

# Simulación con el método de dinámica molecular de los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Ag a partir de la fase gaseosa

Justo Rojas<sup>1,2,\*</sup>, Iván Lobato<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá N° 1470, Lima 41, Perú

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n, Lima 14, Perú

## Resumen

El método de Dinámica Molecular fue aplicado al estudio de la nucleación y crecimiento de los clusters de Ag a partir de la fase gaseosa. Mediante el uso del potencial de interacción Tight-Binding SMA se estudia las propiedades energéticas y la cinética de formación de las partículas a diferentes densidades y temperaturas del sistema. Se estudia además la estructura y mecanismos de crecimiento de las nanopartículas de Ag durante el proceso de enfriamiento ultrarápido del gas. Se ha observado que la tasa de formación y tamaño promedio de las nanopartículas depende principalmente de la densidad del gas y en menor medida de la temperatura. La estructura de las nanopartículas de Ag luego del enfriamiento es más amorfa en la parte central e indicios de cristalinidad en las partes superficiales.

## Abstract

Molecular Dynamics was applied to the study of the nucleation and growth of Ag clusters from the gas phase. Using the Tight-Binding SMA interatomic potential, the energetic properties and the nucleation kinetic under different densities and temperatures for the system has been studied. It also studied the structure of silver clusters, growth mechanism and the particle size distribution during the ultrafast cooling process. It has been found that the nucleation rate and average size of nanoparticles mainly depends on the density of gas and to a lesser extent on the temperature. The structure of Ag nanoparticles after cooling is amorphous like in the core and with evidence of crystallinity at surface.

## 1. Introducción

Los materiales con dimensiones nanométricas en una, dos o tres dimensiones poseen propiedades físicas, químicas y catalíticas únicas que no poseen los materiales sólidos ni los compuestos moleculares [1,2]. Los materiales nanoparticulados de plata y nanocompuestos poliméricos, nanopartículas inorgánicas dispersados en una matriz orgánica de polímero, son de especial interés por sus potenciales aplicaciones desde la electrónica hasta la medicina [3-5]. Las propiedades peculiares y fascinantes de los nanomateriales dependen del tamaño de las partículas, de la distancia entre las mismas y de su morfología, de tal manera que la influencia de los diversos factores y condiciones en la preparación controlada de los nanomateriales es muy importante y significativa. Para la obtención experimental de nanomateriales se han desarrollado diferentes métodos tanto químicos como físicos [6]. Las técnicas que involucran la acción de las radiaciones como los electrones y rayos gamma en la obtención de nanocompuestos poliméricos son muy promisorias debido a la relativa facilidad del

arreglo experimental. Para entender los mecanismos de formación y crecimiento de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica es necesario estudiar con mayor detalle los diversos aspectos de la formación y posibles transiciones de fases y formas de las nanopartículas a partir de la fase gaseosa.

Las investigaciones experimentales de los fenómenos de formación de las partículas a escalas nanométricas están relacionados con serias dificultades tanto metodológicas como instrumentales. En este sentido el método de Dinámica Molecular (DM) es una herramienta muy útil para estudiar en detalle los fenómenos a nivel nanométrico. En el modelamiento y simulación contemporánea mediante la DM de sistemas metálicos como la plata comúnmente se utilizan los esquemas de potenciales empíricos de muchos cuerpos basados en funcionales pares, tales como el potencial basado en el modelo del átomo insertado (EAM) [7], y Tight-Binding [8,9].

\* Correspondencia autor: jrojas@ipen.gob.pe

## 2. Metodología

Para la simulación con el método de DM el potencial de interacción entre los átomos juega un papel primordial. En el presente trabajo se utiliza el potencial Tight-Binding basado en el segundo momento de aproximación TB SMA desarrollado por F. Cleri y V. Rosato [8]. En esta aproximación, el término atractivo del potencial de muchos cuerpos que deriva de la banda de energías, se expresa como,

$$E_n^b = -\left\{ \sum_{m, r_{nm}} \xi^2 \exp\left[-2q\left(\frac{r_{nm}}{r_0} - 1\right)\right] \right\}^{1/2}$$

La estabilidad del sistema se asegura con el término repulsivo del tipo Born-Mayer, que tiene la forma,

$$E_n^r = \sum_{m, r_{nm}} A \exp\left[-p\left(\frac{r_{nm}}{r_0} - 1\right)\right].$$

La energía total se expresa como la suma de ambos términos,

$$E_n = E_n^b + E_n^r$$

En las fórmulas  $r_{nm}$  es la distancia entre los átomos  $n$  y  $m$ ;  $r_c$  es la distancia de corte y  $r_0$  es la distancia entre los primeros vecinos. Los parámetros se ajustan a partir de la energía de cohesión, parámetro de red y constantes elásticas del bulk.

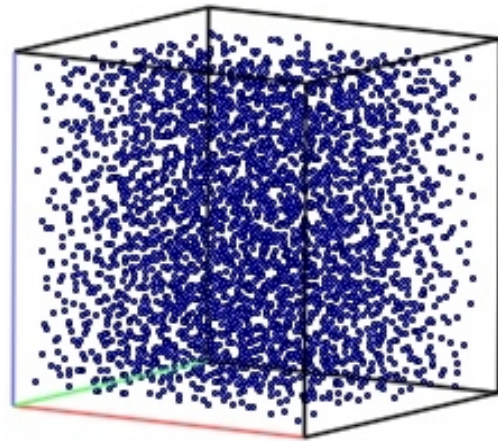
### 2.1 Detalles de simulación

El sistema para el estudio de los procesos de formación y crecimiento de nanopartículas a partir de la fase gaseosa consiste de  $N = 2941$  y  $3456$  átomos de plata, distribuidos en una caja de simulación de forma cúbica con lado  $L$ . Los diferentes valores de densidades de partículas ( $n=N/V$ ) se obtienen variando el lado de la caja. La simulación se realiza en condiciones de temperatura y volumen constantes, es decir en el marco del ensemble NVT. El paso del tiempo de integración numérica de las ecuaciones de movimiento fue de  $4 \times 10^{-16}$  s (0.4 fs). Con la finalidad de minimizar los efectos de superficie se utilizan las condiciones de frontera periódicas en las 3 direcciones.

Inicialmente los  $N$  átomos se distribuyen en los nudos de una red cubica centrada en las

caras (fcc), comunicando velocidades iniciales de acuerdo con la distribución de Maxwell, correspondiente a la temperatura requerida. Las temperaturas del gas, a las cuales se ha estudiado, fueron superiores a la temperatura de ebullición de la plata, igual a 2485 K. La distribución típica de los átomos en el estado inicial, equilibrado durante 50,000 pasos (5 ps) se muestra en la Fig. 1, correspondiente a la densidad  $n = 1.232 \text{ nm}^{-3}$  ( $\rho = 0.214 \text{ gr/cm}^3$ ) y temperatura  $T = 2500 \text{ K}$ .

La simulación se realiza en 2 etapas. La primera etapa se realiza en condiciones isotérmicas con la finalidad de analizar los procesos de nucleación y aglomeración. En la siguiente etapa se hace un enfriamiento programado hasta 300 K con diferentes velocidades de enfriamiento. El enfriamiento se realiza de la siguiente manera. Se escala las velocidades de todos los átomos por un factor para obtener la nueva temperatura ( $T - dT$ ), luego, manteniendo esta temperatura constante se hace correr el programa durante 10,000 pasos para lograr el equilibrio, se guardan los datos; luego se procede a bajar la temperatura al siguiente valor. Este procedimiento se repite hasta llegar a  $T = 300 \text{ K}$ .



**Figura 1:** Configuración inicial típica de  $N = 3456$  átomos de Ag en la fase gaseosa dentro de la caja cubica de simulación de lado  $L = 14.1 \text{ nm}$ .

### 2.2 Cálculo de la función de distribución par

La función de distribución par (pdf),  $g(r)$ , es considerada como uno de los parámetros más importantes que se usa en la descripción y caracterización de la estructura de los líquidos y materiales amorfos. La definición es,

$$g(r) = \frac{V}{N} \left\langle \frac{\sum n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle$$

donde  $g(r)$  es la probabilidad de encontrar otro átomo a la distancia entre  $r$  y  $r + dr$  alrededor del átomo tomado como centro,  $N$  es el número de átomos en la caja con volumen  $V$ ,  $n_i$  es el número de átomos que se encuentran en la capa esférica con radio entre  $r$  y  $r + dr$ ,  $\Delta r$  es el paso espacial de cálculo de la función.

### 3. Resultados y Discusión

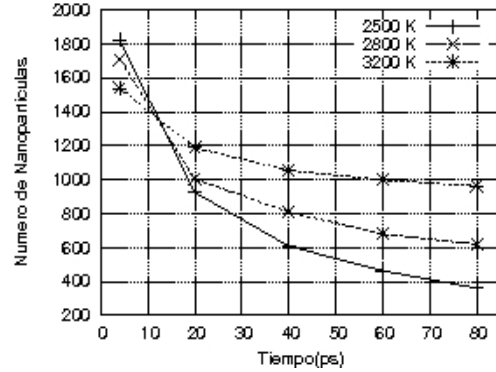
#### 3.1 Nucleación

Sobre los procesos de nucleación, aglomeración y posterior crecimiento de partículas influyen varios factores, tales como la temperatura del gas y su densidad. Antes de realizar el enfriamiento, para lograr la sobresaturación, se deja que el sistema evolucione en condiciones isotérmicas a temperatura  $T$  inicial durante 80 ps.

**Tabla 1:** Formación de partículas con diferentes cantidades de vecinos en el sistema de  $N=3456$  átomos de plata a temperatura  $T = 2800$  K.

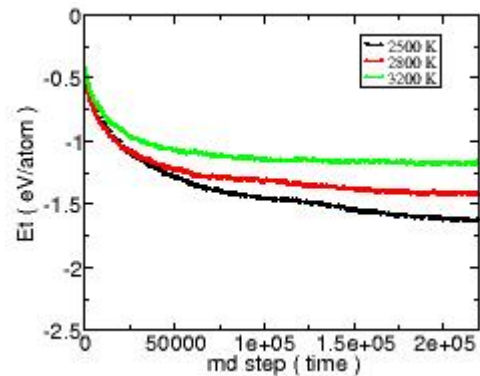
Tiempo(ps)	2	5	8	12
4	927	54	0	0
12	919	186	13	0
20	753	295	37	1
28	701	395	86	1
36	630	409	115	4
60	435	474	187	11

Debido a la fluctuación de la densidad local de los átomos se forman pequeños clusters. Para identificar los clusters se utiliza el criterio de Stillinger [10]. De acuerdo con este criterio los átomos se consideran que forman un cluster si se encuentran a una distancia menor que cierta distancia característica. En el presente trabajo el valor tomado de la distancia característica para la plata es de 0.348 nm, esta distancia es aproximadamente igual a la semisuma de las distancias de las dos primeras esferas de coordinación en la red fcc.



**Figura 2:** Variación del número de clusters con el tiempo en condiciones isotérmicas,  $N=3456$ .

En la Tabla 1 se muestra la variación del número de clusters que tienen cierta cantidad de átomos (2, 5, 8 y 12) en los diferentes instantes de tiempo durante la evolución del sistema de 3456 átomos de Ag en condiciones isotérmicas a  $T=2800$  K. Por ejemplo, en el instante de tiempo 12 ps se tiene 919 dímeros, 186 clusters de 5 átomos, 13 de 8 átomos y el resto de átomos se encuentran en forma de monómeros. Mientras que la Figura 2 muestra en general el número de clusters o nanopartículas que se forman a medida que evoluciona el sistema de  $N=3456$  de densidad  $1.232 \text{ nm}^{-3}$ .



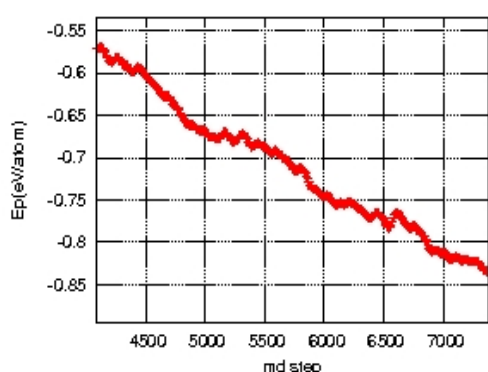
**Figura 3:** Variación de la energía total con el tiempo de  $N=3456$  y  $N/V = 1.232 \text{ nm}^{-3}$  átomos de Ag a 3 diferentes temperaturas del gas.

La formación de clusters se manifiesta en la variación de la energía total y potencial del sistema. Como se aprecia de la Fig 3, la energía total del sistema disminuye con el tiempo. La figura también muestra que a menor temperatura la disminución de la energía es mayor. La temperatura 2500 K es cercana a la temperatura de ebullición de Ag.

Es claro que la formación de clusters a temperaturas altas es dinámica, es decir que

en cierto instante debido a la fluctuación de la densidad se forma en cierta región del espacio y luego puede disminuir su tamaño o desaparecer completamente si el cluster es inestable o no ha alcanzado el tamaño crítico.

El carácter dinámico de la formación de los clusters se evidencia en la Figura 4, en donde se muestra los detalles de variación en condiciones isotérmicas de la energía de enlace del sistema formado por  $N=3456$  átomos de Ag. Se puede apreciar que en ciertos instantes se producen aumentos, pequeños en magnitud pero que son mayores que el resultado de la simple fluctuación, que están relacionados con la disolución de un cluster en un lugar.



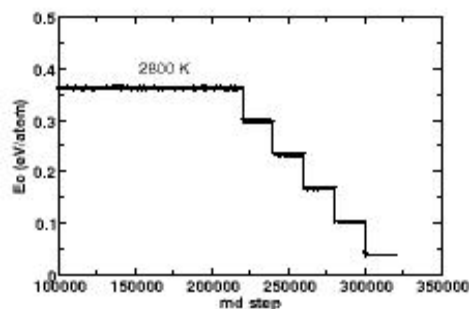
**Figura 4:** Variación de la energía potencial respecto al tiempo del sistema de  $N=3456$  átomos de Ag y densidad  $1.232 \text{ nm}^{-3}$  a temperatura 2800K.

La tendencia general de la energía de cohesión es de disminución, principalmente en los primeros instantes de tiempo, luego se hace casi constante. El tiempo de establecimiento del equilibrio dinámico es menor cuanto más alta es la temperatura (ver Fig. 3).

### 3.2 Proceso de enfriamiento

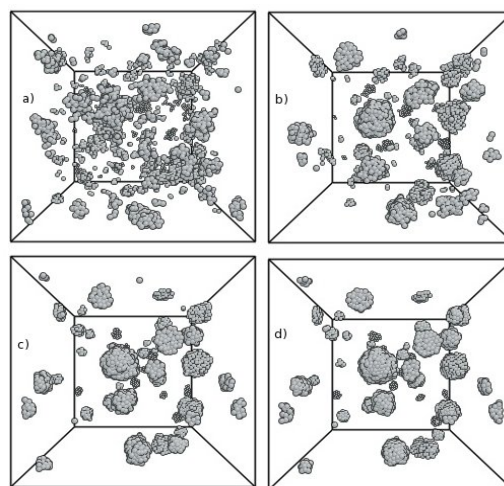
La siguiente etapa de estudio consiste en el enfriamiento del sistema a partir de diferentes temperaturas hasta aproximadamente 300K.

En la Figura 5 se muestra el comportamiento de la energía cinética media, que es proporcional a la temperatura del sistema, con el tiempo para el caso de  $N=3456$ . La temperatura se disminuyó en 500K, se deja correr durante 8 ps para lograr el equilibrio. De esta manera se obtiene una velocidad de enfriamiento de  $6.25 \cdot 10^{13} \text{ K/s}$ .



**Figura.5:** Variación de la energía cinética media con el tiempo para el sistema de  $N=3456$  y temperatura inicial de 2800K.

La Figura 6 ilustra la distribución de los átomos en cuatro instantes de tiempo (0,60,140 y 180 ps) luego del inicio del enfriamiento, correspondientes a 4 valores de temperatura del sistema de  $N=3456$  átomos de Ag enfriados a partir de 2500K con velocidad de enfriamiento igual a  $1.25 \cdot 10^{13} \text{ K/s}$ .



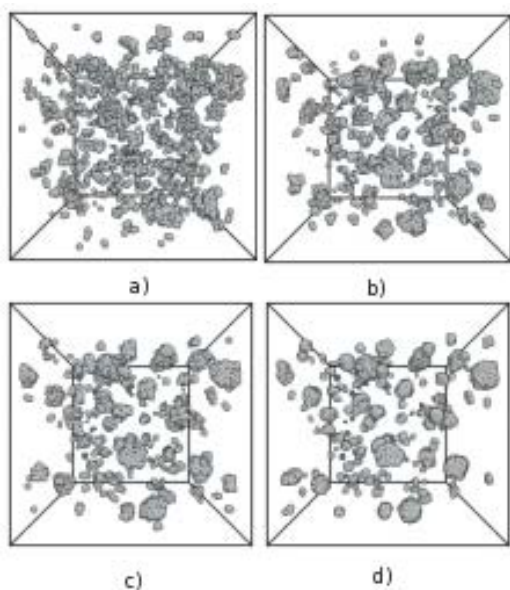
**Figura 6:** Tomas instantáneas de la evolución de los clusters durante el enfriamiento con velocidad  $1.25 \cdot 10^{13} \text{ K/s}$ : a) 2500K, b)1750K,c)750K,d) 250K.

De una manera análoga en la Figura 7 se muestra las configuraciones del mismo sistema de  $N=3456$  y densidad atómica  $1.232 \text{ nm}^{-3}$  enfriadas a partir de la temperatura inicial de 2800K.

Del análisis de los datos obtenidos durante el enfriamiento a diferentes condiciones se observa que en los instantes iniciales los clusters de tamaño crítico, es decir aquellos cuyo crecimiento es termodinámicamente favorable, crecen principalmente mediante la adición de átomos en la superficie. Durante la nucleación y crecimiento superficial de los

clusters la sobre saturación disminuye debido a la disminución de los monómeros. A partir de cierta etapa el crecimiento del cluster es dominado por los procesos de colisión entre los mismos y la coalescencia. La colisión entre clusters es un proceso estocástico y no está controlada por la termodinámica como en el caso de crecimiento superficial.

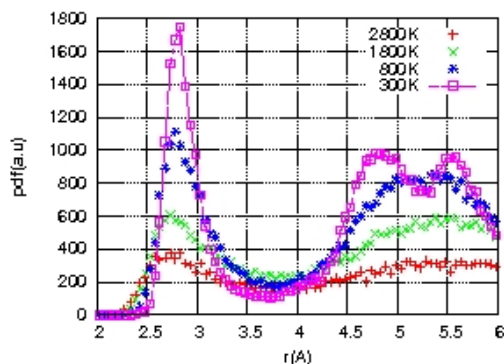
En cuanto a la morfología y forma externa, los clusters son bastante cercanos a la forma esférica, principalmente en las etapas intermedia de crecimiento superficial. Cuando predomina el crecimiento por procesos de colisión y aglomeración la forma del nuevo cluster no es esférica, pero con el tiempo tiende a tomar la forma esférica.



**Figura 7:** Tomas instantáneas durante el enfriamiento con  $v=6.25 \times 10^{13}$  K/s, a) 2800, b) 1800, c) 800 y d) 300K.

La función de distribución par  $g(r)$  nos da una información cuantitativa más completa acerca de la estructura y distribución de los átomos tanto en estado amorfo como cristalino. En la Figura 8 se muestra la función de distribución par del sistema de  $N=3456$  átomos de Ag, correspondientes a diferentes instantes de tiempo (y diferentes temperaturas) enfriados a partir de 2800K con una velocidad de  $6.25 \times 10^{13}$  K/s. La estructura de los clusters al comienzo del enfriamiento ( $T = 2800$ K, símbolos rojos en la gráfica) es completamente amorfa, es decir semejante a la estructura del líquido. A medida que disminuye la temperatura la altura del primer pico crece y su ancho disminuye, lo cual significa que la probabilidad de encontrar un átomo a la distancia aproximadamente de 0.369 nm aumenta. A temperatura de 300K

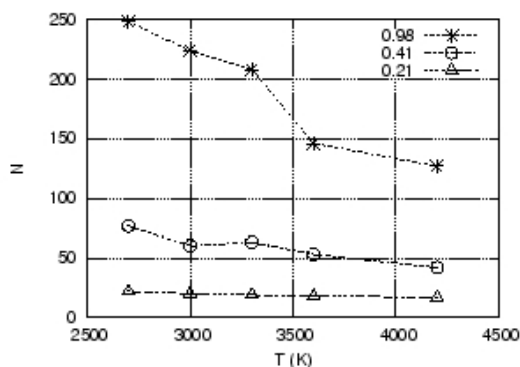
empiezan a formarse 2 picos adicionales, indicando la presencia de cierto grado de cristalinidad. Bajo las condiciones en las que se han estudiado el sistema, principalmente por las altas velocidades de enfriamiento, no se observan los típicos picos o líneas correspondientes a las estructuras de clusters de tipo fcc o de diversos poliedros [11], los cuales si se observan luego del enfriamiento lento u optimización de las nanopartículas [12].



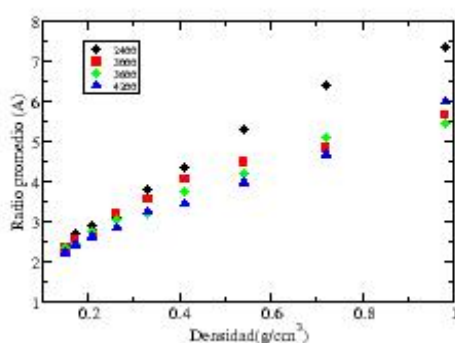
**Figura 8:** Función de distribución par del sistema de  $N=3456$  correspondientes a diferentes instantes de tiempo.

Con la finalidad de estudiar la influencia de la densidad y temperatura de la cual se hace el enfriamiento se realizaron experimentos numéricos con un sistema que constan de  $N=2916$  átomos de Ag. El sistema se enfría con velocidad  $v=7.5 \times 10^{13}$  K/s. En la Figura 9 se presentan la variación del número promedio de átomos en los clusters formados en función de la temperatura de inicio de enfriamiento, para 3 valores de densidad expresados en  $\text{g/cm}^3$  0.98, 0.41 y 0.21.

Se observa que para densidades bajas el número promedio de átomos que forman clusters es limitado y prácticamente no depende de la temperatura. En cambio para densidades relativamente altas (0.98) se observa dependencia significativa del número de átomos promedio en los clusters respecto a la temperatura. Además los clusters de mayor tamaño se obtienen a partir de temperaturas cercanas al punto de ebullición, es decir cuando la sobre saturación es mayor.



**Figura 9:** Número de partículas promedio como función de la temperatura de inicio. T.



**Figura 10:** Radio promedio de los clusters como función de la densidad del gas.

Finalmente, en la figura 10 se presentan la dependencia del tamaño (radio) promedio de los clusters luego del enfriamiento como función de la densidad del gas para diferentes valores de temperatura de inicio de enfriamiento. En general con el incremento de la densidad el radio promedio de los clusters aumenta, apreciándose un crecimiento casi lineal para temperaturas menores (2400K) y cierta tendencia a saturación para temperaturas más altas.

#### 4. Conclusiones

Mediante el método de DM se ha estudiado los procesos de formación y crecimiento de los clusters de plata a partir de la fase gaseosa. La tasa de formación y posterior crecimiento de los clusters depende significativamente de la densidad del gas y en menor medida de la temperatura inicial. Para estudiar un número mayor de clusters y mejorar la estadística es necesario trabajar con sistemas más grandes, del orden de 10000-20000 átomos, lo cual requiere mayor

capacidad de cómputo. Para un análisis más detallado de la estructura de los clusters en las diferentes etapas es necesario utilizar la técnica de análisis de vecinos comunes, la cual se encuentra en etapa de implementación.

#### 5. Referencias

- [1] Combe JN. Understanding the growth of nanoclusters films. *Computational Materials Science*. 2002; 24:78-87.
- [2] Massobrio JC, Pasquarello A, Car R. First principles study of photoelectron spectra of  $Cu_n$ -clusters. *Physical-Review-Letters*. 1995; 75 (11):2104.
- [3] Zhanga L, Ranadeb MB, Gentrya JW. Synthesis of nanophase silver particles using an aerosol reactor. *Aerosol Science*. 2002; 33:1559-1575.
- [4] Mahapatra SK, Bogle KA, Dhole SD, Bhoraskar VN. Synthesis of gold and silver nanoparticles by electron irradiation at 5–15 keV energy. *Nanotechnology*. 2007; 18: 135602.
- [5] Avasthi DK, Mishra YK, Kabiraj D, Lalla NP, Pivin JC. Synthesis of metal-polymer nanocomposite for optical applications. *Nanotechnology*. 2007; 18:125604.
- [6] Mark TS. Vapor phase synthesis of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2003; 8:127-133.
- [7] Daw MS, Baskes MI. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys. Rev. Lett*. 1983; 50:1285.
- [8] Cleri F, Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*. 1993; 48:22.
- [9] Tomanek D, Aliigia AA, Balseiro C. Structural simulation of clusters in liquid Ni-Al alloy. *Phys. Rev. B*. 1985; 32:5051.
- [10] Stillenger FH. Analysis and control of ultrafast dynamics in clusters. *J. Chem. Phys*. 2000; 38:148.
- [11] Gafner YY, Gafner SL, Entel P. Formation of an Icosahedral Structure during Crystallization of Nickel Nanoclusters. *Physics of Solid State*. 2004; 46(7):1327-1330.
- [12] Rojas J, Rojas Ch. Procesos de coalescencia de dos nanopartículas de cobre: Simulación con el método de dinámica molecular. *Internet Electron J. Nanocs. Moletron*. 2006; 4(3): 805-814.