

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES Cu-Ag EN
LA REGION SOLIDA**

JULIBETH MILENA MARTINEZ DE LA HOZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES Cu-Ag EN
LA REGION SOLIDA**

JULIBETH MILENA MARTINEZ DE LA HOZ

**Trabajo de grado para optar el titulo de
Ingeniero Químico.**

Director

PERLA BEATRIZ BALBUENA

Ingeniero Químico, PhD.

Universidad Texas A&M

Revisor de Texto

ALVARO RAMIREZ GARCIA

Ingeniero Químico, PhD.

Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2008

CONTENIDO	pág.
1. INTRODUCCION	1
2. CONCEPTOS TEORICOS	4
2.1. PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE MEZCLA.....	4
2.1.1. Entalpia de mezcla	6
2.1.2. Entropía de mezcla	6
3. DESARROLLO METODOLOGICO	8
3.1. METODOLOGIA GENERAL.....	8
3.1.1. Efecto del tamaño de partícula sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag a 298.15 K y 1 atm	10
3.1.2. Efecto de la Temperatura sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag de 2.2 y 2.8nm a 1 atm	11
3.1.3. Efecto de la composición sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag a 298K y 1 atm	11
3.2. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	12
4. RESULTADOS Y ANALISIS	14
4.1. EFECTO DEL TAMANO DE PARTICULA SOBRE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES Cu-Ag A 298.15 K Y 1 atm.....	14
4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES Cu-Ag DE 2.2 Y 2.8 nm A 1 atm	17
4.3. EFECTO DE LA COMPOSICION SOBRE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES Cu-Ag A 298K Y 1 atm	20
5. CONCLUSIONES	24
6. BIBLIOGRAFIA	25
ANEXO 1. DINAMICA MOLECULAR CLASICA (MD)	28

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tamaño de los sistemas simulados y respectivos sistemas puros necesarios para calcular las propiedades termodinámicas de mezcla en la evaluación del efecto del tamaño de partícula.	11
Tabla 2. Composición de los sistemas estudiados para cada tamaño de partícula y configuración en la evaluación del efecto de la composición.	12
Tabla 3. Entalpías de los sistemas en función del tamaño de partícula a 298.15K y 1atm.	15
Tabla 4. Entalpías en función de la temperatura para el sistema de 2.2 nm.	18
Tabla 5. Entalpías en función de la temperatura para el sistema de 2.8 nm.	18
Tabla 6. Entalpías en función de la composición de Ag para el sistema de 2.2 nm a 298K y 1 atm.	21
Tabla 7. Entalpías en función de la composición de Ag para el sistema de 2.8 nm a 298K y 1 atm.	21
Tabla 8. Entalpías en función de la composición de Ag para el sistema de 3.5 nm a 298K y 1 atm.	22
Tabla 9. Ensamblajes generales usados en simulaciones MD. Donde N, V, E, T, P y μ se refieren al número de partículas, el volumen, la energía total, la temperatura, la presión y el potencial químico en el sistema, respectivamente.	30

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Ilustración esquemática de la separación de fases de una solución sólida compuesta por los elementos A y B, a) estructura core-shell, b) estructura media luna.	2
Figura 2. Metodología general utilizada para desarrollar el estudio.	8
Figura 3. Metodología general usada para determinar las propiedades de mezcla y la configuración preferida por el sistema en cada caso.	10
Figura 4. Variación de la energía con el tiempo en el sistema aleatorio Cu-Ag con $X_{Ag}=0.45$ a 400K.	13
Figura 5. Configuración inicial del Sistema Cu-Ag de 642 átomos y composición de Ag 0.62. a) Configuración core-shell b) Configuración aleatoria.	14
Figura 6. Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag a 298K en función del tamaño.	16
Figura 7. Configuración preferida por el sistema en función del tamaño de partícula a 298K.	17
Figura 8. Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag de 2.2 nm con la temperatura.	19
Figura 9. Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag de 2.8 nm con la temperatura.	19
Figura 10. Configuración preferida por los sistemas de 2.2 y 2.8 nm en función de la temperatura.	20
Figura 11. Variación de la energía libre de mezcla de nanoaleaciones de 2.2 nm con la composición.	22
Figura 12. Variación de la energía libre de nanoaleaciones de 2.8 nm con la composición	23

Figura 13. Variación de la energía libre de nanoaleaciones de 3.5 nm con la composición. 23

Figura 14. Configuración preferida por los sistemas de 2.2, 2.8 y 3.5 nm en función de la composición. 24

DEDICATORIA

**A Dios, por todas las bendiciones que ha puesto en mi vida,
A mis padres y mis hermanos, por todos sus sacrificios y apoyo incondicional y
A todos mis amigos, por estar ahí.**

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE FASE DE NANOALEACIONES CU-AG EN LA REGION SOLIDA*.

AUTOR: JULIBETH MILENA MARTINEZ DE LA HOZ**

PALABRAS CLAVES: Simulación molecular, Cu-Ag, estabilidad de fase, nanopartícula, sistema bimetálico, nanocatalizador, propiedades termodinámicas de mezcla.

DESCRIPCION

Se estudio el efecto del tamaño, la composición y la temperatura sobre la estabilidad de fase relativa de pequeños clústeres sólidos bimetálicos Cu-Ag, a través de simulaciones de dinámica molecular clásica y el cálculo de propiedades termodinámicas de mezcla de los sistemas. El efecto del tamaño y la temperatura es examinado en nanoaleaciones con composición atómica de Ag cercanas a 0.5. Variando el tamaño de la partícula entre 1.8 y 4 nm a 298K y 1 atm, se encontró un rango de tamaños en el cual la formación de la aleación es posible, y además que el tamaño de transición hacia la región de dos fases a estas condiciones es cercano a 1.9 nm. El efecto de la temperatura se evaluó entre 298 y 800K para nanoaleaciones de 2.2 y 2.8 nm de diámetro, en ambos casos se observó que inicialmente los sistemas son estables en la región de dos fases, core-shell. Sin embargo, a partir de cierto umbral de temperatura el sistema es más estable como una solución sólida. El efecto de la composición es estudiado para sistemas de 2.2, 2.8 y 3.5 nm, en la mayoría de los casos el sistema prefiere la configuración core-shell. Conocer la configuración que prefiere el sistema a determinadas condiciones permite predecir la distribución de átomos al interior y en la superficie del clúster, lo cual es de gran importancia para el uso de estos sistemas en procesos de catálisis heterogénea.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: Perla Balbuena.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE PHASE STABILITY OF NANOALLOYS Cu-Ag IN THE SOLID REGION*.

AUTHOR: JULIBETH MILENA MARTINEZ DE LA HOZ**

KEYWORDS: Molecular simulation, Cu-Ag, phase stability, nanoparticle, bimetallic system, nanocatalyst, thermodynamic properties of mixing.

DESCRIPTION

Classical molecular dynamic simulations and calculating thermodynamic properties of mixing are used to study the size, composition and temperature effect on the relative phase stability of small bimetallic solid clusters, Cu-Ag. The temperature and size effect is examined in nanoalloys with atomic composition of Ag close to 0.5. Changing the nanoparticle size between 1.8 and 4.0 nm at 298K and 1 atm it was found both a range of sizes where it is possible the alloy of the components and the size of transition toward two phases region, this is about 1.9 nm. Temperature effect it was investigated between 298 and 800 K for systems of 2.2 and 2.8 nm, in both cases, initially the system prefer a core-shell structure, nevertheless, from certain threshold of temperature the system is more stable as a solid solution. The effect of the composition is studied for systems of 2.2, 2.8 and 3.5 nm. Most of the times the system prefer core-shell configurations. To know the configuration preferred by the system to certain conditions allows predicting the distribution of atoms both inside and at the surface of the cluster, this is very important to use these systems in processes of heterogeneous catalysis.

*Degree Work

**Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering Department, Advisor: Perla Balbuena.

1. INTRODUCCION

Recientemente se ha despertado un gran interés por el campo de las nanopartículas debido al conocimiento de que las propiedades de los materiales cambian cuando el tamaño se reduce hasta el nivel nanométrico, lo que proporciona nuevas oportunidades para aplicaciones tecnológicas. Entre las muchas variedades de nanopartículas disponibles, los conglomerados de átomos (clústeres) metálicos muestran propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas de mucha utilidad en diversas aplicaciones ^[1-3]; y entre ellos, una clase interesante son los sistemas bimetalicos: presentan la ventaja de que sus propiedades no solo varían con el tamaño de la partícula, como sucede en los sistemas puros, sino también con la composición.

Las nanopartículas en general encuentran gran utilidad en el campo de la catálisis, teniendo en cuenta que ofrecen un área disponible de reacción por unidad de volumen mucho mayor que los catalizadores convencionales, sin embargo, en procesos de catálisis heterogénea son utilizados en su mayoría sistemas bimetalicos ^[4-8], debido a las nuevas y mejoradas propiedades que ofrecen con respecto a los respectivos componentes puros. En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido, por lo tanto, con el fin de definir los procesos específicos en los cuales un sistema bimetalico podría ser utilizado, es necesario conocer la distribución de los átomos dentro y en la superficie del catalizador. Hoy en día, es posible investigar muchas de las propiedades físicas y químicas de estas partículas gracias a los avances experimentales en síntesis y caracterización en el rango nanométrico, así como a los avances en la caracterización basada en métodos computacionales ^[9], sin embargo, hay aspectos del comportamiento de las nanopartículas, especialmente en aleaciones,

que no son completamente entendidos. Uno de ellos es la determinación de transformaciones de fase de nanoestructuras en la región sólida, entender este fenómeno para un sistema en particular permitiría predecir el número de fases y la distribución de los átomos en el sistema a las condiciones de operación típicas.

En los últimos años se han desarrollado algunos trabajos en los cuales se muestra que el diagrama de fase de los materiales a nivel nanométrico difiere del diagrama del respectivo material a nivel macroscópico, y además está fuertemente influenciado por el tamaño de la partícula [10-12]. En la región sólida se han encontrado diferentes formas de transición de la región de una a dos fases [13-14], las estructuras más comunes se esquematizan en la **figura 1**. La condición de que la energía libre de Gibbs total del sistema para la nueva configuración (dos fases) sea menor a la inicial (una fase) es tomada como el criterio de transición.

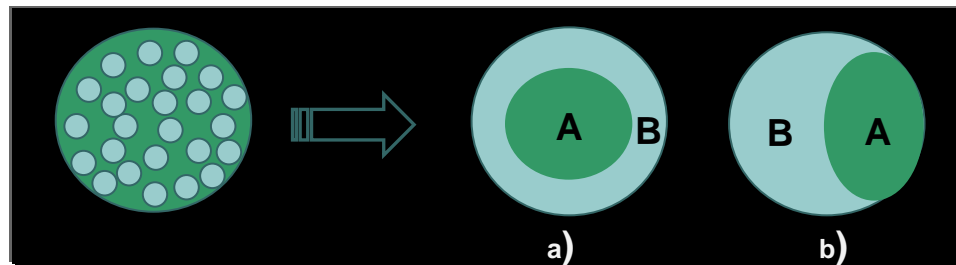


Figura 1. Ilustración esquemática de la separación de fases de una solución sólida compuesta por los elementos A y B, a) estructura core-shell, b) estructura media luna

Un factor de gran importancia en el comportamiento de los sistemas bimetalicos es el fenómeno de la segregación superficial, el cual lleva a la formación de estructuras core-shell (fig. 1.a) la cual consiste de una fase al interior formada predominantemente por uno de los componentes del sistema, “core”, rodeada por otra al exterior, “shell”. El shell alrededor de la partícula gobierna las características de la superficie. El nanosistema Cu-Ag es estable bajo la configuración core-shell bajo ciertas condiciones [15-16], un gran número de

estudios sobre segregación superficial realizados en este sistema relacionan este comportamiento a la fuerte tendencia de el Ag a segregar ^[17-19] y a la gran región de inmiscibilidad que se observa en el diagrama de fase del sistema a nivel macroscópico ^[20].

Actualmente nanoaleaciones Cu-Ag son utilizadas como catalizadores en procesos tales como la síntesis de metil-glicolato ^[21] y en la oxidación selectiva de amoníaco ^[22], sin embargo para este sistema no se conoce con claridad la distribución de los átomos a las condiciones típicas de presión y temperatura de estos procesos ni aun a condiciones ambientales, ni como se ve afectada por el tamaño de partícula y la composición del clúster. Conociendo de antemano que de presentarse transición de fase en la región sólida, el sistema Cu-Ag adoptaría la configuración core-shell, en el presente trabajo se usa Dinámica Molecular Clásica (MD) para estudiar la estabilidad de fase relativa de nanoaleaciones Cu-Ag calculando propiedades termodinámicas de mezcla de clústeres con configuración aleatoria y core-shell, como función del tamaño de partícula, la composición y la temperatura. Se optó por usar métodos de simulación MD debido a que los métodos experimentales para el estudio de estos sistemas aun son demasiado costosos y otros métodos de simulación como aquellos que usan la teoría de funcionales de densidad (DFT) están limitados por el número de átomos que se puede simular (máximo unos cientos de ellos).

Se encontró que existe una fuerte dependencia de la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag con el tamaño de partícula y una dependencia un poco menos fuerte con la temperatura y la composición. Para cada condición estudiada se encontró la configuración que adoptaría el sistema, determinada por el menor valor de energía libre de Gibbs de mezcla a presión y temperatura constante. De esta forma se puede predecir la distribución de los átomos al interior y en la

superficie del clúster en el rango de condiciones estudiadas y facilitar la selección de procesos de catálisis heterogénea en los cuales podría ser útil este sistema.

Este documento consta de 4 partes principales, en la primera de ella se exponen los conceptos teóricos necesarios para entender la forma en que fue desarrollado el trabajo (capítulo 2), básicamente se hace una definición de las propiedades termodinámicas de mezcla, el criterio de estabilidad que proporcionan y la forma en la cual pueden ser calculadas. La segunda parte está contenida en la metodología (capítulo 3), aquí se describen los parámetros computacionales usados en el software de simulación, la configuración inicial de los clústeres simulados, y la metodología general que se siguió a lo largo del trabajo. En la tercera parte (capítulo 4), se presentan los resultados obtenidos y la correspondiente discusión de los mismos. Por último se presentan las conclusiones más importantes obtenidas luego del desarrollo del trabajo (capítulo 5).

2. CONCEPTOS TEORICOS

2.1. PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE MEZCLA

Las propiedades de mezcla representan el cambio en una propiedad termodinámica cuando dos o más componentes son mezclados. La entalpia de mezcla (ΔH_{mix}) es el calor absorbido o liberado durante la mezcla; la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) es la diferencia de entropía entre los estados final e inicial. Además las mismas relaciones que aplican para las propiedades termodinámicas convencionales lo hacen para las propiedades termodinámicas de mezcla, por lo tanto, la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_{mix}) se relaciona a (ΔH_{mix}) y (ΔS_{mix}) a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (1)$$

Esta relación es muy importante debido a que ΔG_{mix} determina la estabilidad relativa de un sistema binario. A temperatura y presión constante, cualquier transformación que resulte en una disminución de la energía libre de Gibbs es termodinámicamente posible. De acuerdo a lo anterior un criterio necesario para la formación de una aleación bimetálica AB es:

$$\Delta G_{mix} = G_2 - G_1 < 0 \quad (2)$$

Donde G_1 representa la energía libre de Gibbs de los componentes A y B puros separados antes de la mezcla y G_2 representa la de la aleación.

En este caso para la aleación se han propuesto dos posibles configuraciones del sistema: aleatoria y core-shell, por ser estas las más probablemente encontradas en el sistema Cu-Ag. En el caso en que ambas configuraciones presenten ΔG_{mix} negativos, este resultado indicaría que ambas aleaciones son termodinámicamente posibles, sin embargo, aquella con el valor más negativo de energía libre de Gibbs de mezcla es considerada la más estable y por lo tanto será la configuración preferida por el sistema a las condiciones estudiadas.

Es evidente de la ecuación (1) que para calcular la energía libre de Gibbs de mezcla de un sistema es necesario obtener previamente sus valores de entalpia y entropía de mezcla, por esa razón a continuación se proporcionan algunos detalles de la forma en que pueden ser calculadas estas propiedades.

2.1.1. Entalpía de mezcla, (ΔH_{mix})

De acuerdo a su definición es el cambio de energía asociado a la formación de una aleación a partir de sus metales constituyentes, de esta forma, la entalpía de mezcla de una aleación puede ser expresada como:

$$\Delta H_{mix} (\text{tamaño de la nanopartícula}, X_A) = H_{AB} - H_A X_A - H_B (1 - X_A) \quad (3)$$

Donde los subíndices A-B, A y B se refieren a la aleación AB y sus respectivos constituyentes puros, y X_A es la fracción atómica del elemento A en la aleación. H_{AB} es la entalpía de la nanoaleación de concentración X_A compuesta por N_A átomos de A y N_B átomos de B, H_A y H_B son las entalpías de las nanopartículas puras de A y B (de N_A y N_B átomos respectivamente). Los valores para las entalpías de cada aleación y sus respectivos componentes puros fueron obtenidos vía simulaciones MD.

2.1.2. Entropía de mezcla, (ΔS_{mix})

En termodinámica estadística la entropía está relacionada cuantitativamente a la aleatoriedad de un sistema a través de la ecuación de Boltzman:

$$S = k \ln \Omega \quad (4)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, y Ω es el número de posibles configuraciones del sistema. La siguiente es la definición de entropía de mezcla:

$$\Delta S_{mix} = S_{AB} - S_A X_A - S_B (1 - X_A) \quad (5)$$

Los componentes puros A y B solo tienen una posible configuración, por lo tanto, sus respectivas entropías S_A y S_B son iguales a cero, y la ecuación (5) se convierte en:

$$\Delta S_{mix} = S_{AB} = k \ln \Omega_{AB} \quad (6)$$

Ω_{AB} puede calcularse, suponiendo que en el sistema hay N_A átomos del componente A y N_B átomos del componente B, calculando el número de permutaciones de $N_A + N_B$ átomos, y dividiendo entre las permutaciones de N_A y N_B , debido a que solo se considera una nueva configuración si existe intercambio entre átomos A y B.

$$\Omega_{AB} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (7)$$

Aplicando por último la aproximación de Stirling ($\ln y! = y \ln y - y$) a la ecuación (7) se obtiene la expresión para entropía de mezcla por átomo:

$$\Delta S_{mix}(X_A) = -R [X_A \ln(X_A) + (1 - X_A) \ln(1 - X_A)] \quad (8)$$

Donde X_A es la fracción atómica del elemento A en la aleación y R ($k \cdot \text{Número de Avogadro}$) es la constante universal de los gases. Se observa que el término ΔS_{mix} siempre es positivo (X_A se encuentra entre 0 y 1) lo que revela que siempre hay un incremento en la entropía del sistema después de la mezcla.

En clústeres con configuración core-shell existe un número mucho menor de formas en las cuales el sistema puede ordenarse, lo cual hace que la entropía de mezcla de estos sea mucho menor a la de los sistemas con configuración

aleatoria, por tal razón, en este trabajo se desprecia la entropía de mezcla de los sistemas core-shell.

3. DESARROLLO METODOLOGICO

3.1. METODOLOGIA GENERAL

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura, el tamaño de partícula y la composición sobre la estabilidad relativa de aleaciones Cu-Ag y sobre la distribución de átomos en el sistema, se estudiaron las condiciones esquematizadas en la **figura 2**.

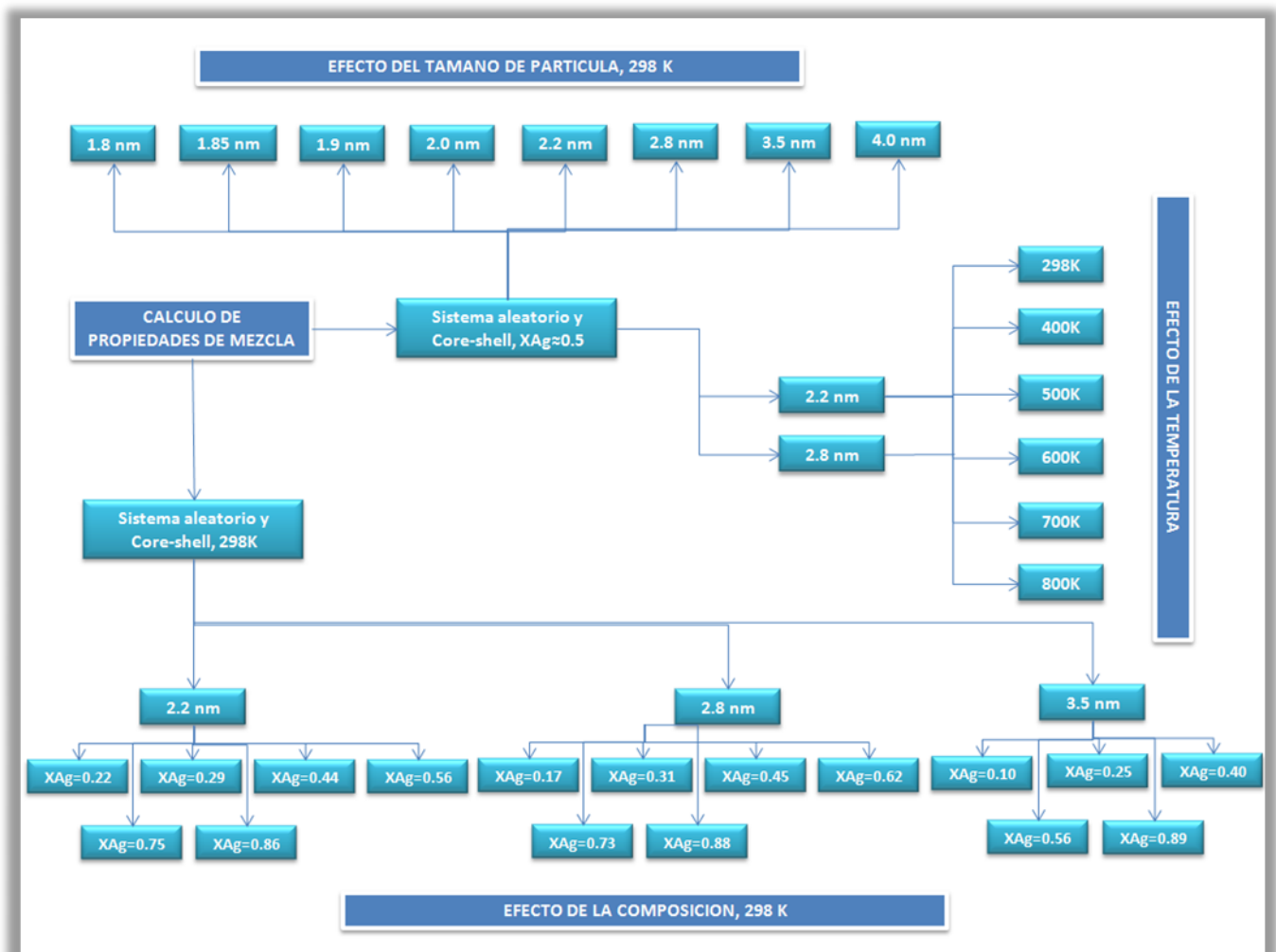


Fig. 2 Metodología general utilizada para desarrollar el estudio.

En todos los casos se calculó la energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_{mix}), tanto del sistema con configuración aleatoria como del sistema con configuración core-shell, bajo las mismas condiciones; esto se hizo con dos objetivos principales, el primero, determinar si a las condiciones estudiadas la aleación es termodinámicamente posible, lo cual está determinado por el criterio dado en la ecuación (2). El segundo objetivo consistía en averiguar si había ocurrido transición de fase en el sistema, esto se evidenciaría en el caso en que la energía libre de Gibbs de mezcla del sistema core-shell fuese menor a la del sistema aleatorio, y a la vez permitiría predecir la distribución de los átomos en el sistema a dichas condiciones.

Las propiedades de mezcla de las nanoaleaciones estudiadas fueron calculadas a través de las ecuaciones (1), (3) y (8). Las entalpías de las aleaciones y los respectivos sistemas puros, en la ecuación (3) fueron obtenidas por medio de simulaciones MD, asegurando que representaban las energías de los sistemas en equilibrio.

La **figura 3** muestra el procedimiento general que se siguió para calcular las propiedades de mezcla de cada uno de los sistemas simulados y como se determinó a partir de estas propiedades la estabilidad relativa de cada uno de ellos y la configuración preferida por el sistema en cada caso.

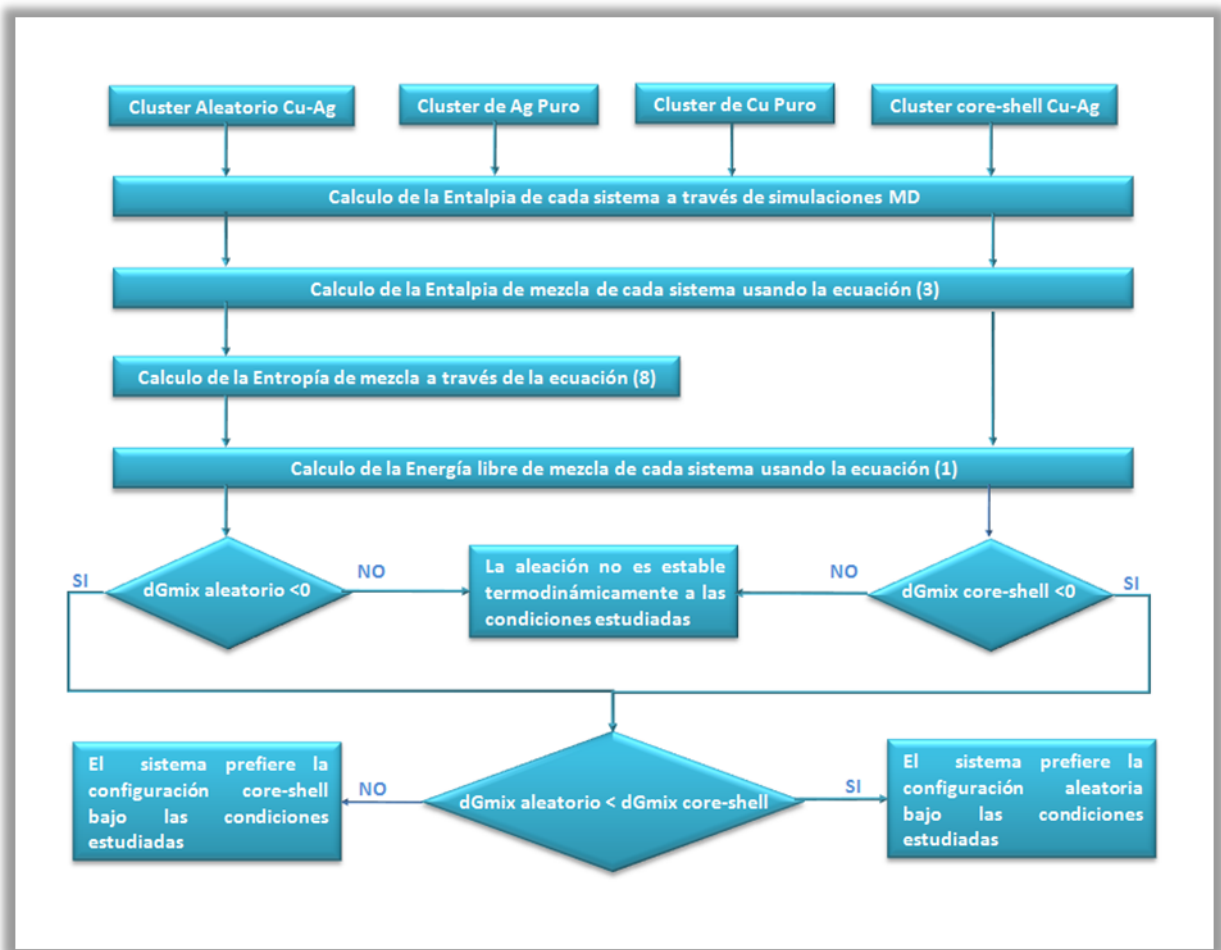


Fig. 3 Metodología general usada para determinar las propiedades de mezcla y la configuración preferida por el sistema en cada caso.

3.1.1. Efecto del tamaño de partícula sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag a 298.15 K y 1 atm.

Teniendo en cuenta que el rango de tamaño de los actuales nanocatalizadores se encuentra entre 1 y 10 nm de diámetro, se tomaron como objeto de investigación clústeres aproximadamente equimolares entre 1.8 y 4 nm, estos sistemas presentan el mejor compromiso entre numero de átomos y economía computacional.

La **tabla 1** muestra el tamaño y número de átomos de los sistemas aleatorios y core-shell simulados. Además muestra los sistemas puros de Ag y Cu que se necesitaron para calcular las propiedades termodinámicas de mezcla.

Sistemas aleatorio y core-shell			Sistemas Puros	
Diámetro (nm)	Numero de átomos	X_{Ag}	Numero de átomos de Cu Puro	Numero de átomos de Ag Pura
1.80	177	0.50	87	90
1.85	200	0.50	100	100
1.90	225	0.50	112	113
2.00	270	0.50	135	135
2.20	321	0.45	177	144
2.80	642	0.45	353	289
3.50	1289	0.40	767	522
4.00	2000	0.50	1000	1000

Tabla 1. Tamaño de los sistemas simulados y respectivos sistemas puros necesarios para calcular las propiedades termodinámicas de mezcla en la evaluación del efecto del tamaño de partícula.

3.1.2. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag de 2.2 y 2.8nm a 1 atm.

Se tomaron como objeto de investigación clústeres con configuración aleatoria y core-shell de 2.2 y 2.8 nm, la fracción atómica de Ag y los sistemas puros que los conforman, son los mismos mostrados en la tabla 1, a estos sistemas se le calcularon las propiedades termodinámicas de mezcla a 298, 400, 500, 600, 700 y 800K.

3.1.3. Efecto de la composición sobre la estabilidad de fase de nanoaleaciones Cu-Ag a 298K y 1 atm.

Se calcularon las propiedades termodinámicas de mezcla de clústeres con configuración aleatoria y core-shell, de 2.2, 2.8 y 3.5 nm para diferentes composiciones, estas fueron escogidas en el rango entre Cu y Ag puros. La **tabla 2** muestra las composiciones usadas para cada tamaño y configuración.

CONFIGURACION					
ALEATORIA			CORE-SHELL		
Composiciones de Ag estudiadas en cada sistema					
321 átomos	642 átomos	1289 átomos	321 átomos	642 átomos	1289 átomos
0.22	0.17	0.10	0.22	0.17	0.10
0.29	0.31	0.25	0.29	0.31	0.25
0.44	0.45	0.40	0.44	0.45	0.40
0.56	0.62	0.56	0.56	0.62	0.70
0.75	0.73	0.89	0.75	0.88	----
0.86	0.88	----	0.86	----	----

Tabla 2. Composición de los sistemas estudiados para cada tamaño de partícula y configuración en la evaluación del efecto de la composición.

3.2. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Detalles del método de simulación a través de Dinámica Molecular Clásica (MD) pueden encontrarse en el anexo 1. Todas las simulaciones MD fueron desarrolladas en un ensamble canónico NVT ^[23] usando el paquete de simulación DLPOLY_2 ^[24]. La temperatura se mantuvo constante durante las simulaciones en 298.15 K, a través del termostato Berendsen ^[25], usando una constante de tiempo de relajación de 0.4 ps. Las ecuaciones de movimiento en el sistema fueron resueltas usando el algoritmo de integración Verlet Leapfrog con un ancho para la envoltura de Verlet de 1.0 Å ^[23]. Se tomaron en cuenta explícitamente las

interacciones entre átomos separados por una distancia igual o menor al radio del clúster. La interacción entre los átomos en el clúster fue modelada a través del potencial de Sutton Chen ^[26], este modelo es aconsejable para cálculos de propiedades de metales y aleaciones metálicas.

En cada una de las simulaciones se le proporciono al sistema tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, este está determinado por la estabilidad de su energía total a través del tiempo. El tiempo de simulación en la mayoría de los casos fue diferente, debido a que la rapidez con que un sistema alcanza el equilibrio se ve afectada por el número y tipo de átomos que lo conforman, la temperatura, la composición, entre otros. En promedio estuvo entre 20000 y 100000 ps, con un tamaño de paso de 0.001 ps. Durante el 90% del tiempo inicial se le permitía al sistema equilibrarse y el resto del tiempo de simulación se usaba para la recolección de datos. La **Fig. 4** muestra el cambio de la energía con el tiempo en uno de los sistemas estudiados.

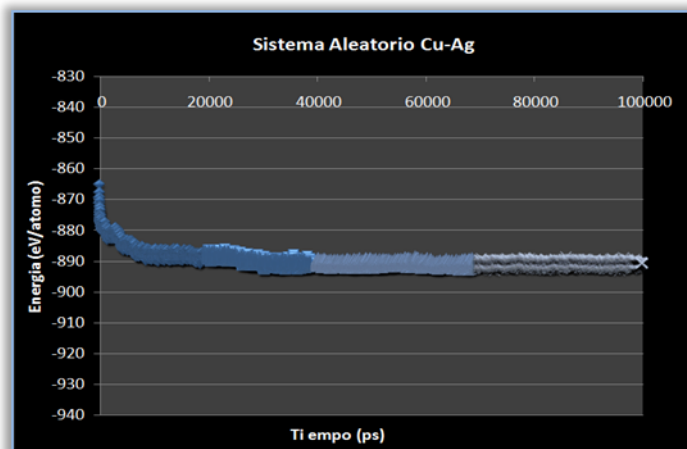


Figura 4. Variación de la energía con el tiempo en el sistema aleatorio Cu-Ag con $X_{Ag}=0.45$ a 400K.

No se usaron condiciones de frontera periódicas, pruebas preliminares usando ensamble isobárico-isotérmico, NPT ^[25] demostraron que el cambio de volumen en

los sistemas es menor al 1%, por lo tanto se obtienen los mismos resultados para la entalpía requerida, con este o con el ensamble NVT.

Todos los sistemas iniciales fueron nanopartículas aproximadamente esféricas, con arreglo cristalino cúbico centrado en las caras (FCC), debido a que esta es la configuración cristalina de ambos metales puros. En el caso de los sistemas con configuración core-shell, átomos de Ag rodeaban a los átomos de Cu que permanecían al interior del clúster. La **figura 5** muestra algunos ejemplos de configuraciones iniciales.

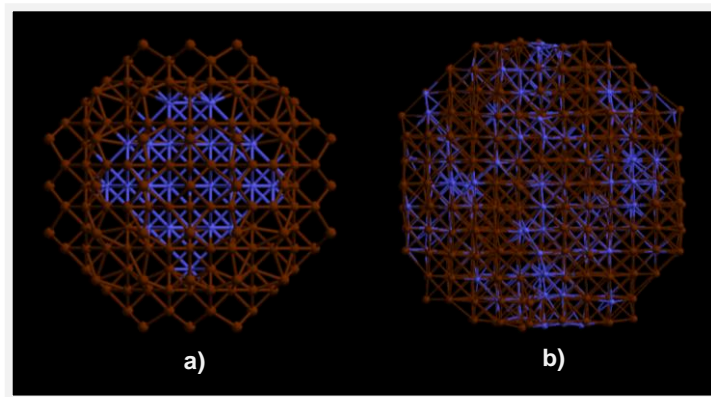


Fig. 5 Configuración inicial del Sistema Cu-Ag de 642 átomos y composición de Ag 0.62. a) Configuración core-shell b) Configuración aleatoria.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1. EFECTO DEL TAMANO DE PARTICULA EN NANOALEACIONES Cu-Ag A 298.15 K Y PRESION ATMOSFERICA.

La **tabla 3** muestra los valores de entalpias que se obtuvieron para los sistemas a través de la simulación MD.

Diámetro de la partícula (nm)	Entalpia (eV)			
	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
1.80	-455.95	-461.7	-214.73	-248.73
1.85	-519.26	-518.6	-231.42	-287.33
1.90	-612.06	-615.28	-273.10	-317.47
2.00	-736.22	-748.44	-314.13	-384.81
2.20	-901.85	-916.28	-335.73	-517.31
2.80	-1855.5	-1890.09	-717.83	-1090.6
3.50	-3816.9	-3895.4	-1370.4	-2435.8
4.00	-5863.3	-5879.8	-2705.6	-3241.0

Tabla 3. Entalpias de los sistemas en función del tamaño de partícula a 298.15K y 1atm

La **figura 6** muestra las energías libres de Gibbs de mezcla en función del tamaño de partícula de los sistemas aleatorios y core-shell a 298K, estas fueron calculadas siguiendo el esquema dado en la figura 3. Se observa que para ambas configuraciones la nanoaleación Cu-Ag presenta un rango de tamaños en el cual es posible desde el punto de vista termodinámico. Solo para los tamaños entre 1.85 y 3.5 nm, los valores de energía libre de Gibbs de mezcla son negativos, lo que indica que la energía de Gibbs de la aleación es menor a la de los respectivos sistemas puros antes de la mezcla. Por fuera de este rango, el sistema es más estable como clústeres puros separados y por lo tanto no se cumple el criterio para que la formación de la aleación ocurra.

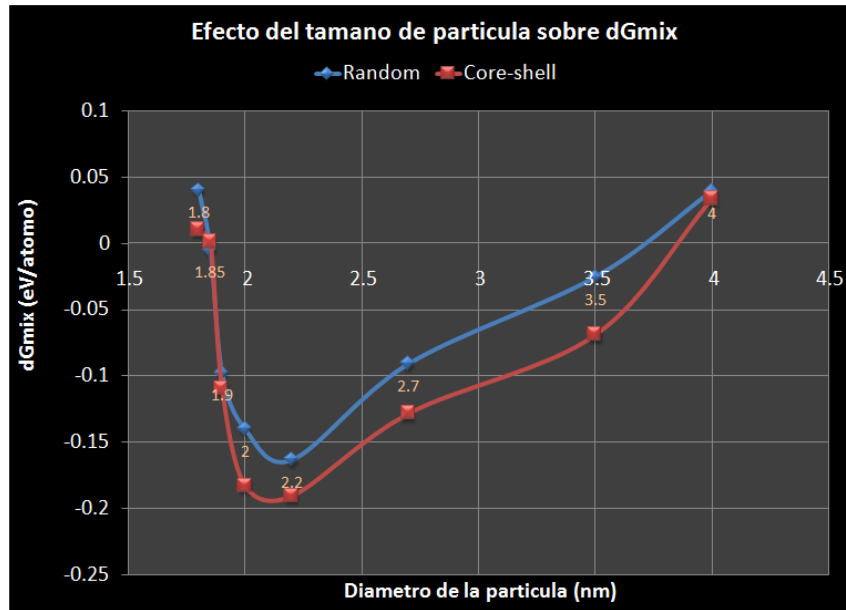


Fig. 6 Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag a 298K en función del tamaño

Para el sistema de 1.85 nm (177 átomos), se encontró que la energía libre de Gibbs de mezcla del sistema con configuración aleatoria es menor a la del sistema con configuración core-shell, por lo tanto, la nanoaleación equimolar Cu-Ag de este tamaño es más estable como una solución sólida bajo las condiciones de presión y temperatura estudiadas (298K y 1 atm de presión), bajo esta configuración los sitios de la red cristalina tanto en el interior del sistema como en la superficie están ocupados indistintamente por átomos de Ag o Cu, siendo las propiedades de la superficie entonces, dominada por las características de ambos elementos.

Para tamaños entre 1.9 y 3.5 nm, sin embargo, la energía libre de Gibbs de los sistemas core-shell es menor, lo que evidencia un criterio de transición del sistema de la región de una fase sólida (aleatoria) a la región de dos fases sólidas (core-shell), a partir de 1.9 nm. Para este rango de tamaños el sistema equimolar Cu-Ag prefiere la configuración core-shell, siendo la distribución de los átomos dada por

un core mayoritariamente de Cu al interior de la partícula rodeado por átomos de Ag en la superficie, de esta forma las propiedades de la superficie están dominadas por las características de los átomos de Ag.

La **figura 7** esquematiza la configuración preferida por el sistema para cada tamaño estudiado.

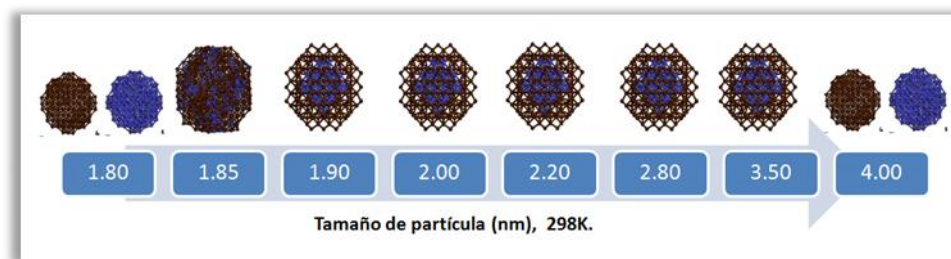


Fig. 7 Configuración preferida por el sistema en función del tamaño de partícula a 298K

4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN NANOALEACIONES Cu-Ag DE 2.2 Y 2.8nm A PRESION ATMOSFERICA.

La **tabla 4** muestra las entalpias obtenidas para cada sistema de la simulación MD en el sistema de 2.2 nm. En la **tabla 5** se presentan los mismo resultados para el sistema de 2.8 nm.

Temperatura (K)	Entalpia (eV)			
	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
298	-901.85	-916.28	-337.75	-517.31
400	-907.55	-912.46	-356.64	-514.83
500	-906.48	-907.90	-354.77	-505.84
600	-889.13	-889.43	-338.23	-501.25

700	-880.05	-879.43	-326.29	-496.97
800	-871.12	-871.13	-329.29	-492.72

Tabla 4. Entalpias en función de la temperatura para el sistema de 2.2nm.

Temperatura (K)	Entalpia (eV)			
	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
298	-1855.5	-1890.09	-717.83	-1090.6
400	-1859.5	-1883.5	-715.06	-1085.6
500	-1864.2	-1877.86	-713.59	-1077.6
600	-1838.9	-1855.3	-706.01	-1057.5
700	-1821.1	-1820.7	-684.23	-1048.7
800	-1803.6	-1803.8	-676.0	-1040.0

Tabla 5. Entalpias en función de la temperatura para el sistema de 2.8nm.

En las **figura 8 y 9** se muestra la variación de la energía libre de Gibbs de mezcla con la temperatura para ambos sistemas random y core-shell de 2.2 y 2.8nm de diámetro respectivamente. Para calcular estos valores se siguió la metodología esquematizada en la figura 3. Se observa que todos los valores son negativos, lo que indica que la formación de todas estas aleaciones es posible desde el punto de vista termodinámico bajo las condiciones estudiadas, además para ambos tamaños el sistema Cu-Ag es más estable bajo la configuración core-shell a temperatura ambiente (298K).

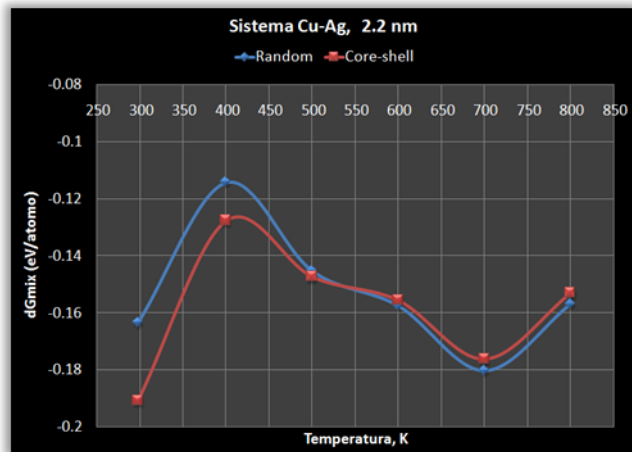


Fig. 8 Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag de 2.2 nm con la temperatura.

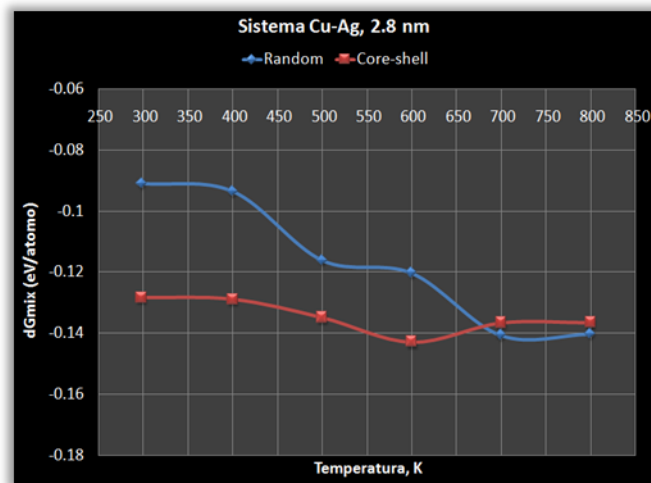


Fig. 9 Variación de la energía libre de mezcla de nanopartículas Cu-Ag de 2.8 nm con la temperatura.

En la nanoaleación Cu-Ag de 2.2 nm se evidencia la transición del sistema hacia la configuración aleatoria a temperaturas entre 500 y 600K, debido a que es en este rango de temperaturas donde la energía libre de Gibbs de los sistemas aleatorios comienzan a ser menor a la de los sistemas core-shell. La configuración aleatoria también se mantiene a temperaturas superiores. En la nanoaleación Cu-Ag de 2.8 nm la transición hacia la configuración aleatoria se presenta en el rango de temperaturas entre 600 y 700 K, un poco mayor que el rango de transición para

el sistema de 321 átomos, esto se debe a que el sistema vuelve a ser una solución sólida a temperaturas muy cercanas a su punto de fusión; en este caso, el del sistema de 642 átomos debe ser mayor al del sistema de 321, debido a su mayor número de átomos y a su menor relación de átomos en la superficie con respecto a los átomos totales que le confieren una mayor energía cohesiva.

La **figura 10** esquematiza la configuración que prefiere el sistema para cada temperatura en ambos tamaños.

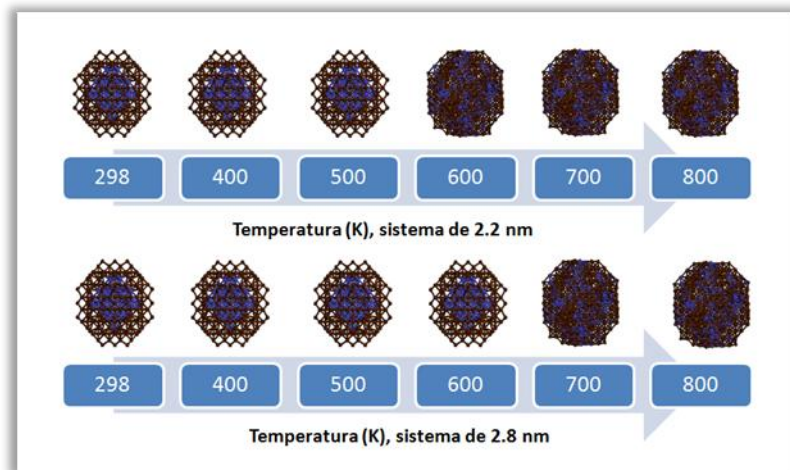


Fig. 10 Configuración preferida por los sistemas de 2.2 y 2.8 nm en función de la temperatura.

4.3. EFECTO DE LA COMPOSICION EN NANOALEACIONES Cu-Ag A 298K Y PRESION ATMOSFERICA.

En las **tablas 6-8** se muestran los valores de entalpia obtenidos para los sistemas de diferente composición de 2.2, 2.8 y 3.5 nm a través de las simulaciones MD.

Fracción	Entalpia (eV)
----------	---------------

atómica de Ag (X_{Ag})	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
0.22	-944.05	-954.77	-164.11	-733.03
0.30	-930.47	-940.70	-221.46	-661.89
0.45	-901.85	-916.28	-337.75	-517.31
0.56	-882.07	-894.51	-453.09	-408.71
0.75	-846.74	-862.26	-613.18	-219.30
0.87	-835.85	-840.19	-709.22	-108.00

Tabla 6. Entalpias en función de la composición de Ag para el sistema de 2.2nm a 298K y 1 atm.

Fracción atómica de Ag (X_{Ag})	Entalpia (eV)			
	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
0.18	-1964.3	-1987.8	-275.05	-1641.7
0.32	-1907.4	-1939.4	-502.69	-1356.2
0.45	-1855.5	-1890.9	-717.83	-1090.6
0.62	-1788.6	-1826.9	-1009.4	-735.88
0.73	-1762.0	----	-1185.7	-517.31
0.88	-1732.0	-1714.0	-1432.2	-226.47

Tabla 7. Entalpias en función de la composición de Ag para el sistema de 2.8nm a 298K y 1 atm.

Fracción atómica de Ag (X_{Ag})	Entalpia (eV)			
	Clúster aleatorio	Clúster core-shell	Clúster Puro de Ag	Clúster Puro de Cu
0.10	-1078.6	-4118.1	-325.97	-3715.6
0.25	-3936.7	-4010.0	-856.16	-3068.1
0.40	-3816.9	-3895.4	-1370.4	-2435.8
0.56	-3698.2	----	-1944.0	-1752.8
0.70	----	-3674.0	-2425.3	1193.8

0.89	-3542.0	----	-3080.7	-431.47
------	---------	------	---------	---------

Tabla 8. Entalpias en función de la composición de Ag para el sistema de 3.5nm a 298K y 1 atm.

En la **figura 11** se observa la variación de la energía libre de Gibbs de mezcla de la nanoaleación Cu-Ag de 2.2 nm con la composición para cada configuración. Se observa que para todas las composiciones estudiadas las energías libres de mezcla de los sistemas con configuración core-shell son menores a la de los sistemas con configuración aleatoria. De esta forma se espera que sistemas de 2.2 nm a 298 K se encuentren como sistemas de dos fases core-shell, con los átomos de Ag rodeando a los átomos de Cu que se encuentran al interior, en todo el rango de composiciones. De esta forma la configuración preferida por el sistema para este tamaño no se ve afectada por la composición del clúster.

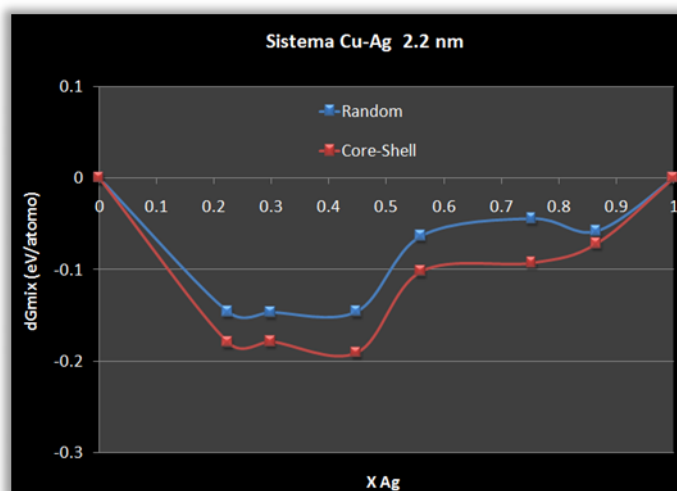


Fig. 11 Variación de la energía libre de mezcla de nanoaleaciones de 2.2 nm con la composición

En el caso de los sistemas de 2.8 y 3.5 nm, sin embargo, se observa una fuerte tendencia del sistema a ser más estable bajo la configuración aleatoria para fracciones atómicas de Ag mayores a 0.8 (**figuras 12 y 13**), en este caso, la distribución de los átomos en la superficie, estará determinado por las propiedades de ambos elementos. Para el resto de composiciones la

nanoaleacion será estable como sistemas de dos fases core-shell, en el cual las características de la superficie estarán dominadas por las propiedades del Ag.

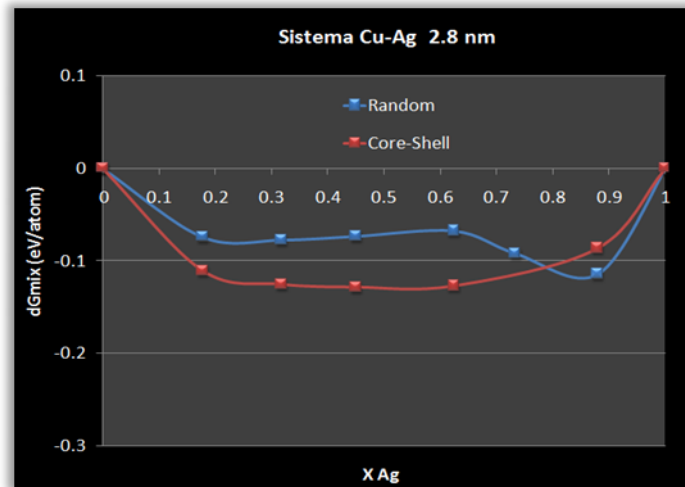


Fig. 12 Variación de la energía libre de nanoaleaciones de 2.8 nm con la composición

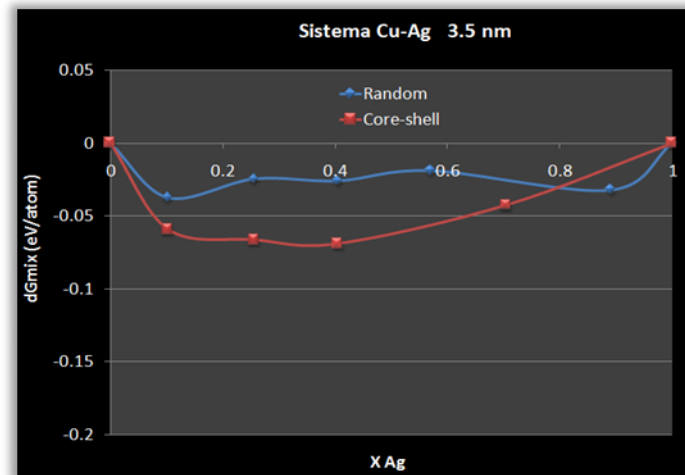


Fig. 13 Variación de la energía libre de nanoaleaciones de 3.5 nm con la composición

La figura 14 esquematiza los resultados que se obtuvieron para los sistemas en función de la composición.

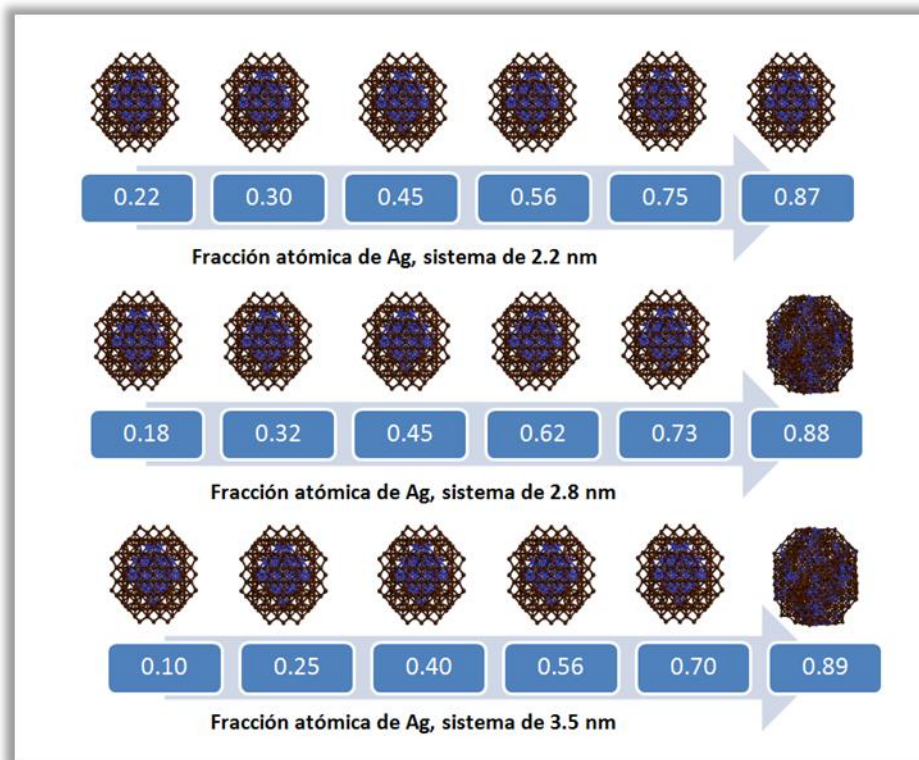


Fig. 14 Configuración preferida por los sistemas de 2.2, 2.8 y 3.5 nm en función de la composición.

5. CONCLUSIONES

Luego de calcular las propiedades termodinámicas de mezcla de los sistemas a través de simulaciones, usando dinámica molecular clásica (MD), se encontró que la formación de nanoaleaciones Cu-Ag aproximadamente equimolares, a 298 K y 1 atm de presión es posible desde el punto de vista termodinámico (Criterio dado por la ecuación 2), para un rango de tamaños entre 1.85 y 3.5 nm, para ambos tipos de sistemas: aleatorio y core-shell. Además, que la transición hacia la región de dos fases solidas, de tipo core-shell, ocurre a partir de 1.9 nm.

Las nanoaleaciones Cu-Ag de 2.2 y 2.8 nm aproximadamente equimolares a 298K y 1 atm, son más estables bajo la configuración core-shell, no obstante, a

medida que se incrementa la temperatura ocurre una transición hacia la configuración aleatoria influenciada por la cercanía del sistema a su punto de fusión. En el sistema de 2.2 nm esta transición ocurre entre 500 y 600 K, en el sistema de 2.8 nm es un poco mayor y se encuentra entre 600 y 700 K.

El sistema Cu-Ag de 2.2 nm a 298K y 1atm es más estable con configuración core-shell en todo el rango de composiciones estudiadas. Sin embargo, los sistemas de 2.8 y 3.5 nm a las mismas condiciones, son más estables como sistemas aleatorios para fracciones atómicas de Ag mayores a 0.8.

En los casos en los cuales el sistema es más estable bajo la configuración core-shell, la superficie de la partícula va a estar formada predominantemente por átomos de Ag debido a su fuerte tendencia en este sistema a segregarse hacia la superficie, el interior de la partícula estará formado en su mayoría por átomos de Cu. En este caso, las propiedades de la superficie estarán dominadas por las características del Ag. Por otro lado, cuando el sistema es más estable como una solución sólida, los átomos se ubicarán en los sitios del cristal de forma aleatoria, y las propiedades de la superficie estarán gobernadas por ambos elementos. Conocer la distribución de los átomos en la partícula bajo ciertas condiciones es de gran importancia para su uso en procesos de catálisis heterogénea.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Hernandez-Fernandez, P., et al., *Relevance of the nature of bimetallic PtAu nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the presence of methanol*. Journal of Power Sources, 2008. **177**(1): p. 9-16.

2. Antolini, E., T. Lopes, and E.R. Gonzalez, *An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells*. Journal of Alloys and Compounds. **In Press, Corrected Proof**.
3. Zou, X., E. Ying, and S. Dong, *Preparation of novel silver-gold bimetallic nanostructures by seeding with silver nanoplates and application in surface-enhanced Raman scattering*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **306**(2): p. 307-315.
4. Sinfelt, J.H., *Bimetallic Catalysts. Discoveries, Concepts and Applications*. 1983, New York: Wiley.
5. Sinfelt, J.H., *Bimetallic Catalysts*. Sci. Am., 1985. **253**: p. 90.
6. Tess, M.E., et al., *Bimetallic Pt/Ru complexes as catalysts for the electrooxidation of methanol*. Inorg. Chem., 2000. **39**: p. 3942-3944.
7. Chandler, B.D., A.B. Schabel, and L.H. Pignolet, *Preparation and characterization of supported bimetallic Pt-Au and Pt-Cu catalysts from bimetallic molecular precursors*. J. of Catalysis, 2000. **193**: p. 186-198.
8. Lopez, M.J., P.A. Marcos, and J.A. Alonso, *Structural and dynamical properties of Cu-Au bimetallic clusters*. J. Chem. Phys., 1996. **104**(3): p. 1056-1066.
9. Gerhard, W., *Nanostructures and nanocrystalline composite materials - synthesis, stability and phase transformations*. 2006. p. 1047-1062.
10. Vallee, R., et al., *Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems*. Nanotechnology, 2001. **12**: p. 68-74.
11. Shirinyan, A., M. Wautelet, and Y. Belogorodsky, *Solubility diagram of the Cu-Ni nanosystem*. J. Phys: Condens. Matter, 2006. **18**: p. 2537-2551.
12. Qi, W.H. and M.P. Wang, *Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles*. Mat. Chem. and Phys., 2004. **88**(2-3): p. 280-284.

13. Shirinyan, A.S., A.M. Gusak, and M. Wautelet, *Phase diagram versus diagram of solubility: What is the difference for nanosystems?* Acta Materialia, 2005. **53**(19): p. 5025-5032.
14. Ouyang, G., et al., *Solid solubility limit in alloying nanoparticles.* Nanotechnology, 2006. **17**(16): p. 4257-4262.
15. Rossi, G., et al., *Magic polyicosahedral core-shell clusters.* Phys. Rev. Lett., 2004. **93**(10): p. 105503.
16. Baletto, F., C. Mottet, and R. Ferrando, *Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters.* Phys. Rev. B, 2002. **66**: p. 155420.
17. Moreno, V., et al., *Site segregation in size-mismatched nanoalloys: Application to Cu-Ag.* Surface Science, 2006. **600**(22): p. 5011-5020.
18. Treglia, G., et al., *Alloy surfaces: segregation, reconstruction and phase transitions.* Computational Materials Science, 1999. **15**(2): p. 196-235.
19. Roussel, J.-M., et al., *Microstructure of the surfactantlike effect in Ni/Ag(100) and (111).* Physical Review B, 1997. **55**(16): p. 10931.
20. Hultgren, R., ed. *Selected Values of Thermodynamics Properties of metals and alloys.* John Wiley & Sons, Inc, ed. I. John Wiley & Sons. 1963: New York.
21. Wang, B., et al., *Synthesis of Methyl Glycolate by Hydrogenation of Dimethyl Oxalate over Cu-Ag/SiO₂ Catalyst.* Journal of Natural Gas Chemistry, 2007. **16**(1): p. 78-80.
22. Yang, M., et al., *Selective oxidation of ammonia over copper-silver-based catalysts.* Catalysis Today, 2004. **90**(3-4): p. 263-267.
23. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids.* 1990, Oxford: Oxford University Press.
24. Smith, W. and T.R. Forester, *DL_POLY.* 1996, Daresbury Laboratory: Daresbury.

25. Berendsen, H.J.C., et al., *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. J. Chem. Phys., 1984. **81**(8): p. 3684-3690.
26. Sutton, A.P. and J. Chen, *Long-range Finnis-Sinclair potentials*. Phil. Mag. Lett., 1990. **61**(3): p. 139-146.

ANEXO 1. DINAMICA MOLECULAR CLASICA (MD)

La Dinámica molecular clásica es un método de simulación en el cual se permite que las partículas interactúen por un periodo de tiempo, de esta manera se puede predecir el movimiento de estas en el sistema, el cual está gobernado por la segunda ley de Newton:

$$F = \text{masa} * \text{aceleración} \quad (1)$$

Con el fin de relacionar la fuerza con la energía potencial entre las partículas se utiliza la ley de conservación de la energía:

$$\frac{1}{2}mv^2 + U = \text{constante} \quad (2)$$

Donde m es la masa del sistema, v la velocidad y U la energía potencial.

$$v = \frac{dr}{dt} \quad (3)$$

Aquí, r se refiere a la posición de la partícula en el sistema. Combinando las ecuaciones (2) y (3):

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + U = \text{constante} \quad (4)$$

Diferenciando la ecuación (4) con respecto al tiempo:

$$m \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dr}{dt} \right) + \frac{dU}{dt} = 0 \quad (5)$$

Debido a que la energía potencial U, es función de la posición, la ecuación (5) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$m \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dr}{dt} \right) + \frac{dU}{dr} \cdot \frac{dr}{dt} = 0 \quad (6)$$

Además:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dr}{dt} \right) \quad (7)$$

Combinando las ecuaciones (6) y (7):

$$ma = \frac{-dU}{dr} \text{ O } F_{ij,k} = - \left(\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij,k}} \right) \quad (8)$$

Donde k, denota una dirección coordenada, F_{ij} , es la fuerza entre las partículas i, j y r_{ij} , es la diferencia entre los vectores de posición de las partículas i y j. La ecuación (8), proporciona una relación entre la fuerza y energía potencial entre partículas. Además con las ecuaciones (1) y (7) se puede relacionar esta fuerza a las respectivas posiciones, velocidades y aceleraciones.

El algoritmo de cálculo escogido para la simulación es el encargado de relacionar a cada paso la fuerza con la posición relativa de las partículas y generar las nuevas posiciones, velocidades y aceleraciones. Es importante escoger una función para el cálculo de energía potencial entre partículas que modele de forma adecuada las interacciones en el sistema. Actualmente se encuentran disponibles diversas formas analíticas de potenciales que incluyen interacciones como las debidas a enlaces químicos, interacciones entre pares o entre grupos de cuerpos, entre otras.

Otro factor importante en la simulación es el ensamble del sistema, un ensamble es un conjunto de todos los sistemas que representan un mismo estado macroscópico o termodinámico pero diferentes estados microscópicos. Los ensambles se diferencian porque en cada uno de ellos se mantienen constantes tres cantidades termodinámicas, la **tabla 9** muestra los tipos generales de ensambles y las cantidades fijas en cada uno de ellos.

Ensamble	Cantidades Fijas
Microcanónico	NVE
Canónico	NVT
Isobárico-Isotérmico	NPT
Gran-Canónico	μVT

Tabla 9. Ensambls generales usados en simulaciones MD. Donde N, V, E, T, P y μ se refieren al número de partículas, el volumen, la energía total, la temperatura, la presión y el potencial químico en el sistema, respectivamente.

Todas las simulaciones MD en este trabajo se desarrollaron con ayuda del software DLPOLY_2.

