

**FENÓMENO DE SEGREGACIÓN EN LA SUPERFICIE DE
NANOPARTICULAS DE Pt-Pd: DEPENDENCIA EN EL TAMAÑO DEL
CLUSTER**

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**FENÓMENO DE SEGREGACIÓN EN LA SUPERFICIE DE
NANOPARTICULAS DE Pt-Pd: DEPENDENCIA EN EL TAMAÑO DEL
CLUSTER**

GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director

Ph.D PERLA B. BALBUENA

Texas A&M University

Revisor de Texto

Ph.D ALVARO RAMÍREZ GARCÍA

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
2. SOFTWARE UTILIZADO	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA UNA VEZ SE HA ALCANZADO EL EQUILIBRIO	16
3.2 SEGREGACIÓN EN LA SUPERFICIE	18
3.3 COMPORTAMIENTO DENTRO DEL CLUSTER	21
4. CONCLUSIONES	24
5. REFERENCIAS	25

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Parámetros del potencial de Sutton-Chen usado durante la simulación, para la interacción Pt-Pd los parámetros fueron calculados con las siguientes expresiones	13
Tabla 2. Los parámetros de LJ de las interacciones Pt-C y Pd-C fueron obtenidos usando las reglas de mezcla de Lorente-Berthelot	13
Tabla 3. Porcentaje de Pd con respecto al número total de átomos en la superficie de los clusters de 2nm a varias temperaturas y composiciones.	18
Tabla 4. Porcentaje de Pd con respecto al número total de átomos en la superficie de los clusters de 4nm a varias temperaturas y composiciones.	19

LISTA DE TABLAS

	pág.
Figura 1. Sistema inicial: estructura fcc	5
Figura 2. Configuración final	6
Figura 3. A cada una de las temperaturas señaladas se simuló un recocido durante un tiempo de simulación de 1.1ns	7
Figura 4. Detalle del proceso de recocido entre una temperatura de 1200K hasta 1100K	7
Figura 5. Las figuras ubicadas en la parte superior	8
Figura 6. Cluster de 2nm 50%Pt-50%Pd	17
Figura 7. Cluster de 4nm 50%Pt/50%Pd.	17
Figura 8. Cristalografía en las paredes de la superficie del cluster	17
Figura 9. Composición de Pd sobre la superficie	20
Figura 10. Composición capa por capa para varias composiciones globales	22
Figura 11. Composición capa por capa en cluster de 4nm	23
Figura 12. Comparación de la distribución atómica sobre la superficie de los cluster	23

RESUMEN

TITULO: FENÓMENO DE SEGREGACIÓN EN LA SUPERFICIE DE NANOPARTICULAS DE Pt-Pd: DEPENDENCIA EN EL TAMAÑO DEL CLUSTER*

AUTOR: GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

PALABRAS CLAVES: simulación molecular, cluster platino paladio, estudio de segregación superficial, nanoparticulas,

DESCRIPCION

Se investigó el efecto del tamaño de nanoclusters sobre la segregación a la superficie de aleaciones Pt-Pd de composiciones 10%, 30%, 50%, 70% y 90% de Pd, mediante simulación dinámica molecular clásica. Se examinó la distribución atómica de los nanoclusters de dos y cuatro nanómetros soportados sobre grafito, simulando un proceso de recocido a temperaturas entre 1200K y 350K. Se encontró que a concentraciones de Pd por debajo de un cierto umbral, el Pt se segrega hacia la superficie, mientras que por encima de ese umbral se segrega el Pd. El umbral depende del tamaño del cluster, 50% para el caso de dos nanómetros y aproximadamente 60% para cluster de cuatro nanómetros. También se encontró que la composición y la naturaleza de las fases expuestas en la superficie dependen del tamaño del cluster. Nuestros estudios sugieren que la segregación de aleaciones Pt-Pd es dependiente de las diferencias en energías superficiales, de la interacción del nanocluster con el soporte y del protocolo de fabricación. Estas características son de importancia en los procesos catalíticos.

* Trabajo de Grado

** Facultad Ingenierías Físicoquímicas, Ingeniería Química, Perla Balbuena

SUMMARY

TITULO: SURFACE SEGREGATION PHENOMENA IN PT-PD NANOPARTICLES: DEPENDENCE ON NANOCLUSTER SIZE*

AUTOR: GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

PALABRAS CLAVES: molecular simulation, cluster Pt-Pd, surface segregation study, nanocluster

DESCRIPTION

Classical molecular dynamics simulations are used to investigate the effect of the nanocluster size on surface segregation phenomena of Pt alloys containing 10%, 30%, 50%, 70%, and 90% Pd. Atomic distribution is examined in graphite-supported nanoclusters with approximate diameters of 2 nm and 4 nm, using a simulated annealing procedure with temperatures varying from 1200 K down to 353 K. Following this annealing route, it is found that at concentrations of Pd below a certain threshold, Pt segregates to the surface, whereas Pd segregates to the surface when the overall concentration of Pd is above that threshold. Moreover, the threshold concentration depends on the size, being approximately 50% for the 2 nm nanocluster and in the order of 60% for the 4 nm nanocluster. It is also found that the percent of the surface enriched either in Pt or Pd at a given overall concentration, as well as the nature of the exposed crystallographic faces, depend significantly on the cluster size. Our studies suggest that surface segregation behavior in Pt-Pd supported nanoclusters is influenced by: differences in surface energies, interaction of the clusters with the substrate, and probably most importantly by the fabrication protocol. The implications of these issues on catalytic processes are discussed.

* Work of Degree

** Faculty of Ingenierías Physiochemical. Engineering Chemical. Perla Balbuena

INTRODUCCION

El presente trabajo fue realizado durante una pasantía de investigación en Texas A&M University llevada a cabo del 15 de junio al 15 de diciembre de 2005.

El propósito de investigación fue estudiar la segregación de un metal en un sistema consistente en un cluster bimetálico de Platino y Paladio (Pt/Pd) como función del tamaño y la composición del cluster y de la temperatura a la que ocurre el proceso de segregación.

Se tomaron como objeto de investigación clusters de 2nm y 4nm y composiciones entre 10% y 90% de Pt en un intervalo de temperaturas entre 1200K y 353.15K. En cada caso se estableció la composición de un metal sobre la superficie del cluster una vez se ha alcanzado el equilibrio a la temperatura de recocido. A partir de los cambios de composición y distribución espacial de un metal sobre la superficie para sistemas con diferentes tamaños, composiciones y temperaturas de recocido, se pueden obtener tendencias cuantitativas y cualitativas sobre el proceso de segregación.

Se trata de un trabajo de simulación molecular en el que mediante herramientas teóricas y computacionales se busca predecir el comportamiento de un sistema de tamaño nanométrico. En esta estrategia de trabajo el experimento se sustituye por la simulación computacional. El software utilizado en todas las simulaciones fue DLPOLY versión 2.14¹, abreviado como DL-POLY-2.

El caso de estudio está directamente relacionado con el control y mejoramiento de los catalizadores Pt/Pd utilizados en diversos procesos de interés industrial, a partir de la hipótesis de que el comportamiento del catalizador depende del tamaño, la forma, la composición global y la composición en la superficie del mismo. La metodología de trabajo y las conclusiones generales pueden ser útiles en el estudio de sistemas catalíticos, en particular en el caso de reacciones electrocatalíticas en celdas de combustible.²

Este documento consta de cuatro capítulos. En el primer capítulo se define el sistema objeto de trabajo, clusters bimetálicos Pt/Pd de varias composiciones y de dos tamaños, 2 y 4 nm; se describe la estrategia de simulación molecular que permite calcular la distribución de átomos de Pt o Pd alrededor de un átomo inerte de referencia; se indican condiciones como temperatura del sistema y algunas condiciones como tiempo de simulación y el tipo de variables de salida de la simulación, específicamente la distribución radial de átomos con respecto al átomo inerte y el número de átomos de un tipo “b” que rodean a un átomo tipo “a” en un espacio esférico de radio r .

En el segundo capítulo se describen algunas características del software utilizado, DL-POLY-2; se señalan aplicaciones generales de este software de simulación molecular y se particulariza en el uso que se hizo para el desarrollo de esta investigación. Se especifican las características del algoritmo utilizado y las variables de entrada y salida. Para el cálculo de las interacciones entre los átomos se escogió el potencial de Sutton-Chen³, especialmente adecuado para las interacciones metal-metal y el potencial de Leonard Jones⁴ para interacciones carbono-metal. Se partió de una distribución inicial de átomos en el cluster, el metal en menor proporción en el centro, rodeado del metal en mayor proporción. Mediante el software Cerius⁵ se calculó la matriz de posiciones iniciales de cada átomo, para cada

tamaño y composición de cluster. Con esta información, se calcula el potencial entre cada par de átomos; el gradiente de ese potencial es la fuerza que promueve la segregación de los átomos. Parte de esta fuerza es de fricción debida al mismo movimiento de los átomos y por consiguiente depende de la temperatura del sistema. Conocida la fuerza, se calcula la aceleración, la velocidad y por consiguiente la nueva posición relativa de los átomos. Este proceso se repite hasta alcanzar posiciones de equilibrio, que no cambian con el tiempo.

En el capítulo tercero se presentan los resultados obtenidos y una discusión de los mismos.

En el capítulo IV se presentaran las conclusiones del trabajo realizado. El metal en mayor proporción en el cluster es el que más se segrega hacia la superficie. La segregación es mayor en el cluster de 4nm que en el de 2nm. Dentro del cluster, el porcentaje del metal que está en mayor proporción, el metal segregado, aumenta del centro del cluster hacia la superficie.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El propósito de esta investigación es el estudio de la segregación de un metal, Pt o Pd , en un cluster bimetálico de Pt/Pd, como función del tamaño, la composición global del cluster y la temperatura del sistema.

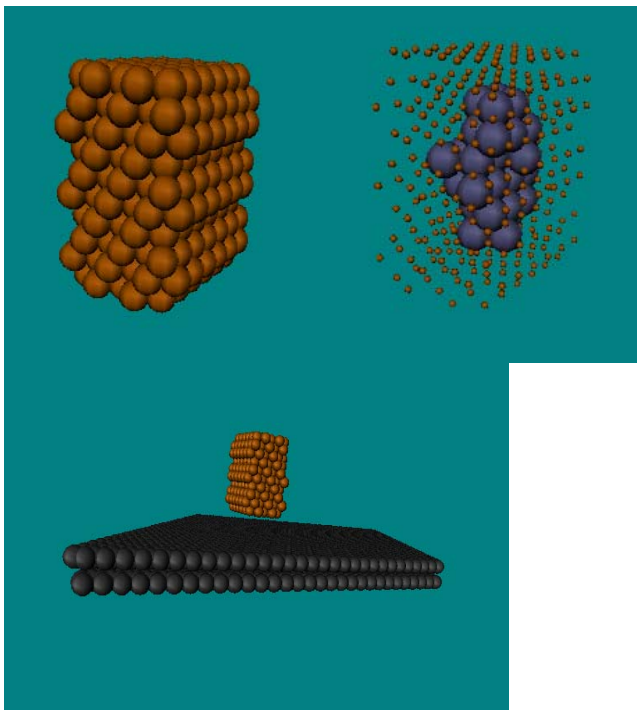
El fenómeno de segregación sobre la superficie ha sido estudiado en sistemas de partículas bimetálicas utilizando los métodos de la teoría funcional de densidad⁶ y en sistemas de nanopartículas bimetálicas utilizando métodos de simulación clásico Monte Carlo⁷⁻⁹ y técnicas de dinámica molecular¹⁰⁻¹¹. Es sabido que la distribución atómica sobre la superficie depende del método de síntesis de la nanopartícula. En este trabajo se explora la variación de composición sobre la superficie para partículas que han sido sometidas a procesos de recocido a varias temperaturas. Se ha escogido el sistema Pt/Pd debido al interés que recientemente han despertado estas aleaciones en relación a su actividad significativa en las reacciones de reducción de O_2 ¹²⁻¹⁴ de gran importancia en celdas de combustible a baja temperatura.

La segregación es el fenómeno de migración o movimiento relativo de un componente metálico desde el interior y hacia la superficie exterior del cluster. La segregación es un proceso que ocurre en el tiempo desde un estado inicial hasta un estado final de equilibrio en el que el cluster adquiere la composición superficial de menor energía y por lo tanto cesa la segregación. El estado de equilibrio depende de la temperatura del sistema. En cada una de las simulaciones se mantuvo constante la temperatura del sistema o temperatura de recocido.

Se efectuaron simulaciones dinámicas moleculares clásicas en nano-clusters de Pt-Pd localizados encima de una estructura de dos capas de grafito. La razón por la cual el nano-cluster se situó sobre una placa de grafito es que en la industria el uso de estos catalizadores bimetálicos se hace sobre estructuras de carbón.

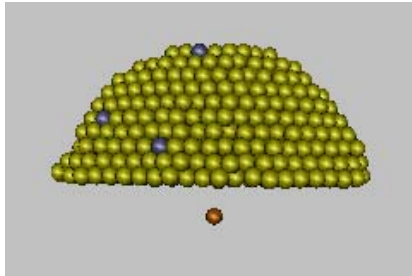
Se simularon dos tamaños de cluster, uno de 2nm (343 átomos) y otro de 4nm (2194 átomos). Para cada tamaño se consideraron varias composiciones: 90%Pt-10%Pd, 70%Pt-30%Pd, 50%Pt-50%Pd, 30%Pt-70%Pt, 10%Pt-90%Pd. El sistema inicial consistió en un cluster de forma cúbica con estructura fcc, con el componente de menor proporción localizado en el centro, rodeado por el componente de mayor proporción en el cluster.

Figura 1. Sistema inicial: estructura fcc, el componente de menor proporción en el cluster está localizado en el centro y rodeado del componente de mayor proporción en el cluster, estructura de grafito. En la figura se representa un cluster de 2nm con composición 90%Pt/10%Pd.



Deliberadamente se introdujo un átomo químicamente inerte localizado en una posición fija debajo del centro del cluster, con el propósito de que este átomo sirviera como punto de referencia para seguir los cambios de forma, distribución y composición en la superficie del cluster. Por átomo químicamente inerte se entiende que no interacciona con ninguna de las especies metálicas del cluster ni con la estructura de carbón.

Figure 2. Configuración final, cuando ya ha alcanzado el equilibrio a 400K, de un cluster bimetálico de 4nm y composición 90%Pt/10%Pd. Se observa la localización del átomo inerte usado como punto de referencia desde donde se calculó la distribución radial atómica del cluster. El cluster está localizado sobre un placa de grafito (no mostrada en la figura).



Se efectuaron simulaciones a diferentes temperaturas de recocido entre 1200K y 353.15K cada 100K. Luego de varios ensayos previos, se tomó un tiempo de simulación de 1.1ns. Este tiempo total de simulación a cada temperatura fue dividido en dos periodos, el primero de 1ns que es el tiempo estimado para que el sistema alcance el equilibrio. En el equilibrio el sistema alcanza un mínimo de la energía total y no ocurre más segregación. Durante este tiempo de simulación el foco de interés fue la composición en la superficie del cluster y por tanto el radio de observación fue el casquete esférico exterior de 10Å (cut off: 10Å). Durante el segundo periodo, de 100ps, el sistema ya ha alcanzado el equilibrio y el foco de interés es la distribución atómica final en el interior del cluster. En consecuencia el valor del cut off se aumentó de acuerdo con el tamaño del cluster: 25 Å y 35 Å para el cluster de 2nm y 4nm respectivamente.

Figura 3. A cada una de las temperaturas señaladas se simuló un recocido durante un tiempo de simulación de 1.1ns. El tiempo de simulación fue dividido en dos periodos, el primero de 1ns es el tiempo estimado para que el sistema alcance el equilibrio de segregación; el segundo de 0.1ns es el tiempo requerido para obtener datos sobre la configuración del sistema.

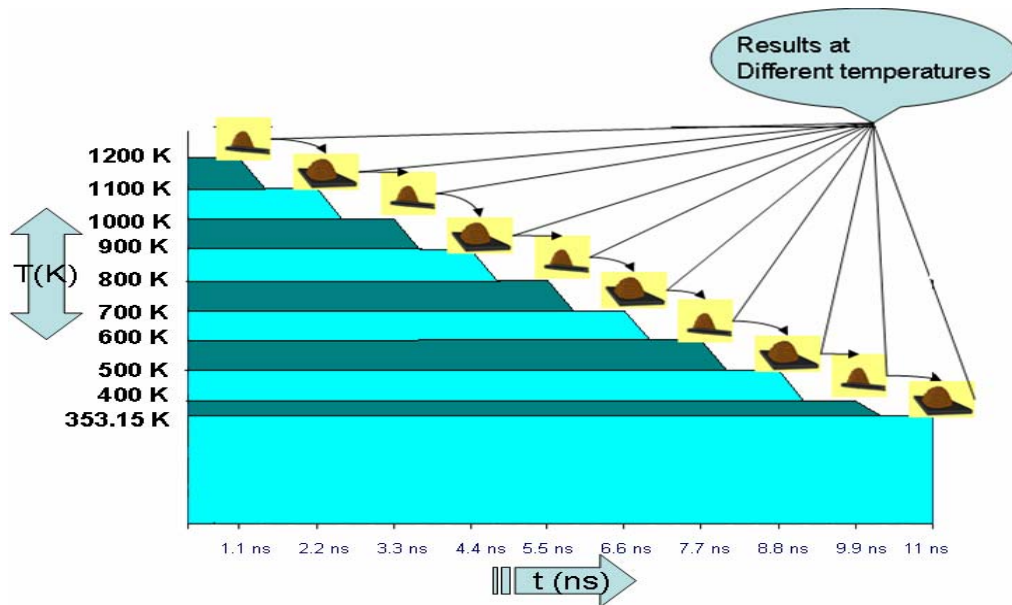
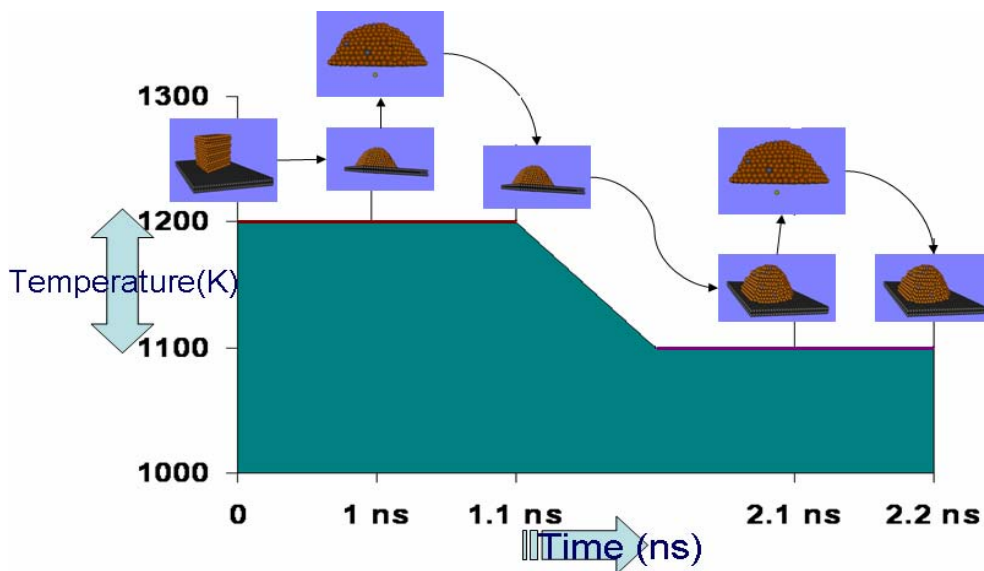
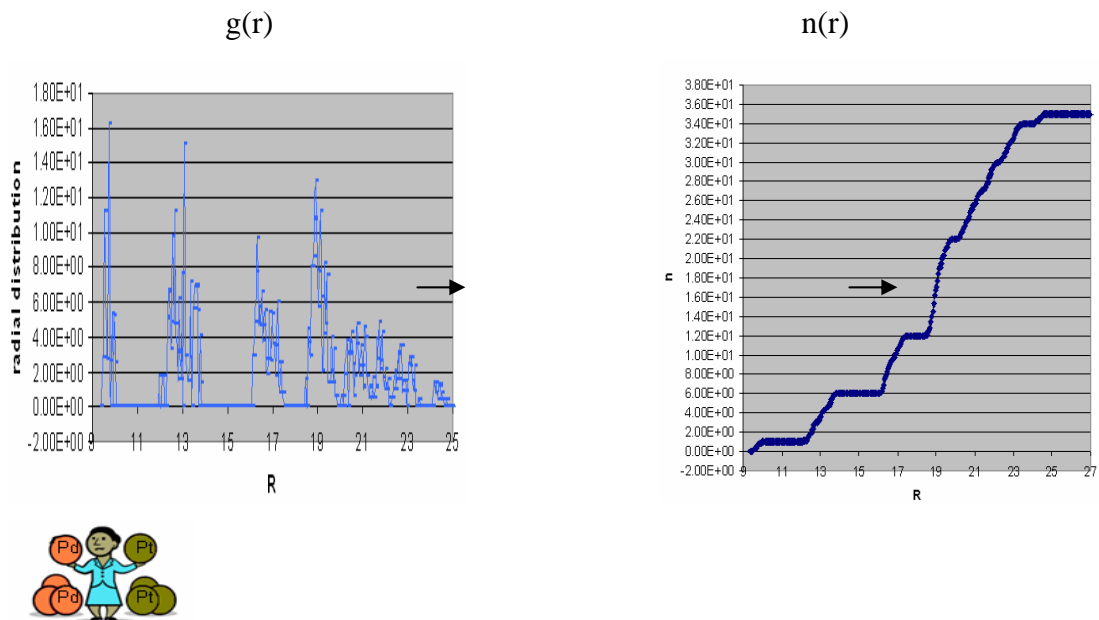


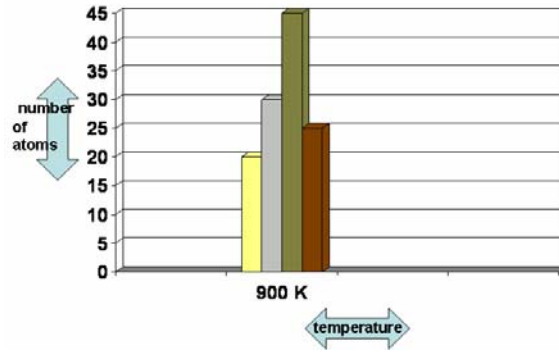
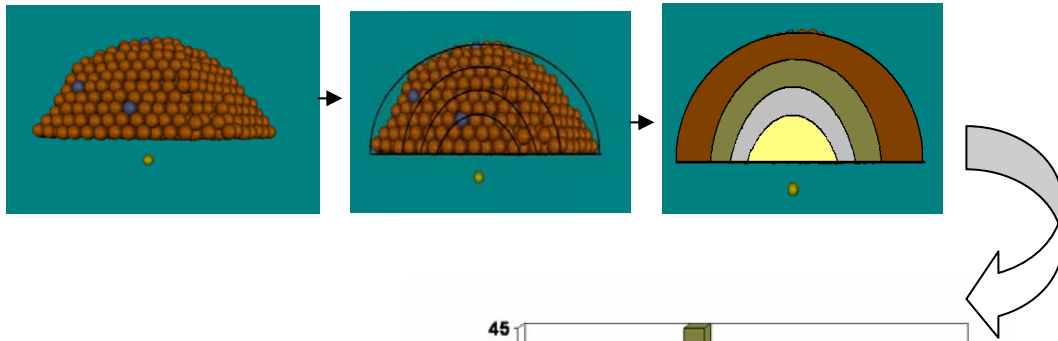
Figura 4. Detalle del proceso de recocido entre una temperatura de 1200K hasta 1100K. Obsérvese que el tiempo de simulación total a cada temperatura es de 1.1ns y esta dividido en dos periodos. Esta división en dos periodos se hizo para que el tiempo real de simulación en la computadora fuera menor debido a que entre un periodo y el otro se incrementa el tamaño del casquete esférico en el que se registra la distribución radial atómica.



En los datos de salida o histograma de la simulación se muestra la función $g_{ab}(r)$ que representa la distribución radial de átomos con respecto al átomo inerte y la función $n_{ab}(r)$ que es el número de átomos promedio de tipo “b” dentro de una esfera de radio r alrededor de un átomo de tipo “a”. Se almacenaron histogramas cada 1ps durante los últimos 100ps de simulación. Estas funciones representan la distribución radial promedio estática o final de los átomos en el cluster. En la figura se muestra un ejemplo de las funciones $g(r)$ y $n(r)$

Figura 5. Las figuras ubicadas en la parte superior corresponden a gráficas de la función $g(r)$ de distribución radial entre el átomo inerte y Pt o Pd según el interés, y la función $n(r)$ del número de átomos “b” que rodean un átomo “a” en un espacio de radio r . Con esta información se puede hallar el número de átomos de un elemento específico a una distancia determinada del átomo inerte y la distribución atómica en varias regiones del cluster como se puede apreciar en las figuras ubicadas en la parte inferior.





2. SOFTWARE UTILIZADO

-DL-POLY-2 es una herramienta de simulación dinámica molecular; es decir, es un paquete de subrutinas, programas y archivos de datos diseñado para calcular estructuras y propiedades de diferentes sistemas moleculares a partir de los campos de fuerza de interés en el sistema. El paquete está escrito en lenguaje FORTRAN 90 para computadores con distribución de memoria en paralelo. Se puede adquirir una versión académica gratis.

Los sistemas moleculares que se pueden simular con DL-POLY-2 incluyen átomos simples, iones, moléculas covalentes, moléculas rígidas y flexibles, polímeros, moléculas biológicas, silicatos, zeolitas, metales y aleaciones. Los sistemas moleculares pueden tener diversas condiciones geométricas de frontera: irregular, cúbica periódica, ortorrómbica, paralelepípedo, prismas truncados, dodecaedro rómbico, prisma hexagonal y otros.

El campo de fuerza es el conjunto de funciones necesarias para definir las interacciones en un sistema molecular. Se conocen diversas formas analíticas de potenciales que incluyen interacciones como las debidas a enlaces químicos, ángulos de valencia, interacciones entre pares o entre grupos de cuerpos y otras. DL-POLY-2 incluye una variedad de potenciales: potencial atómico, potencial coulombico, potencial de ángulo de valencia, potencial de ángulos diedros, potenciales de inversión, potenciales de enlaces de hidrógeno, potencial para metales, potencial para sistemas de muchos átomos. Los manuales del software indican que fácilmente se pueden agregar otros potenciales. Los parámetros necesarios para usar estos potenciales se pueden obtener de bases de datos especializadas¹⁵⁻¹⁶.

Para el caso de interés en este trabajo, se utilizó el potencial Sutton-Chen³, específico para interacciones de corto alcance entre metales:

$$U_{tot} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \rho_i^{1/2} \right] \quad (1) \quad , \text{ donde } \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

En esta ecuación, i, j son los átomos envueltos en la interacción; r_{ij} es la diferencia entre los vectores posición r_i y r_j ; ρ_i es la densidad electrónica local; ε, a, c, n, m son parámetros del potencial que se encuentran tabulados¹⁵⁻¹⁶. El primer término de la ecuación (1) describe el potencial de repulsión y el segundo término describe la energía de enlace metálica asociada con ρ_i que representa la densidad electrónica local.

Para la interacción entre metales y el carbono se utilizó el potencial de Lennard Jones⁴, dado por la siguiente expresión:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Donde ε, σ son parámetros del potencial.

DL-POLY-2 tiene una interfase gráfica escrita en lenguaje Java, que es un ambiente de programación particularmente apropiado para construir interfases gráficas.

En el paquete DL-POLY-2 las fuerzas entre metales se calculan mediante la rutina SUTTCHEM; las densidades locales mediante la rutina SCDENS y DENLOC.

En el caso de este trabajo de investigación, se busca obtener la distribución radial de Pd y Pt en cluster de tamaño y composición específica, a una cierta temperatura de trabajo.

Los datos de entrada se agrupan en tres archivos: config file; field file y control file.

En config file se introduce la distribución inicial de átomos en el cluster. Este archivo de datos se puede obtener utilizando el software Cerius. Para el caso en estudio, en la configuración inicial se dispuso el componente en menor proporción en el centro, rodeado del componente en mayor proporción.

En el field file se introduce el número de átomos de cada especie, el potencial y los parámetros para cada par de átomos: Pt-Pt; Pt-Pd; Pd-Pd; Pt-C y Pd-C. Para las interacciones metal-metal se utilizó el potencial Sutton Chen y para las interacciones metal-carbono se utilizó el potencial Leonard-Jones.

Tabla 1. Parámetros del potencial de Sutton-Chen usado durante la simulación¹⁷, para la interacción Pt-Pd los parámetros fueron calculados con las siguientes expresiones:

$$m^{AB} = \frac{1}{2}(m^{AA} + m^{BB}), \quad n^{AB} = \frac{1}{2}(n^{AA} + n^{BB}),$$

$$a^{AB} = (a^{AA}b^{BB})^{1/2}, \quad \varepsilon^{AB} = (\varepsilon^{AA}\varepsilon^{BB})^{1/2}$$

	$a(\text{Å})$	$\varepsilon(10^{-2} eV)$	m	n	c
Pt-Pt	3.92	1.9835	8	10	34.428
Pt-Pd	3.90	0.9104	7.5	11	
Pd-Pd	3.89	0.4179	7	12	108.526

Tabla 2. Los parámetros de LJ de las interacciones Pt-C¹⁸ y Pd-C¹⁹ fueron obtenidos usando las reglas de mezcla de Lorente-Berthelot

	$\varepsilon(10^{-2} eV)$	$\sigma (\text{Å})$
Pt-C	4.0922	2.936
Pd-C	3.2700	2.990

En el control file se seleccionan la temperatura, el software de control de temperatura, el número de pasos de simulación, el tiempo estimado en que el sistema se equilibra y el radio cut-off. El cut-off, o cut-off radius, es una facilidad que tiene DL-POLY-2 para almacenar datos de los átomos que están dentro de un cierto radio con respecto a un átomo primario. Al escoger cut-off radius apropiados se disminuye el número de átomos que es necesario listar y almacenar en una etapa de simulación con lo cual se disminuye sensiblemente el tiempo de computación. En el control file también se especifican las variables de respuesta o salida, en este caso, la distribución radial de los átomos i, j de Pt y Pd.

El algoritmo de cálculo se puede esquematizar de la siguiente forma:

Dada la posición inicial de los átomos que pertenecen al sistema se calcula r_{ij} .

$$r_{ij} = r_i - r_j \quad (4)$$

Se reemplaza r_{ij} en la ecuación del potencial correspondiente a la interacción entre los átomos i, j ; en la interacción entre metales se usó el potencial de Sutton-Chen, ecuación 1, en la interacción entre metales y carbono se usó el potencial de Lennard Jones, ecuación (2).

Con el potencial $\phi(r_{ij})$ entre dos átomos se halla la fuerza de interacción entre los dos átomos mediante la siguiente ecuación $F(r_{ij}) = -\nabla\phi(r_{ij})$ (5).

La fuerza $F(r_{ij})$ da lugar a una aceleración de los átomos y a una fuerza de fricción que depende de la velocidad de los átomos, que a su vez es función de la temperatura. La aceleración esta dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{F(t)}{m} - \chi(t)v(t) \quad (6)$$

Donde $\chi(t)$ es un coeficiente de fricción y $v(t)$ es la velocidad de los átomos. Existen varios modelos de estimación de la fuerza de fricción. Las simulaciones se realizaron en un ensamble canónico⁴ a temperatura constante usando un termostato de Berendsen²⁰ con tiempo de temperatura de relajación de 0.4ps. La expresión del coeficiente de fricción en el termostato de Berendsen es:

$$\chi(t) \leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{ext}}{\Gamma(t)} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

T_{ext} es la temperatura requerida en el sistema, $\Gamma(t)$ es la temperatura instantánea en el tiempo t , τ_T es una constante específica de tiempo que normalmente tiene un valor entre $[0.5, 2] ps$.

El número de partículas y el volumen del sistema permanecieron constantes; la simulación se efectuó sin condiciones periódicas de frontera. Las dimensiones de la caja de simulación fueron: $x=108 \text{ \AA}$, $y=144.24 \text{ \AA}$ y $z=108 \text{ \AA}$.

El anterior procedimiento garantiza que la temperatura del sistema sea constante en todo momento de la simulación.

Conocida la aceleración en el sistema se halla la velocidad y con la velocidad del sistema se halla la posición final de los átomos por medio de las siguientes ecuaciones:

$$a(t) = \frac{dv(t)}{dt} \quad ; \quad v(t) = \frac{dr(t)}{dt} \quad (8)$$

De esta forma se conoce la posición final del sistema en un tiempo $t + \Delta t$ y se inicia otra vez el algoritmo hasta terminar la simulación.

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizaron seis nodos o computadores en paralelo. El tiempo aproximado de simulación a cada temperatura fue de 16 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA UNA VEZ SE HA ALCANZADO EL EQUILIBRIO

Una vez el equilibrio ha sido alcanzado a una determinada temperatura, para los dos tamaños, el cluster adopta una forma aproximadamente semiesférica con diferentes tipos de estructuras cristalinas en sus paredes externas. Sobre la superficie de los clusters de ambos tamaños, los átomos de Pt tienden a aglomerarse con otros átomos de la misma especie formando pequeñas islas mientras que los átomos de Pd tienden a formar cadenas que en algunos casos pareciera rodear las aglomeraciones de Pt, como se muestra en las figuras 6 y 7.

La figura 6 muestra un perfil del cluster de composición 50%-50% y tamaño 2nm en el que se puede observar que el cluster posee cinco capas de átomos en dirección perpendicular a la placa de grafito. Se observó que todos los cluster de 2nm poseen cinco capas, con excepción del cluster de 90%Pt-10%Pd en el que sólo hay cuatro capas. La morfología del cluster está determinada por las interacciones metal-metal y metal-carbón. Pareciera que la interacción metal-carbón determina una disminución en el número total de capas en dirección perpendicular a la placa de grafito para el caso del cluster rico en Pt. Análoga observación se hizo en los cluster de 4nm. La figura 7 muestra dos vistas del cluster de 4nm y composición 50%Pt-50%Pd en el que se pueden contar once capas de átomos. Se observó que todos los cluster de 4nm tienen once capas de átomos excepto el cluster de 90%Pt-10%Pd en el que el número de capas es diez.

Figure 6. Cluster de 2nm 50%Pt-50%Pd. Izquierda: vista superior, derecha: vista de perfil. Los átomos azules son de Pd y los amarillos de Pt

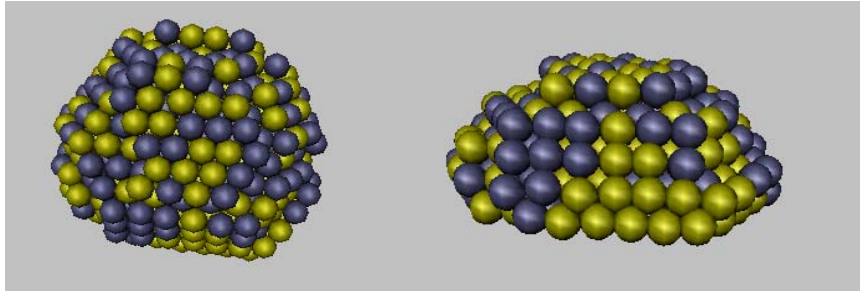


Figure 7. Cluster de 4nm 50%Pt/50%Pd. se observa la formación de cadenas de átomos de Pd (azules) y la aglomeración de Pt (amarillo) en islas rodeadas por el Pd.

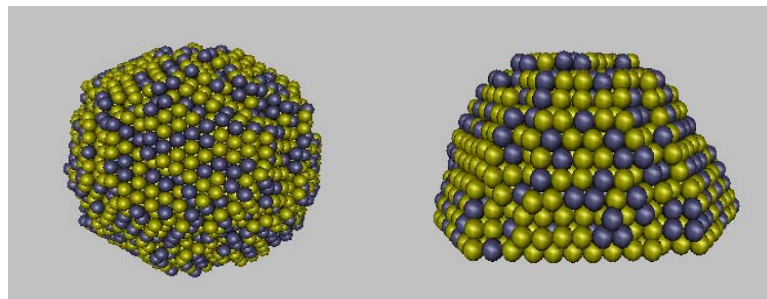
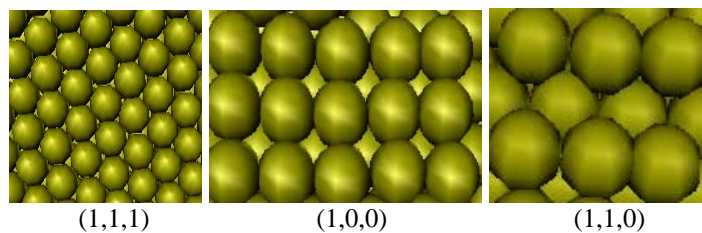


Figure 8. Cristalografía en las paredes de la superficie del cluster.



Como se observa en la figura 8, las estructuras cristalografía típicas de las caras de los clusters fueron (1,1,1) y (1,0,0); sin embargo también se encontraron algunas estructuras (1,1,0) aunque en menor proporción.

3.2 SEGREGACIÓN EN LA SUPERFICIE

En las tablas 3 y 4 se presentan datos sobre el porcentaje de Pd en la superficie de los clusters de 2 y 4nm respectivamente y varias composiciones y temperaturas una vez se ha alcanzado el equilibrio. Estos datos se obtuvieron a partir de la función de distribución radial entre el átomo inerte y el átomo metálico de interés como fue explicado en el capítulo 1.

Tabla 3. Porcentaje de Pd con respecto al número total de átomos en la superficie de los clusters de 2nm a varias temperaturas y composiciones.

2nm cluster					
T(K)	90%Pt-10%Pd	70%Pt-30%Pd	50%Pt-50%Pd	30%Pt-70%Pd	10%Pt-90%Pd
1000	7.19	30.92	55.40	79.57	93.24
900	8.89	27.17	51.88	78.26	92.55
800	5.07	28.57	53.68	71.59	92.17
700	6.40	30.76	51.28	68.83	92.76
600	6.56	30.83	46.55	78.33	92.00
500	6.40	27.72	48.24	73.39	89.77
400	6.35	25.00	48.10	75.49	88.31
353.15	6.40	28.77	50.52	80.51	91.60
Average	6.65	28.72	50.71	75.75	91.55

Obsérvese que para bajas composiciones de Pd, del 10 y 30%, el porcentaje de Pd sobre la superficie es menor que el porcentaje en la composición global del cluster, mientras que para altas composiciones de Pd, del 70 y 90%, el porcentaje de Pd sobre la superficie es mayor que la composición global en el cluster. En términos de segregación pareciera que el metal que

está presente en mayor proporción en el cluster es el que más se segrega a la superficie.

La tabla 4 muestra resultados análogos para el caso de cluster de 4nm.

Tabla 4. Porcentaje de Pd con respecto al número total de átomos en la superficie de los clusters de 4nm a varias temperaturas y composiciones.

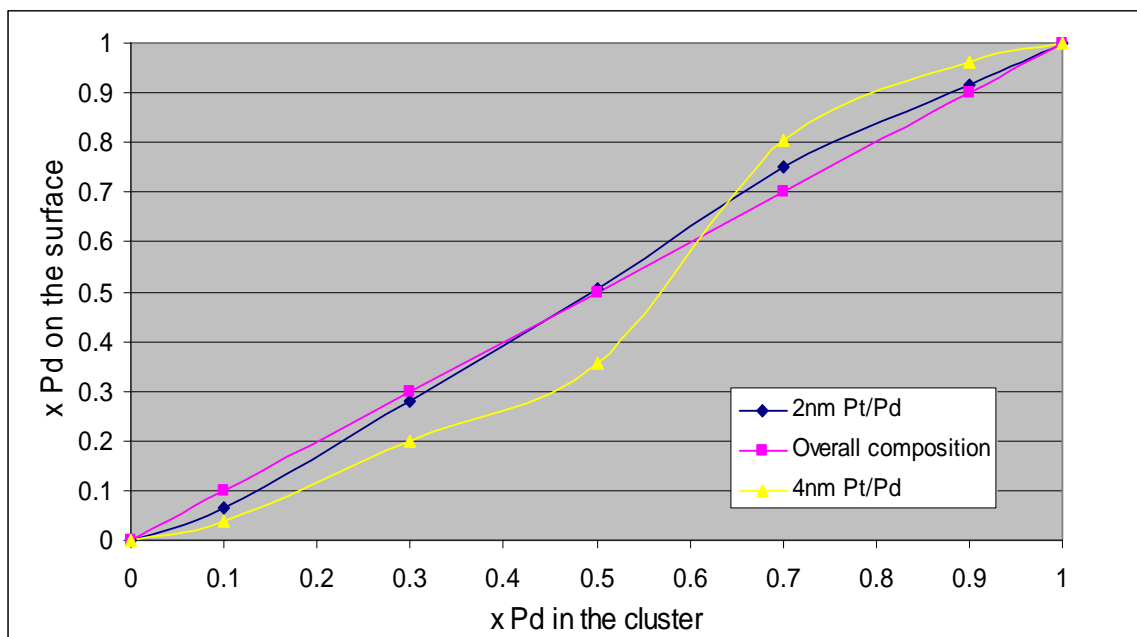
4nm					
T(K)	90%Pt-10%Pd	70%Pt-30%Pd	50%Pt-50%Pd	30%Pt-70%Pd	10%Pt-90%Pd
1000	3.68	20.41	36.22	80.71	95.55
900	3.70	20.05	35.78	80.20	96.04
800	3.52	19.69	35.57	80.41	96.18
700	3.62	19.96	35.36	80.30	96.15
600	3.62	20.04	35.54	79.96	96.19
500	3.94	19.96	35.15	79.84	96.39
400	3.83	19.88	35.48	80.17	96.25
353.15	3.64	19.84	35.49	80.17	96.27
Average	3.71	19.98	35.69	80.23	96.10

Los datos muestran las composiciones de Pd en las superficies de los diferentes clusters con respecto al contenido total de Pd. A baja composición total de Pd (10% y 30%) el porcentaje promedio del Pd sobre la superficie es menor que el porcentaje de Pd en todo el cluster. Mientras que a alta composición de Pd (70 y 90%), el porcentaje de Pd sobre la superficie del cluster es mayor que la composición de Pd en todo el cluster.

Estos datos pueden ser interpretados en términos de la segregación en la superficie: el metal con mayor composición en el cluster es más segregado hacia la superficie, independientemente del tamaño del cluster y de su composición global.

Para el caso del cluster de composición global 50% Pd y 2nm de tamaño el porcentaje promedio sobre la superficie es igual a la composición global en el cluster, mientras que en el cluster de 4nm continúa siendo la composición de paladio en la superficie más baja que la composición global.

Figura 9. Composición de Pd sobre la superficie como función de la composición global de Pd en los clusters de 2nm y 4nm. La línea púrpura corresponde a la composición global, mostrada como referencia



La figura 9 muestra la composición de Pd sobre la superficie de los cluster de 2 y 4nm en función de la composición global de Pd en el cluster. Aunque no se tienen datos para cluster con 60% de Pd, la figura 5 sugiere una interesante excepción en la tendencia anteriormente descrita: para el caso en que la composición global en el cluster está entre 50% y 60% Pd, en el cluster de 4nm el Pt es mas segregado aun cuando su composición global es menor que la de Pd.

Al comparar los datos de las tablas 3 y 4 se puede observar otra tendencia en términos de la segregación en función del tamaño del cluster: a cada composición global del cluster, el componente de mayor composición está más segregado en los cluster de 4nm que en el de 2nm.

Ruban et al⁶. presenta mediciones de energías de superficie para macro aglomeraciones de metal, 1.03 eV/átomo para Pt y 0.84 eV/átomo para Pd. Sus resultados coinciden en líneas generales con las tendencias que se reportan en este trabajo. Otros investigadores²¹⁻²³ han encontrado una tendencia de segregación de Pd sobre Pt. Se anotan dos diferencias en nuestros sistemas con respecto a los sistemas reportados por otros investigadores, la primera es el nano-tamaño de los clusters, y la segunda es la interacción de los clusters con el sustrato. Ambos efectos contribuyen a modificar el comportamiento de la segregación en la superficie.

3.3 COMPOSICIÓN DENTRO DEL CLUSTER:

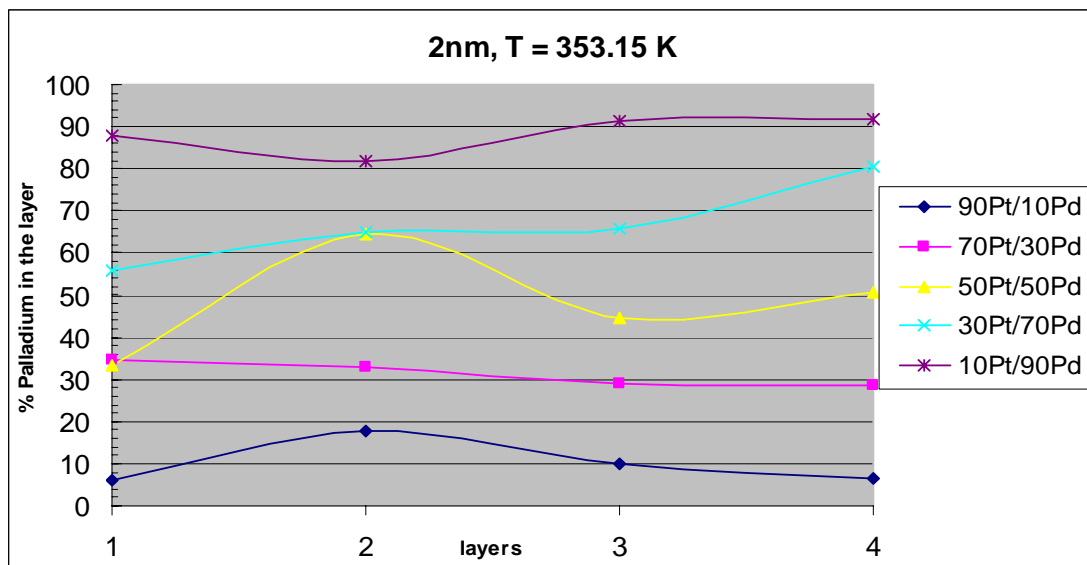
Con el objetivo de estudiar la composición del metal dentro del cluster, se trazaron cuatro regiones en forma de corazas a diferentes radios tomando el átomo inerte como centro de cada una de ellas. La figura 10 muestra el porcentaje de Pd en cada región para el cluster de 2nm a 353.15K.

Considerando las regiones 1,3 y 4 es aparente que a baja composición de Pd, 10% y 30%, el contenido de Pd decrece desde el interior del cluster hasta la superficie, mientras que a altas composiciones de Pd, 70% y 90%, el contenido de Pd se incrementa desde el interior de cluster hasta la superficie. Estas observaciones están en concordancia con los resultados anteriormente descritos: el componente de mayor composición se segrega hacia la superficie del cluster. En la región 2 se observa una desviación a esta regla;

se alcanza un valor máximo o mínimo dependiendo de la concentración global.

El cluster de 50% Pd muestra una oscilación bastante pronunciada en la distribución atómica y no sigue la tendencia general.

Figura 10. Composición capa por capa para varias composiciones globales del cluster de 2nm a 353.15K. La capa 4 corresponde a la superficie del cluster.



De manera similar, en la figura 11 se muestra la distribución radial, región por región, para el cluster de 4nm a diferentes composiciones y a 353.15K. Se confirma la tendencia general: el componente de mayor proporción segrega hacia la superficie. La distribución atómica en el cluster de 4nm presenta un comportamiento más suave, sin puntos extremos, en comparación con el cluster de 2nm. También la segregación aumenta a medida que el tamaño del cluster aumenta de 2nm a 4nm como fue observado con anterioridad en las tablas 3 y 4. De nuevo, el cluster de 50% de Pd muestra la mayor oscilación en la composición y no se ajusta a la tendencia general.

Figura 11. Composición capa por capa en cluster de 4nm. Parámetros: contenido total de Pd en el cluster y temperatura 353.15K. La capa 4 corresponde a la superficie del cluster.

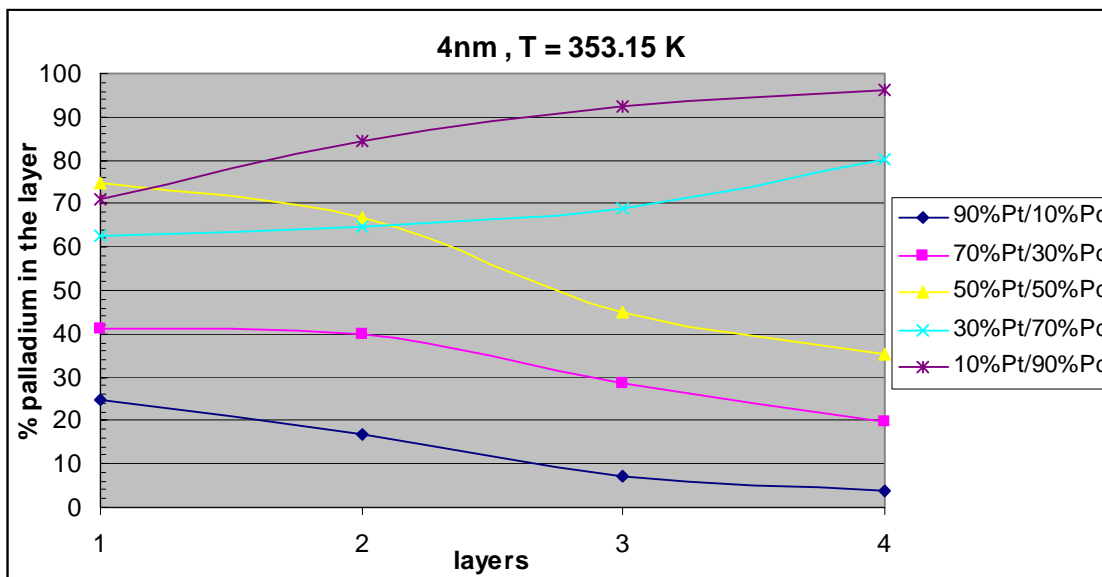
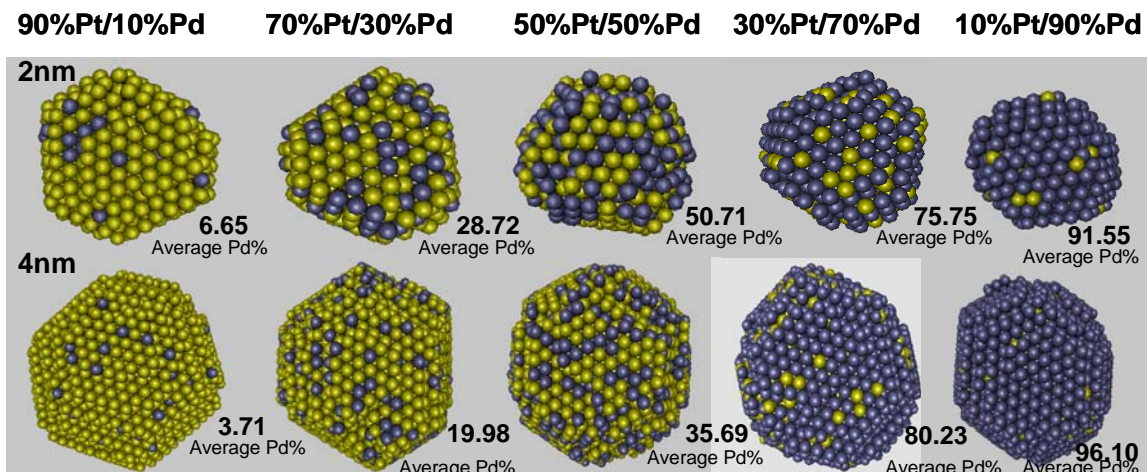


Figura 12. Comparación de la distribución atómica sobre la superficie de los cluster de 2nm y 4nm a varias composiciones de Pt (color amarillo) y Pd (color azul) a 353.15K.



4. CONCLUSIONES

La distribución atómica en la superficie de los nano-clusters de Pt-Pd de 2nm y 4nm fueron analizadas usando simulaciones dinámicas moleculares clásicas y se encontró que las superficies de los clusters estudiados tanto en el cluster de 2nm como en el de 4nm están enriquecidas con el componente de mayor proporción en el cluster, y comparando el porcentaje del componente de mayor proporción en la superficie del cluster entre clusters de una misma composición global pero diferente tamaño se concluye que en los clusters de 4nm la segregación de este componente es mayor que en la de los clusters de 2nm.

La distribución región por región en los clusters de 4nm muestra un incremento monótono en el porcentaje del componente de mayor proporción en el cluster desde la capa más cercana a la estructura de grafito hasta la superficie del cluster; esta tendencia también se observa en el cluster de 2nm pero no tan monótona ya que se encontraron algunas oscilaciones.

5. REFERENCIAS

- (1) Smith, W.; Forester, T. R. DL_POLY; Daresbury Laboratory: Daresbury, 1996.
- (2) Gasteiger, H. A.; Kocha, S. S.; Sompalli, B.; Wagner, F. T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs Appl. Cat. B: Environmental 2005, 56, 9-35.
- (3) Sutton, A. P.; Chen, J. Long-range Finnis-Sinclair potentials Phil. Mag. Lett. 1990, 61, 139-146.
- (4) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- (5) Cerius: Marca Registrada de Accelrys Software Inc.
- (6) Ruban, A. V.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K. Surface segregation energies in transition-metal alloys Phys. Rev. B 1999, 59, 15990-16000.
- (7) Mainardi, D. S.; Balbuena, P. B. MonteCarlo Simulation Studies of Surface Segregation in Copper-Nickel Nanoclusters Langmuir 2001, 17, 2047-2050.
- (8) Mainardi, D. S.; Balbuena, P. B. Surface Segregation in Bimetallic Nanoclusters: Geometric and Thermodynamic Effects Int. J. Quant. Chem. 2001, 85, 580-591.
- (9) Wang, G.; VanHove, M. A.; Ross, P. N.; Baskes, M. I. Monte Carlo simulations of segregation in Pt-Ni catalyst nanoparticles J. Chem Phys. 2005, 122, 024706-024712.
- (10) Huang, S.-P.; Balbuena, P. B. Melting of bimetallic Cu-Ni nanoclusters J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7225-7236.
- (11) Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters Phys. Rev. B 2002, 66, 155420. (4) Mainardi, D. S.; Balbuena, P. B. Surface Segregation in Bimetallic Nanoclusters: Geometric and Thermodynamic Effects Int. J. Quant. Chem. 2001, 85, 580-591.

- (12) Zhang, J.; Mo, Y.; Vukmirovic, M. B.; Klie, R.; Sasaki, K.; Adzic, R. R. Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles J. Phys. Chem. B 2004, 108, 10955-10964.
- (13) Zhang, J.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 2132-2135.
- (14) Wang, Y.; Balbuena, P. B. Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: Ab-initio derived thermodynamic guidelines J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18902-18906.
- (15) van Gunsteren, W. F., and Berendsen, H. J. C. 1987, Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual, BIOMOS, Nijenborgh, 9747 Ag Groningen, The Netherlands. Standard GROMOS reference. 4, 16.
- (16) Weiner, S. J., Kollman, P. A., Nguyen, D. T., and Case, D. A., 1986, J. Comp. Chem., 7, 230
- (17) Ruffi-Tabar, H.; Sutton, A. P. Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys Phil. Mag. Lett. 1991, 63, 217-224.
- (18) Calvo, S. R.; Balbuena, P. B. Molecular dynamics studies of phonon spectra in mono- and bimetallic nanoclusters Surf. Sci 2005, 581, 213-224.
- (19) Brault, P.; Thomann, A. L.; Andreatza-Vignolle, C.; Andreatza, P. Tuning growth from clusters to continuous ultrathin films: Experiments and molecular dynamics simulations of Pd plasma sputter deposition Eur. Phys. J.-Appl. Phys. 2002, 19, 83-87.
- (20) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Gunsteren, W. F. v.; Nola, A. D.; Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath J. Chem. Phys. 1984, 81, 3684-3690.
- (21) Rossi, G.; Ferrando, R.; Rapallo, A.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Johnston, R. L. Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-mismatched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems J. Chem. Phys. 2005, 122, 194309.
- (22) Lloyd, L. D.; Johnston, R. L.; Salhi, S.; Wilson, N. T. Theoretical investigation of isomer stability in platinum-palladium nanoalloy clusters J. Mater. Chem. 2004, 14, 1691-1704.

(23) Sankaranarayanan, S. K. R. S.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B. Molecular dynamics simulations of the melting of Pt-Pd nanoclusters Phys. Rev. B 2005, 71, 195415.