rápidamente, y como ya se ha comentado, esto hace que de manera promediada el orden químico global también disminuya, existiendo cierta probabilidad de tener en el interior de la partícula algunas regiones con otros tipos de empaquetamientos distintos al fcc, pero de manera localizada. No obstante, antes de la destrucción por completo de la red cristalina en la partícula, el empaquetamiento que prevalece es el fcc y una vez que se ha producido el cambio de fase sólido-líquido, el parámetro de orden de enlace global Q_6 decae rápidamente a cero indicando que la partícula ya se encuentra en estado líquido.

En el caso de la nanoaleación $\text{Pd}_{309}\text{Pt}_{614}$ el comportamiento para la dependencia de Q_6 con la temperatura es muy similar al de las estructuras anteriores.

La curva correspondiente a esta nanopartícula muestra un comportamiento lineal entre 300 y 700 K el cual está en correspondencia con las regiones de linealidad encontradas en las dependencias con la temperatura de la energía potencial (ver Figura 3.39) y los índices de Lindemann (ver Figura 3.43). En esta etapa de linealidad, debido al movimiento lento de los átomos, estos experimentan en promedio pequeños desplazamientos desde sus posiciones de equilibrio originales y respecto al centro de masa de la partícula (alrededor de 1.70×10^{-4} Å/K) como se puede corroborar en la dependencia con la temperatura de los radios estadísticos de la Figura 3.46. Sin embargo, la aparición del fenómeno de difusión atómica, el cual está comenzando a ocurrir en todo el clúster, como resultado del surgimiento de algunas vacancias y pequeños defectos localizados en la red cristalina, hacen que el clúster comience a sufrir pequeñas transformaciones estructurales (casi imperceptibles), aunque durante esta etapa, sigue habiendo una prevalencia de la geometría cuboctaedral maclada. De 700 a 875 K, aproximadamente, la Figura 3.47 revela una disminución en el parámetro de orden de enlace global de 0.5563 a 0.5121, lo cual es una evidencia de que el clúster continúa experimentando transformaciones estructurales con el aumento de la temperatura- como ya se ha comentado, esta caída en los valores de este parámetro global tiene su origen en la disminución de los parámetros de orden de enlace local de cierta porción de los átomos en la estructura, lo cual hace que el orden químico local en las regiones que ocupan dichos átomos también disminuya. Consecuentemente, esto se ve reflejado en el decrecimiento del orden químico global, pero básicamente este último sigue predominando en la partícula. Sin embargo, existe cierta probabilidad de que, de manera local, la partícula se haya transformado estructuralmente desde un empaquetamiento fcc a otro bcc o hcp, aunque en relación con esto, no se cuenta con información relevante dado que en el trabajo no se aplicó ninguna técnica o método cuantitativo que ayuden a soportar esta hipótesis, como, por ejemplo, el método del CNA. Es aún mucho menos probable que estas transformaciones hayan tenido lugar desde un punto de vista global, y en caso de haber ocurrido, su duración

debió haber tenido lugar en un lapso de tiempo extremadamente corto. Lo que si podemos decir con certeza es que, con el incremento de la temperatura, la geometría original de la partícula, casi ideal, se fue deformando y transformando paulatinamente del estado sólido (de un cuboctaedro deformado) hasta llegar al estado líquido como resultado de la absorción de energía calorífica.

3.2.2. Sistemas núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₆₁₄@Pt₃₀₉

A continuación, se muestran los resultados correspondientes a la evolución térmica, estructural y comportamiento de segregación para las estructuras bimetalicas de tipo núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₆₁₄@Pt₃₀₉ para el proceso de calentamiento después de ser sometidas a simulación por dinámica molecular. Los resultados se muestran conjuntamente con las curvas correspondientes a los sistemas monometálicos para efectos de comparación. En la Figura 3.48 se muestran las dependencias con la temperatura de la energía potencial para los clústeres monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃, así como para los sistemas cuboctaedrales bimetalicos de tipo núcleo-coraza Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ después de haber sido sometidos a simulación por dinámica molecular durante el proceso de calentamiento. Cada una de las curvas fue obtenida multiplicando los valores de energía potencial por factores de escala apropiados, con la finalidad de acercarlas y poder apreciar mejor sus características particulares. De manera general, los resultados muestran que, de todos los sistemas, el menos estable termodinámicamente es el Pd₉₂₃ y que la estabilidad se incrementa a medida que el contenido de platino aumenta en las nanopartículas; de este modo, el sistema con mayor estabilidad termodinámica es el Pt₉₂₃. Con relación a los puntos de fusión, se puede observar que estos también se incrementan de izquierda a derecha con el aumento del contenido de Pt en las nanopartículas. Estas observaciones siguen el mismo patrón de comportamiento que las nanoaleaciones con igual composición (ver Figura 3.39) y de los sistemas optimizados (ver Figura 3.30) pero se diferencian considerablemente de los resultados obtenidos con el potencial del modelo del átomo embebido (EAM) como se puede observar en la Figura 3.1 y Figura 3.5.

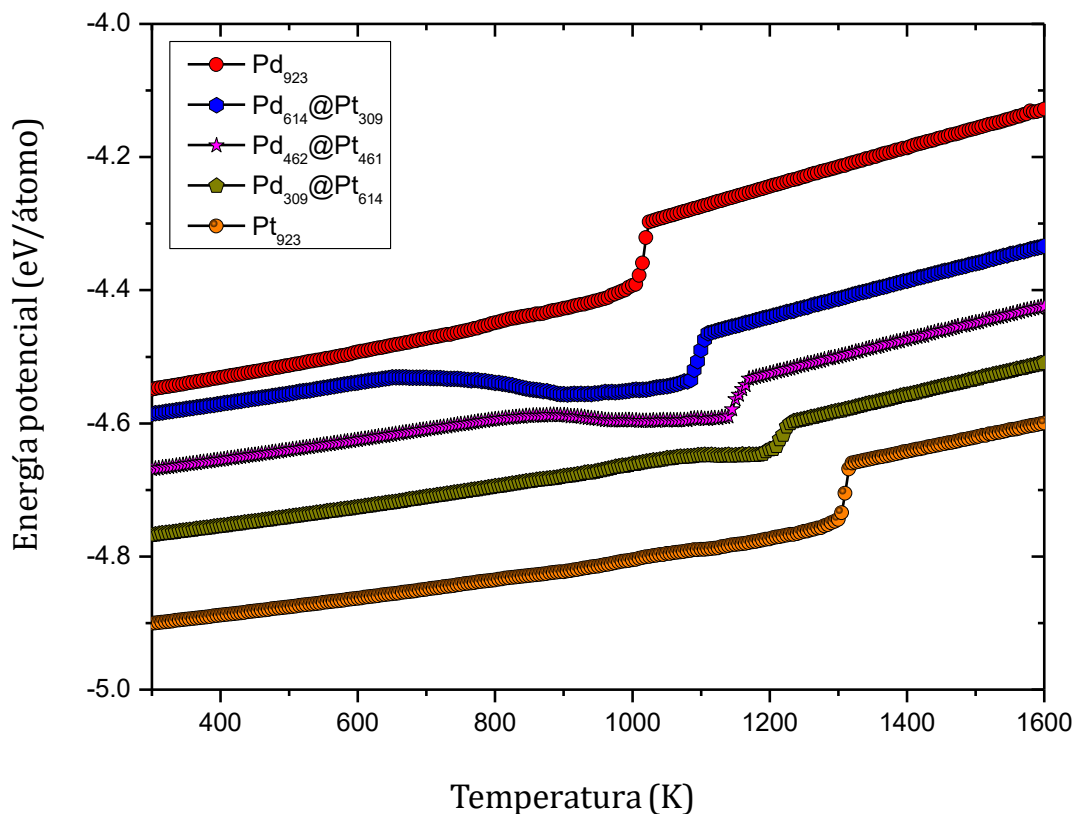


Figura 3.48. Curvas calóricas para las nanopartículas Pd₉₂₃, Pt₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ obtenidas después de la etapa de calentamiento.

Otro rasgo distintivo importante que resalta en la Figura 3.48 es que en el caso de los sistemas bimetálicos se observan regiones de linealidad iniciales en las curvas, cuya longitud crece con el incremento del contenido de platino en las estructuras y como ya se ha mencionado, en esta primera etapa los clústeres no evidencian transformaciones estructurales significativas dado que el movimiento de los átomos desde sus posiciones de equilibrio originales es muy lento experimentando con respecto a estas, desplazamientos muy pequeños. Estas regiones de linealidad también están presentes y en una forma muy clara, en la dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura como se puede observar en la Figura 3.49, donde también se muestran las curvas correspondientes a los sistemas formados por un solo elemento. Estas curvas revelan también una fuerte dependencia entre sus longitudes, en esta región inicial de linealidad, y los puntos de fusión con el contenido de platino en las estructuras. A medida

que el número de átomos de platino se incrementa en las nanopartículas desde 0 hasta 923, hay un corrimiento en los puntos de fusión hacia valores de temperatura más altos y estos resultados son consistentes con las observaciones de la Figura 3.48 para las curvas calóricas y de la Figura 3.50 para la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura. Las curvas para los índices de Lindemann también exhiben otras cosas interesantes: una vez sobrepasadas las regiones iniciales de linealidad, las curvas se desvían de este comportamiento de modo que los índices de Lindemann globales crecen en una forma no lineal con el incremento de la temperatura hasta que se produce la transición de fundido para ciertos valores de temperatura; a partir de aquí, todas las curvas muestran un decrecimiento de tipo exponencial aproximándose a un único valor, el cual se alcanza después de los 1600 K. En las regiones no lineales, varias cosas interesantes están teniendo lugar en los clústeres: una es la el fenómeno de difusión atómica, en el cual los átomos de Pd tienden a segregarse en la superficie de las partículas mientras que los de Pt, emigran hacia el núcleo de las partículas y la otra es que, a medida que este fenómeno transcurre, las partículas comienzan a experimentar transformaciones estructurales paulatinas como resultado de la absorción de energía calorífica, experimentando deformaciones paulatinas hasta que sus matrices cristalinas quedan destruidas por completo una vez que se produce la transición de fundido. En el caso de los sistemas monometálicos, esta desviación de la región de linealidad inicial se atribuye no solo a la aparición de un fenómeno de prefusión superficial, el cual comienza en la superficie de las partículas y evoluciona hasta su interior hasta que estas quedan completamente en el estado líquido, sino también a la intensificación de los cambios morfológicos y estructurales, resultantes del rápido movimiento de los átomos por el exceso de absorción de energía térmica a estas temperaturas más elevadas, conjuntamente con los desplazamientos significativos que estos experimentan con el incremento de la temperatura y que en su conjunto, se ven reflejados en la destrucción de la estructura de la partícula. Como se observa en la Figura 3.48,

el fenómeno de difusión atómica y los cambios estructurales que las partículas experimentan, se dan de manera muy distinta, aunque tienen sus similitudes.

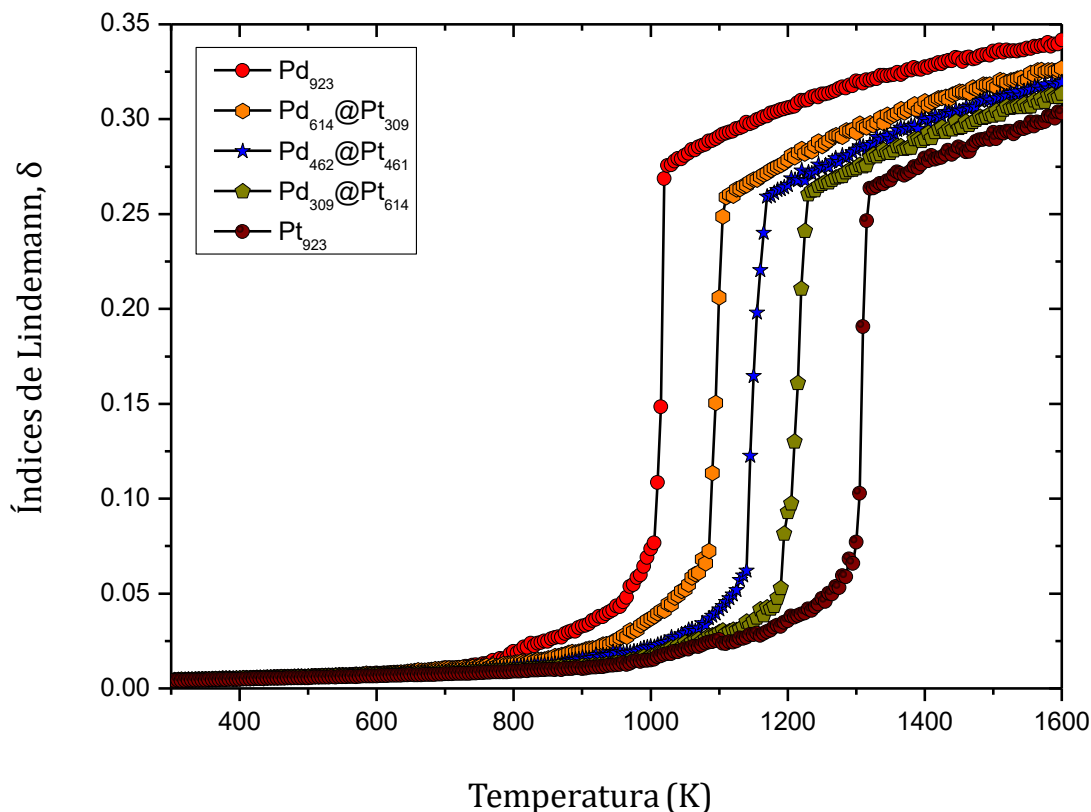


Figura 3.49. Dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura para las nanopartículas bimetálicas cuboetaedrales de la familia Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ conjuntamente con los sistemas monometálicos durante el calentamiento.

Primero que nada, en todas las curvas para los sistemas bimetálicos, después de culminadas las regiones de linealidad iniciales, se produce un descenso en los valores de energía potencial lo cual es un indicador de que estas estructuras núcleo-coraza no son estables termodinámicamente y para estabilizarse se ven obligadas a disminuir su energía potencial; a la vez que esto ocurre, en cada una de las partículas está teniendo lugar también el fenómeno de difusión atómica a través de la interfaz entre el núcleo y la coraza, en la que los átomos de Pd emigran hacia la superficie de las partículas mientras que los de Pt se difunden hacia su núcleo interior. Evidentemente, esta inestabilidad termodinámica

está correlacionada con el contenido de átomos de Pd, de manera que las deformaciones de las curvas son más fuertes mientras más alto es el contenido de Pd; cuando este se incrementa en las partículas, la cantidad de átomos de este elemento que tiene que emigrar hacia la superficie es también más elevado y esto se ve reflejado en un grado distinto de deformación en las curvas y por lo tanto, en las transformaciones que experimenta la matriz cristalina con el aumento de la temperatura así como en la aparición de un mayor número de vacancias y defectos en todo su volumen a través de los cuales los átomos de las dos especies se pueden difundir en las direcciones directa e inversa.

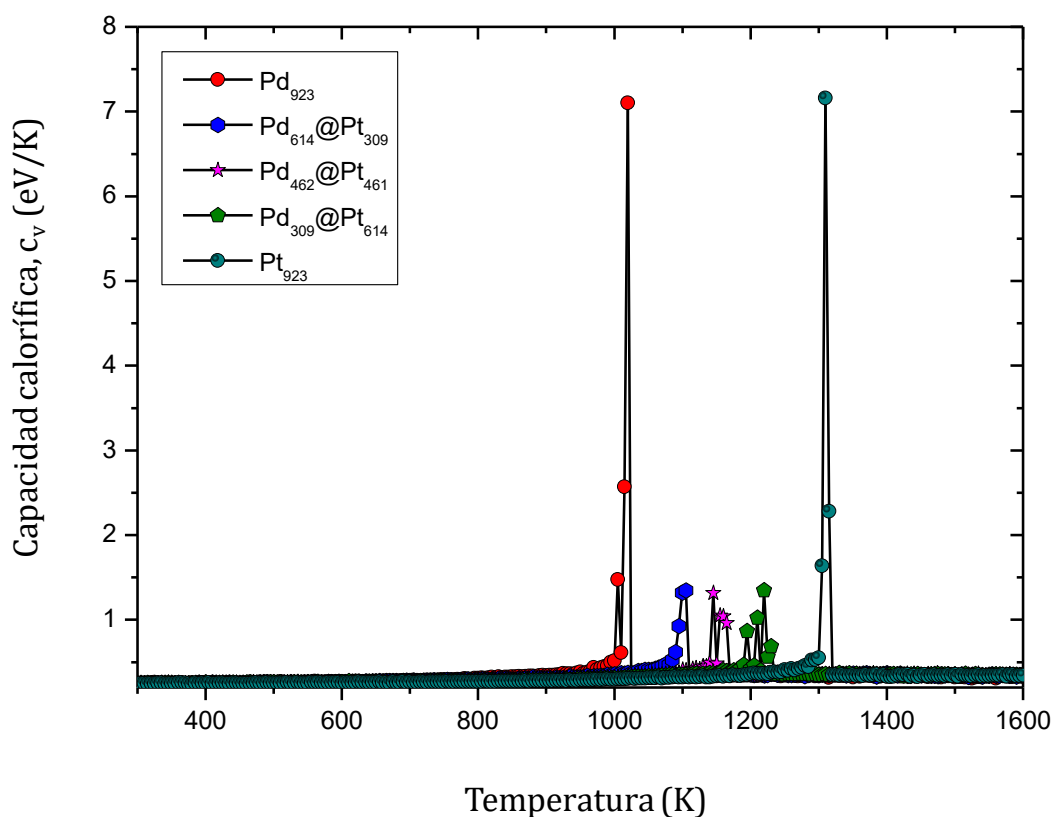


Figura 3.50. Dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica para para la familia de partículas $Pd_{614}@Pt_{309}$, $Pd_{462}@Pt_{461}$ y $Pd_{309}@Pt_{614}$ y sistemas monometálicos durante la etapa de calentamiento.

La caída repentina observada en la energía potencial, así como las pequeñas oscilaciones observadas en esta propiedad (aumentos y disminuciones) en dife-

rentes rangos de temperatura para cada una de las curvas está en correspondencia con los distintos picos que exhibe la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura (ver Figura 3.50), en la cual existen regiones donde esta es constante, otras en la cual sus valores son negativos (cuando la energía potencial disminuye) y ciertos intervalos de temperatura en los cuales la capacidad calorífica tiende a incrementarse. En particular, los picos más intensos para cada estructura, en los que dicha propiedad tiene un valor positivo y alcanza su máximo, corresponden a los puntos de fusión de las distintas nanopartículas. Los valores negativos para la capacidad calorífica no se reflejan en la figura dado que, para la obtención de cada curva, se tomaron los valores absolutos de los datos experimentales.

Como fue mencionado con anterioridad, las caídas y las deformaciones en las curvas de energía potencial son menos bruscas en las estructuras con mayor contenido de Pt dado que esta especie metálica les otorga a estas una mayor estabilidad termodinámica a medida que el número de átomos de la especie se eleva. Las deformaciones que aparecen desde el inicio en los clústeres bimetalicos, asociadas con el lento y progresivo proceso de difusión atómica, se pueden explicar a partir de la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura (ver Figura 3.51) y también de las curvas de variación del parámetro de orden de enlace con respecto a la temperatura como se puede observar en la Figura 5.38. En general, un rasgo distintivo que se puede observar en cada una de las dependencias de esta figura es que la curva de los radios estadísticos de los átomos de Pd se encuentran por debajo de la correspondiente a los átomos de Pt en un intervalo amplio de temperaturas, pero cuando se alcanza la temperatura de fusión para cada una de las partículas, ambas curvas se interceptan, pasando a estar por encima la correspondiente al Pd; sin embargo, este intervalo amplio de temperaturas aumenta a medida que el contenido de Pt crece en la estructura. Este comportamiento es físicamente aceptable dado que al inicio de las simulaciones el núcleo sólido de los clústeres estaba constituido sólo por átomos de Pd y con el incremento de la temperatura estos últimos comienzan a difundirse

Capítulo 3: Resultados y Discusión

mostrando una tendencia a segregarse en las capas y sitios más externos, mientras que, por el contrario, los átomos de platino evidenciaron una tendencia a emigrar hacia el interior de las partículas. Este mismo comportamiento ya fue observado cuando se estudiaron las nanoaleaciones puras y las optimizadas con el método de Montecarlo antes de ser simuladas.

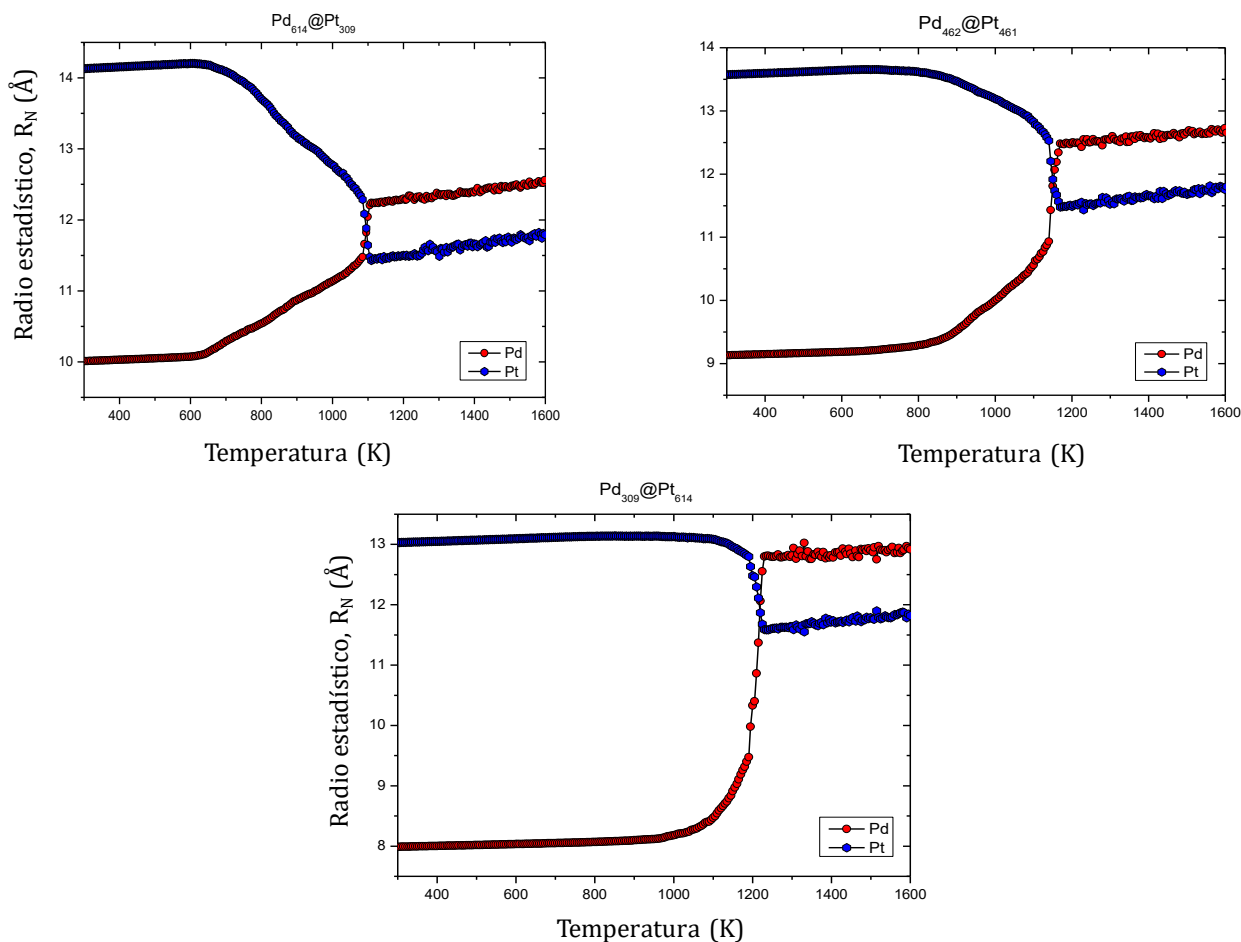


Figura 3.51. Radios estadísticos como función de la temperatura para las estructuras cuboetaedrales núcleo-coraza $Pd_{614}@Pt_{309}$, $Pd_{462}@Pt_{461}$ y $Pd_{309}@Pt_{614}$ durante el calentamiento.

Una vez que la temperatura de transición de fundido es alcanzada, el orden de las curvas de los radios estadísticos se invierte de manera que la del Pd pasa a estar por encima de la del Pt en cada uno de los sistemas y este hecho es un indicador de que los átomos de Pd continúan alejándose en forma colectiva del centro de masa de las partículas a medida que la temperatura se incrementa,

mientras que los de Pt se encuentran mayoritariamente más cercanos a este. Este resultado interesante es una evidencia de que en todos los sistemas está teniendo lugar un proceso de segregación atómica del Pd en la superficie y que aún después que las partículas han sido fundidas, estos átomos prefieren permanecer ocupando sitios superficiales hasta la culminación del proceso de calentamiento con la formación de estructuras líquidas de tipo núcleo coraza con corazas ricas en átomos de Pd, rodeando a núcleos ricos principalmente en átomos de Pt. Dependiendo de la composición atómica de cada partícula, así será el espesor de la coraza y es muy probable la ocurrencia en mayor o menor grado del fenómeno de entremezclado de las dos especies, el cual tiene lugar principalmente en la interfaz existente entre las corazas y núcleos. En general, estas dependencias permiten predecir que muy probablemente, ni las corazas ni los núcleos las partículas están constituidas por elementos de una sola especie debido a la existencia del entremezclado. Otra cosa interesante que destaca en la Figura 3.51 es que el gap ($R_{Pt}-R_{Pd}$) entre los radios estadísticos para cada una de las estructuras, luego de ser simuladas a 300 K, es mucho más grande (alrededor de 4.125 Å para el $Pd_{614}@Pt_{309}$, 4.375 Å para el $Pd_{462}@Pt_{461}$ y de 5 Å para el $Pd_{309}@Pt_{614}$) que después de la simulación a 1600 K (alrededor de -0.875 Å para el $Pd_{614}@Pt_{309}$, -1 Å para el $Pd_{462}@Pt_{461}$ y -1.375 Å para el $Pd_{309}@Pt_{614}$). El hecho de que este gap inicial vaya disminuyendo con la temperatura y luego cambie de signo cuando las curvas se cruzan una vez alcanzada la temperatura de cambio de fase para luego incrementarse paralelamente y mantenerse aproximadamente constante, es una medida de la ocurrencia del proceso de difusión atómica de las dos especies atómicas y de que los átomos de Pd prefieren estar segregados en la superficie de las partículas. Estas dependencias también nos dan una idea aproximada de donde se encuentran localizados los puntos de fusión de cada una de las partículas, prediciéndose valores de 1102.4, 1145.1 y 1220.0 Kelvins para las estructuras $Pd_{614}@Pt_{309}$, $Pd_{462}@Pt_{461}$ y $Pd_{309}@Pt_{614}$, respectivamente. Estos valores se corresponden en una forma muy precisa con los predichos a partir de las curvas calóricas (ver Figura 3.48) y de las dependencias de los índices de

Lindemann (ver Figura 3.49) y la capacidad calorífica (ver Figura 3.50) con la temperatura. Las regiones de temperatura en las cuales los radios estadísticos son prácticamente constantes (ver líneas casi horizontales en la Figura 3.51) se corresponden con las regiones de linealidad iniciales observadas en las dependencias con la temperatura de la energía potencial y los índices de Lindemann y son una clara evidencia de que en estas regiones, los clústeres no experimentan cambios estructurales significativos los cuales podrán ser corroborados a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace, Q_6 . Las distintas gráficas de esta figura revelan también que estas regiones son más largas a medida que el contenido de platino se incrementa y esto es justificable físicamente dado que al encontrarse este elemento en mayor número, la estabilidad de la estructura se incrementa y, por lo tanto, la energía térmica necesaria para producir en ella un cambio estructural es mayor. Por otra parte, la gráfica también exhibe que a medida que el contenido de Pt se incrementa en las nanopartículas, la caída en los radios estadísticos de este elemento tiende a hacer más lenta inmediatamente después haberse sobrepasado las regiones de linealidad y antes de la transición de fundido para después continuar creciendo de manera lineal con la temperatura hasta la culminación del proceso de calentamiento. Contrariamente, los radios estadísticos del Pd tienden a incrementarse en una manera más acelerada a medida que la temperatura se incrementa después de las regiones de linealidad y antes del cambio de fase para luego crecer de manera lineal hasta el final del proceso de calentamiento.

En la Figura 3.52 se muestra la dependencia con respecto a la temperatura del parámetro de orden global Q_6 para las estructuras monometálicas Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃, así como para las partículas bimetálicas cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza de la familia Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄. La primera cosa interesante que se observa es que en todas las estructuras hay una disminución progresiva del parámetro de orden de enlace global con el incremento de la temperatura, desde valores iniciales (a 300 K) muy cercanos al de la geometría cuboctaedral ideal (0.57452) hacia valores muy cercanos a cero. Lo anterior es un

indicador de que todas las partículas cambian estructuralmente desde el estado sólido al líquido experimentando transformaciones en su estructura y morfología a medida que la temperatura crece. Otra característica importante es la caída repentina y abrupta que experimenta el parámetro Q_6 en cada uno de los clústeres para ciertos valores de temperatura específicos; estos valores representan a los puntos de fusión de cada una de las partículas y son consistentes con los predichos a partir de las curvas calóricas (ver Figura 3.48) y las dependencias con la temperatura de los índices de Lindemann (ver Figura 3.49), la capacidad calorífica (ver Figura 3.50) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51).

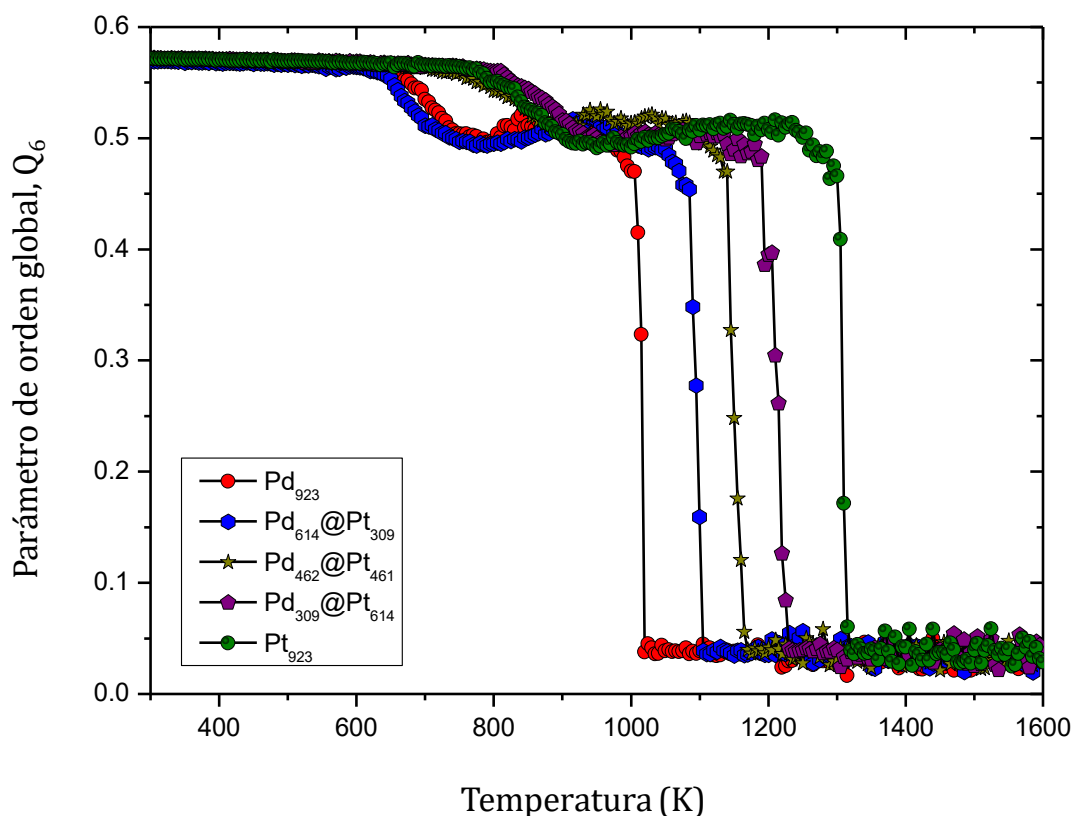


Figura 3.52. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para las estructuras monometalicas y bimetálicas Pd_{923} , $Pd_{614}@Pt_{309}$, $Pd_{462}@Pt_{461}$, $Pd_{309}@Pt_{614}$ y Pt_{923} durante el proceso de calentamiento.

De la Figura 3.52 se puede observar que para cada una de las curvas existe una región de linealidad inicial común a cada estructura, comprendida en el intervalo de temperatura aproximado de 300 a 600 K y en el cual el parámetro

de orden de enlace global Q_6 no cambia prácticamente. Esto es un indicador de que es muy probable que en cada una de las partículas haya un predominio del orden químico cuboctaedral con base en una estructura fcc; sin embargo, no contamos con otras valoraciones cuantitativas y cualitativas que nos permitan complementar esta hipótesis. Estas regiones de linealidad también se encuentran presentes en las curvas calóricas de la Figura 3.48, así como en las dependencias con la temperatura de los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51), las cuales dan ideas de la estabilidad estructural de cada nanopartícula en este rango de temperaturas; sin embargo, después de esta zona común de linealidad, el comportamiento del parámetro de orden global cambia en cada una de las partículas de manera diferente. Para el caso del Pd_{923} , el parámetro de orden global Q_6 comienza a decrecer en una forma continua, monótona y no lineal entre 600 y 780 K, aproximadamente, desde 0.5664 hasta 0.4940 y esto es una evidencia de que la partícula continúa transformándose estructuralmente, evolucionando paulatinamente hacia el estado líquido con el incremento de la temperatura. Cuando la temperatura llega a los 600 K aproximadamente, en las curvas calóricas de la Figura 3.48 se puede observar un ligero incremento en los valores de energía potencial para luego continuar incrementándose en forma lineal hasta cerca de 780 K y con una razón media de cambio igual que en la etapa de linealidad anterior. Este hecho es un indicador de que termodinámicamente la estructura se sigue desestabilizando en forma continua como resultado del incremento de la temperatura en este intervalo y además, esto es consistente con la caída observada en el parámetro Q_6 en el mismo intervalo; como ya se ha discutido, esto se debe fundamentalmente a la absorción paulatina de energía térmica por el sistema con el incremento de la temperatura, lo cual hace que internamente se produzca un incremento en el movimiento y desplazamiento de los átomos, dando lugar a la aparición de un mayor número de defectos, vacancias y deslizamientos de planos los cuales conllevan a una disminución progresiva en los parámetros de orden local de una cierta proporción de los átomos individuales de la superficie y en el interior del

clúster, lo que a su vez se ve reflejado en una disminución del orden químico cuboctaedral global. Esta segunda región de linealidad aparece también con gran claridad y precisión en la dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura corroborando de manera adicional lo discutido con anterioridad. Entre 780 y 835 K aproximadamente, los parámetros de orden global se incrementan de 0.4940 a 0.5171, y esto evidencia la ocurrencia de un reordenamiento atómico en la partícula, la cual tiende a estabilizarse estructuralmente y dicho resultado es consistente con las observaciones de las curvas calóricas de la Figura 3.48 donde en las que se puede observar un ligero incremento seguido de una disminución en la energía potencial en el mismo rango de temperatura. Sin embargo, en el interior del clúster continúan ocurriendo transformaciones estructurales como resultado de la absorción de energía térmica, así como del movimiento enarmónico caótico y desordenado de los átomos de Pd el cual es aún mucho más intenso, conllevando por lo tanto a la aparición de defectos y vacancias a través de las cuales dichos átomos se pueden desplazar. Una vez alcanzados los 835 K, el parámetro de orden de enlace global sigue disminuyendo en forma no lineal hasta que se produce la transición de fundido, manteniéndose en fase líquida hasta la culminación del proceso de calentamiento; en esta transición los valores de Q_6 decaen de 0.5171 casi hasta cero. Como ya se ha comentado, es probable que, en estos rangos de temperatura, en ciertas regiones de la partícula existan, de manera local, otros tipos de empaquetamientos y es muy poco probable que la partícula haya sufrido alguna transformación global del orden químico fcc a otro tipo de empaquetamiento como por ejemplo el hcp o el bcc. Lo que sí se puede asegurar es que el clúster ha experimentado una transformación estructural desde un empaquetamiento cuboctaedral casi perfecto hasta el estado líquido como resultado de la absorción de energía calorífica a lo largo de todo el proceso de calentamiento.

En el caso de la nanopartícula Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, el parámetro de orden de enlace Q_6 exhibe un decrecimiento lineal en el intervalo de temperaturas de 300 a 650 K con una razón media de cambio de $-1.77 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ y esto es un indicador

evidente de que desde un punto de vista estructural la partícula no ha cambiado mucho su morfología, siendo altamente probable que la misma conserve todos los rasgos distintivos de la estructura original. Esta región de linealidad en la curva de Q_6 está en correspondencia con el comportamiento lineal observado, para el mismo intervalo de temperaturas, tanto en las curvas calóricas (ver Figura 3.48) como en las dependencias de los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51). En este rango de temperaturas, el movimiento enarmónico de los átomos es relativamente lento y aún estos no han experimentado fuertes desplazamientos desde sus posiciones de equilibrio y con respecto al centro de masa de la partícula, a medida que la temperatura se incrementa; este hecho se puede corroborar a partir de la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura donde se tiene una razón promedio de cambio de $3.526 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$ para los átomos de Pd y de $1.402 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$; estos valores son muy pequeños, demostrando que las diferentes trayectorias generadas en el intervalo de temperaturas considerado son casi idénticas a la trayectoria original de la partícula y por lo tanto, que los átomos de las dos especies se han desplazado muy poco de sus posiciones de equilibrio. Una vez que la temperatura sobrepasa los 650 K, los valores del parámetro de orden de enlace global Q_6 disminuyen en una forma no lineal de 0.5641 a 0.4936 en el intervalo de temperaturas [650, 775] y esto es un indicador de que la partícula continúa experimentando transformaciones estructurales como resultado de la absorción de una cantidad adicional de energía térmica y el empaquetamiento cuboctaedral original exhibe una tendencia a desaparecer de manera paulatina. Debido al exceso de energía absorbida por el sistema, el movimiento de los átomos es aún más fuerte y desordenado, experimentando mayores desplazamientos desde sus posiciones; esto conlleva a que el parámetro de orden local de cierta porción de estos átomos disminuya considerablemente y, en consecuencia, el orden local cuboctaedral en ciertas regiones del volumen de la partícula- este hecho explica la disminución en el orden químico global (fcc) de la partícula. Adicionalmente,

existe cierta probabilidad de que en esta transformación la partícula haya transitado del empaquetamiento cuboctaedral maclado a un empaquetamiento de tipo bcc de orden local; sin embargo, es casi improbable que haya ocurrido una transición global de este tipo, pero en caso de haber ocurrido, esta tendría un tiempo de duración muy corto. Otra evidencia de la ocurrencia de estos cambios estructurales están presentes en las curvas calóricas de la Figura 3.48 donde después de los 650 K, y hasta los 775 K, se puede observar una segunda región en la cual la energía potencial disminuye en una forma aproximadamente lineal, con una razón media de cambio de -0.0688 eV/K y este hecho es un indicador de que la partícula tiende a estabilizarse termodinámicamente, estando altamente correlacionado con el incremento en la difusión de los átomos de Pd hacia la superficie del clúster (ver Figura 3.51) dado que este elemento tiene una energía de superficie más baja que el Pt y también debido a los defectos y vacancias que se generan dentro de la estructura a medida que la temperatura se incrementa y que favorecen la ocurrencia de este fenómeno. De 775 a 915 K, la curva de Q_6 muestra un incremento en este parámetro de 0.4936 a 0.5170 y esto está asociado con el reordenamiento de los átomos dentro de la partícula como puede corroborarse a partir de las curvas calóricas de la Figura 3.48, donde la energía potencial continúa disminuyendo linealmente con una tasa de decrecimiento de -1.39×10^{-4} eV/K y esto evidencia que la estructura continúa estabilizándose termodinámicamente. Esta estabilización está directamente relacionada con el incremento observado en la difusión colectiva del Pd hacia la superficie del clúster y de los átomos de Pt hacia el núcleo de la partícula (ver Figura 3.51) de manera que las diferentes configuraciones que se generan en este intervalo, con el incremento de la temperatura, tienden a estar conformadas por corazas ricas en átomos de paladio rodeando a núcleos sólidos constituidos fundamentalmente por átomos de Pt. En este intervalo de temperaturas, existe cierta probabilidad de que, desde un punto de vista local, hayan ocurrido transiciones de estructuras fcc hacia empaquetamientos bcc como resultado del incremento del orden químico local de una cierta proporción de los átomos que constituyen al

clúster, lo cual se ve reflejando también, en un incremento del orden químico local. La ocurrencia de este tipo de transición, pero en forma global, es muy poco probable y no contamos con información adicional obtenida cualitativa o cuantitativamente de otras técnicas que nos permitan verificar estas hipótesis. Después de los 915 K, el parámetro de orden de enlace Q_6 de la partícula continúa disminuyendo con el incremento de la temperatura hasta que se produce la transición de fundido de la partícula alrededor de 1105 K. Una vez que la partícula se encuentra en el estado líquido, el valor de este parámetro es prácticamente cero y el clúster permanece transitando entre estados amorfos a medida que la temperatura se incrementa y durante lo que resta del proceso de calentamiento. Esta etapa guarda una estrecha relación con el comportamiento no lineal observado en la curva de energía potencial (ver Figura 3.48) a partir de 915 K, donde ha comenzado a tener lugar el proceso de prefusión superficial de la partícula el cual es el punto de partida hasta la ocurrencia del cambio de fase sólido-líquido. Estos resultados son consistentes con las observaciones de la dependencia de los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) donde se puede observar con una mayor claridad tal desviación de la linealidad en la curva alrededor de los 915 K. Los resultados para Q_6 después de los 915 K ponen de manifiesto que la partícula está atravesando por fuertes transformaciones estructurales a medida que la temperatura continúa incrementándose, acercándose cada vez más al punto de fusión del clúster. Estos cambios se ven reflejados en la destrucción paulatina de la matriz cristalina como consecuencia de la absorción de una cantidad adicional de energía térmica, la cual conlleva a movimientos y desplazamientos de los átomos que constituyen a la partícula cada vez más fuertes, que inevitablemente culminan con la fundición de la partícula. En esta etapa, los átomos de las dos especies muestran una tendencia a entremezclarse colectivamente a una cierta distancia del centro de masa de la partícula y a medida que la temperatura se aproxima al punto de fusión, como se puede observar en la Figura 3.51. A modo de resumen, la curva de variación con la temperatura del parámetro de

orden de enlace global Q_6 permite predecir una transición estructural de la partícula $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$ con una geometría cuboctaedral maclada a 300 K (en estado sólido) en una estructura amorfa (en estado líquido) a 1600 luego de experimentar toda una serie de transformaciones estructurales a lo largo de todo el proceso de calentamiento. Este criterio nos da también una idea aproximada de donde se encuentra localizado el punto de fusión de la partícula y concuerda en una forma muy precisa con las predicciones hechas a partir de las curvas calóricas (ver Figura 3.48) y de las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.50), los índices de Lindemann globales (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51).

En el caso de la nanopartícula $\text{Pd}_{462}@\text{Pt}_{461}$, la curva de variación del parámetro de orden de enlace global Q_6 (ver Figura 3.52) exhibe una dependencia lineal en el intervalo de temperaturas comprendido desde 300 hasta 700 K, con una razón de cambio promedio de $-2.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Como se puede corroborar en la Figura 3.48, esta región, en la cual dicha curva se comporta de manera lineal, es 50 K más larga que en el caso de la nanopartícula $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$ y esto se atribuye a que la partícula tiene un contenido de Pt más elevado, lo que le da al clúster una mayor estabilidad térmica. El hecho de que esta razón de cambio sea tan pequeña, es una medida de la estabilidad de la partícula en este rango de temperaturas y, por otra parte, de que la misma no ha cambiado prácticamente desde un punto de vista estructural, de manera que conserva muchos de los rasgos característicos de la geometría de inicio. Aquí, el movimiento de los átomos es bastante lento y su desplazamiento desde las posiciones de equilibrio originales es muy corto, y esto puede corroborarse en la curva de variación de los radios estadísticos de la Figura 3.51 donde se puede observar una región de linealidad entre 300 y 700 K en las curvas de ambos radios estadísticos, las cuales tienen razones de cambio promedio de $2.1425 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$ para los átomos de Pd y de $1.9885 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$, respectivamente. Evidentemente, esto es un reflejo de la estabilidad térmica de la partícula y guarda una relación muy estrecha con su estabilidad estructural, y de este modo se puede decir que en la nanopartícula

hay un predominio del orden químico cuboctaedral maclado basado en el análisis de estos resultados. Entre 700 y 890 K, la curva de variación de Q_6 con respecto a la temperatura muestra una caída no lineal en los valores de este parámetro de 0.5634 a 0.5081, lo cual es una evidencia de que la partícula está cambiando estructuralmente, existiendo una probabilidad pequeña de que la partícula haya transitado de un empaquetamiento cuboctaedral maclada a una estructura con empaquetamiento local bcc, siendo muy poco probable de que esta transición haya ocurrido en forma global. En este rango de temperaturas, como resultado de los pequeños desplazamientos que los átomos de las dos especies experimentan, la partícula sigue sin manifestar cambios estructurales significativos, de modo que continúa existiendo un predominio casi total del empaquetamiento fcc; este hecho está en correspondencia con las dependencias lineales observadas en las curvas calórica (ver Figura 3.48) y variación de los índices de Lindemann globales (ver Figura 3.49) en el mismo rango de temperaturas. Entre 890 y 940 K, la curva de variación de Q_6 exhibe un incremento en los valores de este parámetro de 0.5081 hasta 0.5251 y esto es un indicador de que en el clúster está ocurriendo un reordenamiento de los átomos, incrementándose su estabilidad estructural; por el contrario, su estabilidad térmica sigue disminuyendo conforme la temperatura se incrementa. En este rango de temperaturas hay un aumento en el desplazamiento de los átomos desde sus posiciones originales y con respecto al centro de masa y, por otra parte, su movimiento es mucho más caótico y desordenado debido la absorción de una cantidad adicional de energía térmica, creándose de este modo, vacancias y defectos internos en el clúster, a través de los cuales estos pueden difundirse. Claramente, esto se ve reflejado en el comportamiento estructural de la partícula a medida que el proceso de calentamiento se desarrolla, aunque de manera global, sigue habiendo un predominio del orden químico cuboctaedral. Esto último queda corroborado también de la dependencia de la energía potencial con la temperatura, la cual en este rango de temperatura sigue mostrando un comportamiento lineal de la misma forma a como ocurre en la curva de variación de los índices de

Lindemann para esta estructura. Después de los 940 K, el parámetro de orden de enlace Q_6 muestra una tendencia general a seguir disminuyendo, evidenciando fuertes fluctuaciones en sus valores debido a los rápidos movimientos y largos desplazamientos de los átomos hasta que se produce la transición de fundido alrededor de 1145.1 K (ver Figura 3.52). Sin embargo, las evidencias de la figura muestran que aún sigue habiendo un predominio del orden químico cuboctaedral maclado en la partícula y que la destrucción de su estructura cristalina ocurre en una forma muy lenta como se puede corroborar también de la Figura 3.48, adonde se puede observar como después de los 940 K la energía potencial de la partícula permanece casi constante hasta los 1070 K, aproximadamente y esto es un indicador de que la partícula conserva su estabilidad termodinámica; alrededor de este último valor de temperatura, comienza a ocurrir la prefusión superficial del clúster, la cual evoluciona en una forma rápida hasta que se produce la transición de fundido. Una vez que la partícula se encuentra en estado líquido, los valores de Q_6 son prácticamente iguales a cero y permanece en este estado hasta la culminación del proceso de calentamiento. Los resultados para los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) muestran que a partir de los 940 K, la matriz cristalina de la partícula comienza a destruirse de manera significativa y que en esta etapa, la mayor parte de los átomos de Pd se encuentran sobre la superficie del clúster u ocupando sitios cercanos a esta; sin embargo, como se puede apreciar en la Figura 3.51, en la partícula sigue teniendo lugar el fenómeno de difusión atómica de los dos elementos. La figura revela como después de los 940 K, la curva de los índices de Lindemann se desvía considerablemente de la linealidad observada en la etapa anterior, lo cual es un indicador del comienzo de la prefusión superficial y esto está estrechamente relacionado con los fuertes cambios estructurales que la partícula comienza a manifestar en esta región y que culminan en la fusión de la partícula. A modo de resumen, se partió de una partícula con una geometría cuboctaedral casi ideal y como resultado de la simulación con dinámica molecular de su evolución térmica esta transita progresivamente hacia el estado líquido como consecuencia de la

absorción de energía térmica, experimentando diversos cambios estructurales a lo largo de este proceso. La dependencia con la temperatura del parámetro Q_6 sirve también como criterio para localizar el punto de fusión de la partícula y el valor predicho por este método, concuerda en una forma muy precisa con las predicciones hechas a partir de la curva calórica, así como de las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica y los índices de Lindemann.

Para el caso del clúster $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, los resultados de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 muestran cambio lineal en el intervalo de temperaturas de 300 a 750 K, con una razón de decrecimiento de $-1.495 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, lo cual es un indicador de que, en este rango, la geometría del clúster permanece casi intacta y muy similar a la partícula original a 300 K. Adicionalmente, en este intervalo de temperaturas, la partícula no manifiesta cambios estructurales significativos, aunque a estas bajas temperaturas ya está comenzando a tener lugar en el clúster la difusión atómica (ver Figura 3.51) la cual ocurre a velocidades de: $1.523 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$ para el Pd y $2.180 \times 10^{-4} \text{ \AA/K}$ para el Pt; estos valores son una medida de lo lento que ocurre este desplazamiento atómico y, por otro lado, el hecho de que sean positivos nos dice también que ambas especies atómicas se están alejando del centro de masa de la partícula en forma colectiva a medida que temperatura se incrementa. Para esta nanopartícula, otra cosa interesante que se puede ver es que la región de linealidad en la curva de Q_6 es más larga que en el caso de la partícula $\text{Pd}_{462}@\text{Pt}_{461}$ que en el caso de la estructura $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$, lo cual se atribuye muy probablemente al contenido de Pt en las estructuras, el cual es el elemento responsable de la estabilidad termodinámica de la partícula (ver Figura 3.48) y esto a su vez, se ve reflejado en un aumento de la estabilidad estructural (ver Figura 3.52). De este modo, en el caso de la estructura que estamos analizando ahora, la energía que se requiere para destruir por completo a la matriz cristalina es superior y esto se ve reflejado en el corrimiento del punto de fusión de la partícula hacia un valor más alto de temperatura como se puede observar en la curva calórica correspondiente (ver Figura 3.48) así como en las dependencias con la temperatura

de la capacidad calorífica (ver Figura 3.50), los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51). Sobre la base de la discusión anterior, se puede predecir que en la estructura hay un predominio del orden químico cuboctaedral maclado en el que la partícula continúa conservando los rasgos característicos de la estructura de inicio. Sin embargo, en este trabajo esta predicción no ha sido corroborada desde un punto de vista cualitativo y tampoco empleando técnicas cuantitativas adicionales. Entre 750 y 810 K, el parámetro de orden global Q_6 continúa decreciendo linealmente a una razón de cambio de $-6.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ligeramente más rápido que en la etapa de linealidad anterior y este cambio está relacionado con el hecho de que en este corto intervalo de temperaturas hay un incremento en la difusión atómica del Pd y el Pt (ver Figura 3.51) como resultado de la absorción de una cantidad adicional de energía térmica pero aún sigue habiendo una prevalencia del orden químico fcc en la partícula; sin embargo, en su interior continúan apareciendo vacancias y defectos que hacen que la estructura de la partícula se siga modificando. En esta región de linealidad, la nanopartícula experimenta una disminución en su estabilidad termodinámica como se puede ver en la dependencia de la energía potencial con la temperatura (ver Figura 3.48) donde se aprecia una primera región de linealidad entre 300 y 675 K aproximadamente, seguida de un ligero incremento en la energía potencial en 675 K y a partir de aquí, esta continúa incrementándose en forma lineal hasta alrededor de 875 K. Claramente, en estas regiones hay un predominio del orden químico cuboctaedral como se observa en la Figura 3.52 pero alrededor de 875 K la partícula evidencia un valor más bajo para parámetro Q_6 el cual se atribuye a una caída en el orden químico cuboctaedral local en ciertas regiones de la partícula lo que se ve reflejado en una disminución del parámetro de orden de enlace global. Una vez que la temperatura sobrepasa los 810 K, el parámetro de orden de enlace global continúa disminuyendo en forma no lineal de 0.5660 a 0.4962 a medida que la temperatura se incrementa en el rango de temperaturas de 810 a 980 K y esto es un indicador

de que la partícula se sigue modificando estructuralmente. Como ya se ha mencionado, estos cambios estructurales están asociados a la absorción de energía térmica adicional por el sistema, la cual da lugar a la formación de un mayor número de defectos y vacancias en el clúster, favoreciéndose así, el movimiento y desplazamiento de los átomos y, por consiguiente, el fenómeno de la difusión. Esto último se puede corroborar en las curvas para los radios estadísticos de la Figura 3.51 y se traduce en una disminución del orden químico cuboctaedral local y, en consecuencia, en el global; además, existe una probabilidad pequeña de que la estructura haya transitado de un empaquetamiento fcc maclado a otro bcc como ha ocurrido con otras estructuras y en caso de haberse producido este tipo de transformación estructural, muy probablemente esta debió haber tenido un carácter local. A medida que la temperatura continúa incrementándose, el movimiento enarmónico, caótico y desordenado de los átomos que conforman a la estructura es más intenso y esto hace que en el clúster se produzca una intensificación en la aparición de vacancias y otros defectos, los cuales favorecen un incremento adicional en difusión atómica (ver Figura 3.51) haciendo que el orden químico cuboctaedral maclado de la partícula vaya desapareciendo paulatinamente. Después de los 980 K, la curva del parámetro de orden de enlace global exhibe muchas fluctuaciones en sus valores alrededor de 0.4993 en el intervalo de temperaturas de 980 a 1190 K desde un valor inicial para Q_6 de 0.4962 hasta un valor final de 0.4947 lo cual hace que estructuralmente la red cristalina de la partícula esté experimentando ligeras transformaciones; en este intervalo de temperaturas, en el cual la partícula se encuentra muy cerca de la transición de fase, el movimiento de las dos especies atómicas es aún mucho más caótico y desordenado exhibiendo fuertes desplazamientos dentro del clúster (ver Figura 3.51) a la vez que se produce una estabilización en la energía potencial de la partícula, como puede observarse en las curvas calóricas de la Figura 3.48, para luego comenzar a crecer rápidamente y en forma no lineal hasta que se produce la transición de fundido alrededor de 1230 K. Este valor para la temperatura de fusión de la partícula es consistente con el predicho a

partir de la dependencia de Q_6 con la temperatura (ver Figura 3.52), así como de las curvas de variación con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.50), los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51). A modo de resumen, se puede afirmar que se partió de la estructura cuboctaedral de tipo núcleo-coraza $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$, la cual después de ser sometida a un proceso de calentamiento con dinámica molecular, experimentó una transformación estructural paulatina desde un empaquetamiento fcc maclado hasta llegar al estado líquido. En este proceso, la partícula evidenció ciertas transformaciones internas y también a nivel superficial de tipo local, las cuales se vieron reflejadas en el orden químico global, como ya se discutió. Por último, esta dependencia de Q_6 también sirvió para localizar y predecir con buena precisión el punto de fusión del clúster, hecho que es congruente con las predicciones hechas a partir de otros criterios.

Para el caso del clúster Pt_{923} , es donde se presenta la región de linealidad más larga en la curva de variación del parámetro de orden de enlace con respecto a la temperatura y esto se atribuye a que esta estructura está conformada sólo por átomos de Pt y por ende, es la que tiene la mayor estabilidad termodinámica como se puede observar en la Figura 3.48. Esto significa que para poder destruir a la red cristalina de la partícula, la cantidad de energía térmica que se necesita es mucho mayor y por esta razón, estructuralmente es también la más estable, conservando muchos rasgos distintivos de la estructura cuboctaedral maclada original como se puede corroborar en la Figura 3.52 adonde claramente se observa que el parámetro de orden de enlace global Q_6 cambia muy poco con la temperatura en esta etapa de linealidad. Para la partícula, esta etapa de comportamiento lineal ocurre en el rango de temperaturas comprendido entre 300 y 775 K y en ella, el parámetro de orden global cambia de 0.5715 a 0.5624 a una razón de decrecimiento de $-1.91 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, la cual es sumamente pequeña y es un buen indicador de que aquí la partícula conserva el empaquetamiento cuboctaedral maclado a medida que la temperatura crece. Una vez sobrepasados los 775 K, el parámetro decrece en una forma no lineal de 0.5624 hasta un mínimo

de 0.4913 en el intervalo de temperaturas de 775 a 950 K más rápidamente que en la zona de linealidad inicial, indicando que la nanopartícula continúa experimentando transformaciones estructurales desde un punto de vista local, las cuales se ven reflejadas en el comportamiento estructural global. En esta etapa, es probable que el clúster haya experimentado una transición progresiva de un empaquetamiento cuboctaedral con defectos a otro de tipo bcc, pero es casi improbable que una transición de este tipo haya ocurrido desde un punto de vista global. Estos cambios estructurales están relacionados con el incremento en el desorden en el sistema cuyo origen se encuentra en el incremento en la energía calorífica absorbida, la cual intensifica el movimiento y desplazamiento de los átomos; esto puede ser corroborado a partir de la curva calórica para la estructura (ver Figura 3.48) donde se puede ver que en este rango de temperaturas la energía potencial exhibe un incremento con la temperatura y de las curvas para los radios estadísticos donde en todo momento se muestra indicios de la difusión atómica. Entre 950 y 1095 K, el parámetro Q_6 se incrementa de 0.4913 hasta 0.5075 indicando de que los átomos en partícula tienden a reordenarse nuevamente en un empaquetamiento fcc maclado independientemente de la absorción de energía térmica como se puede ver en la Figura 3.48; termodinámicamente la partícula se sigue desestabilizando pero su estabilidad estructural muestra un ligero incremento con una tendencia hacia el empaquetamiento cuboctaedral.

En la Tabla 3.10 se resumen los valores de los puntos de fusión para las estructuras optimizadas previamente con el método de Montecarlo y para los sistemas bimetálicos puros de tipo núcleo-coraza conjuntamente con los valores correspondientes a los sistemas monometálicos. Después de los 1095 K y hasta 1225 K, aproximadamente, el parámetro de orden de enlace global permanece casi constante y fluctuando alrededor de 0.5125 para después empezar a decrecer en una forma aproximadamente lineal y rápida hasta que se produce la transición de fase de sólido a líquido. La temperatura de fusión de la partícula predicha por este método se encuentra alrededor de 1310 K y concuerda con las predicciones realizadas a partir de las curvas calóricas (ver Figura 3.48) y de las

Capítulo 3: Resultados y Discusión

curvas de variación con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.50), los índices de Lindemann (ver Figura 3.49) y los radios estadísticos (ver Figura 3.51).

Tabla 3.10. Puntos de fusión para los sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃, así como para los clústeres bimetálicos Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ de tipo núcleo-coraza puros y optimizados con el método de Montecarlo.

Estructura	Temperaturas de Fusión (K)	
	Clústeres optimizados	Clústeres no optimizados
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1016.7 ± 4.4	1016.7 ± 4.4
Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉	1084.9 ± 5.7	1097.1 ± 6.8
Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁	1149.4 ± 4.9	1152.7 ± 9.0
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	1206.9 ± 4.2	1213.0 ± 11.5
Pd ₀ Pt ₉₂₃	1310.3 ± 3.6	1310.3 ± 3.6

Los resultados de la tabla revelan una dependencia no lineal entre los puntos de fusión y el contenido de Pt tanto para los sistemas optimizados con el método de Montecarlo como para el caso de los sistemas puros. Para el caso de los clústeres optimizados, esta afirmación se puede corroborar en la Figura 3.33 mientras que, para el caso de los sistemas no optimizados, contamos con los resultados mostrados en la Figura 3.53. En la figura, se muestra la dependencia de los puntos de fusión con respecto a la temperatura para la familia de nanopartículas Pd₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₉₂₃. Los puntos en color verde representan los valores calculados para las temperaturas de fusión y la línea continua en color rojo, representa al modelo de regresión correspondiente a dichos puntos, los cuales se ajustan muy bien para el conjunto de puntos seleccionados, a un polinomio de tercer grado. En el recuadro de esta figura se exhiben además los parámetros del modelo regresión conjuntamente con el coeficiente de determinación, es cual es prácticamente igual a la unidad y nos dice que ajuste es bastante bueno. En la Tabla 3.11 se muestran los valores

Capítulo 3: Resultados y Discusión

calculados para los puntos de fusión de cada estructura a partir de las simulaciones de dinámica molecular, así como los obtenidos con el modelo de regresión conjuntamente con el error ($\varepsilon = |T_m^E - T_m^A|$) calculado. Los resultados de la tabla revelan que el modelo de regresión obtenido es bastante bueno dado que la discrepancia existente entre los valores calculados de las simulaciones y los valores obtenidos con el modelo de regresión es muy pequeña para cada una de las estructuras, evidenciando, además, que la dependencia funcional entre el error y el contenido de platino podría ser descrito mediante una función de tipo gaussiana perfecta. En la Figura 3.54 se muestra, a modo de resumen y con la finalidad de hacer un análisis comparativo, la dependencia con la temperatura de la energía potencial para los clústeres optimizados con el método de Montecarlo conjuntamente con los sistemas puros de la familia Pd₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₉₂₃.

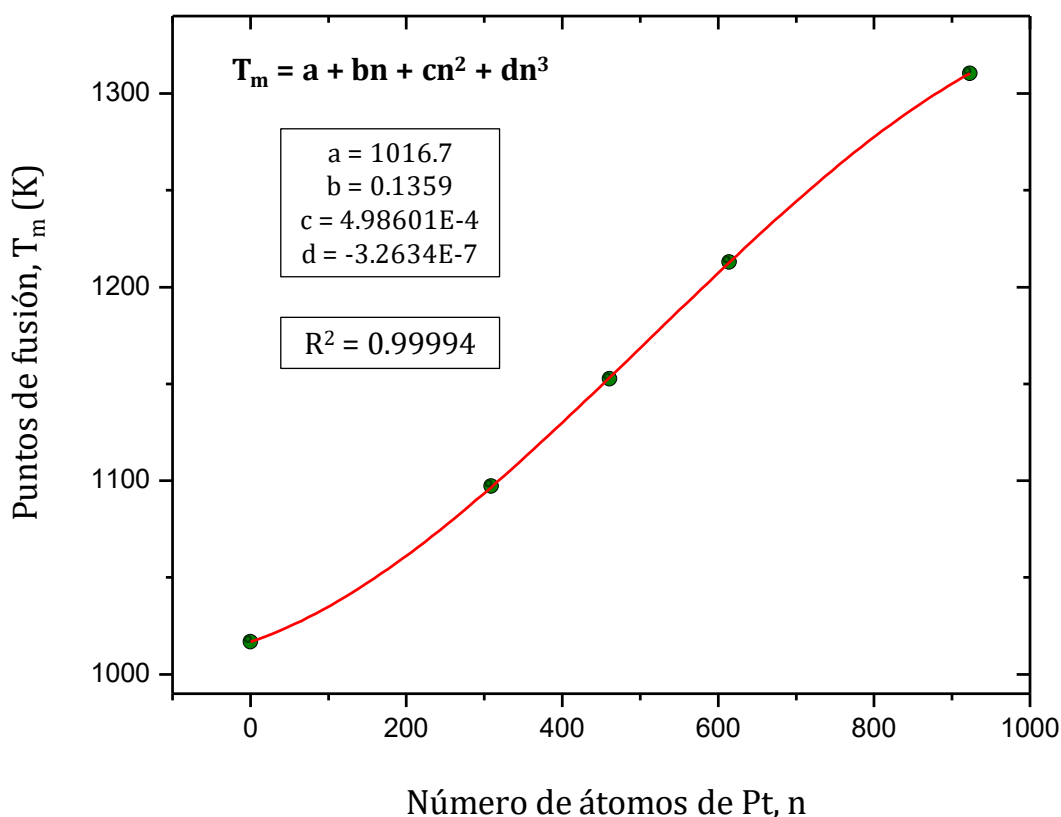


Figura 3.53. Dependencia de los puntos de fusión con respecto al número de platino para la familia de nanopartículas Pd₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₉₂₃.

Capítulo 3: Resultados y Discusión

Como fue discutido con anterioridad, tanto en el caso de los sistemas optimizados por el método de Montecarlo (ver Figura 3.30), previo a la realización de las simulaciones de dinámica molecular, como en el caso de los sistemas puros (ver Figura 3.48), cada uno de estos sistemas bimetálicos tuvo una estabilidad termodinámica intermedia entre las correspondientes a los sistemas constituidos por un solo elemento. Los resultados de la Figura 3.54 revelan con claridad que la estabilidad termodinámica de cada sistema es fuertemente dependiente del contenido de platino en el sentido de que la misma se incrementa cuando el número de átomos de este elemento se incrementa en la estructura independientemente de si fue o no optimizada aplicando el algoritmo de Montecarlo.

Tabla 3.11. Puntos de fusión calculados experimentalmente T_m^E y con el modelo de regresión T_m^A , conjuntamente con el error ε del modelo.

Estructura	T_m^E (K)	T_m^A (K)	$\varepsilon = T_m^E - T_m^A $ (K)
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1016.7	1016.7	0
Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉	1097.1	1096.7	0.4
Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁	1152.7	1153.3	0.6
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	1213.0	1212.6	0.4
Pd ₀ Pt ₉₂₃	1310.3	1310.3	0

Otra cosa interesante que resalta en la figura es que el gap de energía existente entre las partículas optimizadas y no optimizadas, para cualquier valor de temperatura, disminuye también con el incremento en el contenido de platino y para cualquier estructura específica, dicho gap también decrece paulatinamente con el incremento de la temperatura hasta que las curvas se traslapan una vez alcanzada la temperatura de fusión y permanecen así hasta la culminación del proceso de calentamiento. En la figura también se prueba que para el caso de aquellas estructuras con igual composición atómica, las que fueron optimizadas previamente con el método de Montecarlo, después de haber sido sometidas a

simulación por dinámica molecular, resultaron más estables termodinámicamente que las no optimizadas y como ya se discutió en párrafos anteriores este hecho tan interesante está directamente relacionado con el intercambio de los átomos al aplicar dicho método, el cual hace que los átomos de paladio sean distribuidos en su mayoría sobre la superficie de las partículas y subcapas aleatorias, disminuyendo así la energía superficial del clúster y por lo tanto, la energía potencial de los clústeres. En la Tabla 3.12 se resumen los valores calculados para las energías potenciales de las estructuras optimizadas con el método de Montecarlo y las de la familia Pd@Pt, de clústeres cubo-octaedrales núcleo-coraza después de ser calentados a 300 K empleando dinámica molecular.

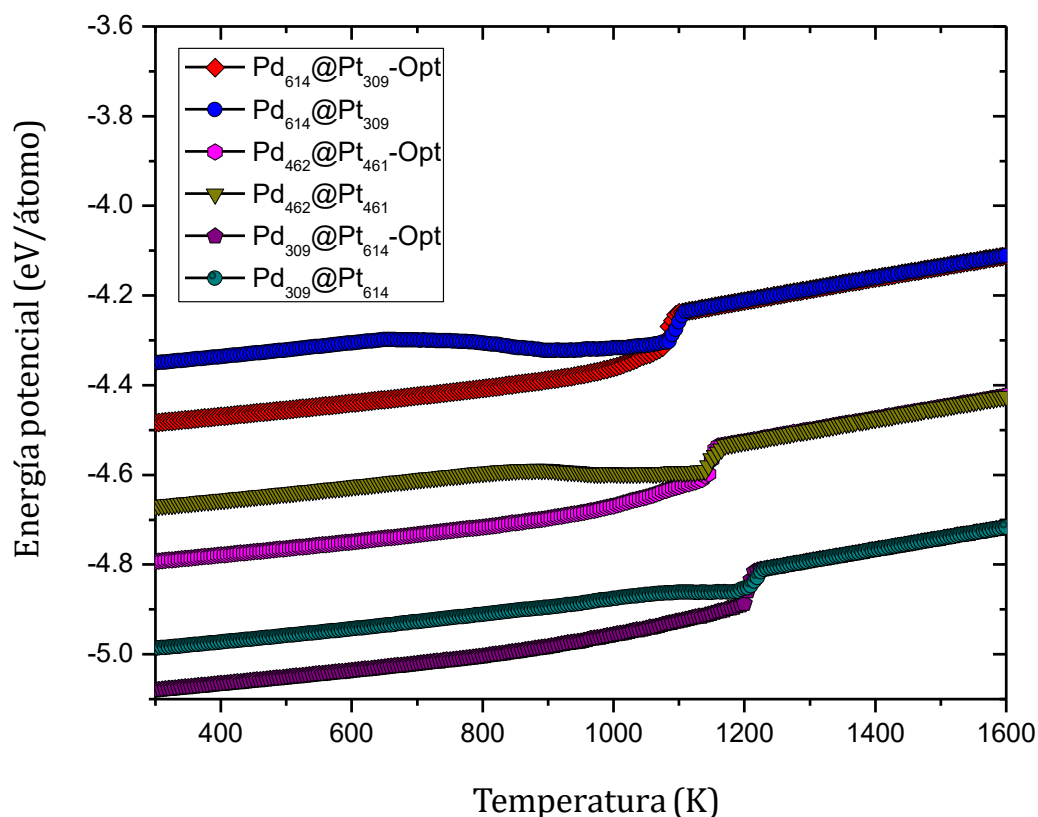


Figura 3.54. Dependencia de la energía potencial con la temperatura para los sistemas optimizados y puros de la familia Pd₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₉₂₃.

En el caso de los sistemas optimizados con Montecarlo, esto se ve reflejado en regiones de linealidad mucho más largas y por consiguiente, en una mayor estabilidad estructural como se puede observar en la Figura 3.34; sin embargo,

Capítulo 3: Resultados y Discusión

esto no sucede en el caso de los sistemas bimetálicos no optimizados donde la longitud de la curva en la región de linealidad depende fundamentalmente del contenido de platino. No obstante, a temperaturas altas, cercanas al punto de fusión de las nanopartículas, tanto en los sistemas optimizados como en los no optimizados, los átomos de Pd se encuentran en su mayoría sobre la superficie de los clústeres u ocupando sitios cercanos a esta, y está ocurriendo la prefusión superficial de los clústeres, la cual hace que las estructuras investigadas tiendan a ser relativamente equivalentes desde un punto de vista configuracional para una misma composición atómica, de manera que una vez que se llega a la temperatura de transición de fase, las curvas se traslapan y permanecen así hasta la culminación del proceso de calentamiento.

Tabla 3.12. Valores de la energía potencial por átomo para las estructuras optimizadas por Montecarlo y las de la familia Pd@Pt con sus gaps correspondientes de energía potencial después de simuladas por dinámica molecular a 300 K.

Estructura	ε_i (eV)	$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{iPd@Pt} - \varepsilon_{iOpt} $ (eV)
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ -Opt	-4.483	0.133
Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉	-4.350	
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ -Opt	-4.792	0.123
Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁	-4.669	
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ -Opt	-5.080	0.093
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	-4.987	

Esto significa, que, a partir de este punto y para cada composición, los dos sistemas, optimizados y no optimizados, presentan la misma estabilidad termodinámica a medida que la temperatura se incrementa. El punto de fusión es por lo tanto dependiente de la configuración de la partícula, así como de la distribución atómica que esta tenía momentos antes de producirse la transición de fundido. Las caídas que se observan en la energía potencial, en el caso de los sistemas binarios, se deben como ya se mencionó y discutió, al proceso de difusión

atómica, en el que los átomos de paladio tienen a segregarse sobre la superficie de las partículas, siendo más pronunciadas en los sistemas con menor contenido de platino dado que estos son menos estables termodinámicamente; a su vez, esto hace que la energía de las partículas disminuya y por consiguiente, las curvas tienden a acercarse a medida que la temperatura se incrementa. Al realizar una evaluación comparativa sobre de la evolución estructural de los sistemas optimizados y no optimizados (puros) se puede corroborar de que ambos comparten el hecho de que independientemente de su composición atómica, cada uno transita desde una geometría cuboctaedral maclada (fcc) hacia el estado líquido, experimentando toda una serie de transformaciones estructurales globales a lo largo del proceso de calentamiento como resultado de los cambios o variaciones que se producen a nivel local en cada uno de los clústeres. Sin embargo, en el caso de los sistemas optimizados con el método de Montecarlo, los resultados de la Figura 3.34 muestran que estos sistemas tienden a ser más estables estructuralmente sobre un intervalo de temperaturas más largo a diferencia de los sistemas puros de la Figura 3.52 los cuales muestran más oscilaciones en las curvas, indicando que en estos sistemas hay un mayor desorden térmico y se encuentran sometidos a cambios estructurales mucho más fuertes las cuales asociadas el intenso movimiento de los átomos.

Al comparar los comportamientos de segregación atómica entre los sistemas optimizados y no optimizados, los resultados obtenidos evidencian que en los primeros prácticamente no hay difusión atómica como se puede observar en la Figura 3.35, Figura 3.36 y Figura 3.37 donde las curvas para los radios estadísticos del paladio siempre se encuentran por encima de las del platino en cada una de las estructuras. Sin embargo esto no sucede en el caso de los sistemas no optimizados, en los cuales inicialmente, las curvas correspondientes a los radios estadísticos del paladio siempre se encuentran por debajo de las correspondientes al platino, intercambiándose este comportamiento en cada sistema una vez que la temperatura de fusión es alcanzada; esto es una evidencia clara de que en estos sistemas tiene lugar el fenómeno de la difusión atómica en la

que los átomos de Pd son segregados en su mayoría sobre la superficie de los clústeres mientras que los de platino emigran hacia su núcleo interior formando al final del proceso de calentamiento estructuras amorfas líquidas de tipo núcleo-coraza, conformadas por una coraza más o menos rica en átomos de Pd las cuales rodean a un núcleo rico en átomos de Pt, dependiente de su composición.

3.2.3. Sistemas núcleo-coraza $\text{Pt}_{614}@\text{Pd}_{309}$, $\text{Pt}_{461}@\text{Pd}_{462}$ y $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$

A continuación, se expondrán y discutirán los resultados correspondientes a la evolución térmica, estructural y comportamiento de segregación para la familia Pt_{923} , $\text{Pt}_{614}@\text{Pd}_{309}$, $\text{Pt}_{461}@\text{Pd}_{462}$, $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ y Pd_{923} , luego de haber sido sometidas a calentamiento continuo por dinámica molecular.

En la Figura 3.55 se muestran las curvas de variación con la temperatura de la energía potencial por átomo para los clústeres de la familia Pd_{923} , $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$, $\text{Pt}_{461}@\text{Pd}_{462}$, $\text{Pt}_{614}@\text{Pd}_{309}$ y Pt_{923} durante la etapa de calentamiento, después de haber sido sometida a simulación por dinámica molecular. Los valores de energía potencial utilizados para confeccionar cada curva no son los datos originales obtenidos en la simulación, sino que estos fueron multiplicados por los factores de escala 1.238, 1.06, 1, 0.952 y 0.868, correspondientes a cada clúster en el mismo orden en que estos aparecen en la familia, con la finalidad de acercar las curvas y así poder apreciar mejor en ella sus características más importantes. La primera característica distintiva que se puede apreciar es que las estructuras que tienen la menor y mayor estabildades termodinámicas son el Pd_{923} y el Pt_{923} mientras que todos los sistemas bimetálicos poseen estabildades intermedias entre las de estas dos nanopartículas monometálicas. Para el caso de los clústeres bimetálicos se puede observar que la estabilidad térmica se incrementa a medida que el contenido de platino crece y estos resultados están también en correspondencia con los reportados en la Figura 3.48 para los clústeres de la familia Pd_{923} , $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$, $\text{Pd}_{462}@\text{Pt}_{461}$, $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ y Pt_{923} ; como ya se discutió anteriormente, esto podría atribuirse al hecho de que el platino es termodinámicamente más estable que el paladio [123] y al estar presente en el

clúster en una mayor proporción, se favorece también el incremento de su estabilidad termodinámica.

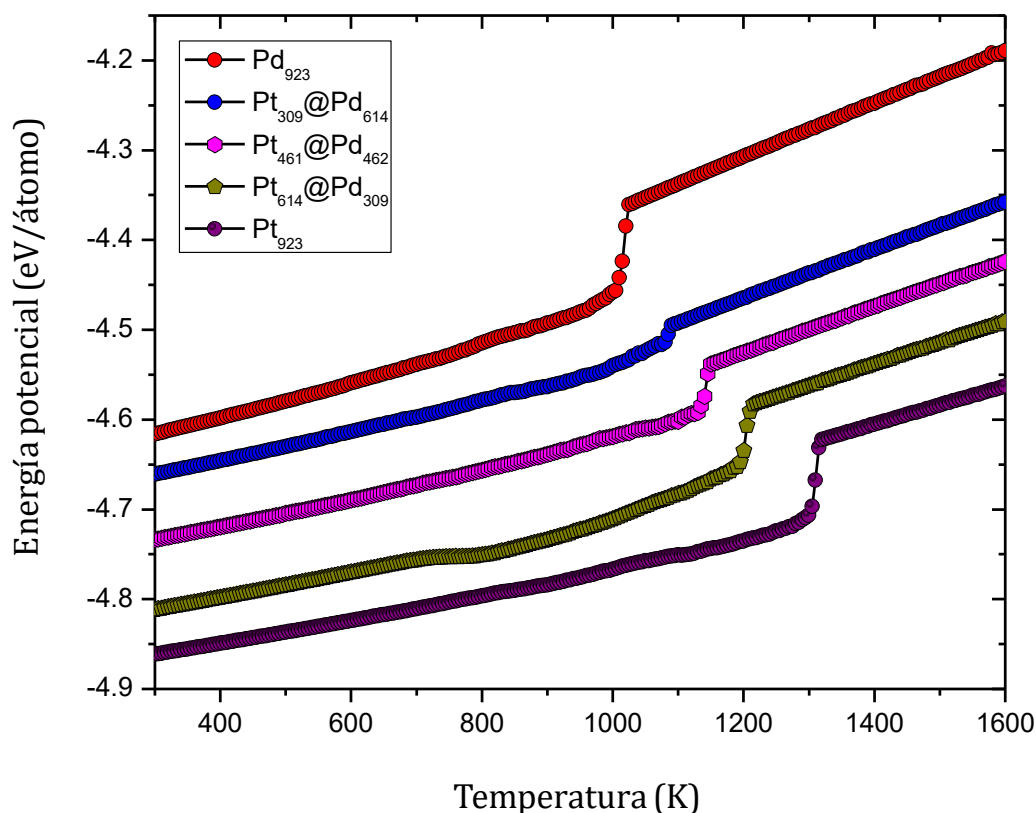


Figura 3.55. Curvas de variación con la temperatura de la energía potencial por átomo para las nanopartículas de la familia Pt@Pd y sistemas monometálicos.

Desde un punto de vista comparativo, entre los clústeres de esta familia y los optimizados previamente con el método de Montecarlo antes de ser sometidos a simulación por dinámica molecular, existe una diferencia significativa entre sus estabilidades termodinámicas en un rango considerable de temperaturas en la etapa de calentamiento, como puede observarse en la Figura 3.56, la cual muestra las dependencias con la temperatura de la energía potencial por átomo para estos clústeres durante dicha etapa. Claramente, esta figura revela que las nanopartículas optimizadas previamente con el método de Montecarlo evidencian al comienzo de las simulaciones una disminución en la energía potencial en relación con las correspondientes a la familia Pt@Pd, y como fue discutido, este comportamiento se atribuye al hecho de que después de la aplicación de este

método, los átomos en los clústeres son redistribuidos en todo su volumen y la superficie de manera tal que sus energías se minimizan. No necesariamente estos mínimos de energía potencial tienen que ser globales; muy probablemente estos mínimos de energía, pertenecientes a la hipersuperficie de energía potencial, son de tipo local.

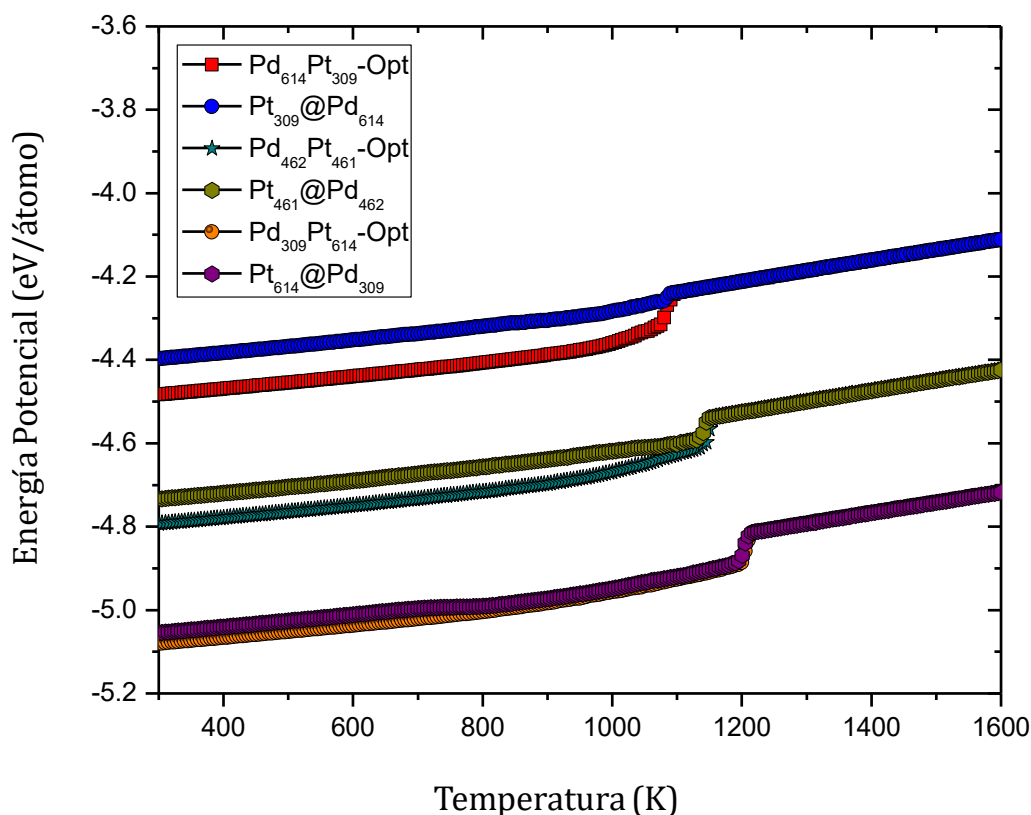


Figura 3.56. Dependencia de la energía potencial con la temperatura durante la etapa de calentamiento para los sistemas bimetalicos cuboctaedrales optimizados con el método de Montecarlo conjuntamente con los de la familia de clústeres núcleo-coraza Pt@Pd.

Otra cosa interesante que se puede observar es que a medida que la concentración de platino se incrementa, el gap de energía inicial tiende a disminuir en las estructuras de modo que el comportamiento de la curva tiende a parecerse cada vez más al del clúster monometálico Pt₉₂₃ y por otra parte, para el caso de los clústeres con igual composición, el gap de energía comienza a disminuir con el incremento de la temperatura hasta que las curvas correspondientes se traslapan a temperaturas cercanas a las de fusión, permaneciendo en dicho estado

Capítulo 3: Resultados y Discusión

hasta la culminación del proceso de calentamiento. Este mismo patrón de comportamiento fue observado al comparar las estructuras de la familia Pd@Pt y las nanoaleaciones con los sistemas optimizados con Montecarlo. En la Tabla 3.13 se muestran los valores de energía potencial a 300 K tanto para los sistemas optimizados con Montecarlo como para los clústeres de la familia Pt@Pd con sus correspondientes gaps de energía con la finalidad de evaluar el efecto que podría tener la inversión de los elementos en estas estructuras núcleo-coraza y la distribución atómica en las nanoaleaciones sobre el tamaño de dichas brechas energéticas. Adicionalmente, la información contenida en la tabla podría dar información valiosa con relación a cuan o no efectiva podría resultar la aplicación del método de Montecarlo a las estructuras bimetálicas investigadas antes de ser sometidas a simulación por dinámica molecular y también, en cuales de las familias se encuentran las estructuras de mayor estabilidad térmica.

Tabla 3.13. Valores de la energía potencial por átomo para las estructuras optimizadas por Montecarlo y las de la familia Pt@Pd con sus gaps correspondientes de energía potencial después de simuladas por dinámica molecular a 300 K.

Estructura	ε_i (eV)	$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{iPt@Pd} - \varepsilon_{iOpt} $ (eV)
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ -Opt	-4.483	0.086
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	-4.397	
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ -Opt	-4.792	0.059
Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	-4.733	
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ -Opt	-5.080	0.026
Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	-5.054	

De manera adicional, podemos conocer que tanto descende la energía de cada estructura después de ser relajada y simulada a 300 K por dinámica molecular. Lo que sí se puede asegurar es que, desde un punto de vista térmico, las estructuras que fueron optimizadas previamente con el método de Montecarlo

resultaron más estables que las de la familia Pt@Pd desde el inicio de las simulaciones y hasta temperaturas muy cercanas a los puntos de fusión de los clústeres. Si analizamos las curvas correspondientes a los sistemas bimetálicos de la Figura 3.55, podemos ver que de manera general cada una exhibe un comportamiento lineal en un intervalo más grande de temperaturas a diferencia de lo que ocurrió con los sistemas bimetálicos de la familia Pd₉₂₃, Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ y Pt₉₂₃ y evidentemente, esto se debe a que en la nueva familia los átomos de Pd que conforman a las partículas ya se encuentran distribuidos, desde el inicio de las simulaciones, sobre la superficie formando corazas de diferentes espesores las cuales rodean a núcleos sólidos de Pt con diferentes volúmenes y esto, le da a cada clúster una mayor estabilidad estructural como será corroborado más adelante a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global, Q_6 . Otro aspecto interesante que se ve en la figura es la dependencia no lineal existente entre los puntos de fusión y el contenido de átomos de platino (o paladio), donde se observa un corrimiento de los puntos de fusión hacia valores más altos de temperatura a medida que el contenido de platino se incrementa y este resultado es congruente con las evidencias obtenidas al estudiar las otras familias. El comportamiento térmico de los sistemas monometálicos, ya fue discutido con anterioridad cuando se analizaron las otras familias, de modo que serán utilizados aquí como criterio de comparación con los sistemas bimetálicos de la familia que se está investigando. Como se sabe, en cualquier dependencia de la energía potencial con la temperatura, el punto de fusión de una nanoestructura se puede determinar como el valor de temperatura para el cual la energía potencial exhibe un incremento repentino en su valor, el cual se localiza en el escalón que se forma en esta dependencia; específicamente este se toma como el punto medio del segmento de línea en el cual la energía potencial aumenta rápidamente entre ciertos valores mínimo y máximo, respectivamente. Esta definición está en correspondencia con el criterio de la capacidad calorífica según el cual la temperatura de fusión de un clúster se define como el valor de temperatura para el cual la curva de la

capacidad calorífica alcanza su máximo valor. Esto se puede corroborar en la Figura 3.57 que muestra las curvas de variación con la temperatura de la capacidad calorífica tanto para los clústeres monometálicos como para los de la familia Pt@Pd.

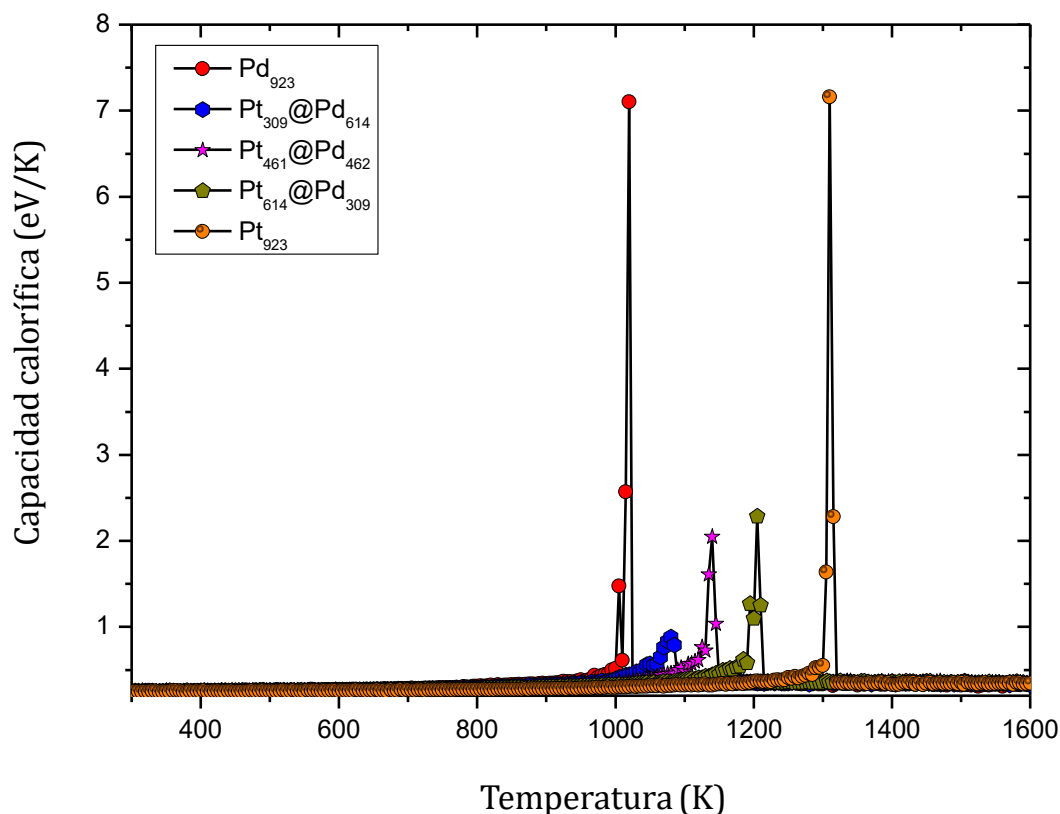


Figura 3.57. Variación de la capacidad calorífica con la temperatura para las nanopartículas de la familia Pt@Pd conjuntamente con los sistemas monometálicos.

De manera general, un rasgo distintivo que se puede observar en cada una de las estructuras de esta familia es que la capacidad calorífica de cada una de las partículas que la componen es prácticamente constante antes y después que se produce la transición de fundido a cierto valor de temperatura, pero presenta un pico estrecho y abrupto en la temperatura de fusión. Este comportamiento está en correspondencia con el comportamiento lineal observado en cada una de las curvas de variación en la energía potencial (ver Figura 3.56) donde el movimiento enarmónico de los átomos que constituyen a cada estructura es lento y

poco desordenado a bajas temperaturas; sin embargo, a medida que la temperatura crece, este movimiento se intensifica, así como también sus desplazamientos desde las posiciones de equilibrio comenzando a aparecer defectos internos y vacancias en el interior y superficie de los clústeres los cuales hacen que paulatinamente la estructura cristalina de cada uno se vaya destruyendo hasta que se produce la transición hacia el estado líquido. Esto se ve reflejado en el hecho de que cada una de las partículas comience a experimentar transformaciones estructurales paulatinas las cuales culminarán en la destrucción por completo de la matriz cristalina. De la figura se puede ver que los puntos de fusión predichos con este criterio son consistentes con las predicciones hechas a partir de las curvas calóricas y más precisamente, con las de las curvas de variación con la temperatura de los índices de Lindemann globales. En la Figura 3.58 se muestra la dependencia con la temperatura de los índices de Lindemann globales para las nanopartículas de la familia Pt@Pd conjuntamente con la de los sistemas monometálicos para el proceso de calentamiento. Claramente se observa que los índices de Lindemann, para cada una de las estructuras crecen de manera lineal con la temperatura en el rango de temperatura aproximado entre 300 y 700 K, para después comenzar a desviarse de esta región de linealidad y seguir creciendo en una forma no lineal hasta que se produce la transición de fase de sólido a líquido. Una vez que ocurre esta transición de fase, los índices de Lindemann continúa creciendo en una forma no lineal, y se aproximan a un valor constante, el cual es común para cada nanopartícula y debe alcanzarse para cierto valor de temperatura por encima de los 1600 K.

En el caso de este criterio, la transición de fase se puede localizar por el incremento abrupto y repentino que se puede apreciar en esta dependencia, donde para cada estructura se observa una línea recta casi vertical; el valor de temperatura correspondiente al punto medio de cada línea recta representa al punto de fusión de la estructura correspondiente. Las etapas de linealidad observadas en esta dependencia están en correspondencia con las observaciones de las curvas calóricas de la Figura 3.55 y como ya se mencionó, la longitud de

la curva en estas etapas depende en buena medida del contenido de átomos de platino o paladio en las estructuras, guardando una estrecha correlación con su evolución estructural. En estas curvas calóricas se destaca algo interesante y es el hecho de que, en cada una, constantemente se están produciendo movimientos y desplazamientos atómicos que hacen que su estructura cristalina se modifique de alguna manera y progresivamente.

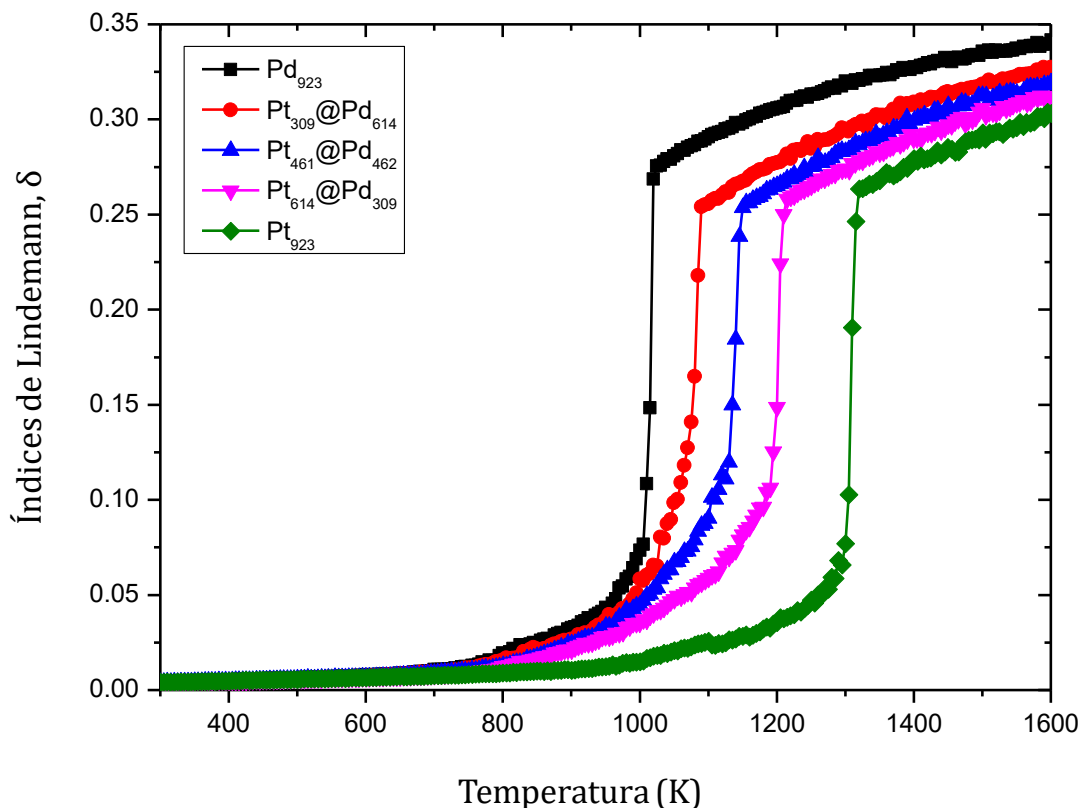


Figura 3.58. Dependencia de los índices de Lindemann con la temperatura para los clústeres bimetálicos de la familia Pt@Pd y sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃ para el proceso de calentamiento.

Las pequeñas oscilaciones observadas en los valores de energía potencial son por otra parte, un indicador de que las estructuras se estabilizan y desestabilizan térmicamente a medida que la temperatura se incrementa y esto se traduce a su vez, en la aparición de valores positivos y negativos en las funciones de capacidad calorífica, aunque estos últimos no se muestran en la Figura 3.57 por cuestiones prácticas. En el caso particular de la estructura Pt₆₁₄@Pd₃₀₉ se

observa la particularidad de que la energía potencial de la partícula comienza a disminuir ligeramente alrededor de 700 K para luego seguir creciendo en una forma no lineal hasta que se produce la transición de fundido de la partícula. Esta disminución podría deberse a que la estructura no es estable y tiende a una mayor estabilidad térmica redistribuyendo los átomos de Pd sobre su superficie y entremezclándolos con átomos de Pt. Este efecto es casi imperceptible (despreciable) en el resto de las estructuras dado que tienen un contenido de paladio más elevado lo cual le les confiere una mayor estabilidad estructural y como consecuencia, esto se ve reflejado también en pocas variaciones en sus estabildades termodinámicas debido que hay un ligero reacomodo de los átomos de las dos especies y esto hace que de manera global haya una leve disminución en la energía potencial de la estructura. En el caso de la partícula $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ también se observa una ligera disminución en la energía potencial alrededor de 825 K, la cual es menos pronunciada que en el caso del clúster $\text{Pt}_{614}@\text{Pd}_{309}$ y este hecho se pudiera atribuir a que la estructura tiene mayor contenido de átomos de Pd sobre la superficie, los cuales se redistribuyen sobre esta y sitios cercanos a ella de tal manera que su energía global se minimiza y, por lo tanto, su estabilidad térmica. En el caso de la nanopartícula $\text{Pt}_{461}@\text{Pd}_{462}$ este efecto de disminución en la energía potencial es prácticamente despreciable y esto se debe a que el clúster es altamente estable desde un punto de vista estructural pero su estabilidad térmica en todo momento disminuye con el incremento de la temperatura como resultado de la absorción de energía calorífica, la cual intensifica el movimiento de los átomos y su desplazamiento desde sus posiciones de equilibrio originales hasta que se produce la fusión de la partícula. Otra explicación podría ser la compensación existente entre las dos especies atómicas en la nanopartícula, las cuales al estar en igual proporción tienden a distribuirse de manera uniforme sobre el clúster incrementando la cohesión entre las dos especies atómicas y, en consecuencia, el entremezclado entre ellas en sitios cercanos a la superficie e inclusive, sobre esta. Sin embargo, para poder comprobar estas conjeturas, se requiere de una inspección visual de algunas configuraciones con la

Capítulo 3: Resultados y Discusión

finalidad de poder dar una conclusión al respecto, así como algún método cuantitativo, tal como el algoritmo del cono, para poder hacer una inspección más profunda al respecto.

Retomando de nuevo las predicciones hechas para los puntos de fusión de las nanopartículas, en la Tabla 3.10 se muestra un resumen de los valores calculados para cada una de las partículas de la familia Pt@Pd conjuntamente con los correspondientes a los sistemas monometálicos y los valores para las estructuras optimizadas previamente con el método de Montecarlo antes de ser sometidas a las simulaciones.

Tabla 3.14. Temperaturas de fusión para los clústeres de la familia Pt@Pd optimizados y no optimizados conjuntamente con las de los sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃.

Estructura	Temperaturas de Fusión (K)	
	Clústeres optimizados	Clústeres no optimizados
Pt ₀ Pd ₉₂₃	1016.7 ± 4.4	1016.7 ± 4.4
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	1084.9 ± 5.7	1083.2 ± 3.7
Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	1149.4 ± 4.9	1141.2 ± 4.4
Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	1206.9 ± 4.2	1194.0 ± 6.8
Pt ₉₂₃ Pd ₀	1310.3 ± 3.6	1310.3 ± 3.6

Claramente, los valores contenidos en la tabla reafirman y corroboran el hecho de que las temperaturas de fusión tanto de los clústeres optimizados previamente por el método de Montecarlo como los pertenecientes a la familia Pt@Pd siguen una dependencia no lineal con el incremento del contenido de platino en las estructuras y esto será corroborado posteriormente a partir de la gráfica de la dependencia funcional de los puntos de fusión con el contenido de átomos de platino. En la tabla también se muestran los errores estándares en la determinación de los puntos de fusión para cada clúster.

En la Figura 3.59 se muestra la dependencia de los puntos de fusión con respecto al contenido de átomos de platino para los clústeres de la familia Pt₉₂₃,

Pt₆₁₄@Pd₃₀₉, Pt₄₆₁@Pd₄₆₂, Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ y Pd₉₂₃ obtenidos por dinámica molecular al culminar los procesos de calentamiento.

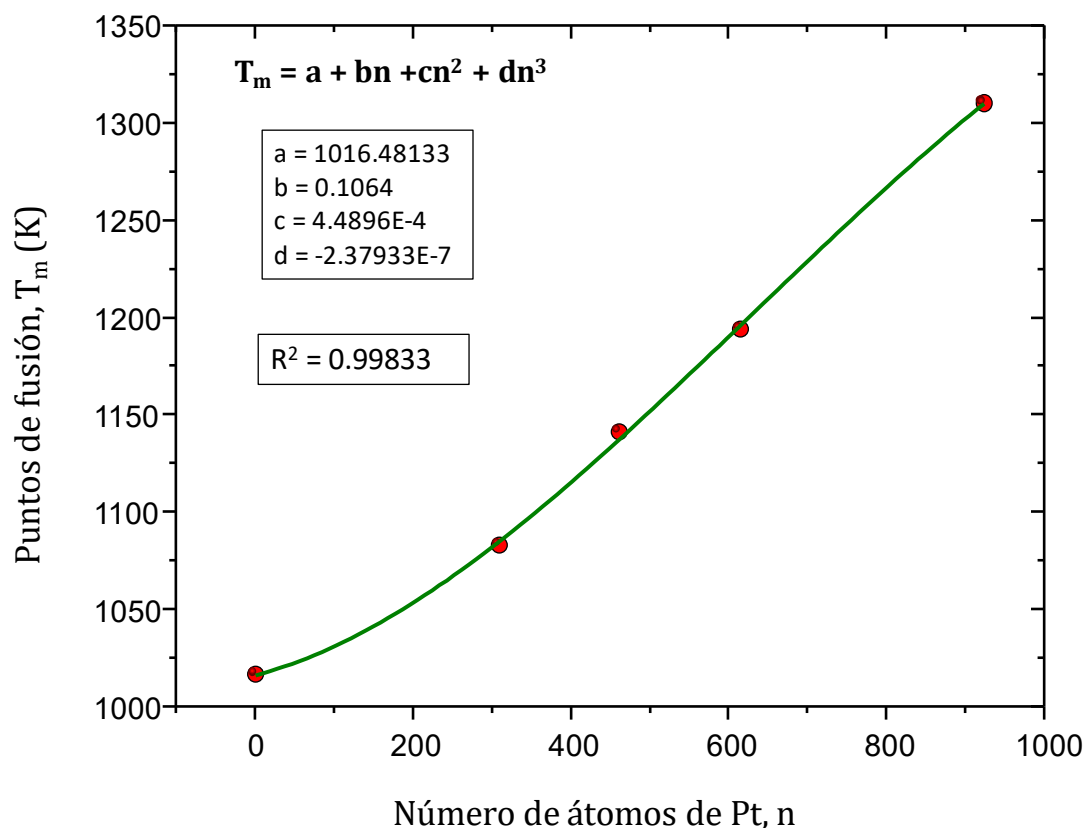


Figura 3.59. Dependencia de los puntos de fusión con el contenido de átomos de platino para los clústeres de la familia Pd₉₂₃, Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, Pt₄₆₁@Pd₄₆₂, Pt₆₁₄@Pd₃₀₉ y Pt₉₂₃.

Los círculos en color rojo que se muestran en la gráfica corresponden a los datos experimentales obtenidos de las simulaciones de dinámica molecular y la línea en color verde corresponde a la curva de regresión de estos puntos, los cuales se ajustan a un modelo polinomial de tercer grado.

En el recuadro de la figura se muestran también, la ecuación del ajuste conjuntamente con los coeficientes del polinomio, así como el coeficiente de variación para el ajuste. El valor calculado para este coeficiente está muy cercano a la unidad, lo cual es un indicador de que el modelo de regresión obtenido se ajusta bastante bien a los puntos experimentales. El modelo es válido sólo cuando el contenido de platino se encuentre entre 0 y 923, y es de gran utilidad

cuando se desean predecir, en forma aproximada, los valores de los puntos de fusión de nanopartículas bimetálicas de tipo núcleo coraza de la forma $\text{Pt}_n@\text{Pd}_{923-n}$. Para contenidos de platino fuera de este rango de valores, el modelo de regresión carecería de validez; si se quisiera mejorar el modelo, se requeriría de un mayor número de puntos experimentales y, en consecuencia, de otras configuraciones iniciales con composiciones diferentes.

En la Tabla 3.15 se muestran los valores experimentales para cada configuración conjuntamente con los valores calculados a partir del modelo de regresión obtenido, así como su error correspondiente. Los resultados revelan que entre los valores calculados experimentalmente y los obtenidos a partir de la ecuación del ajuste, existe una variabilidad pequeña, lo cual es un indicador adicional de que el modelo obtenido es adecuado para predecir puntos de fusión de clústeres cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza ($\text{Pt}_m@\text{Pd}_n$) con un tamaño de clúster de 923 átomos, en el cual el contenido de átomos de platino (o paladio) varíe entre 0 y 923. Cualquier composición cuya suma $m + n$ sea mayor a 923, invalidará la aplicabilidad del modelo. En la Figura 3.60 se muestra la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para el proceso de calentamiento. La primera cosa interesante que resalta en la figura es que todas las configuraciones iniciales experimentan una transición de un empaquetamiento cuboctaedral con maclas hacia el estado líquido, atravesando por toda una serie de transformaciones estructurales a medida que el proceso de calentamiento se desarrolla. Todas las estructuras evidencian una región de linealidad común en la dependencia de Q_6 en el intervalo de temperatura comprendido entre 300 y 625 K aproximadamente, en la cual este parámetro es prácticamente constante de modo que hay un predominio de un orden químico cuboctaedral muy similar al original.

Después de los 625 K, todas las curvas para el parámetro Q_6 comienzan a manifestar oscilaciones hasta que se produce la transición de fundido a distintas temperaturas para cada nanopartícula; esta última puede identificarse por una

Capítulo 3: Resultados y Discusión

caída abrupta y repentina hacia cero en el valor de este parámetro, lo cual es un indicador de que la misma se encuentra en una fase amorfa y permanece así hasta la culminación del proceso de calentamiento. Los intervalos de temperatura en los cuales el parámetro Q_6 disminuye y aumenta en una forma más rápida se deben a las transformaciones estructurales que experimentan cada uno de los clústeres como resultado de la absorción de energía calorífica, las cuales traen consigo reordenamientos y desórdenes en el sistema que hacen que los parámetros de orden local de cada estructura también se modifiquen y a su vez, esto se ve reflejado en el parámetro de orden global.

Tabla 3.15. Puntos de fusión calculados experimentalmente T_m^E y con el modelo de regresión T_m^A , conjuntamente con el error ε del modelo para la familia Pt@Pd.

Estructura	T_m^E (K)	T_m^A (K)	$\varepsilon = T_m^E - T_m^A $ (K)
Pd ₉₂₃ Pt ₀	1016.7	1016.5	0.2
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	1083.2	1085.2	2.0
Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	1141.2	1137.6	3.6
Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	1194.0	1196.0	2.0
Pd ₀ Pt ₉₂₃	1310.3	1310.1	0.2

En estas regiones donde las curvas muestran oscilaciones con diferente amplitud, las estructuras pueden experimentar transiciones del empaquetamiento fcc maclado a otros tipos de empaquetamientos de orden local como el bcc y el hcp, aunque con una probabilidad muy baja. Como ya se señaló con anterioridad, en este trabajo no se llevó a cabo ningún análisis cuantitativo para determinar la posible coexistencia de estas fases en el estado sólido en cada una de las estructuras a medida que el proceso de calentamiento evoluciona. Otra cosa que se aprecia en esta figura es que las oscilaciones de las curvas tienden a ser más amplias a medida que el contenido de platino se incrementa en las estructuras y físicamente este resultado tiene sentido dado que en tales casos el punto de fusión se corre a la derecha, hacia valores más altos de temperatura como fue

predicho a partir de las curvas calóricas (ver Figura 3.55), y también, de las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica (ver Figura 3.57) y los índices de Lindemann (ver Figura 3.58). De igual modo, los puntos de fusión predichos a partir de los resultados de la Figura 3.60 concuerdan muy bien con los de los tres criterios anteriores.

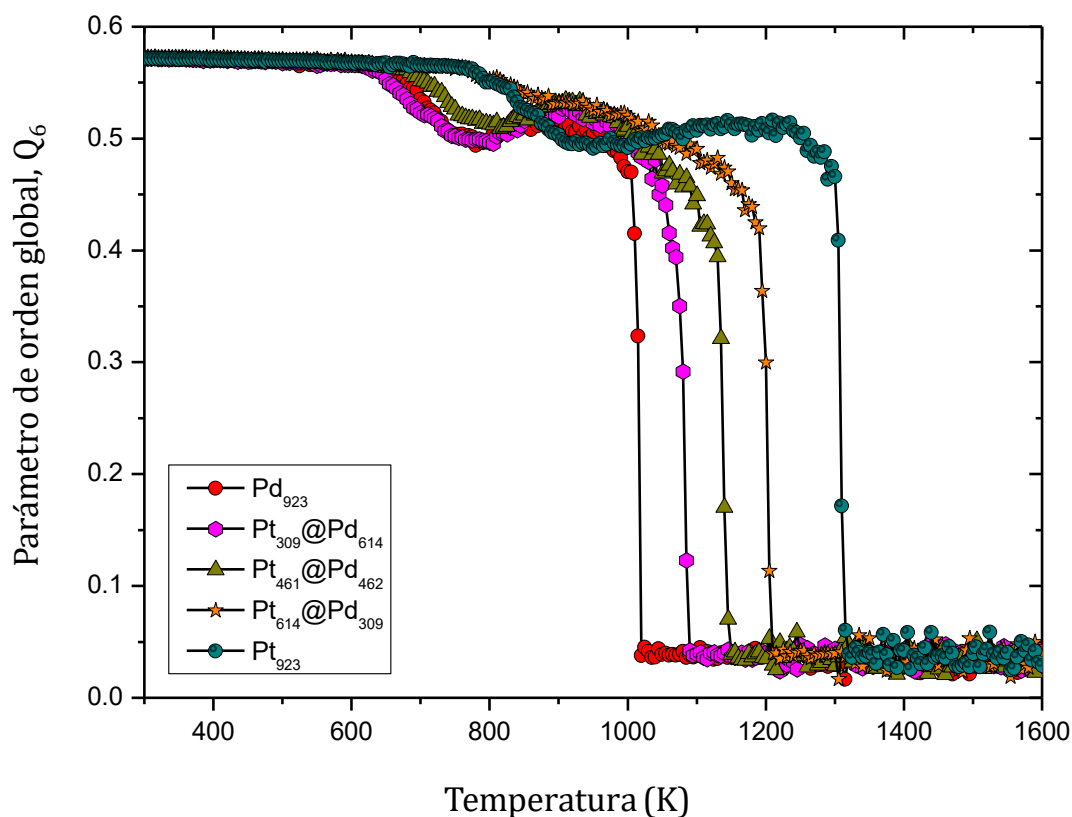


Figura 3.60. Dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 para los clústeres de la familia Pt@Pd correspondiente al proceso de calentamiento.

Con relación al comportamiento segregacional de las partículas de esta familia se debe señalar que, desde el inicio de las simulaciones, los átomos de paladio se encontraban en su mayoría sobre la superficie de las partículas u ocupando subcapas aledañas a esta, de modo que no hubo difusión de este elemento hacia esta.

En la Figura 3.61 se muestra las dependencias de los radios estadísticos del Pd y el Pt para los clústeres de la familia Pt@Pd obtenidas después de haber sido sometidas a un proceso de calentamiento por dinámica molecular.

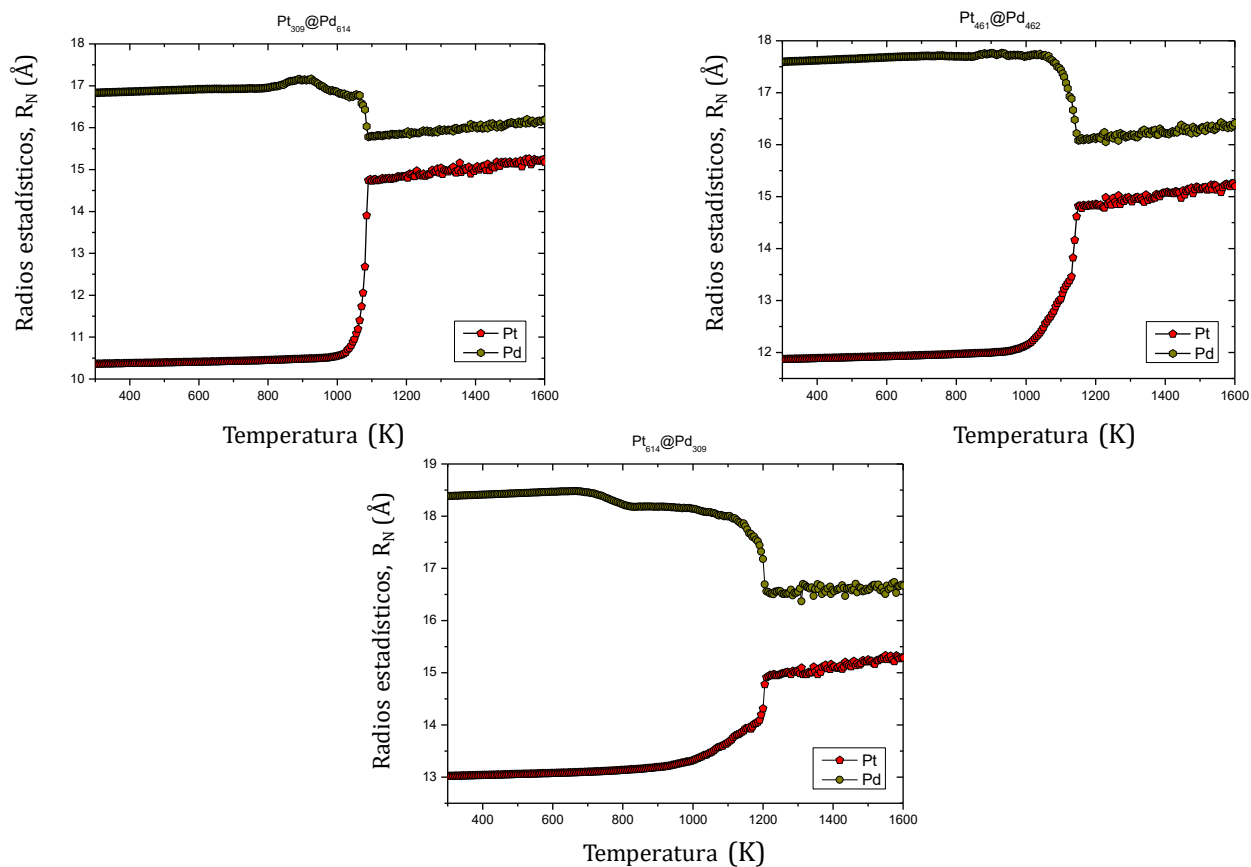


Figura 3.61. Dependencias de los radios estadísticos del Pd y Pt con respecto a la temperatura para los clústeres de la familia Pt@Pd obtenidas después de la etapa de calentamiento.

La primera característica importante que se puede apreciar es que las curvas de los radios estadísticos del Pd para cada una de las estructuras siempre se encuentran por encima de las correspondientes a los átomos de Pt a lo largo de todo el proceso de calentamiento y esto es un indicador de que no hay segregación de ninguna de las dos especies; los átomos de Pd siempre se encuentran, de manera colectiva, sobre la superficie u ocupando sitios cercanos a esta. Otra característica importante que se puede apreciar es que a comienzo del proceso de simulación se partió de estructuras ideales cuboctaedrales del tipo Pt@Pd y

Capítulo 3: Resultados y Discusión

luego de la culminación del dicho proceso de calentamiento, todas las estructuras resultaron ser amorfas formadas por una coraza líquida de átomos de paladio cubriendo a un núcleo líquido mayoritariamente por átomos de Pt. Los resultados dan algunos indicios de que a medida que el proceso de calentamiento evoluciona, es muy probable que ocurra el entremezclado entre las dos especies en la interfaz existente entre la coraza y el núcleo resultante del propio fenómeno de difusión, sobre todo al final de dicho proceso, donde el entremezclado parece ser más fuerte. Otra cosa interesante que destaca en la figura es la marcada dependencia que existe entre los gaps inicial y final con el contenido de platino (o paladio).

En la Tabla 3.16 se muestran los gaps iniciales, ΔR_i , obtenidos después de culminado el proceso de calentamiento, el cual fue llevado a cabo por dinámica molecular para los clústeres de la familia Pt@Pd.

Tabla 3.16. Gaps iniciales para los radios estadísticos del Pd y el Pt obtenidos después del proceso de calentamiento para los clústeres cuboctaedrales de la familia Pt@Pd.

Estructura	Gap inicial, ΔR_i (Å), a 300 K		
	R_{Pd}	R_{Pt}	$\Delta R_i = R_{Pd} - R_{Pt}$
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	16.83547	10.36241	6.47306
Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	17.59884	11.87189	5.72695
Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	18.38415	13.02032	5.36383

Los resultados exhiben en primer lugar un incremento en los radios estadísticos del Pd y el Pt a medida que el contenido de Pt se incrementa en las estructuras o contrariamente, cuando el contenido de átomos de Pd disminuye, probándose que al inicio de las simulaciones, cuando la temperatura es de 300 K, los átomos de Pd tienden a estar más cerca del centro de masa de la partícula cuando el contenido de Pt es más bajo y este mismo comportamiento ocurre también para los átomos de Pt. De manera adicional, los valores calculados para el gap inicial después de los 300 K, el cual disminuye con el incremento del contenido de Pt, demuestran por que los átomos de las dos especies exhiben una

tendencia a estar más cerca entre sí de modo que la probabilidad de que ambas especies se entremezclen se incrementa. Esto último favorece al hecho que, de manera colectiva o promediada, ambos tipos de átomos se encuentren, aunque a una menor distancia entre ellos, en torno a los centros de masa de las partículas, pero de manera individual más alejados de estos.

Los valores calculados para los gaps están correlacionados de manera no lineal con el contenido de platino como se muestra en la Figura 3.62, la cual muestra la dependencia del gap inicial ΔR_i , entre los radios estadísticos de los átomos de paladio y platino, respectivamente, para los clústeres bimetálicos cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza de la familia Pt@Pd. Dentro de la gráfica, se muestran los puntos experimentales (hexágonos en color verde) conjuntamente con la ecuación del modelo de regresión, el cual corresponde a un polinomio de segundo grado, junto con el coeficiente de variación.

El hecho de que este coeficiente sea igual a 1, es una medida de que el ajuste de los puntos experimentales a esta ecuación polinomial es muy bueno a pesar de contar con solo tres puntos. Estos resultados indican probablemente el modelo sea válido para contenidos de platino entre 0 y 923 átomos; sin embargo, si se consideraran otras composiciones, es posible que la forma funcional del modelo de regresión cambie en alguna medida y se requiera realizar nuevos ajustes de este. Por otra parte, en la Tabla 3.17 se muestran los gaps finales para cada una de las estructuras de la familia de clústeres bimetálicos cuboctaedrales de tipo núcleo-coraza de la familia Pt@Pd obtenidos después del proceso de calentamiento. De la misma manera a como ocurrió para los radios estadísticos y gaps iniciales, aquí también se puede observar un incremento en los radios estadísticos finales del paladio y el platino; sin embargo, los gaps finales al culminar el proceso de calentamiento se incrementan a medida que el contenido de platino crece en las estructuras. Desde un punto de vista comparativo, estos gaps finales son considerablemente más pequeños que los iniciales y estos es un indicador de que existe una tendencia a que los átomos de las dos especies se separen cada vez más entre sí de manera colectiva, estando por lo tanto, más alejados

del centro de masa de las partículas a medida que el contenido de platino se incrementa.

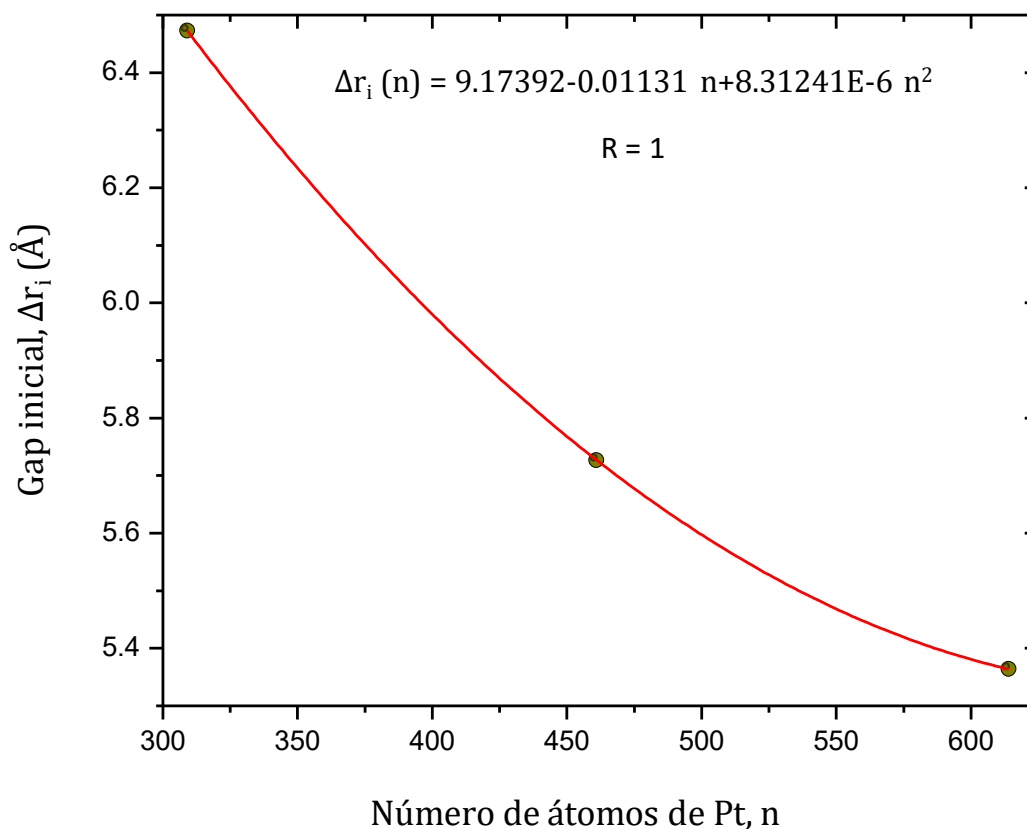


Figura 3.62. Dependencia del gap inicial ΔR_i con el contenido de átomos de platino para los clústeres bimetálicos de la familia Pt@Pd.

Esto hace que al final del proceso de calentamiento, haya una tendencia a la ocurrencia de un menor entremezclado de las dos especies y a la formación de estructuras amorfas de tipo núcleo-coraza con superficies líquidas ricas en Pd, rodeando a núcleos líquidos enriquecidos con átomos de platino. En este sentido, la dependencia de los gaps inicial y final con el contenido de platino podría ser un buen criterio para obtener información cualitativa del tipo de estructura que se forma al final del proceso de calentamiento, así como del comportamiento y tendencias del entremezclado de las dos especies.

En la Figura 3.63 se muestra la dependencia de los gaps finales, ΔR_f , con respecto al contenido de platino para los clústeres bimetálicos cubo-octaedrales

Capítulo 3: Resultados y Discusión

de la familia Pt@Pd. Los puntos en color verde corresponden a los datos experimentales mientras que la línea continua en color rojo, a la curva del ajuste de estos puntos, la cual representa a un modelo de regresión de tipo polinomial de segundo grado en la variable n .

Tabla 3.17. Valores de los radios estadísticos del Pd y el Pt así como de los gaps finales para cada una de las estructuras de la familia Pt@Pd al final del proceso de calentamiento.

Estructura	Gap final, ΔR_f (Å), a 1600 K		
	R_{Pd}	R_{Pt}	$\Delta R_f = R_{Pd} - R_{Pt}$
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	16.19075	15.18132	1.00943
Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	16.41512	15.20146	1.21366
Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	16.66609	15.28770	1.37839

Dentro del recuadro de la figura, se muestran la ecuación del modelo del modelo de regresión, los valores correspondientes a sus coeficientes, así como el coeficiente de variación. El hecho de que el coeficiente de variación sea igual a la unidad indica que dicho modelo se ajusta en forma muy precisa a los datos obtenidos a partir de las simulaciones de dinámica molecular. Este modelo es de gran utilidad en la predicción de la evolución de los gaps finales en función del contenido de platino para configuraciones de clústeres cuboctaedrales pertenecientes a la familia Pt_m@Pd_n en la cual el número total de átomos en las estructuras está dado por la ecuación $m + n = 923$, de modo que nos da también información acerca del entremezclado de las dos especies de átomos y de que tan compactos son los clústeres a temperaturas elevadas. Por otra parte, es válido solamente en el rango de valores correspondientes a las composiciones atómicas investigadas en el trabajo. Los resultados para el modelo del ajuste obtenido en este trabajo de tesis, con los puntos experimentales obtenidos de las simulaciones de dinámica molecular, discrepan de los obtenidos por Subramanian K. R. S. y colaboradores [92] adonde reportan un comportamiento lineal entre los puntos de fusión y el contenido de Pt para clústeres binarios de Pd-Pt con estructuras fcc conformados por 456 y 1088 átomos.

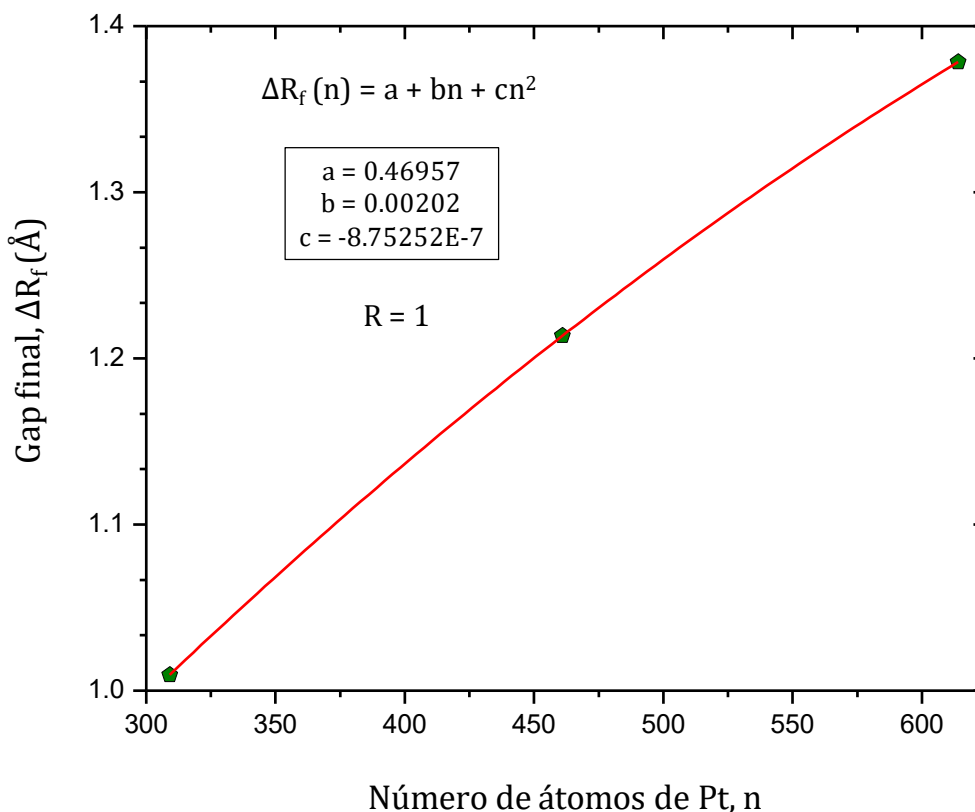


Figura 3.63. Dependencia de los gaps finales, ΔR_f , con el contenido de platino para los clústeres cuboctaedrales de la familia Pt@Pd.

3.2.4. Comparación entre los sistemas simulados con Gupta

A continuación, se llevará a cabo un análisis comparativo entre las estabildades térmica y estructural, así como del comportamiento de segregación en los distintos sistemas bimetálicos estudiados, optimizados y no optimizados con el método de Montecarlo, después de haber sido sometidos a un proceso de calentamiento con dinámica molecular usando el potencial interatómico de Gupta para muchos cuerpos. Para realizar un análisis comparativo entre las estabildades térmicas de los sistemas puros, los optimizados con el método de Montecarlo, las nanoaleaciones y distintas estructuras núcleo-coraza estudiadas, se tomará en consideración la información contenida en la Tabla 3.17 adonde se resumen de los valores de la energía potencial por átomo a 300 y 1600 K calcu-

Capítulo 3: Resultados y Discusión

ladas para cada una de estas nanopartículas durante los procesos de calentamiento. Por otro lado, estos resultados son complementados con la información contenida en la Tabla 3.8, la Tabla 3.12 y la Tabla 3.13, en las cuales desde un punto de vista comparativo se muestran los valores de energía potencial calculados a 300 K durante la etapa de calentamiento para las familias de nanoaleaciones de Pd-Pt, así como para los sistemas núcleo-coraza Pd@Pt y Pt@Pd junto con los sistemas optimizados con el método de Montecarlo. Adicionalmente, en estas tablas también se muestran los gaps de energía, existentes entre las estructuras relajadas y no relajadas, calculados después de la simulación a 300 K y estas evidencias son consistentes en una manera más amplia y precisa con las observaciones de la Figura 3.40, Figura 3.54 y la Figura 3.56 correspondientes a las curvas calóricas de las nanoaleaciones de Pd-Pt, así como para los clústeres núcleo-coraza de las familias Pd@Pt y Pt@Pd, conjuntamente con las curvas pertenecientes a los sistemas optimizados con el método de Montecarlo. Evidentemente, los resultados de estas figuras prueban que, de todos los sistemas bimetálicos estudiados aquí, los optimizados con el método de Montecarlo resultaron los más estables termodinámicamente.

Tabla 3.18. Valores de energía potencial por átomos (en eV) a 300 y 1600 K para los sistemas monometálicos y bimetálicos simulados durante las etapas de calentamiento.

Estructura	Energía potencial		Estructura	Energía potencial	
	300 K	1600 K		300 K	1600 K
Pd ₉₂₃	-3.729	-3.384	Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉	-4.350	-4.111
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ -Opt	-4.483	-4.111	Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁	-4.669	-4.424
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ -Opt	-4.792	-4.424	Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	-4.987	-4.717
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ -Opt	-5.080	-4.716	Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	-4.397	-4.111
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	-4.424	-4.111	Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	-4.733	-4.424
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	-4.734	-4.424	Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	-5.054	-4.717
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	-5.037	-4.717	Pt ₉₂₃	-5.601	-5.256

La primera cosa interesante que se puede observar en la tabla es que tanto a 300 como a 1600 K, los clústeres Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃ son los que tienen los menores y mayores valores en la energía potencial y como ya discutió con anterioridad, esto es un indicador de que ambos sistemas son los con menor y mayor estabilidad termodinámica, respectivamente. Todos los sistemas bimetálicos estudiados hasta aquí con el potencial de Gupta tienen estabilidades termodinámicas intermedias entre las correspondientes a las de estos sistemas monometálicos como se puede observar en la tabla anterior y estas evidencias son congruentes con los resultados de las curvas calóricas de la Figura 3.30 para el caso de las estructuras optimizadas previamente con el método de Montecarlo, las nanoaleaciones de la Figura 3.39, y también para los sistemas núcleo-coraza de la familia Pd@Pt (ver Figura 3.48) y de la familia Pt@Pd en la Figura 3.55. Tomando en consideración los gaps de energía calculados a 300 K entre todos los sistemas bimetálicos con relación a los simulados con el método de Montecarlo, los resultados de la Tabla 3.8, la Tabla 3.12 y la Tabla 3.13 demuestran que de manera global, las nanoaleaciones de Pd-Pt y los clústeres de la familia Pt@Pd estudiados hasta aquí fueron los más estables termodinámicamente desde el comienzo de las simulaciones hasta ciertos valores de temperatura cercanos a sus puntos de fusión correspondientes; a partir de estos valores, las curvas para todos los sistemas con igual composición se traslaparon, permaneciendo en este estado hasta la culminación del proceso de calentamiento. De todos los sistemas bimetálicos estudiados, los que resultaron ser más estables termodinámicamente después de ser calentados a 300 K fueron el Pd₃₀₉Pt₆₁₄-Opt, seguidos por el Pt₆₁₄@Pd₃₀₉, Pd₃₀₉Pt₆₁₄, Pd₃₀₉@Pt₆₁₄, Pd₄₆₂Pt₄₆₁-Opt, Pd₄₆₂Pt₄₆₁, Pt₄₆₁@Pd₄₆₂, Pd₄₆₂@Pt₄₆₁, Pd₆₁₄Pt₃₀₉-Opt, Pd₆₁₄Pt₃₀₉, Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ y Pd₆₁₄@Pt₃₀₉. Curiosamente, en cada uno de estos grupos con igual composición, se puede observar que, en cada caso, la estructura que tiene la mayor estabilidad termodinámica es justamente la optimizada previamente con el método de Montecarlo seguida por la nanoaleación correspondiente y posteriormente por las nanopartículas pertenecientes a las familias Pt@Pd y Pd@Pt. Esto último, evidentemente está asociado

a la presencia de un mayor número de átomos de paladio en la superficie de los clústeres y como este elemento es el que tiene una menor energía de superficie, la energía global de estos tiende a disminuir, haciéndolos más estables termodinámicamente. Adicionalmente, al culminar el proceso de enfriamiento, las energías potenciales de cada uno de los grupos de partículas con la misma composición son iguales y este hecho es un indicador de que a temperaturas elevadas (en el estado líquido) ambos sistemas son termodinámicamente equivalentes, son estructuras amorfas de tipo núcleo-coraza en las cuales las corazas están conformadas en su mayoría por átomos de paladio rodeando a núcleos constituidos principalmente por átomos de platino; en general ni los núcleos ni las corazas de los clústeres son totalmente puras-en ellas es muy probable que esté teniendo lugar el entremezclado de las dos especies, fundamentalmente en la interfaz entre las dos.

En la Figura 3.64 se muestran las curvas calóricas para todos los sistemas bimetálicos no optimizados para el proceso de calentamiento obtenidas luego de haber sometidas a simulación por dinámica molecular. La razón de ello es poder contar con un resumen gráfico que sirva como criterio de comparación entre las estabilidades de todas las estructuras no optimizadas y al mismo tiempo, con ello se persigue tener una información más precisa acerca de cómo los puntos de fusión se cambian con el incremento del contenido de platino y adicionalmente, si la forma en la que los átomos se encuentran distribuidos en los clústeres y la composición ejercen alguna influencia significativa sobre sus valores. Las evidencias de la figura concuerdan con las predicciones hechas a partir de los resultados de la Tabla 3.18 en relación con la manera en que las estabilidades térmicas cambian a 300 K a medida que el contenido de platino disminuye en las estructuras. Adicionalmente, la figura predice que, en aquellas nanopartículas con igual composición atómica, una vez que se ha producido la transición de fundido, se produce un traslape de las curvas calóricas, el cual persiste hasta la culminación del proceso de calentamiento a 1600 K y esta coincidencia es un indicador de que todas las partículas con estas características tienen las mismas

estabilidades térmicas- al final del proceso de calentamiento los resultados predichos concuerdan con las observaciones de la Tabla 3.18. Otro aspecto interesante que se puede observar en la Figura 3.64 es que la separación existente entre las curvas calóricas de los clústeres de la familia Pd@Pt es mayor que la existente entre las nanoaleaciones y los clústeres de la familia Pt@Pd y que además, dicha separación no sigue una tendencia lineal a medida que la temperatura se incrementa. Adicionalmente, se puede ver que la región para la cual la energía potencial promedio cambia linealmente con la temperatura, para los clústeres de la familia Pd@Pt, es más larga a medida que el contenido de Pd disminuye en las estructuras mientras que de manera contraria el contenido de Pt se incrementa. En consecuencia, esto es una muestra de que las estructuras con mayor contenido de Pt tienden a ser más estables estructuralmente en un intervalo de temperatura más amplio dado que en ellas, una menor cantidad de átomos de Pd debe difundirse hacia la superficie de los clústeres como. Desde un punto de vista comparativo, los cambios observados en la estabilidad termodinámica para los clústeres de la familia Pd@Pt son ligeramente más drásticos que en las nanoaleaciones y en las nanopartículas de la familia Pt@Pd para las mismas composiciones atómicas y claramente este fenómeno está directamente relacionado con el tipo de estructura original y, por consiguiente, con la manera en la que los átomos de las dos especies que las conforman se encuentran distribuidos. Al comparar las estructuras núcleo-coraza de las familias Pd@Pt y Pt@Pd, podemos ver que de manera general los clústeres en los cuales los átomos de paladio se encuentran ocupando sitios superficiales o cercanos a estos (clústeres de la familia Pt@Pd) exhiben una mayor estabilidad termodinámica dado que, como ya se ha mencionado en varias ocasiones, el paladio tiene una menor energía de superficie que el platino y al estar ocupando las regiones del exterior en estas partículas desde el comienzo de las simulaciones, no necesitan difundirse por lo tanto, para segregarse en las capas más externas del clúster a diferencia de los clústeres de la familia Pd@Pt donde los átomos de Pd emigran hacia

las regiones más externas de las partículas a medida que la temperatura se incrementa; en consecuencia, estos hechos hacen que las energías de las partículas de la familia Pt@Pd tiendan a ser siempre ligeramente más bajas. Estas evidencias demuestran que no solo el contenido de platino juega un rol muy importante en la estabilidad termodinámica de una nanopartícula, sino que ella, para un cierto tipo de estructura, está también fuertemente ligada con el tipo de geometría y, en consecuencia, con la manera en la que los átomos de las dos especies se encuentran distribuidos en los clústeres. Al comparar por ejemplo las curvas calóricas para el Pd₆₁₄@Pt₃₀₉ y la del Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ se puede observar que la primera estructura es menos estable que la segunda en un rango de temperatura aproximado desde 300 hasta 850 K para luego invertirse este comportamiento entre este último valor de temperatura y 1100 K. De aquí en adelante, las estabilidades termodinámicas de ambas son prácticamente iguales para cada valor de temperatura una vez ocurrida la transición de fase y hasta la culminación del proceso de calentamiento; a la temperatura para el cual las dos curvas se cortan le corresponde un mismo valor en la energía potencial, indicando que ambas partículas son igualmente estables para esta temperatura. Otra cosa interesante que se puede observar en la figura es que, en ambas nanopartículas, las curvas calóricas manifiestan regiones de linealidad con diferente longitud, lo cual es un indicador de que en dichas regiones, ambas partículas no manifiestan cambios estructurales significativos y tampoco en su morfología, habiendo una prevalencia del orden químico cuboctaedral, como se puede corroborar en la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 de la Figura 3.52 para el Pd₆₁₄@Pt₃₀₉ y en la Figura 3.60 para la nanopartícula Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ en las que se puede observar como en la región de bajas temperaturas (de 300 a 600 K) el parámetro de orden orientacional Q_6 varía linealmente y en forma descendente con una pendiente muy similar y esto es un indicador de que en este rango de temperaturas, ambas partículas conservan su geometría original casi intacta debido al lento movimiento y poco desplazamiento de los átomos de las dos especies, y esto está en correspondencia con las observaciones

de las curvas de los radios estadísticos del Pd y el Pt para ambas partículas en el mismo intervalo de temperaturas, donde ambas cantidades permanecen casi constantes. Después de los 600 K, los valores de Q_6 comienzan a exhibir oscilaciones con el incremento de la temperatura, las cuales son más amplias en la nanopartícula Pd₆₁₄@Pt₃₀₉ que en el Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ como resultado de que en la primera se producen transformaciones estructurales más fuertes que en la segunda como consecuencia de que, antes de la transición de fundido, hay una intensificación en la difusión atómica del paladio hacia las capas más externas y del platino a su núcleo interior y estas evidencias, están en concordancia con las observaciones de la Figura 3.51 y la Figura 3.61 para los radios estadísticos de las dos estructuras, respectivamente. Este comportamiento tiene su origen en el hecho de que al estar el paladio ocupando las dos terceras partes del número total de átomos en el clúster y al mismo tiempo encontrarse concentrado en el núcleo de la partícula, la energía térmica requerida para que ambas especies puedan difundirse es considerablemente elevada, lo que a su vez, conlleva a la aparición de un mayor número de defectos como vacancias y dislocaciones a través de los cuales dichos átomos pueden emigrar hacia la el exterior a diferencia de lo que ocurre en el Pt₃₀₉@Pd₆₁₄. En las zonas de linealidad referidas con anterioridad en cada una de las distintas dependencias, está teniendo lugar, aunque en una forma muy lenta, el fenómeno de difusión atómica de las dos especies: en el caso del clúster Pd₆₁₄@Pt₃₀₉, los átomos de Pd exhiben una tendencia a emigrar hacia la superficie mientras que los de Pt se difunden hacia su núcleo interior pero en la estructura Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, como ya los átomos de Pd se encuentran ocupando las regiones más externas del clúster, lo que ellos hacen es redistribuirse sobre estas zonas mientras que los de Pt lo hacen en su núcleo interior acercándose cada vez más al centro de masa de la partícula conforme la temperatura se incrementa y de esta manera, ambas partículas tienden a conservar su estabilidad estructural en estas regiones de temperatura. Este comportamiento es consistente con el observado en las curvas calóricas y en la de-

pendencia del parámetro de orden de enlace global en el mismo rango de temperaturas. La pendiente de las dos curvas en estas zonas lineales es prácticamente igual, y esto es un indicio de que el fenómeno de difusión atómica ocurre casi a la misma velocidad y en forma lenta, guardando una estrecha relación con las observaciones de las dependencias con la temperatura de los radios estadísticos de la Figura 3.51 para el clúster $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$ y en la Figura 3.61 para el $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$. Desde un punto de vista comparativo se puede observar que, en la primera estructura, la curva de los radios estadísticos del Pd siempre se encuentra por arriba de la correspondiente a los átomos de Pt, más, sin embargo, en la segunda esto no ocurre, sino que en esta la curva correspondiente al Pd se encuentra por debajo de la del Pt en cierto intervalo de temperaturas para luego cruzarse e invertirse este comportamiento debido a la difusión del paladio hacia la superficie. En ambos casos, los resultados son una evidencia de que este elemento prefiere estar segregado de manera colectiva en las regiones más externas de las partículas y al mismo tiempo, con el incremento de la temperatura, ambas especies atómicas tienden a agruparse en torno al centro de la partícula formando estructuras de tipo núcleo-coraza con corazas ricas en átomos de paladio rodeando a núcleos ricos en átomos de platino. Momentos antes de la transición de fundido, ambas estructuras se encuentran en estado sólido y después de la fundición continúan siendo estructuras de tipo núcleo-coraza con el paladio sobre la superficie y el platino en el interior, pero en estado líquido. En el caso de del clúster $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$ los radios estadísticos de las dos especies son aproximadamente constantes en un intervalo de temperaturas más corto que en el $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ para luego experimentar una subida (caso del Pd) y caída (caso del Pt) repentina y rápida acercándose cada vez más y de manera global al centro de masa de la partícula a medida que la temperatura se incrementa. Una explicación a este fenómeno es que el número de átomos de paladio que se deben difundir es mayor que en la segunda estructura y al tener este clúster una temperatura de fusión menor que el $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$, dicha difusión tiene que ocurrir más

rápidamente ocupándose para ello un exceso de energía térmica como fue explicado con anterioridad y este comportamiento está estrechamente relacionado con las observaciones de las curvas calóricas y las dependencias del parámetro Q_6 con la temperatura. Por el contrario, en esta última estructura, los átomos de Pd ya se encuentran distribuidos desde el inicio sobre la superficie de la partícula de modo que con el incremento de la temperatura, estos tienden a permanecer sobre esta y ello se ve reflejado en la amplia región de linealidad observada en los radios estadísticos de las dos especies, en la cual estos últimos permanecen aproximadamente constantes para luego experimentar un ligera disminución (caso del Pd) y un leve aumento (caso del Pt) alrededor de la temperatura de fusión de la partícula, acercándose ambas especies al centro de masa de la partícula en una manera colectiva para permanecer, a una distancia de este aproximadamente constante en lo que resta de la etapa de calentamiento. Contrariamente, en estas regiones de linealidad, la estabilidad termodinámica de las dos estructuras disminuye con el incremento de la temperatura pero estructuralmente las dos nanopartículas no experimentan transformaciones significativas, conservando los rasgos esenciales característicos más importantes de las configuraciones iniciales y estos hechos se pueden corroborar a partir de las gráficas de Q_6 contra temperatura en la Figura 3.52 y Figura 3.60. El hecho de que en el clúster $\text{Pd}_{614}@\text{Pt}_{309}$ la curva calórica experimente una repentina desviación del comportamiento lineal es una muestra de que la partícula continúa experimentando transformaciones estructurales como resultado de la absorción de un exceso energía térmica las cuales van acompañadas del fenómeno de difusión atómica, dando lugar a la aparición de múltiples defectos y vacancias en la partícula a través de los cuales los átomos de Pd pueden difundirse hacia la superficie y en consecuencia ir disminuyendo la energía global del clúster. Al comparar a la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ con la aleación $\text{Pd}_{614}\text{Pt}_{309}$ podemos ver que en esta última el comportamiento de la curva calórica (ver Figura 3.64) es prácticamente lineal en un rango de temperatura aproximado comprendido entre 300 y 650 K, mostrando un comportamiento muy parecido al de la estructura $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$, en el

cual las pendientes de las dos curvas son prácticamente iguales; sin embargo, desde el comienzo de la simulación, en este clúster los átomos de paladio están comenzando a difundirse muy lentamente hacia la superficie de la partícula a diferencia de la estructura núcleo-coraza, en la que los átomos de esta especie se encuentran distribuidos sobre la superficie de la partícula y ocupando sitios en capas contiguas. En esta región de linealidad la energía potencial de la partícula se incrementa conforme aumenta la temperatura de manera que, aunque lentamente, su estabilidad termodinámica decrece; sin embargo, desde un punto de vista estructural, la nanoaleación no experimenta muchas transformaciones como puede corroborarse en la Figura 3.47 en el mismo rango de temperaturas, donde el parámetro de orden global Q_6 es casi constante, con una razón de decrecimiento muy baja y esto es un indicador de la geometría de la partícula es muy similar a la de la configuración de partida. Esto se puede atribuir al poco movimiento de los átomos y lenta difusión en este intervalo de bajas temperaturas como puede corroborarse en la Figura 3.44, adonde los radios estadísticos del Pd y el Pt para la partícula Pd₆₁₄Pt₃₀₉ cambian muy poco con la temperatura. Después de los 650 K la energía potencial de esta partícula exhibe una ligera disminución con el incremento de la temperatura tendiendo estabilizarse térmicamente de la misma forma que en la estructura núcleo-coraza Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, solo que, en el caso de la nanoaleación este decrecimiento, ligeramente mayor es una consecuencia no sólo de la difusión hacia la superficie de los átomos de Pd que se encuentran distribuidos en su volumen sino también a las ligeras deformaciones que la matriz cristalina comienza a experimentar como resultado de la absorción de energía calorífica. A partir de este valor de temperatura, la energía potencial de la partícula comienza a experimentar una desviación significativa de la linealidad para continuar incrementándose en forma no lineal hasta que se produce el cambio de fase de sólido a líquido; este comportamiento está en correspondencia con los resultados observados en la dependencia con la temperatura de los índices de Lindemann en la Figura 3.43 en la que también estas cantidades exhiben una fuerte dependencia no lineal (de tipo exponencial) al

incrementarse la temperatura y este hecho podría ser un indicador de que muy probablemente en la partícula esté comenzando a tener lugar el fenómeno de prefusión superficial en la que algunos de los átomos de la superficie estén comenzando a encontrarse en estado líquido en una forma prematura.

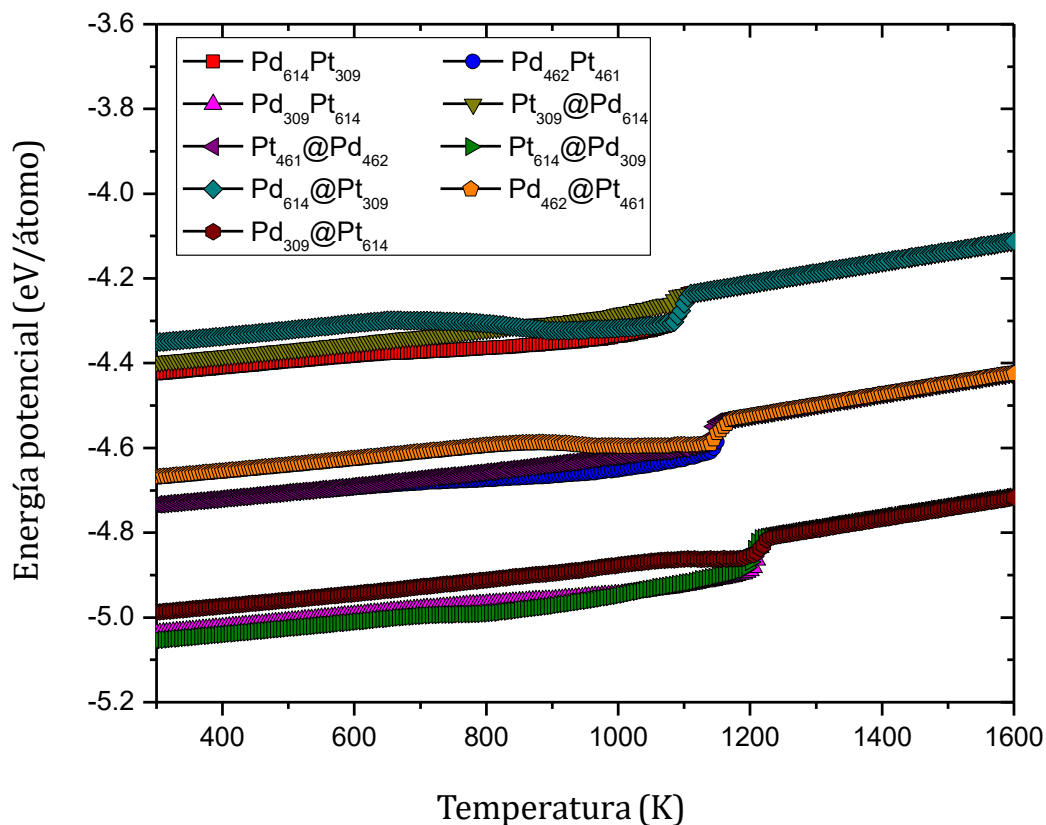


Figura 3.64. Curvas calóricas para las nanoaleaciones de Pd-Pt y clústeres de las familias de tipo núcleo-coraza Pd@Pt y Pt@Pd durante los procesos de calentamiento.

Después de la ocurrencia de la transición de fundido, las curvas de energía potencial de las tres nanopartículas se traslapan durante lo que resta del proceso de calentamiento, incrementando su inestabilidad térmica y estructural a medida que la temperatura se incrementa. Otra cosa interesante que se puede notar en la Figura 3.64 es que la transición de fase en cada una de las partículas se produce para valores de temperatura muy cercanos entre sí y este resultado podría ser una consecuencia de la forma de la configuración y de la manera en la

que los átomos de las dos especies se encontraban distribuidos sobre su superficie instantes antes de la transición de fase; probablemente, dado que los clústeres tienen la misma composición atómica, sus configuraciones podrían haber sido equivalentes o muy semejantes entre sí. Para el resto de las composiciones estudiadas en este trabajo, el comportamiento de las estabilidades térmicas siguen en general, un patrón muy similar de comportamiento al observado en las nanopartículas cuya composición es dos partes de átomos de paladio por una de átomos de platino aunque a medida que el contenido de platino aumenta, las estabilidades para las nanoaleaciones y las partículas de la familia Pt@Pd tienden a ser comparables entre sí, existiendo muy poca diferencia entre ellas lo que les confiere a las partículas una mayor estabilidad termodinámica. Adicionalmente y como ya se ha discutido, los cambios estructurales que están ocurriendo en estas nanopartículas con el incremento de la temperatura se deben fundamentalmente al incremento en la absorción de energía térmica en cada uno de los sistemas lo cual de manera paulatina va dando lugar a la aparición de deformaciones en sus redes cristalinas causando defectos y la aparición de vacancias a través de las cuales los átomos de las dos especies se pueden difundir aleatoriamente en distintas direcciones. Sin embargo, existen también otros factores muy importantes que pueden afectar de manera considerable la estabilidad estructural de las nanopartículas estudiadas y dentro de estos se encuentran la geometría, el tipo de estructura, la composición y por otra parte, la manera en la que los átomos de las dos especies se encuentran distribuidos en ellas y esto es consistente con las observaciones de las dependencias con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 de la Figura 3.47 para las nanoaleaciones, en la Figura 3.52 para las partículas de la familia Pd@Pt y en la Figura 3.60 para las correspondientes a la familia Pt@Pd. Estos hechos demuestran que es muy probable que exista una correlación funcional entre las variables que caracterizan tanto a la composición como a la energía potencial, temperatura y el parámetro de orden orientacional global; en este sentido, resultaría muy moti-

vador poder encontrar un modelo de regresión múltiple, combinado con un análisis de varianza, con la finalidad de investigar el grado de influencia que podría tener cada una de las variables independientes en la variable respuesta de dicho modelo. Para ello, se requeriría de un gran número de muestras objetos de estudio, las cuales deberán ser sometidas, bajo las mismas condiciones, a simulación por dinámica molecular y posteriormente llevar a cabo un estudio estadístico cuantitativo descriptivo en combinación con otras técnicas de la estadística inferencial. Este estudio, conjuntamente con una evaluación cualitativa de los sistemas de interés podrían proveernos de una comprensión más completa y detallada de los mismos que nos conlleven al diseño de nuevas rutas de experimentación. A modo de resumen, el detalle más relevante que observa en la Figura 3.64 en relación con la estabilidad térmica, es que esta última se incrementa en todas las estructuras con el aumento del contenido de platino independientemente del tipo de estructura inicial, la geometría y la distribución atómica en los clústeres y esto último está relacionado también con el incremento de la energía cohesiva en las estructuras a medida que el número de átomos de platino se incrementa en estas. La energía cohesiva es un indicador de la estabilidad en nanopartículas ya que la estructura con la energía cohesiva más alta (en valor absoluto) o más baja (con signo negativo) tiende a ser la más estable. Esta se mide como el valor absoluto de la energía del estado basal obtenida según los reportes realizados por Rao Huang *et al.* a partir de la realización de simulaciones atomísticas [12] y de otros reportes [125] se sabe que los valores de energía cohesiva experimental para los materiales en forma de bulto Pt y Pd son iguales a 5.84 y 3.89 eV por átomo, lo cual indica que el Pt es superior al Pd en estabilidad. Esto demuestra también que independientemente del tipo de geometría de partida, el contenido de platino juega un rol decisivo en la estabilización de los clústeres. Otro trabajo en el cual también se demuestra el papel del platino en el incremento de la estabilidad termodinámica de una nanopartícula es el llevado a cabo por Rodríguez-Proenza C. A y colaboradores [123] adonde se

hace un estudio de la estabilidad termodinámica y reactividad química de clústeres monometálicos cubo-octaedrales con diferente tamaño y composición mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT), demostrándose que aquellos con mayor contenido de Pt resultaron los más termodinámica y químicamente estables.

Con relación a los puntos de fusión de las estructuras estudiadas, tanto monometálicas como bimetálicas, se obtuvo una elevada precisión entre los valores predichos tanto a partir de las curvas calóricas como de las dependencias con la temperatura de la capacidad calorífica, los parámetros de orden de enlace global Q_6 y los índices de Lindemann; en una manera menos precisa, pero que proporciona una idea de los valores de temperatura alrededor de los cuales es probable que ocurra la transición de fundido, se pudo contar también con la dependencia de los radios estadísticos con la temperatura. Para cada una de las familias estudiadas con el potencial de Gupta, se pudo observar una dependencia no lineal entre los puntos de fusión y el contenido de platino para las estructuras de cada familia en la cual los valores de los puntos de fusión exhibieron un corrimiento hacia valores de temperaturas más elevados conforme el contenido de platino se incrementó en las estructuras y de modo el comportamiento observado en cada una resultó ser congruente con lo que físicamente uno esperaría. Los valores calculados a partir de todos estos criterios fueron ajustados a funciones polinomiales, principalmente de grado 3 como función del contenido de platino existiendo una gran concordancia entre los valores calculados a partir de los distintos modelos de regresión obtenidos y los datos experimentales. En cada una de las secciones de resultados, correspondientes a cada familia, se muestran las curvas correspondientes a dichos modelos conjuntamente con distintas tablas en las que se resumen los valores calculados para cada nanopartícula. Asimismo, se muestran también las curvas que describen las dependencias con la temperatura de distintos parámetros que fueron utilizados para evaluar la evolución térmica, estructural y el comportamiento de segregación de cada una. En la Tabla 3.19 se resumen los valores de las temperaturas de fusión

Capítulo 3: Resultados y Discusión

correspondientes a los sistemas optimizados con el método de Montecarlo y no optimizados; se decidió hacer esto para tenerlos agrupados y así poder realizar un análisis comparativo de las observaciones de mayor relevancia. La primera característica que destaca en esta tabla es que de todas las estructuras estudiadas empleando en las simulaciones el potencial de Gupta, las que tuvieron un menor y mayor puntos de fusión fueron el Pd₉₂₃ y el Pt₉₂₃; estos valores se encuentran por debajo de los reportados en uno de los trabajos desarrollados por Rao Huang y colaboradores [12] en el cual hacen referencia a la dependencia de los puntos de fusión, T_m , con la composición, señalando que en contraste con los valores experimentales de 2045 y 1825 K para el Pt y Pd en bulto [125], los T_m de todas las nanopartículas se vieron disminuidos pronunciadamente en varios cientos de Kelvins de manera similar a como ocurrió en este trabajo de tesis para los sistemas monometálicos estudiados.

Tabla 3.19. Puntos de fusión calculados con el potencial de Gupta para las distintas nanoestructuras cuboctaedrales monometálicas y bimetalicas estudiadas en este trabajo después de la etapa de calentamiento.

Nanoestructura	Punto de Fusión (K)	Nanoestructura	Punto de Fusión (K)
Pd ₉₂₃	1016.7	Pd ₆₁₄ @Pt ₃₀₉	1097.1
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉ -Opt	1084.9	Pd ₄₆₂ @Pt ₄₆₁	1152.7
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁ -Opt	1149.9	Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	1213.0
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄ -Opt	1206.9	Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	1083.2
Pd ₆₁₄ Pt ₃₀₉	1083.2	Pt ₄₆₁ @Pd ₄₆₂	1141.2
Pd ₄₆₂ Pt ₄₆₁	1141.2	Pt ₆₁₄ @Pd ₃₀₉	1194.0
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	1194.0	Pt ₉₂₃	1310.0

Especialmente, en el trabajo desarrollado por Rao Huang, los puntos de fusión referidos para las nanopartículas monometálicas investigadas fueron de 1820 K para el Pt y de 1380 K para Pd. La reducción observada en los puntos de fusión de los clústeres investigados en este trabajo de tesis como en los de otras

nanopartículas metálicas estudiadas en trabajos previos es atribuida fundamentalmente a la presencia de la prefusión superficial la cual tiene lugar dado que los átomos que se encuentran sobre la superficie de las partículas tienen números de coordinación menores y fuerzas de enlace más débiles que los materiales en forma de bulto. Diversas investigaciones que se encuentran disponibles han demostrado que la fusión de las nanopartículas monometálicas generalmente comienza en la superficie y va evolucionando hacia su interior [89], [118], [149]. Por lo tanto, el punto de fusión está directamente relacionado con la temperatura a la cual inicia la prefusión y en este sentido, es fuertemente dependiente de la configuración de la superficie. Otra cosa interesante que podemos observar en la Tabla 3.19 es que los puntos de fusión para todas las nanopartículas bimetálicas se encuentran comprendidos entre los correspondientes a los sistemas monometálicos además de un incremento en sus valores a medida que el contenido de platino se eleva en las estructuras, acercándose cada vez más al del Pt₉₂₃ y esto es congruente con los resultados reportados por Subramanian K. R. S. *et al* [92] en un trabajo desarrollado con nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt y donde se varía el porcentaje de átomos de Pt en los nanoclústeres. A lo largo de este trabajo se demuestra que, para cada una de las familias estudiadas, existe una dependencia no lineal entre las temperaturas de fusión y el contenido de átomos de platino y estos resultados están en correspondencia con los reportes de Rao Huang *et al.* [12] llevados a cabo a partir de estudios realizados con nanoaleaciones adonde demuestran también la existencia de una dependencia aproximadamente no lineal entre los puntos de fusión y la proporción de átomos de Pt. Sin embargo, para el caso de las estructuras núcleo-coraza, ellos manifiestan que la dependencia de los puntos de fusión con la composición presentó distintas regiones de no linealidad en dependencia del tamaño del núcleo, señalando, además, que en estas estructuras se produjo un corrimiento del punto de fusión hacia temperaturas más altas a medida que la composición de Pt fue incrementada acercándose cada vez más al valor de la correspondiente nanopartícula monometálica de Pt. En este sentido, los resultados de esta tesis se corresponden

con los reportados por Rao Huang y colaboradores, corroborándose así, la intuición física que se tenía con relación a la forma evolutiva de esta dependencia. Otra evidencia interesante y general que destaca en la Tabla 3.19 es que para cada una de las composiciones atómicas consideradas en este trabajo, las nanopartículas de la familia Pd@Pt fueron las que tuvieron los puntos de fusión más elevados, observándose también en dicha familia, un incremento de estos con el aumento del contenido de platino. Este último resultado puede explicarse por el hecho de que al estar los átomos de platino constituyendo a las corazas de las partículas desde el inicio de las simulaciones, también la energía cohesiva de los clústeres aumenta a medida que el contenido de platino se incrementa y, por consiguiente, la energía térmica necesaria para que ocurra la fusión también debe incrementarse. Otra evidencia interesante observada en la tabla es que los clústeres con los valores más bajos en las temperaturas de fusión, además de ser iguales para las mismas composiciones, fueron los pertenecientes a las familias de las nanoaleaciones y estructuras núcleo-coraza Pt@Pd. En ambas familias se observa un incremento en las temperaturas de fusión de las nanopartículas a medida que el contenido de platino se incrementa y de igual manera, este hecho puede explicarse por el incremento en la energía cohesiva; sin embargo, los valores obtenidos para estas familias están por debajo de los correspondientes los de la familia Pd@Pt, hecho que podría explicarse por la forma en la que los átomos se encuentran distribuidos en los clústeres y principalmente a partir de la energía de superficie de cada uno. En los clústeres de la familia Pd@Pt, la energía de superficie es mayor que en los de la familia Pt@Pd y, por lo tanto, también lo es su energía de cohesión de modo que para fundirlos se requiere una mayor cantidad de energía térmica independientemente de la composición de la coraza. Las energías de superficie de los clústeres, para cualquier composición, tienden a acercarse entre sí a medida que la temperatura se incrementa, acercándose a los puntos de fusión, como resultado de la difusión atómica de los átomos de paladio en los clústeres de la familia Pd@Pt de manera

que las estructuras tienden a ser relativamente equivalentes a temperaturas cercanas a la transición de fundido. Una explicación plausible al hecho de que las temperaturas de fusión de las nanoaleaciones y los clústeres de la familia Pt@Pd sean iguales, para cualquier composición, podría ser la siguiente: momentos antes de la transición de fase, ambas partículas debieron haber tenido la misma configuración y distribución atómica y por otra parte, los átomos de las dos especies que se encuentran sobre las superficies pudieron haber estado igualmente coordinados en forma promediada, condiciendo así a valores iguales para sus temperaturas de fusión. Por último, de todas las partículas estudiadas, las optimizadas con el método de Montecarlo antes de ser sometidas a simulación, exhibieron valores intermedios para los puntos de fusión en cada una de las composiciones. Sin embargo, cuando se comparan estos valores con los correspondientes a los de las nanoaleaciones (o de las estructuras de la familia Pt@Pd) se puede observar un incremento en la separación entre ellos a medida que el contenido de platino crece en las partículas y evidentemente esto está directamente relacionado con el hecho de que las estructuras optimizadas no solo son más estables térmicamente, sino que para cualquier composición, también lo son estructuralmente y, en consecuencia, la energía calorífica necesaria para la ocurrencia de la fusión es por lo tanto, mayor.

En relación con el comportamiento de segregación atómica, los resultados correspondientes a la evolución con la temperatura de los radios estadísticos son una evidencia clara de que en todos los sistemas bimetálicos estudiados en este trabajo, a medida que el proceso de calentamiento se desarrolla, hay una tendencia marcada de los átomos de paladio a emigrar hacia las regiones más externas de los clústeres, mientras que por el contrario, los átomos de platino tienden a difundirse hacia el interior. En el caso de las estructuras optimizadas con el método de Montecarlo, dado que la aplicación de esta técnica de optimización intercambia los átomos de las dos especies en reiteradas ocasiones, de modo que en forma colectiva los átomos de paladio terminan siendo redistribuidos sobre las capas más cercanas a la superficie sin cambiar la geometría de las partículas,

después de ser sometidas a calentamiento empleando dinámica molecular, las curvas de los radios estadísticos del paladio siempre se mantuvieron por arriba de las correspondientes a los átomos de platino como se puede observar en la Figura 3.35, Figura 3.36 y Figura 3.37 para las nanoaleaciones optimizadas Pd₆₁₄Pt₃₀₉-Opt, Pd₄₆₂Pt₄₆₁-Opt y Pd₃₀₉Pt₆₁₄-Opt, respectivamente. Como ya se ha comentado y discutido, esto se debe a que el paladio, al tener una menor energía superficial que el Pt, prefiere estar en las capas más externas de la partícula y esto es algo que está teniendo lugar desde el comienzo de las simulaciones y aún después de la ocurrencia de la transición de fundido, hasta la culminación del proceso de calentamiento. Al final de este proceso, los radios estadísticos de ambos elementos tienden a acercarse más entre sí; los correspondientes a los átomos de paladio se acercan más al centro de masa de la partícula conforme la temperatura se incrementa mientras que los del platino tienden a alejarse de este, pero en una forma lenta. De este modo, las estructuras finales que se obtienen son de tipo núcleo-coraza en estado líquido en las cuales hay un fuerte movimiento y desplazamiento atómico, combinado con un fuerte entremezclado de las dos especies en la interfaz de las estructuras. Adicionalmente, los gaps iniciales y finales observados en las curvas dependen claramente de la composición atómica y de la manera en la que los átomos de las dos especies se encontraban distribuidos desde el inicio y esto guarda una relación muy estrecha con la evolución estructural de cada uno de los clústeres.

Un comportamiento similar al de los clústeres optimizados con el método de Montecarlo fue observado en las nanopartículas de la familia Pt@Pd (ver Figura 3.61) con la diferencia de que en esta última, los clústeres parecen ser más estables estructuralmente que los optimizados con Montecarlo donde desde el comienzo de las simulaciones hay una ligera difusión atómica de las dos especies y esto se puede apreciar en la ligera inclinación de las curvas correspondientes a sus radios estadísticos, las cuales manifiestan un comportamiento lineal en un amplio rango de temperaturas. En el caso de los clústeres de la familia Pt@Pd,

las curvas de los radios estadísticos del Pd y el Pt tienen también un comportamiento lineal en un amplio rango de temperaturas, pero la inclinación de las curvas es menor, indicando esto que la difusión atómica ocurre de una manera más lenta que en los sistemas optimizados con Montecarlo. Al comparar estos resultados con los correspondientes a las nanoaleaciones Pd₆₁₄Pt₃₀₉ (ver Figura 3.44), Pd₄₆₂Pt₄₆₁ (ver Figura 3.45) y Pd₃₀₉Pt₆₁₄ (ver Figura 3.46) podemos ver que entre ellas existen algunas diferencias; en todas las nanoaleaciones los radios estadísticos del Pd se encuentran por debajo de los correspondientes al Pt en un rango de temperaturas variable y este hecho depende fundamentalmente de la distribución atómica de las dos especies metálicas y no propiamente de la composición atómica como podría pensarse. Sin embargo, de manera general, la inclinación de las curvas para ambos radios estadísticos, tanto en las regiones de linealidad como no lineales tienen una razón de cambio instantánea de los radios estadísticos con respecto a la temperatura significativamente mayor que en el caso de las nanoaleaciones y clústeres de la familia Pt@Pd y esta evidencia es un indicador de que en ellos la difusión atómica de las dos especies ocurre significativamente más rápida a medida que la temperatura se incrementa. Para cierto valor de temperatura variable, dependiendo de la estructura, los radios estadísticos de los dos elementos se igualan y luego las curvas correspondientes al Pd pasan a estar por encima de las correspondientes al Pt, lo cual es un indicador de que los átomos de Pd se alejan cada vez más del centro de masa de la partícula, tendiendo a segregarse en sitios cercanos y sobre la superficie de las partículas. En el caso de las nanoaleaciones, los gaps iniciales son considerablemente más pequeños que en las estructuras optimizadas y en las de la familia Pt@Pd mientras que en las fases finales del proceso de calentamiento estos gaps tienden a ser más anchos. De una manera intuitiva esto podría explicarse en buena medida por la composición, por la manera en la que los átomos de los dos elementos se encuentran distribuidos en los clústeres desde el inicio de las simulaciones y por las diferentes rutas seguidas por las dos especies para difun-

dirse a través de los clústeres. Evidentemente, en estos sistemas, la energía necesaria para la difusión atómica fue superior a la absorbida en los sistemas optimizados y en los de la familia Pt@Pd trayendo como resultado una difusión mucho más rápida y por consiguiente un mayor desorden conducido térmicamente en los sistemas. A final del proceso de calentamiento, se obtuvieron también estructuras de tipo núcleo-coraza en estado líquido de las cuales podría intuirse que las corazas de átomos de paladio, las cuales se encuentran rodeando a núcleos líquidos de platino, tienen una espesor mayor que en el caso de las nanopartículas pertenecientes a las familias de los sistemas optimizados y Pt@Pd; de igual manera, los resultados obtenidos evidencian también la ocurrencia de un entremezclado más desordenado en las interfaces existentes entre la coraza y el núcleo de las partículas. Los resultados obtenidos para las aleaciones están en correspondencia con los pertenecientes a los clústeres de la familia Pd@Pt en el sentido de que las curvas para los radios estadísticos de los átomos de Pd se encuentran por debajo de las de los átomos de Pt en un intervalo de temperaturas más amplio e independientemente de la composición. Esto puede atribuirse al hecho de que como los átomos de paladio se encuentran conformando a los núcleos de las partículas desde el inicio de las simulaciones, para poder difundirse completamente hacia las capas más externas de los clústeres se requiere de una mayor cantidad de energía calorífica que en el caso de las nanoaleaciones, y esto es congruente con las observaciones de la Figura 3.64.

3.3. Comparación de los resultados obtenidos con los dos potenciales

Para el caso de los sistemas estudiados en este trabajo de tesis con el modelo del átomo embebido (EAM), se vio con anterioridad que los puntos de fusión tanto de las nanoaleaciones como de las estructuras núcleo-coraza con un mayor contenido de platino son más bajos y esto contradice a las evidencias reportadas por otros autores independientemente del potencial interatómico utilizado [92], [93]. En esta última referencia, Hamed Akbarzadeh *et al.* [93] aplicaron la técnica de simulación por dinámica molecular en la investigación de clústeres de Pt-Pd del tipo crown-jewel (o joya de corona). Ellos determinaron el efecto del

tamaño de los nanoclústeres y la concentración de Pd en la región de la coraza sobre su estabilidad termodinámica y comportamiento de fusión. A partir de sus datos de simulación, encontraron una disminución en el punto de fusión de tales nanoclústeres con el incremento de la concentración de Pd en las regiones de sus corazas. En relación con esto, no se ha podido encontrar suficiente material bibliográfico donde, para el caso de nanoaleaciones y estructuras bimetálicas núcleo-coraza de Pd-Pt, se haya podido tener un comportamiento similar al observado en este trabajo de tesis. Sin embargo, en el trabajo desarrollado por X. Y. Xiao *et al.* [140], en un estudio de simulación por dinámica molecular sobre la segregación atómica en clústeres de $(\text{PdPt})_{147}$ durante calentamiento continuo, se hace referencia a esto y obtienen resultados análogos a los reportados en este trabajo de tesis, obtenidos con el potencial EAM; es decir, oscilaciones en los puntos de fusión con el incremento del contenido de Pt. Adicionalmente, al utilizar el potencial de interacción del método del átomo embebido (EAM) desarrollado por Zhou *et al.* [60], [150], [151], ellos obtuvieron una disminución en la temperatura de segregación atómica del Pd (y también en la de fusión de los clústeres) con el incremento del dopaje de los átomos de Pt cuando la concentración de átomos de Pt es pequeña pero, un incremento de esta (y por lo tanto, en los puntos de fusión) al incrementar el dopaje de los clústeres con átomos de Pt. Como fue señalado con anterioridad, este comportamiento podría atribuirse fundamentalmente al potencial interatómico (EAM) utilizado para llevar a cabo las simulaciones el cual no permite predecir de manera apropiada el comportamiento que físicamente uno esperaría entre puntos de fusión contra composición. Por otra parte, esto podría ser explicado también por la manera en que el proceso de difusión atómica está teniendo lugar en cada uno de los sistemas estudiados, la distribución atómica y la composición tanto de átomos de Pd como de Pt. Estos resultados son consistentes con las predicciones realizadas a partir de las curvas de energía potencial, la capacidad calorífica y los índices de Lindemann como se puede observar en la Figura 3.12 para las nanoaleaciones y en la Figura 3.20 para las estructuras núcleo-coraza y por lo tanto, sugieren llevar

a cabo un estudio más profundo tanto para bajas como altas composiciones de Pt en los clústeres usando las mismas estructuras y geometrías, así como el mismo potencial interatómico para así poder dar una respuesta definitiva al comportamiento observado.

A modo de resumen, las fuertes e inusuales oscilaciones observadas en los puntos de fusión a medida que la concentración de platino se incrementa son atribuidas al modelo de potencial interatómico utilizado para llevar a cabo las simulaciones (EAM), el cual demostró ser eficaz en la predicción de algunas propiedades experimentales calculadas a temperatura ambiente pero su uso no es adecuado en regiones de temperaturas altas para predecir correctamente los puntos de fusión de las nanopartículas investigadas. Desde un punto de vista comparativo y a modo de conclusión preliminar, los resultados obtenidos para los sistemas núcleo-coraza estudiados en este trabajo guardan una analogía muy estrecha con las nanoaleaciones, en el sentido de que las estructuras con mayor contenido de Pd son las que tienen los valores más altos tanto en los puntos de fusión y como de cristalización, a pesar de ser las menos inestables termodinámicamente. Por otra parte, todas las estructuras bimetálicas cuboocetales investigadas, simuladas con el potencial EAM, tuvieron estabilidades termodinámicas intermedias entre las correspondientes a las estructuras monometálicas Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃; la nanoaleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y la nanopartícula núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ son las estructuras que poseen las mayores estabilidades termodinámicas, como se puede corroborar de manera adicional a partir de los resultados contenidos en la Tabla 3.20. En este sentido, estos resultados son congruentes con los obtenidos al usar el potencial de Gupta. El gap de energía $\Delta\varepsilon$ medido entre las estructuras de inicio y final es de gran importancia cuando se llevan a cabo simulaciones de clústeres por dinámica molecular ya que proporciona una medida cuantitativa que da información en cuanto a la estabilidad termodinámica de la estructura generada al final en relación con la estructura de inicio. De la Tabla 3.20 se puede observar la estructura Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ fue la de mayor inestabilidad termodinámica de entre todas las estructuras bimetálicas y esto se

Capítulo 3: Resultados y Discusión

fundamenta en el valor calculado para la variación en la energía de -0.1674 eV mientras que por otra parte, las dos nanoaleaciones manifestaron estabilidades muy similares (comparables) entre las estructuras de inicio y final.

Tabla 3.20. Valores medios de la energía potencial por átomo calculados para cada sistema a las temperaturas de inicio (ϵ_i) y final (ϵ_f) de las simulaciones de dinámica molecular. En la tabla, $\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_i$ (gap de energía) representa la diferencia entre las energías final e inicial de la partícula a lo largo de todo el proceso de simulación.

Estructura	ϵ_i (eV)	ϵ_f (eV)	$\Delta\epsilon$ (eV)
Pd ₉₂₃	-3.5394	-3.5422	-0.0028
Pd ₃₀₉ Pt ₆₁₄	-4.6902	-4.8145	-0.1243
Pt ₃₀₉ Pd ₆₁₄	-4.0974	-4.2207	-0.1233
Pd ₃₀₉ @Pt ₆₁₄	-4.6577	-4.8251	-0.1674
Pt ₃₀₉ @Pd ₆₁₄	-4.1824	-4.2209	-0.0385
Pt ₉₂₃	-5.3627	-5.3542	-0.0085

Adicionalmente, la estructura bimetálica Pt₃₀₉@Pd₆₁₄ manifiesta una estabilidad elevada dado que el gap de energía calculado entre la configuración de inicio y la final es muy cercano a cero y algo muy similar ocurre con los sistemas monometálicos. Sin embargo, estrictamente hablando, todas las estructuras finales resultaron ser más estables termodinámicamente que las de inicio y como ya fue explicado con anterioridad, esto se debe a que las mismas poseen un valor más pequeño en la energía potencial. Adicionalmente, los resultados obtenidos demostraron que las nanopartículas monometálicas Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃ no son las que tuvieron los puntos de cristalización más bajo y alto, respectivamente mientras que, dentro de las estructuras bimetálicas, el Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ fueron las nanopartículas con los puntos de cristalización más bajos. Este resultado contradice también al comportamiento físico que se esperaría y lo podemos atribuir al potencial interatómico utilizado durante las simulaciones; no se han podido encontrar trabajos similares en los que se hagan referencia a este tipo de comportamiento. Las incongruencias observadas en resultados referentes a la fusión y cristalización de las nanopartículas que sugieren que la geometría inicial, la

Capítulo 3: Resultados y Discusión

energía superficial, el potencial interatómico y la manera en la que las dos especies atómicas se encuentran distribuidas en cada sistema bimetálico, podrían ser la clave para poder explicar el comportamiento observado en relación con lo que uno esperaría que físicamente ocurriera.

4. CONCLUSIONES

Del análisis comparativo realizado entre los sistemas monometálicos y bimetálicos simulados por dinámica molecular empleando el potencial del modelo del átomo embebido (EAM), tanto en relación con su evolución térmica como estructural además de su comportamiento segregacional, se pueden sacar las siguientes conclusiones preliminares.

1. Dado que la estabilidad termodinámica de una nanopartícula es fuertemente de su contenido de platino, se puede concluir que, durante la evolución del proceso de calentamiento, las estructuras con menor y mayor estabildades térmicas fueron el Pd₉₂₃ y el Pt₉₂₃.
2. Durante la etapa de calentamiento, todas las estructuras bimetálicas estudiadas, tuvieron estabildades termodinámicas intermedias entre las correspondientes a los sistemas monometálicos. Dentro de estos sistemas bimetálicos, los que tuvieron las menores estabildades termodinámicas fueron el Pt₃₀₉Pd₆₁₄ y el Pt₃₀₉@Pd₆₁₄, mientras que las más estables termodinámicamente resultaron ser el Pd₃₀₉Pt₆₁₄ y el Pd₃₀₉@Pt₆₁₄. Los sistemas bimetálicos con la menor y mayor estabildad termodinámica fueron las nanoaleaciones Pt₃₀₉Pd₆₁₄ y el Pd₃₀₉Pt₆₁₄. A medida que el proceso de calentamiento se desarrolla, las estabildades de los sistemas bimetálicos con igual composición atómica tienden a ser iguales fundamentalmente después que se ha producido la transición de fundido en las nanopartículas.
3. Del análisis comparativo realizado entre las estructuras bimetálicas estudiadas se puede inferir de manera preliminar que la estabildad termodinámica de las nanopartículas investigadas no sólo depende en gran medida de su contenido de Pt, sino que también esta se encuentra ligada a la geometría inicial de las partículas, a su tamaño, a la manera en que los átomos de las dos especies se encuentran distribuidos en estas y por otra parte, a los valores de los parámetros fundamentales considerados para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular.

4. En relación con los puntos de fusión, los cálculos obtenidos para cada una de las partículas evidencian que el potencial del modelo del átomo embebido (EAM), aunque predice de manera correcta diversas propiedades experimentales para los sistemas en forma de bulto, constituidos por átomos de una sola especie a temperatura ambiente, a escala nanométrica su uso no es adecuado para predecir la temperaturas de fusión ni tampoco el comportamiento que físicamente uno esperaría con el incremento el contenido de platino en las partículas.
5. Los resultados de la evolución estructural llevados obtenidos a partir de la dependencia con la temperatura del parámetro de orden de enlace global Q_6 , durante el proceso de calentamiento, garantizan que todas las nanopartículas exhiben en forma general un cambio estructural desde un empaquetamiento cuboctaedral maclado basado en una fcc hacia estructuras amorfas. En el caso de los sistemas bimetálicos, se predice que los átomos de Pd experimentan un fenómeno de segregación, mayoritariamente sobre la superficie de las partículas formando una coraza líquida de espesor variable, la cual rodea a un núcleo, también en estado líquido, constituido fundamentalmente por átomos de platino; el espesor tanto de la coraza como del núcleo dependen de la composición de cada clúster. De este modo, los resultados obtenidos permiten predecir tanto la formación de estructuras amorfas de tipo núcleo-coraza del tipo Pt@Pd, como ocurrencia de un entremezclado de las dos especies metálicas fundamentalmente en la interfaz existente entre la coraza y el núcleo, así como la difusión del Pd hacia las zonas cercanas a la superficie de los clústeres.
6. El uso del criterio de la dependencia del parámetro Q_6 con la temperatura tampoco permite predecir de manera correcta los puntos de fusión de los sistemas bimetálicos a medida que el contenido de Pt se incrementa en las estructuras, independientemente del tipo de geometría inicial, y esto se ve reflejado en el número de transformaciones estructurales por la que cada estructura tiene que atravesar antes de llegar al estado líquido, las cuales

disminuyen con el aumento del contenido de Pt y esto contradice a lo que físicamente uno esperaría. En el caso de las estructuras con menor contenido de Pt los resultados de esta dependencia exhiben un mayor número de cambios estructurales que en el resto a medida que la temperatura se incrementa mientras que, en las nanopartículas con mayor contenido de este elemento, la estructura núcleo-coraza Pd₃₀₉@Pt₆₁₄ evidencia un mayor número de cambios estructurales que la aleación Pd₃₀₉Pt₆₁₄. Las contradicciones observadas en estos resultados son también otra prueba convincente de que el potencial interatómico no es adecuado para el tratamiento de nanopartículas bimetálicas de Pd-Pt con 923 átomos, más no significa esto que sea malo o bueno. Los resultados sugieren que se haga un estudio más profundo con este potencial, incluyendo sistemas de mayor tamaño y diferentes geometrías a fin de validar su aplicabilidad tanto a sistemas monometálicos como bimetálicos.

7. El análisis de las funciones de distribución radial como función de la distancia, tanto para los sistemas monometálicos como bimetálicos, revela que en todas las estructuras hay un predominio del orden químico cuboctaedral maclado basado en una estructura fcc hasta momentos antes de la ocurrencia de la transición de fundido de cada clúster y esto se fundamenta en la presencia de más del 50 % de los picos cuboctaedrales característicos de una estructura de este tipo.
8. Para estudiar el fenómeno de difusión atómica en cada uno de los sistemas bimetálicos estudiados se utilizó el criterio de la dependencia de los radios estadísticos del Pd y el Pt con respecto a la temperatura. Los resultados obtenidos mostraron de manera general una tendencia de los átomos de Pd a segregarse en la superficie de las partículas a medida que la temperatura se incrementa y, por otra parte, los de Pt prefieren estar más concentrados en torno al centro de masa de las partículas independientemente del tipo de geometría inicial. En el caso de las partículas con menor contenido de Pd, al final del proceso de calentamiento existe un mayor desorden en el

movimiento de los átomos, obteniéndose corazas líquidas de Pd relativamente más anchas y, por consiguiente, estructuras amorfas menos compactas. De este modo, en estos casos se puede inferir la existencia de un desfavorecimiento del entremezclado de las dos especies metálicas, a diferencia de las estructuras con mayor contenido de paladio, donde los clústeres amorfos obtenidos al final del proceso de calentamiento evidencian una mayor compactación como resultado de la existencia de una mayor coordinación entre los átomos. En este sentido, se puede concluir que el uso del potencial EAM predice la difusión atómica de ambas especies y particularmente, la segregación superficial de los átomos de paladio en los sistemas bimetálicos.

9. Durante los procesos de enfriamiento, se pudo predecir, a partir de las dependencias del parámetro de orden de enlace Q_6 , que tanto las nanoaleaciones como la configuración $\text{Pt}_{309}@\text{Pd}_{614}$ tienden a formar estructuras con una geometría icosaedral de tipo núcleo-coraza ricas en átomos de paladio en la superficie, cuyas corazas cubren a un núcleo sólido enriquecido fundamentalmente por átomos de Pt. La composición de la coraza y del núcleo está determinada por la composición global de los clústeres y la estructura formada depende mucho de la configuración que las partículas tenían momentos antes de la transición de cristalizado. Contrariamente, la estructura $\text{Pd}_{309}@\text{Pt}_{614}$ dio lugar a la formación de un motivo estructural con una geometría cuboctaedral deformada con un núcleo sólido rico en átomos de Pt cubierto por una coraza de tipo aleación adonde fundamentalmente ocurre el entremezclado de las dos especies metálicas. Igualmente, la configuración final en este caso está determinada por la configuración que la partícula tenía momentos antes de la ocurrencia de la transición de cristalizado. Estos resultados sugieren la realización de múltiples réplicas del experimento en combinación con la aplicación de otras técnicas de análisis cuantitativo para determinar la verdadera naturaleza estructural de las configuraciones finales.

10. Los resultados obtenidos para la evolución térmica, basados en la dependencia con la temperatura de la energía potencial por átomo permitieron demostrar que de todos los sistemas atómicos simulados por dinámica molecular durante el proceso de calentamiento usando el potencial de Gupta, los sistemas monometálicos Pd₉₂₃ y Pt₉₂₃, fueron los de menor y mayor estabilidad termodinámica, respectivamente. Dentro de los sistemas bimetálicos, aquellos que fueron optimizados con el método de Montecarlo resultaron, en forma global, los más estables termodinámicamente seguidos de manera general por las nanoaleaciones de Pd-Pt y por los clústeres de las familias Pt@Pd y Pd@Pt. De todos los casos investigados se puede concluir que el incremento en el contenido de platino aumenta su estabilidad térmica de las partículas y que esto último está estrechamente ligado a su estabilidad estructural. Como se discutió con anterioridad, este comportamiento depende significativamente del tamaño de los clústeres, su geometría y de la manera en la que los átomos de las dos especies se encuentran distribuidos en cada sistema al inicio de las simulaciones. En un orden descendente de las estabilidades termodinámicas, para una composición dada, los sistemas más estables fueron los optimizados previamente con el método de Montecarlo seguidos de manera general, por las nanoaleaciones, las estructuras de la familia Pt@Pd y, por último, los clústeres de la familia Pd@Pt y una prueba convincente de ello son los gaps de energía calculados a 300 K entre los sistemas optimizados y no optimizados. Se puede concluir además que, dentro de los sistemas bimetálicos no optimizados, para composiciones similares, las nanoaleaciones bimetálicas manifestaron en forma global una mayor estabilidad térmica aunque a medida que el contenido de platino fue incrementado, este comportamiento cambió ligeramente y adicionalmente, que dentro de las estructuras núcleo-coraza, aquellas en las cuales, al inicio de las simulaciones, la coraza estaba constituida sólo por átomos de platino, resultaron ser las menos estables. Este hecho nos permite inferir y enfatizar el hecho de que la geometría de la partícula y la

forma en la que los átomos de Pd se encuentran distribuidos desde el inicio juegan un papel muy importante en la estabilidad termodinámica de una nanopartícula y esta última no está determinada solamente por el contenido de platino como usualmente suele pensarse sino también por la manera en que los átomos de paladio están distribuidos en los clústeres para cada valor de temperatura y composición atómica.

11. Se demostró que la aplicación del método de Montecarlo de manera previa a la realización de las simulaciones de dinámica molecular, le confiere a cada sistema bimetálico una mayor estabilidad térmica y estructural dado que como resultado del intercambio de los átomos de las dos especies atómicas, estos son redistribuidos en los clústeres de manera tal que su energía se minimiza hasta alcanzar un mínimo local (o global en su defecto) y se comprobó que la manera de lograr esto es redistribuyendo principalmente a los átomos de Pd sobre la superficie de los clústeres y subcapas capas cercanas a esta antes del comienzo de las simulaciones ya que, al tener estos una menor energía superficial, la energía global de los clústeres se minimiza cuando estos se encuentran ocupando sitios en estas regiones. Una vez que los átomos esto último ha sido logrado y en cada clúster y posteriormente son sometidos a calentamiento usando dinámica molecular, estos tienden a permanecer ocupando sitios cercanos a la superficie de los clústeres a medida que el proceso de calentamiento evoluciona inclusive, una vez estos se encuentran en el estado líquido, tendiendo a formar estructuras núcleo-coraza de la forma Pt@Pd las cuales coexisten hasta la culminación del proceso de calentamiento. Una vez formadas estas estructuras, los resultados sugieren la existencia de una tendencia a la ocurrencia de un entremezclado de los dos tipos de átomos, fundamentalmente en las interfaces entre los núcleos y las corazas de manera que muy probablemente las estructuras que se van obteniendo a medida que el proceso de calentamiento evoluciona, podrían no ser clústeres constituidos por núcleos y corazas de elementos puros.

12. Con respecto a los puntos de fusión, obtenidos en este trabajo para cada una de las estructuras estudiadas, después de llevar a cabo las simulaciones con dinámica molecular empleando el potencial de Gupta, se concluye que los valores calculados para esta cantidad evidenciaron un corrimiento hacia valores de temperatura más altos conforme el contenido de platino fue incrementado en las nanopartículas, acercándose cada vez más al del clúster de platino puro. Este resultado está en correspondencia con los reportes realizados en otros trabajos y son congruentes con lo que físicamente uno esperaría que ocurriera. Adicionalmente, para todos los sistemas bimetálicos estudiados se obtuvieron modelos de regresión para las temperaturas de fusión con respecto al contenido de platino, los cuales se ajustaron en una forma muy precisa a los datos experimentales siguiendo un modelo polinomial de grado 3; estos modelos juegan un papel importante en el estudio de estos sistemas ya que podrían servir de base para la construcción de diagramas de fase en nanopartículas. En aquellos sistemas con igual composición atómica, los valores calculados para los puntos de fusión se encontraban muy cercanos entre sí, hecho que pudiera tener su origen en el tipo de configuración y en la manera en la que los átomos de las dos especies estaban distribuidos momentos antes de la ocurrencia de la transición de fundido. Esto sugiere que un estudio estadístico más completo de estos sistemas podría conducir a temperaturas de fusión iguales en el caso de los sistemas con igual composición atómica sin importar el tipo de estructura, geometría y distribución atómica en los clústeres antes de llevar a cabo las simulaciones.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. P. Martin, «Shells of Atoms,» *Physics Reports*, vol. 273, n° 4, pp. 199-241, Agosto 1996.
- [2] L. D. Marks, «Experimental Studies of Small Particle Structures,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 57, n° 6, p. 603, Junio 1994.
- [3] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, London: Taylor and Francis, 2002.
- [4] M. Moseler, H. Häkkinen, R. N. Barnett y U. Landman, «Structure and Magnetism of Neutral and Anionic Palladium Clusters,» *Physical Review Letters*, vol. 86, n° 12, pp. 2545-2548, 19 Marzo 2001.
- [5] E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J.-L. Vialle, M. Broyer, B. Prével, M. Treilleux y P. Mélinon, «Size Effects in the Optical Properties of AuAg Embedded Clusters,» *Physical Review B*, vol. 62, n° 8, pp. 5179-5185, 15 Agosto 2000.
- [6] S. Y. Wang, W. H. Duan y C. Y. Wang, «First-Principles Investigation into the Structural Stability of Icosahedral $Ti_{12}X$ Clusters ($X = B, C, N, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co$ and Ni),» *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 35, n° 19, p. 4015, 16 Septiembre 2002.
- [7] J. P. Wilcoxon y B. L. Abrams, «Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters,» *Chemical Society Reviews*, vol. 35, n° 11, pp. 1162-1194, 6 Octubre 2006.
- [8] R. Ferrando, J. Jellinek y L. Johnston, «Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles,» *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 3, pp. 845-910, 12 Marzo 2008.
- [9] M. C. Daniel y D. Astruc, «Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,» *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 1, pp. 293-346, 20 Diciembre 2004.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [10] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov y H. J. Freund, «Do Quantum Size Effects Control CO Adsorption on Gold Nanoparticles?», *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n° 1, pp. 118-121, 22 Diciembre 2003.
- [11] Z. P. Liu, P. Hu y A. Alavi, «Catalytic Role of Gold in Gold-Based Catalysts: A Density Functional Theory Study on the CO Oxidation on Gold», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 49, pp. 14770-14779, 13 Noviembre 2002.
- [12] R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu y S.-G. Sun, «Pt-Pd Bimetallic Catalysts: Structural and Thermal Stabilities of Core-Shell and Alloyed Nanoparticles», *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 15, pp. 8664-8671, 2 Abril 2012.
- [13] A. T. Bell, «The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis», *Science*, vol. 299, n° 5613, pp. 1688-1691, 14 Marzo 2003.
- [14] Y. Kim, J. W. Hong, Y. W. Lee, M. Kim, D. Kim, W. S. Yun y S. W. Han, «Synthesis of AuPt Heteronanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Reduction», *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 49, n° 52, pp. 10197-10201, 27 Diciembre 2010.
- [15] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis y B. Eichhorn, «Ru-Pt Core-Shell Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen», *Nature Materials*, vol. 7, pp. 333-338, 16 Marzo 2008.
- [16] F. Tao, M. E. Grass, Y. W. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron y G. A. Somorjai, «Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles», *Science*, vol. 322, n° 5903, pp. 932-934, 7 Noviembre 2008.
- [17] C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. P. Gong, M. B. Vukmirovic, W. P. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong y R. R. Adzic, «Enhanced Electrocatalytic Performance of Processed, Ultrathin, Supported Pd-Pt Core-Shell Nanowire Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 25, pp. 9783-9795, 6 Junio 2011.
- [18] H. Atae-Esfahani, L. Wang, Y. Nemoto y Y. Yamauchi, «Synthesis of Bimetallic Au@Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- Active Electrocatalysts,» *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 23, pp. 6310-6318, 4 Noviembre 2010.
- [19] B. Lim y Y. N. Xia, «Metal Nanocrystals with Highly Branched Morphologies,» *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 50, n° 1, pp. 76-85, 3 Enero 2011.
- [20] L. Wang, Y. Nemoto y Y. Yamauchi, «Direct Synthesis of Spatially-Controlled Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites with Superior Electrocatalytic Activity,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 25, pp. 9674-9677, 27 Mayo 2011.
- [21] S. I. Sanchez, M. W. Small, J. M. Zuo y R. G. Nuzzo, «Structural Characterization of Pt-Pd and Pd-Pt Core-Shell Nanoclusters at Atomic Resolution,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 24, pp. 8683-8689, 28 Mayo 2009.
- [22] P. Tarakeshwar, T. J. D. Kumar y N. Balakrishnan, «Hydrogen Multicenter Bonds and Reversible Hydrogen Storage,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n° 11, pp. 114301-114310, 16 Marzo 2009.
- [23] H. B. Liu, U. Pal, R. Perez y J. A. Ascencio, «Structural Transformation of Au-Pd Bimetallic Nanoclusters on Thermal Heating and Cooling: A Dynamic Analysis,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 11, pp. 5191-5195, 22 Febrero 2006.
- [24] T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, S. Seino y H. Nitani, «Bimetallic Nanoparticles of PtM (M = Au, Cu, Ni) Supported on Iron Oxide: Radiolytic Synthesis and CO Oxidation Catalysis,» *Appl. Catal., A*, vol. 387, n° 1-2, pp. 195-202, 20 Octubre 2010.
- [25] C. N. R. Rao, P. J. Thomas y G. U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Berlin: Springer, 2007.
- [26] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [27] F. Ercolessi, W. Andreoni y E. Tosatti, «Melting of Small Gold Particles: Mechanism and Size Effects,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, n° 7, pp. 911-914, 18 Febrero 1991.
- [28] W. D. Luedtke y U. Landman, «Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Passivated Gold Nanocrystallites and Their Assemblies,» *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 32, pp. 13323-13329, 8 Agosto 1996.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [29] J. P. K. Doye, «Identifying Structural Patterns in Disordered Metal Clusters,» *Physical Review B*, vol. 68, n° 19, pp. 195418-195429, 21 Noviembre 2003.
- [30] M. D. Wolf y U. Landman, «Genetic Algorithms for Structural Cluster Optimization,» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, n° 30, pp. 6129-6137, 3 Julio 1998.
- [31] J. Jellinek y E. B. Krissinel, *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Jellinek J. ed., Berlin: Springer, 1999, p. 277.
- [32] R. Zsigmondy, «Nobel Lecture: Properties of Colloids,» 1926.
- [33] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Dresden: Steinkopf, 1914.
- [34] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito y T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 1 ed., Oxford: Elsevier, 2007.
- [35] M. Haruta, «When Gold is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles,» *The Chemical Record*, vol. 3, n° 2, pp. 75-87, 29 Abril 2003.
- [36] P. Buffat y J.-P. Borel, «Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles,» *Physical Review A*, vol. 13, n° 6, pp. 2287-2298, Junio 1976.
- [37] Z. Y. Li, N. P. Young, M. Di Vece, S. Palomba, R. E. Palmer, A. L. Bleloch, B. C. Curley, R. L. Johnston, J. Jiang y J. Yuan, «Three-Dimensional Atomic-Scale Structure of Size-Selected Gold Nanoclusters,» *Nature*, vol. 451, pp. 46-48, 3 Enero 2008.
- [38] W. H. Qi y M. P. Wang, «Size and Shape Dependent Lattice Parameters of Metallic Nanoparticles,» *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, n° 1, pp. 51-57, Febrero 2005.
- [39] D. M. Schaefer, A. Patil, R. P. Andres y R. Reifengerger, «Elastic Properties of Individual Nanometer-Size Supported Gold Clusters,» *Physical Review B*, vol. 51, n° 8, pp. 5322-5332, 15 Febrero 1995.
- [40] W. P. Halperin, «Quantum Size Effects in Metal Particles,» *Reviews on Modern Physics*, vol. 58, n° 3, pp. 533-606, 1986.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [41] F. Weigend y R. Ahlrichs, «Quantum Chemical Treatments of Metal Clusters,» *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 368, pp. 1245-1263, 28 Marzo 2010.
- [42] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, New York, Wiley-Interscience, 1972.
- [43] N. Braidy, G. R. Purdy y G. A. Botton, «Equilibrium and Stability of Phase-Separating Au–Pt Nanoparticles,» *Acta Materialia*, vol. 56, n° 20, pp. 5972-5983, Diciembre 2008.
- [44] A. M. Molenbroek, S. Haukka y B. S. Clausen, «Alloying in Cu/Pd Nanoparticle Catalysts,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 52, pp. 10680-10689, 3 Diciembre 1998.
- [45] G. Schmid, «In Metal Clusters in Chemistry,» vol. 3, P. Braunstein, L. A. Oro y P. R. Raithby, Edits., Wiley-VCH: Weinheim, 1999, p. 1325.
- [46] M. P. Andrews y S. C. O'Brien, «Gas-phase “Molecular Alloys” of Bulk Immiscible Elements: Iron-Silver (FeAg),» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, n° 21, pp. 8233-8241, Octubre 1992.
- [47] F. Baletto, C. Mottet y R. Ferrando, «Growth of Three-Shell Onionlike Bimetallic Nanoparticles,» *Physical Review Letters*, vol. 90, n° 13, pp. 135504-135507, 2 Abril 2003.
- [48] M. C. Fromen, J. Morillo, M. J. Casanove y P. Lecante, «Structure and Chemical Order in Co–Rh Nanoparticles,» *Europhysics Letters*, vol. 73, n° 6, p. 885, 1 Febrero 2006.
- [49] D. Cheng, W. Wang y S. Huang, «The Onion-Ring Structure for Pd–Pt Bimetallic Clusters,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n° 33, pp. 16193-16196, 2 Agosto 2006.
- [50] D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, S. Sepulveda-Guzmán, U. Ortiz-Méndez y M. José-Yacamán, «Three-Layer Core/Shell Structure in Au–Pd Bimetallic Nanoparticles,» *Nanoletters*, vol. 7, n° 6, pp. 1701-1705, 11 Mayo 2007.
- [51] F. L. Deepak, G. Casillas-García, R. Esparza, H. Barrón y M. Jose-Yacaman, «New Insights Into the Structure of Pd-Au Nanoparticles as Revealed by Aberration-Corrected STEM,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 325, n° 1, pp. 60-67, 2011.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [52] F. Baletto y R. Ferrando, «Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects,» *Reviews in Modern Physics*, vol. 77, n° 1, pp. 371-423, 24 Mayo 2005.
- [53] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto y R. Ferrando, «Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters,» *Physical Review Letters*, vol. 93, n° 10, p. 105503, 2 Septiembre 2004.
- [54] Y. Kim, J. W. Hong, Y. W. Lee, M. Kim, D. Kim, W. S. Yun y S. W. Han, «Synthesis of AuPt Heteronanostructures with Enhanced Electrocatalytic Activity toward Oxygen Reduction,» *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, n° 52, pp. 10197-10201, 27 Diciembre 2010.
- [55] H. Atae-Esfahani, L. Wang, Y. Nemoto y Y. Yamauchi, «Synthesis of Bimetallic Au@Pt Nanoparticles with Au Core and Nanostructured Pt Shell toward Highly Active Electrocatalysts,» *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 23, pp. 6310-6318, 4 Noviembre 2010.
- [56] B. Eichhorn y S. Alayoglu, «Rh-Pt Bimetallic Catalysts: Synthesis, Characterization, and Catalysis of Core-Shell, Alloy, and Monometallic Nanoparticles,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 51, pp. 17479-17486, 2 Diciembre 2008.
- [57] L. Wang y Y. Yamauchi, «Controlled Aqueous Solution Synthesis of Platinum-Palladium Alloy Nanodendrites with Various Compositions Using Amphiphilic Triblock Copolymers,» *Chem. Asian J.*, vol. 5, n° 12, pp. 2493-2498, 3 Diciembre 2010.
- [58] Y. -M. Chung y H. -K. Rhee, «Pt-Pd Bimetallic Nanoparticles Encapsulated in Dendrimer Nanoreactor,» *Catal. Lett.*, vol. 85, n° 3-4, pp. 159-164, Febrero 2003.
- [59] A. N. Golikand, E. Lohrasbi y M. Asgari, «Enhancing the Durability of Multi-Walled Carbon Nanotube Supported by Pt and Pt-Pd Nanoparticles in Gas Diffusion Electrodes,» *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 17, pp. 9233-9240, 17 Septiembre 2010.
- [60] Z. -L. Zhou, T. -F. Kang, Y. Zhang y S. -Y. Cheng, «Electrochemical Sensor for Formaldehyde Based on Pt-Pd Nanoparticles and a Nafion-Modified Glassy Carbon Electrode,» *Microchim. Acta*, vol. 164, n° 1-2, pp. 133-138, Enero 2009.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [61] M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier, «Formic Acid Oxidation on Pd₁₀₀ + Pt(100) and Pd₁₁₁ + Pt(111) Electrodes,» *J. Electroanal. Chem.*, vol. 376, n° 1-2, pp. 151-160.
- [62] B. Lim, M. Jiang, P. H. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu y Y. Xia, «Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction,» *Science*, vol. 324, n° 5932, pp. 1302-1305, 5 Junio 2009.
- [63] Y. Ding, F. R. Fan, Z. Q. Tian y Z. L. Wang, «Atomic Structure of Au-Pd Bimetallic Alloyed Nanoparticles,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 35, pp. 12480-12486, 16 Agosto 2010.
- [64] N. V. Long, T. Asaka, T. Matsubara y M. Nogami, «Shape-Controlled Synthesis of Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles Exhibiting Polyhedral Morphologies by Modified Polyol Method,» *Acta Mater.*, vol. 59, n° 7, pp. 2901-2907, Abril 2011.
- [65] Sankaranarayanan S. K. R. S., Bhethanabotla V. R. y Joseph B., «Molecular Dynamics Simulation Study of the Melting of Pd-Pt Nanoclusters,» *Physical Review B*, vol. 71, n° 19, p. 195415, 2005.
- [66] J. L. Rousset, J. C. Bertolini y P. Miegge, «Theory of Segregation Using the Equivalent-Medium Approximation and Bond-Strength Modifications at Surfaces: Application to fcc Pd-X Alloys,» *Physical Review B*, vol. 53, n° 8, pp. 4947-4957, 15 Febrero 1996.
- [67] D. J. Watson y G. A. Attard, «Surface Segregation and Reconstructive Behaviour of the (1 0 0) and (1 1 0) Surfaces of Platinum-Palladium Bulk Alloy Single Crystals: A Voltammetric and LEED/AES Study,» *Surface Science*, vol. 515, n° 1, pp. 87-93, Agosto 2002.
- [68] A. J. Renouprez, J. L. Rousset, A. M. Cadrot, Y. Soldo y L. Stievano, «Structure and Catalytic Activity of Palladium-Platinum Aggregates Obtained by Laser Vaporisation of Bulk Alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 328, n° 1-2, pp. 50-56, 4 Octubre 2001.
- [69] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez y M. Pellarin, «Hydrogenation of Tetralin in the Presence of Sulfur over γ -Al₂O₃-Supported Pt, Pd, and Pd-Pt Model Catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 202, n° 1, pp. 163-168, 15 Agosto 2001.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [70] L. Fiermans, R. De Gryse, G. De Doncker, P. A. Jacobs y J. A. Martens, «Pd Segregation to the Surface of Bimetallic Pt–Pd Particles Supported on H- β Zeolite Evidenced with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Argon Cation Bombardment,» *Journal of Catalysis*, vol. 193, n° 1, pp. 108-114, 1 Julio 2000.
- [71] N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, T. Kushihashi, K. Kushihashi y K. Asakura, «Structural Analysis of Polymer-Protected Palladium/Platinum Bimetallic Clusters as Dispersed Catalysts by Using Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, n° 19, pp. 7448-7453, Septiembre 1991.
- [72] N. Toshima, T. Yonezawa y K. Kushihashi, «Polymer-Protected Palladium–Platinum Bimetallic Clusters: Preparation, Catalytic Properties and Structural Considerations,» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, n° 14, pp. 2537-2543, 1993.
- [73] Y. Wang y N. Toshima, «Preparation of Pd–Pt Bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structures,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 27, pp. 5301-5306, 3 Julio 1997.
- [74] N. Toshima, Y. Shiraishi, A. Shiotsuki, D. Ikenaga y Y. Wang, «Novel Synthesis, Structure and Catalysis of Inverted Core/Shell Structured Pd/Pt Bimetallic Nanoclusters,» *The European Physical Journal D*, vol. 16, n° 1, pp. 209-212, 15 Septiembre 2001.
- [75] P. K. Babu, H. S. Kim, E. Oldfield y A. Wieckowski, «Electronic Alterations Caused by Ruthenium in Pt–Ru Alloy Nanoparticles as Revealed by Electrochemical NMR,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n° 31, pp. 7595-7600, 8 Julio 2003.
- [76] Y. Y. Tong, T. Yonezawa, N. Toshima y J. J. Van der Klink, «¹⁹⁵Pt NMR of Polymer-Protected Pt/Pd Bimetallic Catalysts,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 2, pp. 730-733, 11 Enero 1996.
- [77] U. Kolb, S. A. Quaiser, M. Winter y M. T. Reetz, «Investigation of Tetraalkylammonium Bromide Stabilized Palladium/Platinum Bimetallic Clusters Using Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,» *Chemistry of Materials*, vol. 8, n° 8, pp. 1889-1894, 14 Agosto 1996.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [78] G. Rossi, R. Ferrando, A. Rapallo, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd y R. L. Johnston, «Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. II. Size-Matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt Systems,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, n° 19, pp. 194309-194317, 17 Mayo 2005.
- [79] E. M. Fernández, L. C. Balbás, L. A. Pérez, K. Michaelian y I. L. Garzón, «Structural Properties of Bimetallic Clusters from Density Functional Calculations,» vol. 19, n° 15, pp. 2339-2344, 10 Julio 2005.
- [80] L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, G. Barcaro y A. Fortunelli, «A Mixed Structural Motif in 34-Atom Pd-Pt Clusters,» *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 7, pp. 2936-2941, 26 Enero 2007.
- [81] C. Massen, T. V. Mortimer-Jones y R. L. Johnston, «Geometries and Segregation Properties of Platinum-Palladium Nanoalloy Clusters,» *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n° 23, pp. 4375-4388, 29 Octubre 2002.
- [82] B. Coq y F. Figueras, «Bimetallic Palladium Catalysts: Influence of the Co-metal on the Catalyst Performance,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 173, n° 1-2, pp. 117-134, 10 Septiembre 2001.
- [83] J. R. Chang, S. L. Chang y T. B. Lin, « γ -Alumina-Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction: A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation,» *Journal of Catalysis*, vol. 169, n° 1, pp. 338-346, 1 Julio 1997.
- [84] A. Stanislaus y B. H. Cooper, «Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 36, n° 1, pp. 75-123, 1994.
- [85] H. Yasuda, N. Matsubayashi, T. Sato y Y. Yoshimura, «Confirmation of Sulfur Tolerance of Bimetallic Pd-Pt Supported on Highly Acidic USY Zeolite by EXAFS,» *Catalysis Letters*, vol. 54, n° 1-2, pp. 23-27, Agosto 1998.
- [86] T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi y K. Usui, «Aromatic Hydrogenation of Distillates over SiO₂-Al₂O₃-Supported Noble Metal Catalysts,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 192, n° 2, pp. 253-261, 14 Febrero 2000.
- [87] D. Bazin, D. Guillaume, C. Pichon, D. Uzio y S. Lopez, «Structure and Size of Bimetallic Palladium-Platinum Clusters in an Hydrotreatment,» *Oil & Gas Science and Technology-Revue d'IFP Energies Nouvelles*, vol. 60, n° 5, pp. 801-813, Septiembre-Octubre 2005.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [88] C. Fernández-Navarro y S. Mejía-Rosales, «Molecular Dynamics of Free and Graphite-Supported Pt-Pd Nanoparticles,» *Advances in Nanoparticles*, vol. 2, n° 4, pp. 323-328, November 2013.
- [89] S. K. R. S. Sankaranarayanan, V. R. Bhethanabotla y B. Joseph, «Molecular Dynamics Simulations of the Structural and Dynamic Properties of Graphite-Supported Bimetallic Transition Metal Clusters,» *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 19, pp. 195405-1-195405-15, 4 Noviembre 2005.
- [90] S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro y E. Pérez-Tijerina, «Two-Stage Melting of Au-Pd Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 26, p. 12884–12889, 15 June 2006.
- [91] Z. Duan y G. Wang, «Monte Carlo Simulation of Surface Segregation Phenomena in Extended and Nanoparticle Surfaces of Pt-Pd Alloys,» *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, n° 47, pp. 475301-475309, 10 November 2011.
- [92] K. R. S. S. Subramanian, R. B. Venkat y J. Babu, «Molecular Dynamics Simulation Study of the Melting of Pd-Pt Nanoclusters,» *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 19, p. 195415, 15 Mayo 2005.
- [93] H. Akbarzadeh, E. Mehrjouei, A. Masoumi y V. Sokhanvaran, «Pt-Pd Nanoalloys with Crown-Jewel Structures: How Size of the Mother Pt Cluster Affects on Thermal and Structural Properties of Pt-Pd Nanoalloys?,» *J. Mol. Liq.*, vol. 249, pp. 477-485, January 2018.
- [94] C. G. E. Ramirez y P. B. Balbuena, «Surface Segregation Phenomena in Pt-Pd Nanoparticles: Dependence on Nanocluster Size,» *Mol. Simulat.*, vol. 32, n° 3-4, pp. 297-3037, 1 March 2006.
- [95] T.-D. Liu, J.-W. Zheng, G.-F. Shao, T.-E. Fan y Y.-H. Wen, «Morphology and Structural Stability of Pt-Pd Bimetallic Nanoparticles,» *Chin. Phys. B*, vol. 24, n° 3, pp. 033601-1, 19 January 2015.
- [96] S. Plimpton, «Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,» *J. Comp. Phys.*, vol. 117, pp. 1-19, 1 March 1995.
- [97] X. W. Zhou, R. A. Johnson y N. H. G. Wadley, «Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers,» *Phys. Rev. B*, vol. 69, n° 14, p. 144113, 1 April 2004.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [98] F. Cleri y V. Rosato, «Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys,» *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 1, pp. 22-33, 1 Julio 1993.
- [99] C. A. Becker, F. Tavazza, Z. T. Trautt y R. A. Buarque de Macedo, «Considerations for Choosing and Using Force Fields and Interatomic Potentials in Materials Science and Engineering,» *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 17, n° 6, pp. 277-283, 31 October 2013.
- [100] M. S. Daw y M. I. Baskes, «Semiempirical quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals,» *Phys. rev. Lett.*, vol. 50, n° 17, pp. 1285-1288, 25 April 1983.
- [101] M. S. Daw y M. I. Baskes, «Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surface, and other defects in metals,» *Phys. Rev. B*, vol. 29, n° 12, pp. 6443-6452, 15 June 1984.
- [102] D. L. Evans y B. L. Holian, «The Nose–Hoover thermostat,» *J. Chem. Phys.*, vol. 83, n° 8, pp. 4069-4074, July 1985.
- [103] A. R. Leach, *Molecular modeling: principles and applications*, London: Prentice-Hall, 2001.
- [104] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson y M. Ronchetti, «Bond-Orientational Order in Liquids and Glasses,» *Phys. Rev. B*, vol. 28, n° 2, pp. 784-805, 15 July 1983.
- [105] Y. Wang, S. Teitel y C. Dellago, «Melting of Icosahedral Gold Nanoclusters from Molecular Dynamics Simulations,» *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 21, p. 214722, 9 June 2005.
- [106] W. Humphrey, A. Dalke y K. Schulten, «VMD: Visual Molecular Dynamics,» *J. Mol. Graph.*, vol. 14, n° 1, pp. 33-38, 11 January 1996.
- [107] M. Schmid, R. Kusche, B. von Issendorff y H. Haberland, «Irregular Variations in the Melting Point of Size-Selected Atomic Clusters,» *Nature*, vol. 393, pp. 238-240, 1998.
- [108] P. G. (Debenedetti, *Molecular Dynamics Simulation-Elementary Methods* By J. M. Haile, John Wiley and Sons, 1992, p. 489.
- [109] J. Westergren, S. Nordholm y A. Rosén, «Melting of Palladium Clusters— Canonical and Microcanonical Monte Carlo Simulation,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n° 1, pp. 136-150, 2003.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [110] K. L. Nierholz, K. -P. Nos, R. Meyer y P. Entel, «Freezing and Melting of Clusters and Examination of the Potential Energy Surface,» de *International Symposium on Structure and Dynamics of Heterogeneous Systems*, Duisburg, Alemania, 1999.
- [111] Y. Tamura y N. Arai, «Molecular dynamics simulation of the melting processes of core-shell and pure nanoparticles,» *Mol. Simul.*, vol. 41, n° 10-12, pp. 905-912, 31 October 2015.
- [112] F. A. Lindemann, «The calculation of molecular vibration frequencies,» *Physik. Z.*, vol. 11, pp. 609-612, 1910.
- [113] S. Alavi y D. L. Thompson, «Molecular Dynamics Simulations of the Melting of Aluminum Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 4, pp. 1518-1523, 23 September 2005.
- [114] H. Lowen, «Melting, freezing and colloidal suspensions,» *Phys. Rep.*, vol. 237, n° 5, pp. 249-324, February 1994.
- [115] R. Huang, Y. H. Wen, G. F. Shao y S. G. Sun, «Insight into the melting behavior of Au-Pt core-shell nanoparticles from atomistic simulations,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 8, pp. 4278-4286, 4 February 2013.
- [116] Y. Q. Zhou, M. Karplus, K. D. Ball y R. S. Berry, «The distance fluctuation criterion for melting: Comparison of square-well and Morse potential models for clusters and homopolymers,» *J. Chem. Phys.*, vol. 116, n° 5, pp. 2323-2329, October 2002.
- [117] R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng y Y.-H. Wen, «Diverse Melting Modes and Structural Collapse of Hollow Bimetallic Core-Shell Nanoparticles: A Perspective from Molecular Dynamics Simulations,» *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 7051, pp. 1-7, 14 Novembre 2014.
- [118] Y. Qi , T. Çağın y W. L. Johnson, «Melting and Crystallization in Ni Nanoclusters: The Mesoscale Regime,» *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n° 1, pp. 385-394, June 2001.
- [119] Z. Cheng, X. Lou, J. Ma, J. Shao y N. Chen, «Bond-Orientational Order in Molten Salt: Molecular Dynamic Simulation,» *J. Chem. Phys.*, vol. 91, n° 7, pp. 4278-4284, 1 Octubre 1989.
- [120] P. R. ten Wolde y M. J. Ruiz-Montero, «Numerical Calculation of the Rate of Crystal Nucleation in a Lennard-Jones System at Moderate Undercooling,» *J. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 24, pp. 9932-9947, 22 junio 1996.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [121] N. C. J. Fernández, *Análisis Estructural de Nanopartículas Bimetálicas*, Monterrey, Nuevo León, 2012.
- [122] F. Kuan-Chuan, W. Cheng-I y J. Shin-Pon, «An Investigation into the Structural Features and Thermal Conductivity of Silicon Nanoparticles using Molecular Dynamics Simulations,» *Nanotechnology*, vol. 17, n° 15, pp. 3909-3914, 11 July 2006.
- [123] P. C. A. Rodríguez, *Estudio Teórico de la Reactividad Química de Nanopartículas Monometálicas y Bimetálicas de Au, Pd y Pt*, Santiago de Querétaro, Querétaro, 2014, pp. 1-148.
- [124] Z. Yang, X. Yang y Z. Xu, «Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt–Au Nanoparticles with Core–Shell Structure,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 13, pp. 4937-4947, 21 February 2008.
- [125] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [126] H. Baker, *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*, 10 th ed., vol. 3, ASM International, Materials Park, 1992.
- [127] G. A. Breaux, C. N. Neal, B. Cao y M. F. Jarrold, «Melting, Premelting, and Structural Transitions in Size-Selected Aluminum Clusters with around 55 Atoms,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, n° 17, p. 173401, 6 May 2005.
- [128] J. Kang, S. H. Wei y Y. H. Kim, «Origin of the Diverse Melting Behaviors of Intermediate-Size Nanoclusters: Theoretical Study of AlN (N = 51–58, 64),» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 51, pp. 18287-18291, 8 December 2010.
- [129] Q. S. Mei y K. Lu, «Melting and Superheating of Crystalline Solids: From Bulk to Nanocrystals,» *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 8, pp. 1175-1262, November 2007.
- [130] X.-.-M. Zeng, R. Huang, G.-.. F. Shao, Y.-.. H. Wen y S.-.. G. Sun, «High-Index-Faceted Platinum Nanoparticles: Insights into Structural and Thermal Stabilities and Shape Evolution from Atomistic Simulations,» *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 29, pp. 11480-11489, 7 May 2014.
- [131] A. T. Bell, «The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis,» *Science*, vol. 299, n° 5613, pp. 1688-1691, 14 March 2003.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [132] R. Ferrando, A. Fortunelli y R. L. Johnston, «Searching for the Optimum Structures of Alloy Nanoclusters,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, n° 5, pp. 640-649, 2008.
- [133] C. Yang, M. Chen y Z. Guo, «Molecular Dynamics Simulations on Specific Heat Capacity and Glass Transition Temperature of Liquid Silver,» *Chinese Sci. Bull.*, vol. 46, n° 12, pp. 1051-1053, June 2001.
- [134] G. Li, Q. Wang y K. Wang, «Atomic Behavior and Structural Evolution of Alloy Nanoparticles During Thermodynamic Processes,» de *Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials*, V. K. Tewary y Y. Zhang, Edits., China, Woodhead Publishing, 2015, pp. 233-250.
- [135] G. Simons y H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties*, Cambridge: MIT Press, 1977.
- [136] « http://www.webelements.com/platinum/crystal_structure.html,» [En línea].
- [137] B. J. Lee, J. H. Shim y M. I. Baskes, «Semiempirical Atomic Potentials for the FCC Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb Based on First and Second Nearest-Neighbor Modified Embedded Atom Method,» *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 14, p. 144112, 1 October 2003.
- [138] S. M. Foiles, M. I. Baskes y M. S. Daw, «Embedded-Atom-Method Functions for the FCC Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys,» *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, pp. 7983-7991, 15 June 1986.
- [139] R. M. Emrick , «The Formation Volume and Energy of Single Vacancies in Platinum,» *J. Phys. F*, vol. 12, n° 7, pp. 1327-1344, 1982.
- [140] X. Y. Xiao, Z. F. Cheng y J. H. Xia, «Molecular Dynamics Simulation Study of Atomic Segregation of (PdPt)₁₄₇ During the Heating Process,» *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 26, n° 8, p. 1250051, 8 January 2012.
- [141] R. Huang, Y.-. H.-. Wen, Z.-. Z.-. Zhu y S.-. G.-. Sun, «Two-Stage Melting in Core-Shell Nanoparticles: An Atomic-Scale Perspective,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 21, pp. 11837-11841, 10 May 2012.
- [142] H. B. Liu, U. Pal, R. Perez y J. A. Ascencio, «Structural Transformation of Au-Pd Bimetallic Nanoclusters on Thermal Heating and Cooling: A Dynamic Analysis,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 11, pp. 5191-5195, 22 February 2006.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [143] K. K. Nanda, S. N. Sahu y S. N. Behera, «Liquid-Drop Model for the Size-Dependent Melting of Low-Dimensional Systems,» *Phys. Rev. A*, vol. 66, n° 1, p. 013208, July 2002.
- [144] X. Xiao, D. Shi y J. Xia, «Influence of Initial Temperatures on the Cooling of Ag-Pd Bimetallic Clusters via Molecular Dynamics Simulation,» *Nano: Brief Reports and Reviews*, vol. 8, n° 6, p. 1350065, 30 July 2013.
- [145] Y. Zhou, M. Karplus, K. D. Ball y R. S. Berry, «The Distance Fluctuation Criterion of Melting: Comparison of Square-Well and Morse Potential Models for Clusters and Homopolymers,» *J. Chem. Phys.*, vol. 116, n° 5, pp. 2323-2329, 22 January 2002.
- [146] B. Cao, A. K. Starace, O. H. Hudd y M. F. Jarrold, «Melting Dramatically Enhances the Reactivity of Aluminium Nanoclusters,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 7, pp. 2446-2447, 3 February 2009.
- [147] G. Guisbiers, G. Abudukelimu y D. Hourlier, «Size-Dependent Catalytic and Melting Properties of Platinum-Palladium Nanoparticles,» *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 396, 26 May 2011.
- [148] B. N. Wanjala, J. Luo, R. Loukrakpam, B. Fang, D. Mott, P. N. Njoki, M. Engelhard, R. Naslund, J. K. Wu, L. Wang, O. Malis y C. J. Zhong, «Nanoscale Alloying Phase-Segregation, and Core-Shell Evolution of Gold-Platinum Nanoparticles and Their Electrocatalytic effect on Oxygen Reduction Reaction,» *J. Chem. Mater.*, vol. 22, n° 14, pp. 4282-4294, 28 June 2010.
- [149] R. Huang, Y. H. Wen, Z. Z. Zhu y S. G. Sun, «Structure and Stability of Platinum Nanocrystals: From Low-Index to High-Index Facets,» *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 31, pp. 11578-11584, 15 April 2011.
- [150] H. N. G. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson y M. Neurock, «Mechanisms, Models and Methods of Vapor Deposition,» *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 3-4, pp. 329-377, 14 March 2001.
- [151] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, D. J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A. K. Petford-Long, G. D. W. Smith, P. H. Clifton, R. L. Martens y T. F. Kelly, «Atomic Scale Structure of Sputtered Metal Multilayers,» *Acta Mater.*, vol. 49, n° 19, pp. 4005-4015, 14 November 2001.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [152] D. W. Heerman, *Computer Simulation Methods in Theoretical physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [153] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 2004.
- [154] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education, 2001.
- [155] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan y M. Sliwinska-Bartkowiak, «Effects of Confinement on Freezing and Melting,» *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 6, p. R15, 23 Enero 2006.
- [156] E. Urrutia-Bañuelos, «Efecto de la Temperatura en las Propiedades Estructurales y Dinámicas de Ag Líquida: Un Estudio con Dinámica Molecular,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, n° 1, pp. 53-59, Febrero 2004.
- [157] A. Hinchliffe, *Modelling Molecular Structures*, Baffins Lane, Chichester: John Wiley and Sons, LTD, 2000.
- [158] H. Raffi-Tabar, «Modelling the Nano-Scale Phenomena in Condensed Matter Physics via Computer-Based Numerical Simulations,» *Phys. Rep.*, vol. 325, n° 6, pp. 239-310, 28 Febrero 2000.
- [159] M. Griebel, S. Knapek y G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*, Berlín: Springer, 2007.
- [160] H. C. Andersen, «Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature,» *J. Chem. Phys.*, vol. 72, n° 4, p. 2384, 1980.
- [161] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola y J. R. Haak, «Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath,» *J. Chem. Phys.*, vol. 81, n° 8, p. 3684, 1984.
- [162] W. G. Hoover, «Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions,» *Phys. Rev. A*, vol. 31, n° 3, p. 1695, Marzo 1985.
- [163] S. Nosé, «A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods,» *J. Chem. Phys.*, vol. 81, n° 1, p. 511, Agosto 1984.
- [164] S. Nosé, «A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble,» *Mol. Phys.*, vol. 52, n° 2, pp. 255-268, 22 Agosto 1984.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [165] B. Smit y D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, San Diego, California: Academic Press, 1996.
- [166] M. L. Klein, G. J. Martyna y M. Tuckerman, «Nosé–Hoover Chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics,» *J. Chem. Phys.*, vol. 97, n° 4, p. 2635, 1992.
- [167] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller y A. E. Teller, «Equation of State Calculations by Fast Computing Machines,» *J. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 6, pp. 1087-1092, June 1953.
- [168] C. Yang, M. Chen y Z. Guo, «Molecular Dynamics Simulations on Specific Heat Capacity and Glass Transition Temperature of Liquid Silver,» *Chin. Sci. Bull.*, vol. 46, n° 12, pp. 1051-1053, June 2001.
- [169] M. I. Baskes, «Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities,» *Phys. Rev. B*, vol. 46, n° 5, p. 2727, 1 Agosto 1992.
- [170] M. I. Baskes y R. A. Johnson, «Modified Embedded Atom Potentials for HCP Metals,» *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2, n° 1, pp. 147-163, 1994.
- [171] M. I. Baskes, «Determination of Modified Embedded Atom Method Parameters for Nickel,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 50, n° 2, pp. 152-158, 1997.
- [172] M. I. Baskes, «Many-Body Effects in fcc Metals: A Lennard-Jones Embedded-Atom Potential,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, n° 13, p. 2592, 27 Septiembre 1999.
- [173] R. A. Johnson, «Alloy Models with the Embedded-Atom Method,» *Phys. Rev. B*, vol. 39, n° 17, pp. 12554-12559, 15 June 1989.
- [174] S. M. Foiles, «Calculation of the Surface Segregation of Ni-Cu Alloys with the Use of the Embedded-Atom Method,» *Phys. Rev. B*, vol. 32, n° 12, pp. 7685-7693, 15 December 1985.
- [175] M. Asta y S. M. Foiles, «Embedded-Atom-Method Effective-Pair-Interaction Study of the Structural and Thermodynamic Properties of Cu-Ni, Cu-Ag, and Au-Ni Solid Solutions,» *Phys. Rev. B*, vol. 53, n° 5, pp. 2389-2404, 1 February 1996.
- [176] H. N. G. Wadley, X. Zhou, R. A. Johnson y M. Neurock, «Erratum to “Mechanisms, Models and Methods of Vapor Deposition” [Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 329–377],» *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 3-4, pp. 329-377, 2001.

Capítulo 5: Referencias Bibliográficas

- [177] H. Lei, «Melting of Free Copper Clusters,» *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 13, n° 13, pp. 3023-3030, 19 February 2001.
- [178] F. Pittaway, L. O. Paz-Borbón, R. L. Johnston, H. Arslan, R. Ferrando, C. Mottet, G. Barcaro y A. Fortunelli, «Theoretical Studies of Palladium–Gold Nanoclusters: Pd–Au Clusters with up to 50 Atoms,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 21, p. 9141–9152, 1 May 2009.

APÉNDICE A: DINÁMICA MOLECULAR

En la actualidad, los equipos de cómputo han sido utilizados como laboratorios virtuales para estudiar sistemas de muchas partículas a través de las simulaciones computacionales. La finalidad principal de las simulaciones es resolver modelos teóricos mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas y poder reproducir después los resultados experimentales para luego interpretarlos y, por otra parte, la aplicación más importante es la predicción de diversas propiedades de nuevos materiales. Los pasos que se llevan a cabo en el desarrollo de una simulación son muy similares a los de un experimento real; se parte de una configuración inicial, el sistema se lleva a un estado de equilibrio y una vez que este es alcanzado, se miden las propiedades dinámicas y estáticas de interés.

A través de los años se han desarrollado diversas técnicas de simulación, dentro de las cuales, las de mayor relevancia son la Dinámica Molecular (MD) y el Método de Monte Carlo (MC) [108], [152], [153]. La información generada por la MD en cada instante de tiempo son las posiciones y las velocidades, mientras que con el método de MC se obtienen solamente las posiciones de las partículas. La diferencia entre estas técnicas es que el método de MC es *estocástico*; es decir, se desarrolla sobre un número fijo N de moléculas mantenidas a una temperatura constante T en un volumen V , mientras que el método de la MD es *determinístico* y puede desarrollarse en diferentes ensambles: una vez conocidas las posiciones y velocidades del sistema, el estado de este último se puede predecir en cualquier tiempo pasado o futuro [154].

Una de las principales ventajas de las simulaciones de MD es que con ella es posible estudiar propiedades termodinámicas y propiedades dependientes del tiempo como coeficientes de transporte y funciones de correlación [155], [108], [156], y permite evaluar de una manera eficiente propiedades como capacidad calorífica, compresibilidad y propiedades interfaciales. Además, es usada en el estudio de polímeros, sólidos, biomoléculas, dinámica de fluidos, transiciones de

Apéndices

fase, entre otras [153]. Por tales motivos se decidió seleccionar a la DM como la técnica computacional para desarrollar este trabajo de tesis. La información generada por las simulaciones de DM a nivel microscópico (posiciones y velocidades) se puede convertir en cantidades macroscópicas tales como presión, energía y capacidad calorífica, mediante el uso de la mecánica estadística. La mecánica estadística es un puente entre el comportamiento microscópico y la termodinámica.

La Dinámica Molecular (MD) [157] es una técnica de gran utilidad para determinar la dinámica (es decir, las posiciones y velocidades como función del tiempo) de un sistema de muchos cuerpos. En la MD clásica, las ecuaciones de movimiento para un átomo están dadas por las leyes de Newton, las cuales son integradas numéricamente para obtener las posiciones y velocidades. Toda la física del sistema está contenida en el potencial interatómico el cual es utilizado para generar las fuerzas que actúan sobre los átomos. El tiempo sobre el cual ocurre la dinámica atómica (o molecular) típicamente se encuentra en el rango de escala de tiempo que va desde los femtosegundos (10^{-15} s) hasta los nanosegundos (10^{-9} s).

Las simulaciones de MD están basadas en las ecuaciones clásicas del movimiento que se derivan 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 al sistema clásico más simple de interacción entre las partículas. Por ejemplo, para el *ensamble micro canónico (NVE)*, donde se mantienen constantes en número de partículas, N , el volumen V y la energía E , el Hamiltoniano queda representado por [108]:

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

Las ecuaciones de movimiento generadas por el Hamiltoniano son:

$$\frac{d}{dt}r_i = \frac{p_i}{m_i} \quad \text{Ec. 2}$$

$$\frac{d}{dt}p_i = F_i(r_i) \quad \text{Ec. 3}$$

donde:

$$F_i(r_i) = -\nabla_{r_i}V(r_i) \quad \text{Ec. 4}$$

es la fuerza de la *i*-ésima partícula.

La solución de las ecuaciones de movimiento da lugar a las trayectorias de las partículas en el espacio de fase.

A.1. Algoritmo de Dinámica Molecular (DM)

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

4. Leer las condiciones iniciales del sistema adonde se especifican la temperatura inicial, el número y posición de las partículas, los parámetros para el potencial utilizado, el tipo de ensamble, el paso de tiempo (time step), el tiempo total de la simulación, etc.
5. Seleccionar las posiciones y velocidades iniciales; es decir, inicializar el sistema. Las velocidades iniciales generalmente se especifican asignando a cada partícula una velocidad elegida aleatoriamente a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Para obtener la temperatura deseada en la simulación, las velocidades iniciales pueden ser escaladas.
6. Calcular las fuerzas sobre todas las partículas. El factor que limita a la velocidad en un algoritmo de DM es el cálculo de las fuerzas sobre cada partícula debido a la interacción con las demás. Esta es la parte más costosa de una simulación en términos de tiempo computacional.

Apéndices

7. Integrar las ecuaciones de movimiento de Newton.
8. Calcular las nuevas coordenadas y velocidades.
9. Se repiten los pasos 3, 4 y 5 hasta que se cumpla el tiempo de simulación preestablecido. Las posiciones, velocidades, fuerzas, etc., generadas durante cada paso, se guardan en un archivo de salida para ser procesadas posteriormente.
10. Una vez que el sistema está en equilibrio termodinámico, se calculan y se imprimen los valores medios 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 .

A.2. Método de Integración Velocity-Verlet

Las ecuaciones de movimiento de Newton dadas por la Ec. 4 son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, no lineales, de segundo orden. Estas ecuaciones se deben resolver numéricamente a través de diferencias finitas en el tiempo. Existen diferentes métodos de integración para las ecuaciones de movimiento, entre los cuales se encuentran *Runge-Kutta*, *Predictor-Corrector*, *Lep Frog*, *Verlet*, *Velocity-Verlet*, etc. [108]. Estos métodos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas. La integración de las ecuaciones de movimiento puede ser interpretada como un mapeo en el espacio de fase. En nuestro caso, se utilizó el método de Velocity-Verlet que tiene el siguiente esquema: dadas las posiciones r_i , los momentos p_i y las aceleraciones a_i de las N partículas en el tiempo t , calculamos dichas cantidades en el tiempo $t + \Delta t$ mediante el siguiente algoritmo [158]:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} \quad \text{Ec. 5}$$

$$v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} \quad \text{Ec. 6}$$

$$a_i(t + \Delta t) = \frac{1}{m_i} F_i(t + \Delta t) \quad \text{Ec. 7}$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t + \Delta t) \quad \text{Ec. 8}$$

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

A.3. Paso de tiempo (Time Step)

En cualquier método de integración, el paso de tiempo (Δt) debe ser seleccionado cuidadosamente; Δt debe ser mucho más pequeño que el tiempo que le toma a una partícula desplazarse su propia longitud [108]. Si el paso de tiempo es demasiado grande, se pueden obtener trayectorias que simulan pobremente el movimiento de los átomos; sin embargo, si se toma demasiado pequeño, entonces podría ser necesario considerar un mayor número de pasos de simulación, lo cual incrementa el tiempo de cómputo [154]. Para asegurar que las ecuaciones de Newton sean resueltas correctamente en el paso de tiempo, este último debe de estar en el rango de los femtosegundos (fs o 10^{-15} s) [157].

A.4. Hamiltoniano extendido y termostato de 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 como constante es la temperatura y por lo tanto el Hamiltoniano deja de ser una 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 [159].

Apéndices

El reservorio de calor, o *baño de calor*, debe ser más grande que el sistema original para que las fluctuaciones de temperatura, causada 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; o sea, igual a un valor fijo. Una manera de tratar la dinámica de un sistema en contacto con un reservorio es incluyendo un termostato en el Hamiltoniano. Existen diferentes termostatos que se utilizan en las simulaciones de dinámica molecular entre los que se encuentran los termostatos de Andersen, Berendsen, Nosé y Hoover [160], [161], [162], [163].

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 actúa como una cantidad constante. El Hamiltoniano propuesto por Nosé se denomina *Hamiltoniano extendido* y tiene la siguiente forma [164]:

$$H_{\text{Nosé}}(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r_i) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s \quad \text{Ec. 9}$$

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 podría no ser canónica, pero si es demasiado grande, las fluctuaciones de la temperatura podrían no ser amortiguadas. Los dos primeros términos del Hamiltoniano extendido representan a las energías cinética y potencial del sistema real, y los dos últimos términos corresponden a las energías cinética y potencial asociadas con el termostato.

Apéndices

El Hamiltoniano extendido da lugar a las siguientes ecuaciones de movimiento [164]:

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} \quad \text{Ec. 10}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad \text{Ec. 11}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad \text{Ec. 12}$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - g k_B T}{s} \quad \text{Ec. 13}$$

Para obtener las ecuaciones de movimiento para el Hamiltoniano del sistema real es necesario realizar las siguientes transformaciones [165]:

$$p' = \frac{p}{s} \quad \text{Ec. 14}$$

$$r' = r \quad \text{Ec. 15}$$

$$p'_s = \frac{p_s}{s} \quad \text{Ec. 16}$$

$$\frac{dt}{dt'} = s \quad \text{Ec. 17}$$

$$s' = s \quad \text{Ec. 18}$$

donde las variables primadas representan a las variables del sistema real.

De este modo, las ecuaciones de movimiento adoptan la siguiente forma:

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m_i} \quad \text{Ec. 19}$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} - \frac{s' p'_s p'_i}{Q} \quad \text{Ec. 20}$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{s^2 p'_s}{Q} \quad \text{Ec. 21}$$

$$\frac{dp'_s}{dt'} = \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i} - g k_B T \right) - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} p'_s \quad \text{Ec. 22}$$

William G. Hoover [162] propuso la transformación $\zeta = s' p'_s / Q$ para obtener:

$$\frac{dr'_i}{dt'} = \frac{p'_i}{m_i} \quad \text{Ec. 23}$$

$$\frac{dp'_i}{dt'} = -\frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} - \zeta p'_i \quad \text{Ec. 24}$$

$$\frac{d\zeta}{dt'} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i} - gk_B T \right) \quad \text{Ec. 25}$$

donde ζ se conoce como *coeficiente de fricción del reservorio* y determina que tan rápido cambia la temperatura. El funcionamiento del baño de calor es controlado por la ecuación (3.27); si la energía cinética es más grande que $gk_B T/2$, entonces ζ es positivo, lo que provoca fricción dentro del baño trayendo como consecuencia una disminución en la energía cinética de los átomos. En cambio, si la energía cinética es más baja que $gk_B T/2$, entonces ζ es negativo dando como resultado un calentamiento en el baño, lo cual provoca que los átomos sean acelerados e incrementen su energía cinética. El conjunto de ecuaciones (3.25), (3.26) y (3.27) se conoce como el termostato de Nosé-Hoover [166].

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 [158]:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \zeta(t)v_i(t) \right] \quad \text{Ec. 26}$$

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \zeta(t)v_i(t) \right] \quad \text{Ec. 27}$$

$$\zeta \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \zeta(t) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t) - gk_B T \right] \quad \text{Ec. 28}$$

$$\zeta(t + \Delta t) = \zeta \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) - gk_B T \right] \quad \text{Ec. 29}$$

$$v_i(t + \Delta t) = \frac{2}{2 + \zeta(t + \Delta t)\Delta t} \left[v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} a_i(t + \Delta t) \right] \quad \text{Ec. 30}$$

Todas las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo de tesis se realizaron bajo los formalismos del ensamble canónico, usando el termostato de Nosé-Hoover para mantener constante a la temperatura durante cada proceso de simulación.

A.5. Colección estadística

Un cálculo de dinámica molecular (MD) colecta información estadística a medida que este avanza. Así, por ejemplo, si el vector de posición calculado para un átomo A en los instantes de tiempo t_1, t_2, \dots, t_n es $\mathbf{r}_A(t_1), \mathbf{r}_A(t_2), \dots, \mathbf{r}_A(t_n)$, entonces el promedio mecánico estadístico es:

$$\langle \mathbf{r}_A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_A(t_i) \quad \text{Ec. 31}$$

También podemos calcular la desviación estándar si se desea investigar las fluctuaciones respecto a la media. La energía cinética total se puede calcular como la sumatoria de las energías cinéticas de los átomos individuales, mientras que la energía potencial mutua total se evalúa sumando sobre todos los pares de átomos. Se puede también coleccionar información sobre parámetros geométricos individuales tales como longitudes y ángulos de enlace.

Normalmente una simulación de dinámica molecular comienza con una estructura optimizada por mecánica molecular, por ejemplo, pero con todos los átomos en reposo. El primer paso en la simulación es la etapa de *calentamiento*, y es muy común aumentar la temperatura en pequeños incrementos desde la temperatura de inicio (0 K) hasta cierto valor deseado (por ejemplo, 300 K). En cada paso, la velocidad de cada átomo es escalada de modo que su energía cinética sea $\frac{3}{2}k_B T$. A continuación, identificamos el paso de *recolección de datos*, y, por último, pudiésemos querer que la molécula se enfríe, dando lugar en este caso a la *etapa de enfriamiento*. Una ventaja de llevar a cabo el paso de enfriamiento es que podemos vencer las barreras de energía potencial y así forzar a una molécula a una conformación diferente desde el punto de partida.

APÉNDICE B: MÉTODO DE MONTECARLO

El método de dinámica molecular (MD) da información acerca de la evolución en el tiempo de un sistema microscópico, y permite la evaluación de propiedades macroscópicas como promedios en el tiempo. La alternativa, el método de Monte Carlo fue desarrollada a finales de la Segunda Guerra Mundial para estudiar la difusión de neutrones en material fisionable. El nombre “Monte Carlo” [91] fue seleccionado debido al uso extensivo de los números aleatorios [157].

Consideremos la caja bidimensional de la Figura B.1.

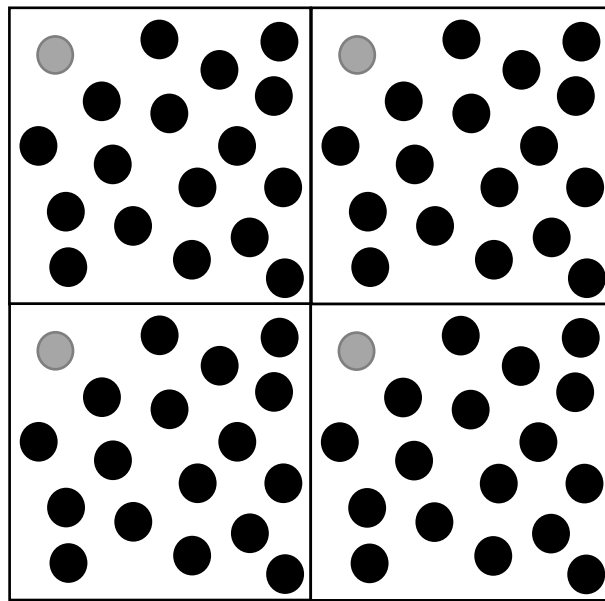


Figura B.1. Ensamble de cajas de partículas.

Si se conocen las posiciones de cada una de las N partículas en el cuadrado y su potencial por pares, entonces se puede calcular la energía potencial mutua total,

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N U_{ij} \tag{Eq. 1}$$

Con el fin de poder calcular una propiedad A del sistema en equilibrio, se debe evaluar la integral

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\text{momentos}} \int_{\text{posiciones}} A \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dpdq}{\int_{\text{momentos}} \int_{\text{posiciones}} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dpdq} \quad \text{Eq. 2}$$

donde la integración es sobre todos los momentos y coordenadas espaciales generalizadas. Sin embargo, es impráctico llevar a cabo varios cientos de integrales multidimensionales mediante técnicas numéricas estándares, de modo que se puede entonces recurrir al método de Monte Carlo. Este consiste en integrar sobre una selección aleatoria de puntos.

Por lo tanto, se tiene que generar un número significativo de configuraciones, y se podría (por ejemplo) prever el movimiento de cada partícula en sucesión de acuerdo con la prescripción

$$X \rightarrow X + \alpha \xi_1 \quad \text{Eq. 3}$$

$$Y \rightarrow Y + \alpha \xi_2 \quad \text{Eq. 4}$$

donde α es el desplazamiento máximo permitido y ξ_1 y ξ_2 son números aleatorios entre -1 y +1. Después que la partícula es movida, es igualmente probable que se encuentre en cualquier lugar dentro de un cuadrado de lado 2α centrado en su posición original. Para una configuración densamente empaquetada, existe una alta probabilidad de que algunas de las partículas se encuentren muy cercanas entre sí, y de este modo, la ponderación sobre la nueva configuración $\exp(-U/k_B T)$ será muy pequeño. El método normalmente empleado es el esquema Monte Carlo de Metropolis [167]; en vez de seleccionar configuraciones aleatoriamente y luego ponderarlas con $\exp(-U/k_B T)$, se seleccionan configuraciones con una probabilidad $\exp(-U/k_B T)$ y se ponderan uniformemente.

Esto se hace de la siguiente forma. Las N partículas son colocadas en una configuración de partida (inicial), por ejemplo, en una red regular. Cada partícula es tentativamente desplazada al azar. Para cada movimiento, se calcula el cambio en la energía potencial mutua, ΔU . Si ΔU es negativa, entonces permitimos el movimiento. Si ΔU es positiva, entonces permitimos el movimiento con una probabilidad igual a $\exp(-U/k_B T)$. Para decidir si permitir el movimiento o no, se

Apéndices

genera un número aleatorio entre 0 y 1. Si este número aleatorio es menor que $\exp(-U/k_B T)$, entonces permitimos el movimiento. Si el número aleatorio es mayor que $\exp(-U/k_B T)$, dejamos a la partícula en su vieja posición. Después que cada partícula es movida, incrementamos a $\langle A \rangle$ y luego se procede a la siguiente partícula, continuando hasta que se haya llevado a cabo un número predeterminado de movimientos.

Con método de simulación de Monte Carlo (MC) empleado en este trabajo se generaron configuraciones sucesivas de acuerdo con la probabilidad de ocurrencia de cierta configuración en el ensamble de equilibrio. Partiendo de una estructura atomística dada de tipo aleación, se sometieron a prueba de manera continua las transformaciones del sistema de configuración hasta que se alcanzaron ensambles de equilibrio termodinámico. En cada paso de MC, se evaluó la diferencia de energía ΔE asociada con un cambio en la configuración del sistema usando el potencial de Gupta utilizado en la investigación. Según en método, si $\Delta U < 0$ (proceso de decrecimiento en la energía), la nueva configuración siempre se debe conservar, mientras que si $\Delta U > 0$ (proceso de incremento en la energía), la nueva configuración sería aceptada con la probabilidad $\exp(-\Delta U/k_B T)$. Para alcanzar la relajación composicional en las superficies de las aleaciones de Pd-Pt, uno de los tipos de transformaciones configuracionales llevadas a cabo en el método de MC utilizado fue el intercambio de las posiciones de dos átomos de elementos distintos seleccionados al azar. En este sentido, evitamos los procesos de difusión lenta en nuestras simulaciones de modo que de una manera rápida se puedan conducir a las superficies a su estado de equilibrio termodinámico. La composición química de cada capa superficial se puede calcular promediando sobre todos los valores de las configuraciones generadas en la parte de equilibrio de las simulaciones de MC.

APÉNDICE C: POTENCIALES INTERATÓMICOS

C.1. Potenciales populares en metales

Los potenciales por pares poseen varias limitaciones para representar adecuadamente las interacciones entre partículas en los metales de transición ya que la densidad electrónica juega un papel importante en la determinación de sus propiedades físicas. Estas limitaciones se ven reflejadas al comparar ciertas propiedades experimentales tales como [154]:

- (1) La razón entre la energía cohesiva y la temperatura de fusión $E_c/k_B T$, es subestimada. Para metales, $E_c/k_B T \sim 30$ y con los cálculos realizados con potenciales por pares $E_c/k_B T \sim 10$.
- (2) La razón entre la energía de formación de vacancias y la energía cohesiva, E_v/E_c , se sobrestima con el uso de los potenciales por pares. Esta relación está entre $1/4$ y $1/3$ para los metales y es aproximadamente igual a 1 para cálculos hechos con potenciales por pares.
- (3) Se Cumple la relación de Cauchy entre las constantes elásticas, $C_{12} = C_{44}$, la cual es inválida para sistemas metálicos.

Dado que los potenciales por pares dependen sólo de la separación entre las partículas, las interacciones en los metales y aleaciones metálicas no pueden ser descritas por este tipo de potenciales. Los efectos sobre un átomo, causados por la presencia de más de un átomo a su alrededor, son tomados en cuenta en la interacción de muchos cuerpos. Para representar las interacciones entre partículas metálicas se utilizan los potenciales para muchos cuerpos, entre los que se encuentran los *potenciales metálicos* [158], los cuales están conformados por un potencial por pares además de una parte que considera a la densidad electrónica local alrededor del átomo en cuestión [159]. Como se discutió con anterioridad, los potenciales por pares, aun con un término adicional dependiente de la densidad no proporcionan una descripción adecuada de los sistemas metálicos. Una aproximación alternativa simple pero muy realista que describe el enlace en los sistemas metálicos se basa en el concepto de densidad local el cual

Apéndices

es considerado como la variable clave. Este nos permite tomar en consideración la dependencia entre la fortaleza de los enlaces individuales y el entorno local el cual es específicamente muy importante en la simulación de superficies y defectos. Desde principios de la década de 1980 se propusieron muchos métodos para el estudio de sistemas metálicos, basados en diferentes argumentos físicos (por ejemplo, el modelo de tight-binding, la teoría del medio efectivo), los cuales resultaron en una expresión similar para la energía total del sistema de N átomos. En este sentido podemos contar con distintos tipos de potenciales [158] que describen adecuadamente las interacciones entre partículas metálicas y entre ellos se encuentran los siguientes:

- a) Modelo del Átomo Embebido (EAM): Este modelo ha sido empleado en estudios de metales elementales y sus aleaciones.
- b) Potencial de Gupta para metales fcc.
- c) Potencial de Finnis-Sinclair para metales bcc y metales nobles.
- d) Potencial de Sutton-Chen para metales fcc.
- e) Potencial de Raffi-Tabar-Sutton para aleaciones binarias de metales fcc.

A continuación, se da una breve descripción de los potenciales interatómicos que fueron utilizados en el presente trabajo de tesis para llevar a cabo las simulaciones por dinámica molecular.

C.1.1. Modelo del átomo embebido (EAM)

El modelo del átomo embebido para muchos cuerpos (EAM) es uno de los potenciales más utilizados en el estudio de metales fcc y sus aleaciones y ha ganado mucho éxito en la descripción de la interacción de partículas de metales y aleaciones. Con el uso de este potencial se han podido obtener resultados razonables en simulaciones de reconstrucciones, expansión térmica, estructuras de superficies y líquidos e inclusive, transiciones de líquido a sólido [168]. El EAM es un procedimiento para diseñar modelos matemáticos de metales, el cual

Apéndices

fue desarrollado por primera vez por investigadores del Laboratorio Nacional de Sandia [100], [101]. Las ecuaciones básicas del EAM son [101]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Rel. 1}$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad \text{Rel. 2}$$

donde E_{tot} es la energía interna total, ρ_i es la densidad electrónica en el sitio del átomo i debida al resto de los átomos, f_j es la densidad electrónica del átomo j como función de la distancia medida desde su centro, r_{ij} la distancia de separación entre los átomos i y j , la función de incrustación $F_i(\rho_i)$ es la energía que se necesita para incrustar al átomo i en la densidad electrónica ρ_i circundante, y ϕ_{ij} es un potencial central de dos cuerpos, el cual representa a la energía potencial de repulsión por pares núcleo-núcleo entre los átomos i y j separados una distancia r_{ij} . Además del término por pares, el EAM incorpora eficientemente la dependencia de muchos cuerpos en el potencial a través del término de energía de incrustación referido con anterioridad. El potencial del EAM ha sido utilizado en el estudio de la formación de dislocaciones de redes para las cuales el potencial debe ser capaz de predecir de manera precisa las constantes de red, constantes elásticas, energías cohesivas y energías de formación de vacancias. En este trabajo se implementó la metodología propuesta por Zhou X. W. *et. al.* [97] para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular.

Bajo este formalismo, el potencial ϕ_{ij} está definido como:

$$\phi^{AB}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^B(r)}{f^A(r)} \phi^{AA}(r) + \frac{f^A(r)}{f^B(r)} \phi^{BB}(r) \right] \quad \text{Rel. 3}$$

para el caso de dos especies metálicas distintas A y B . Cuando sólo se tiene una especie metálica, la expresión anterior adopta la forma siguiente:

$$\phi^{AB}(r) = \phi^{AA}(r) \text{ or } \phi^{AB}(r) = \phi^{BB}(r) \quad \text{Rel. 4}$$

Apéndices

En las dos últimas relaciones, la función generalizada de la energía potencial elemental $\phi(r)$ se puede escribir como:

$$\phi(r) = \frac{A \exp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - k)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad \text{Rel. 5}$$

La forma funcional para la densidad electrónica $f(r)$ es la siguiente:

$$f(r) = \frac{f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}} \quad \text{Rel. 6}$$

Por otra parte, la función de incrustación $F(\rho)$ está definida en tres regiones diferentes, divididas en términos del parámetro ρ_e , de modo tal que varía suavemente sobre un rango amplio de la densidad electrónica. La interpretación y forma funcional de F , f y ϕ dependen del método en particular que se utilice. Desde el punto de vista de la teoría del medio efectivo o método del átomo embebido, la energía del átomo i está determinada por la densidad electrónica local en la posición del átomo y la función f describe la contribución a la densidad electrónica en el sitio del átomo i debida al resto de los átomos j . La sumatoria sobre la función f es por lo tanto una medida de la densidad electrónica local ρ_i . La energía de incrustación F es la energía asociada con la colocación de un átomo en el entorno electrónico descrito por ρ . El término ϕ en el potencial por pares describe a las contribuciones electrostáticas. La forma general del potencial puede ser considerada como una generalización de la idea básica de la teoría del funcional de la densidad-la densidad electrónica local puede ser usada para calcular la energía. La principal ventaja de los métodos mencionados con anterioridad para el tratamiento de metales sobre los potenciales por pares es su habilidad para describir la variación de la fortaleza del enlace con la coordinación. Un incremento en la coordinación disminuye la fortaleza de cada uno de los enlaces individuales e incrementa la longitud de enlace.

Como ya se sabe, la energía de un átomo individual i está dada por la siguiente expresión:

$$E_i = F_i \left(\sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Rel. 7}$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i \quad \text{Rel. 8}$$

Para poder utilizar este potencial en simulaciones por dinámica molecular se necesitan calcular las fuerzas:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\nabla_{\mathbf{r}_i} E_{\text{tot}} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \sum_i E_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \left[F_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} F_j(\rho_j) + \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] \\ &= -\sum_{j \neq i} \left[\left. \frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial f_j(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{ij}} + \left. \frac{\partial F_j(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_j} \frac{\partial f_i(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{ij}} \\ &\quad + \left. \frac{\partial \phi_{ij}(r)}{\partial r} \right|_{r=r_{ij}} \left] \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}} \end{aligned} \quad \text{Rel. 9}$$

Como se puede observar, aquí solamente se necesitan las distancias r_{ij} entre las partículas para calcular la energía y las fuerzas. Al potencial del modelo del átomo embebido (EAM) se le conoce también como potencial por pares dependiente del entorno. La no presencia en forma explícita de los términos para tres cuerpos en el potencial dificulta el diseño de potenciales para metales donde los efectos covalentes son importantes. En el ya conocido Modelo del Átomo Embebido Modificado (MEAM) desarrollado por Baskes o en el Modelo del Átomo Embebido Extendido (EEAM) desarrollado por R. A. Johnson se introdujo en la función de la densidad electrónica ρ una dependencia del momento angular con el objetivo de tomar en cuenta las simetrías locales en el enlace interatómico. Potenciales del modelo del átomo embebido modificado fueron desarrollados por M. I. Baskes para metales cúbicos [169] y por M. I. Baskes y R. A. Johnson para metales con empaquetamiento hexagonal compacto (HCP) [170]. Algunos desarrollos más recientes de Baskes incluyen al ajuste del MEAM para el Ni [171] y al potencial EAM basado en Lennard-Jones [172]. Para definir un potencial del

Apéndices

tipo EAM se necesitan definir tres funciones, $F(\rho)$, la función de pares $\phi(r_{ij})$ y la función de la densidad electrónica $f(r_{ij})$. Los potenciales más populares proporcionan una buena descripción para el Au, Cu, Pd, Ag, Pt, Ni, Al, así como para algunas de las aleaciones. Las funciones no tienen una forma analítica, sino que están dadas de manera tabulada como datos que resultan de la realización de ajustes a los datos experimentales.

El potencial del EAM para un elemento monoatómico es invariante a una transformación en la cual en la densidad electrónica se añade o sustrae un término lineal desde la función de energía de incrustación mientras se realiza un ajuste apropiado al término por pares [173]. Así, las diversas funciones del EAM monoatómico desarrolladas por distintos autores podrían parecer diferentes, pero en realidad son similares ante cualquier transformación. Sin embargo, esta libertad adicional de los potenciales elementales afecta a las propiedades predichas para las aleaciones cuando dichos elementos son combinados para estudiar aleaciones [173]. Esto significa que los potenciales monoatómicos no pueden ser usados simplemente para modelar aleaciones a menos que sean normalizados a un estado único. Específicamente esto se hace ajustando los parámetros de los potenciales del EAM a las propiedades de las aleaciones (como por ejemplo el calor de la solución); diversos potenciales del EAM han sido ideados para algunas aleaciones [174], [175], [138]. Sin embargo, la mayoría de estos potenciales para aleaciones tienen un uso restringido y no pueden ser combinados sencillamente con otros potenciales publicados del EAM para estudiar otras aleaciones. Una base de datos del potencial del EAM para aleaciones con suficiente generalidad ha sido desarrollada recientemente ha permitido la obtención de potenciales del EAM de hasta unos 16 metales (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb, Fe, Mo, Ta, W, Mg, Co, Ti y Zr) a partir de potenciales elementales normalizados [151], [176].

C.1.2. Potencial de Gupta

Para el caso de los clústeres bimetálicos, tales como los de Pd_mPt_n , la optimización geométrica (búsqueda de estructuras de mínimo global, GM) para aquellos constituidos por cientos de átomos o más es extremadamente demandante la realización de dicha búsqueda debido a la existencia de homotapas (es decir, isómeros con la misma geometría y composición pero con un acomodo diferente de los dos tipos de átomos) a la vez de que es muy complicado como resultado del enorme volumen de cálculos que hay que realizar y de las limitaciones computacionales que existen al explorar grandes áreas en el espacio configuracional. Los potenciales empíricos atomísticos han sido desarrollados con la finalidad de realizar búsquedas relativamente rápidas en grandes áreas del espacio configuracional y para superar en buena medida las limitaciones que existen en dicha búsqueda de estructuras óptimas en el espacio configuracional. El potencial de Gupta [80], ha sido utilizado con mucho éxito para modelar las estructuras de clústeres elementales y bimetálicos de manera efectiva [177]. Este potencial fue derivado ajustando los datos experimentales calculados usando un potencial con una forma funcional predefinida y está fundamentado en la aproximación del segundo momento de la teoría de tight-binding [98]; se construye a partir de un término atractivo U_B^i para muchos cuerpos y un término repulsivo por pares, U_R^i . En el potencial de Gupta, la energía de interacción metal-metal, U_{M-M} , se obtiene sumando sobre todos los átomos y está dada por:

$$U_{M-M} = \sum_i^N U_R^i - U_B^i \quad \text{Rel. 10}$$

Los términos U_R^i y U_B^i representan las interacciones de repulsión ion-ion de Born-Mayer y entre bandas, respectivamente y para un cierto átomo i están dados por las siguientes relaciones:

$$U_R^i = \sum_{j \neq i}^N A e^{-p(r_{ij}/r_0 - 1)} \quad \text{Rel. 11}$$

$$U_B^i = \left[\sum_{j \neq i}^N \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0 - 1)} \right]^{1/2} \quad \text{Rel. 12}$$

En la Rel. 12, r_{ij} representa la distancia entre los átomos i y j en el clúster. Los parámetros A , r_0 , ξ , p y q son ajustados a los valores experimentales de la energía cohesiva, parámetros de red y constantes elásticas independientes para las estructuras cristalinas de referencia a 0 K.

Tabla C.1. Parámetros del potencial de Gupta para las interacciones Pd-Pd, Pt-Pt y Pd-Pt.

Parámetros	Pd-Pd	Pt-Pt	Pd-Pt
$A(\text{eV})$	0.1746	0.2975	0.2300
$\xi(\text{eV})$	1.7180	2.6950	2.2000
p	10.867	10.612	10.740
q	3.7430	4.0040	3.8700
$r_0(\text{Å})$	2.7485	2.7747	2.7600

Los parámetros para las interacciones Pt-Pt y Pd-Pd fueron tomados del trabajo de Cleri y Rosato [98], mientras que los parámetros para el Pd-Pt fueron tomados del reporte realizado por Massen *et al.* [81]. La validez de la aproximación de Gupta para clústeres bimetálicos de Pd-Pt, Au-Pd y Au-Pt ha sido discutida en trabajos previos, lo cual indica que el potencial de Gupta es apropiado describir no solo a clústeres bimetálicos sino que también puede ser utilizado para describir las interacciones en clústeres trimetálicos de Au-Pd-Pt [80], [178]. En este trabajo de tesis se utilizó el potencial de Gupta desarrollado por Cleri y Rosato [98] para modelar las interacciones interatómicas en las nanopartículas de Pd-Pt objeto de estudio.