



Estudio de Nanopartículas Huecas

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

Felipe José Valencia Díaz

Marzo, 2018

Directores de Tesis: **Dr. José Rogan**
Dr. Miguel Kiwi

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Felipe José Valencia Díaz

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 4 de Marzo de 2018.

Directores de Tesis

Dr. José Rogan

Dr. Miguel Kiwi

Comisión de Evaluación de la Tesis

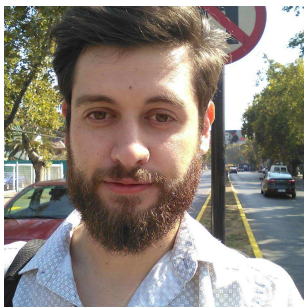
Dr. Marcos Flores

Dr. Eduardo Bringa

Dr. Eduardo Menendez

*A mi madre,
ya que sin ella
nada habría sido posible.*

BIOGRAFÍA



Nací el 17 de Abril de 1989 en la ciudad de Talca, perteneciendo a una familia pequeña formada por mi mamá, mis abuelos José y Gudelia; mis tíos Eduardo, Helena y Victoria; y mis primas Karla y Francisca. Toda la enseñanza básica la cursé en la ciudad de Talca, en el colegio Dario Salas, y luego asistí al liceo Abate Molina donde completé mis estudios y forjé grandes amistades.

En el año 2007 me trasladé a la ciudad de Santiago para estudiar licenciatura en Ciencias Exactas, momento donde descubro mi vocación por la física. Ya en el año 2010, ingreso al programa de licenciatura en Ciencias con mención en Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, y 4 años después continuo mis estudios en el programa de doctorado en Física impartido en la misma casa de estudios. Durante mi estadía en la facultad no solo se me entregaron los conocimientos para desempeñarme como científico, sino que también hice grandes amistades.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi Madre quien es la verdadera autora de esta tesis, ya que fue ella fue la persona que sembró en mí las ganas de estudiar y siempre seguir adelante, la que se esforzó para darme la mejor educación posible, tanto fuera como dentro del aula, la que hizo posible que llegara hasta este punto. A mi familia por darme el apoyo y contención cada vez que necesité ayuda, sin ellos tampoco sería lo que soy ahora. Hago un agradecimiento especial a Daniela mi pareja, que si bien me acompañó en el último período de esta tesis, hemos creado una larga lista de proyectos que con ansias espero cumplir.

Agradezco a mis tutores, José Rogan y Miguel Kiwi, por su apoyo, paciencia y buena disposición a lo largo de los años. En particular, agradezco al profesor José Rogan por introducirme en el mundo de la investigación ya desde mis primeros años de licenciatura, y por tener la paciencia de corregir cada una de mis falencias. A Don Miguel por ser un científico que deseo imitar algún día.

Quiero agradecer también a Rafael González por ser un miembro activo de este trabajo, por las provechosas discusiones, y colaboraciones realizadas a lo largo de estos años. A los miembros de esta comisión por aceptar ser parte de ella y por todos sus comentarios, los que han ayudado a mejorar esta tesis.

Un agradecimiento a Eduardo Bringa, que me motivó en momentos que fueron difíciles al comienzo de mi doctorado. Al profesor Alejandro Valdivia, quien fue miembro fundamental de este equipo. A la colaboración directa de Paula Reyes, Hector Vega, Carlos Ruestes y Diego Tramontina. A Raquel González Y Antonio Rivera por su hospitalidad al recibirme en el instituto de Fusión Nuclear en Madrid. A Pablo Díaz, Alejandro Prada y José Santiago con los que generé provechosas colaboraciones y amistad.

A mis amigos, compañeros y profesores de la universidad Rodrigo López, Rafael González, Jaime Clark, Maricarmen Castro, José Mella, Catalina Restrepo, Fernanda Pinilla, Vicky Alcaíno, Paula Reyes, Macarena Muñoz, Pablo Medina, Pablo Moya, Denisse Pasten, Felipe Torres, Max Ramirez, Jaime Roessler y Carlos Cardenas.

A las fuentes de financiamiento que han permitido mi estancia en el programa de doctorado. A CONICYT por la Beca Nacional de Doctorado No. 21140948 y al centro para el Desarrollo para la Nanociencia y la Nanotecnología.

Powered@NLHPC: “Esta tesis fue parcialmente apoyada por la infraestructura de supercómputo del NPLHPC (ECM-02)”

Índice

Resumen	VIII
1. Introducción	4
2. Métodos	9
2.1. Materiales Cristalinos.	11
2.2. Análisis de defectos	13
2.3. Common neighbor analysis (CNA)	13
2.4. Parámetro de Simetría Central (PSC).	13
2.5. Teoría de Dislocaciones	14
2.6. Potenciales	15
2.7. Construcción de NPH	17
2.8. Presión atómica	18
2.9. Códigos de DM y pos-proceso	19
3. Estabilidad Térmica de Nanopartículas Huecas	20
3.1. Métodos y detalles computacionales.	22
3.2. Resultados y discusión	23
3.3. Conclusiones	32

4. Almacenamiento de hidrógeno en nanopartículas huecas de paladio	34
4.1. Métodos	36
4.2. Resultados	37
4.3. Conclusiones	43
5. Colisiones	48
5.1. Metodología	50
5.2. Resultados	51
5.3. Conclusiones	59
6. Propiedades Mecánicas en Nanopartículas Huecas.	62
6.1. Metodología	64
6.2. Resultados	66
6.3. Conclusiones	74
7. Conclusiones	76
Referencias	80

Resumen

En esta tesis se estudiaron distintos aspectos de nanopartículas huecas (NPH) por medio de simulaciones de dinámica molecular. Primero, se analizó su estabilidad térmica, la cual está fuertemente relacionada con dos de sus parámetros geométricos: radio externo y espesor. Se observó que bajo algunas combinaciones de parámetros, estas pueden adoptar tres tipos de configuraciones: estable, medio-estable e inestable. Una vez entendido el comportamiento en temperatura, se estudió la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en nanopartículas huecas de Pd. Los resultados sugieren que la cavidad puede usarse de manera ventajosa para aumentar la capacidad de almacenamiento de la nanoestructura, siendo capaz de almacenar hidrógeno en forma gaseosa a presiones cercanas a los 7 GPa. Por otra parte, se realizaron ensayos de nanoindentación que muestran que las NPH pueden soportar esfuerzos comparables a los de las nanopartículas convencionales pero con límites elásticos mucho mayores, ambos resultados pueden ser modificados por medio de la geometría de la nanopartícula hueca. Adicionalmente, por medio de impactos a hipervelocidades con nanoclusters, se observó la resistencia de estas estructuras a mantener su forma esférica, incluso en regímenes donde el nanoproyectíl es capaz de perforar la nanopartícula, donde se evidencia auto-reparación ya sea parcial o total. Todos estos escenarios sugieren que las nanopartículas huecas son un material altamente interesante y versátil, cuyo comportamiento difiere completamente de las nanopartículas

convencionales.

Publicaciones

Este trabajo de tesis y las técnicas aprendidas en su desarrollo dio origen a los siguientes artículos publicados, enviados o en proceso de preparación:

1. “*Model for self-rolling of an aluminosilicate sheet into a single-walled imogolite nanotube*”, R. I. González, R. Ramirez, J. Rogan, J. A. Valdivia, F. Munoz, **F. J. Valencia**, M. Kiwi, The Journal of Physical Chemistry C **118**(48), 28227-28233 (2014).
2. “*Confinement effects in irradiation of nanocrystalline diamond*”, **F. J. Valencia**, J. D. Mella, R. I. Gonzalez, M. Kiwi, E. M Bringa, Carbon **93**, 458-464 (2015).
3. “*Self-rolling of an aluminosilicate sheet into a single walled imogolite nanotube: The role of the hydroxyl arrangement.*”, R. I. González, R. Ramirez, J. Rogan, J. A. Valdivia, F. Munoz, **F. J. Valencia**, M. Kiwi, AIP Conference Proceedings 1702(1), 050004 (2015).
4. “*Metal-nanotube composites as radiation resistant materials*”, R. I. González, **F. J. Valencia**, J. D. Mella, A. C. T van Duin, K. P. So, J. Li, M. Kiwi, E. M. Bringa. Applied Physics Letters, 109 (3), 033108 (2016).
5. “*Hydrogen Storage in Palladium Hollow nanoparticles.*”, **F. J. Valencia**, R. I. González, D. Tramontina, J. Rogan, J. A. Valdivia, M. Kiwi, E. M. Bringa. The Journal of Physical Chemistry C 120 (41), 23836-23841 (2016)
6. “*Hillock formation on nanocrystalline diamond*”, **F. J. Valencia**, R. I. Gonzalez, M. Kiwi, E. M Bringa, Carbon **119**, 219-224 (2017).

7. “*Inducing Porosity on Hollow Nanoparticles by Hypervelocity Impacts.*”, **F. J. Valencia**, R. I. González, J. A. Valdivia, M. Kiwi, E. M. Bringa, J. Rogan. The Journal of Physical Chemistry C 121 (33), 17856-17861 (2017).
8. “*Bending energy of 2D materials: graphene, MoS₂, and Imogolite case*”, R. I. González, **F. J. Valencia**, J. Rogan, J. A. Valdivia, J. Sofo, M. Kiwi, F. Munoz. RSC Advances 8 (9), 4577-4583 (2018).
9. “*On the Stability of Hollow nanoparticles and the simulation of the temperature ramp*”, P. Reyes, **F. J. Valencia**, H. Vega, C. Ruestes, J. Rogan, J. A. Valdivia, M. Kiwi, Inorganic Chemistry Frontiers (2018)
10. “*Growth of Ni nanoclusters on irradiated graphene: a molecular dynamics study*”, **F. J. Valencia**, EE Hernández, EM Bringa, JL Moran-Lopez, J. Rogan, F Munoz, Physical Chemistry Chemical Physics, (2018).
11. “*Ion Implantation un nanodiamonds: size effects and energy dependence*”, A. Shiryaev, J. Hinks, N. Marks, G. Greaves, **F. J. Valencia**, R. González, S. Donnelly, M. Kiwi, A. Trigub, E. M. Bringa and I. Vlasov. Scientific Reports 8 (1), 5099, (2018)
12. “*Indentation on Pd hollow nanoparticles*”, **F. J. Valencia**, C. Ruestes, H. Vega, R. I. González, J. Rogan, J. A. Valdivia, E. M. Bringa, M. Kiwi, *enviado*.
13. “*Mechanical properties of hierachically structured hollow nanoparticles: role of grain size*”, **F. J. Valencia**, C. Ruestes, R. González, J. Rogan, E. M. Bringa, M. Kiwi, *preparación*
14. “*Mechanical properties of polycrystalline nanotubes: Strain rate effects*”, *redacción*

15. “Uniaxial loading on nanocrystalline diamond” . **F. J. Valencia**, E.M Bringa, R. González, M.Kiwi *preparación*.
16. “Nanoindentation of amorphous carbon”, **F. J. Valencia**, J. Santiago, R. Gonzalez, R. I. Gonzalez, C. Ruestes,E. Bringa *preparación*.

Las figuras utilizadas en los siguientes capítulos poseen leyendas en inglés debido a que corresponden a imágenes de los artículos publicados.

Capítulo 1

Introducción

Por nanopartícula (NP) entenderemos un aglomerado de átomos con tamaños menores a los 100 nm, que tienen como rasgo distintivo una alta proporción de átomos superficiales en comparación con átomos tipo *bulk*. Esta condición, puede llevar a cambios sustanciales en las propiedades térmicas [1], mecánicas [2], eléctricas, ópticas [3] e incluso magnéticas [4] de un material. Un ejemplo es el caso de metales como Au y Pd, cuyos efectos magnéticos sólo se han observado en nanopartículas cuyos tamaños son de unos pocos nanómetros [4]. Por estos motivos, es que el estudio de nanopartículas ha sido un tema activo en la comunidad científica durante las últimas décadas. El número considerable de contribuciones científicas que han tratado de caracterizar y entender las propiedades de este tipo de nanomateriales, ha ido acompañada de una tendencia creciente dirigida a mejorar la producción, y el diseño de nanopartículas.

Muchos grupos han buscado sintetizar nuevos tipos de NP con geometrías distintas a las usualmente conocidas (esféricas), tales como: cubos [5], prismas [6], barras [7], discos [8], entre muchas otras. Tal es la relevancia de la geometría de las NP que esto ha llevado a mejoras sustanciales en campos como la óptica, catálisis, entrega de fármacos, entre muchos otros. Ya hacia los últimos años, es que uno de los

avances más novedosos ha cobrado fuerza, esto es: el diseño de NP con cavidades interiores o más comunmente denominadas nanopartículas huecas (NPH). Estas NPH han demostrado tener una mejora considerable en su capacidad catalítica [9–12] y de almacenamiento [13] en comparación con sus respectivas NP. Además, al presentar una menor densidad específica y una razón favorable entre superficie y volumen las hace un material más económico que una nanopartícula convencional.

Entre los aspectos más importantes en el desarrollo de NPH, está su potencial uso como un material de almacenamiento, uno de los primeros avances en esta dirección fue realizado en NPH de Fe_2O_3 [14,15]. Estas mostraron capacidades superiores para el almacenamiento de litio, a tal punto, que abrió una oportunidad en el uso de estas nanopartículas como material con aplicaciones tecnológicas. Tal fue la aceptación que hasta la fecha se han sintetizados NPH de diversos materiales como Al_2O_3 [16], SnO_2 [17], Co_3O_4 [18], TiO_2 [19], entre otras. Basado en el mismo principio, se observó que NPH de Li_2HMg [13] muestran un incremento en la capacidad de almacenamiento, tiempos de absorción y liberación de hidrógeno, superando con creces al mismo en el *bulk*, o a su respectiva NP, lo que las hace un candidato para la fabricación de celdas de combustibles basadas en hidrógeno.

Otra aplicación destacable, ha sido su desempeño en catálisis, donde la actividad catalítica esta ligada al tamaño, forma, bordes y terminaciones de la superficie de una NP. Por su parte, en una NPH, debido a la presencia de dos superficies (interna y externa), existe una mayor variedad de sitios activos que favorecen la catálisis [20]. Un ejemplo de esto ocurre en el caso de Pt, donde NPH han mostrado una mejora en su capacidad catalítica con respecto a la nanopartícula sólida [21]. Aún más drástico es el caso de una nanocaja, la cual mostró un incremento de 1.5 veces la capacidad catalítica con respecto a una NPH [22]. Más allá del caso de Pt se ha visto que

en NPH de SiO_2 , con tamaños de hasta los cientos de nanómetros, y paredes poco reactivas han sido utilizadas como nanoreactores [23,24], donde la cavidad es usada como centro de síntesis para moléculas complejas [25].

Por los motivos ya mencionados, es que una serie de trabajos experimentales se han esforzado en sintetizar distintos tipos de NPH las cuales pueden ser metálicas [26], *core-shell* [27], porosas [10] e incluso con distintas geometrías [28,29]. Las técnicas de síntesis de la NPH pueden ser clasificadas principalmente en dos tipos: (i) aproximación basada en el remoción del núcleo, en la cual se usa un núcleo desechable como modelo, y (ii) mediante un automodelo, en la cual el hueco es creado a partir de una esfera sólida. El primer método es el más común ya que permite la producción a gran escala de NPH con diámetros controlados, en este caso, si el núcleo usado como modelo es metálico, este puede ser removido de manera selectiva mediante el efecto Kinkerdal [30]. Una técnica alternativa al efecto Kinkerdall fue propuesta mediante el proceso de ablación laser. En este caso, el núcleo es removido mediante un procesos de vaporización selectiva [31,32] debido a las excitaciones electrónicas inducidas por un láser. Mediante este proceso, las NPH pueden ser producidas de manera masiva en fracciones de segundo.

A pesar de la gran evidencia experimental, los estudios teóricos en el área de las NPH permanecen escasos. Hasta la fecha, algunos trabajos teóricos en NPH de Au han estudiado, mediante dinámica molecular clásica, la estabilidad térmica como función de los radio externo e interno [33]. De manera similar se ha estudiado la estabilidad durante la coalescencia de dos NPH de Ag [34] de distintos tamaños, observando que la interfaz entre las dos NPH actúa como centro de nucleación de fallas de apilamiento previo al colapso de ambas. Por otro lado, la respuesta ante aumento

de temperatura fue estudiada en NPH de aleaciones del tipo Hueco@Core@Shell, específicamente en el caso de Pt@Au y Au@Pt [35]. Este trabajo muestra valores negativos en las curvas de calor específico, debido a que previo al punto de fusión las NPH colapsan en NP sólidas, las cuales son más estables que su contraparte hueca. Todos estos estudios indican que las NPH son sensibles al aumento de temperatura.

Más allá de las mejoras sustanciales en catálisis y almacenamiento, uno de los requerimientos mínimos para que las NPH sean un verdadero candidato en aplicaciones tecnológicas está ligado a sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, una combinación de flexibilidad y resistencia, es un requisito básico para generar materiales que puedan ser manipulados de manera libre y eficiente. En el caso de las NPH, estas pueden ser consideradas como materiales frágiles, las cuales pueden colapsar ante ciertos estímulos externos, perdiendo sus propiedades únicas. Sin embargo, a lo largo de esta tesis, se muestra una serie de situaciones donde las NPH exhiben una alta resistencia ante perturbaciones extremas, ya sea, por altas tasas de almacenamiento de H (en el caso de NPH de Pd); resistencia a deformación por nanoindentación; o resiliencia al impacto de proyectiles. Dado el desempeño mostrado en estos campos, hace natural imaginar que las NPH puedan ser usadas como un material de revestimiento, una idea alejada de las convencionales aplicaciones de este tipo de materiales.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el Cap. 2 se presenta la descripción de las técnicas de dinámica molecular y las principales herramientas de análisis utilizadas. En el Cap. 3 se discute la estabilidad de diferentes NPH tanto de estructura fcc como bcc, enfocándose en el efecto de la temperatura y la forma que las NPH pueden adoptar. En el Cap. 4 se estudia su capacidad de almacenamiento, basándose en el problema de absorción de hidrógeno en NPH de Pd. Siguiendo, el Cap. 5 muestra la resistencia de NPH ante nanoimpactos, y se discute sobre la

posibilidad de utilizar NPH como materiales de revestimiento. En el Cap. 6 se estudia las propiedades mecánicas de las NPH por medio de técnicas de nanoindentación, en NPH prístinas con distintos tamaños, espesores, y orientaciones. Finalmente, en el Cap.7 se discuten los principales resultados y se presentan conclusiones de este trabajo mencionando también sus principales proyecciones.

Capítulo 2

Métodos

El estudio de diferentes fenómenos físicos mediante simulaciones computacionales es de vital importancia en muchas áreas de la ciencia y la tecnología. En particular, en disciplinas como la nanociencia, el uso de herramientas computacionales cobra relevancia principalmente porque los fenómenos importantes ocurren a escala atómica. Debido a los tamaños de las NPH, se hace necesario estudiar sistemas con miles a millones de átomos durante tiempos suficientemente largos para extraer las propiedades termodinámicas de interés. Esto hace del uso de métodos de dinámica molecular clásica una gran herramienta para estudiar NPH, ya que técnicas como DFT o TB-DFT son computacionalmente inviables para sistemas de esta magnitud.

En dinámica molecular (DM) clásica los átomos son tratados como partículas puntuales, las cuales interactúan mediante un potencial interatómico que encierra la física del problema a estudiar. Dicho potencial generalmente es construido considerando una colección de datos, tales como, parámetros de red, energías de superficie, constantes elásticas, energías de fallas de apilamiento, entre muchos otros. Todo este espacio de parámetros es usualmente recopilado mediante cálculos de primeros principios y/o por mediciones experimentales. Una de las principales limitaciones se debe a que los potenciales interatómicos son construidos con los datos relevantes al proble-

ma a estudiar, lo que hace que la transferibilidad entre distintos problemas sea baja y generalmente una validación previa es necesaria para asegurar el funcionamiento correcto de la parametrización usada. Una vez escogido el potencial, es posible hacer evolucionar el sistema en el tiempo y extraer una serie de propiedades tales como temperatura, fuerza, presión, energía, esfuerzos, entre muchas otras, a partir de la segunda ley de Newton:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla} V(r_{ij}), \quad (2.1)$$

donde t es el tiempo, m_i la masa, \vec{r}_i la posición del átomo i . Por su parte, $V(r_{ij})$ define el potencial de interacción. El principal problema, es que este conjunto de ecuaciones no tiene una solución analítica para sistemas de muchas partículas. Por lo tanto, una solución numérica es la forma resolver este tipo de problemas. Si bien existen muchos métodos numéricos capaces resolver este tipo de ecuación diferencial, el algoritmo de Verlet con velocidad, ha sido uno de los más usados en dinámica molecular clásica ya que posee un bajo costo computacional y un error asociado que escala δt^2 , donde δt es el paso de tiempo en el proceso de integración de las ecuaciones de movimiento. Este algoritmo determina las posiciones y velocidades mediante:

$$r_{n+1} = r_n + v_n \delta t + \frac{1}{2} a_n \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4)$$

y

$$v_{n+1} = v_n + \frac{a_{n+1} + a_n}{2} \delta t + \mathcal{O}(\delta t^2)$$

donde r , v y a corresponden a la posición, velocidad y aceleración respectivamente, mientras que el subíndice n hace referencia al n -ésimo paso de tiempo. Usualmente si el sistema se integra de esta forma, la energía (E), número de partículas (N) y

volumen (V) del sistema se mantiene constante, lo cual se conoce como un ensamble del tipo microcanónico NVE . Existen ciertas situaciones donde las simulaciones de dinámica molecular tratan de acercarse lo más posible a un experimento, por ejemplo, incluir reservorios en caso de que exista temperatura constante o barostatos si el sistema está sometido a una presión externa. En estas situaciones, la elección del ensamble permite modificar las ecuaciones de movimiento del sistema con el objetivo de obtener la propiedad termodinámica deseada. Uno de los casos más usuales es el ensamble Canónico (NVT), el cual mantiene el número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constante, permitiendo realizar simulaciones, bajo la suposición de que los átomos se encuentran conectados a un reservorio a temperatura T . Alternativamente, al ensamble Canónico, es posible fijar la temperatura del sistema mediante un algoritmo de reescalamiento de velocidades, el cual escala de manera aleatoria la velocidad de las partículas hasta que el sistema alcance la temperatura deseada por medio de la relación:

$$\frac{1}{2}m\langle v \rangle^2 = \frac{3}{2}NkT,$$

donde k es la constante de Boltzmann, m la masa y $\langle v \rangle$ la velocidad promedio de las partículas.

2.1. Materiales Cristalinos.

Hasta la fecha la técnica de DM se ha utilizado para modelar diversos materiales, tales como moléculas, polímeros, materiales cristalinos o amorfos, metales, medios granulares o incluso proteínas y/o aminoácidos. De todos estos, esta tesis se enfoca en la simulación de NPH metálicas, cuya estructura es principalmente cristalina. Un material monocristalino, es aquel cuyos átomos están perfectamente ordenados,

siguiendo un patrón que se repite en el espacio. La unidad base para formar un cristal se denomina celda unitaria. Dentro de las celdas más comunes se encuentra la celda cúbica simple (SC), cúbica centrada en los lados (FCC), cúbica centrada en la base (BCC) y la celda hexagonal compacta (HCP).

En la figura 2.1 se ilustran las celdas unitarias de las redes más comunes. La celda SC consiste en un cubo donde cada vértice posee un átomo, a diferencia de un red más compacta como es el caso de la red (FCC), la cual posee un átomo en cada vértice además de cada cara del cubo, este tipo de celda es una de las más usuales en metales de transición como es el caso de Au, Pt, Cu, Ni, etc. En el caso de la celda BCC, los átomos se disponen en los vértices y en el centro del cubo, casos comunes en la tabla periódica son metales tipo Fe y W. Finalmente, la celda HCP, se construye a partir de un prisma hexagonal con átomos en cada uno de sus vértices, un átomo en el centro de la base y tres átomos en el centro de la celda formando un triángulo equilátero, este caso esta presente en materiales tipo Co, Ti y Mg, entre otros.

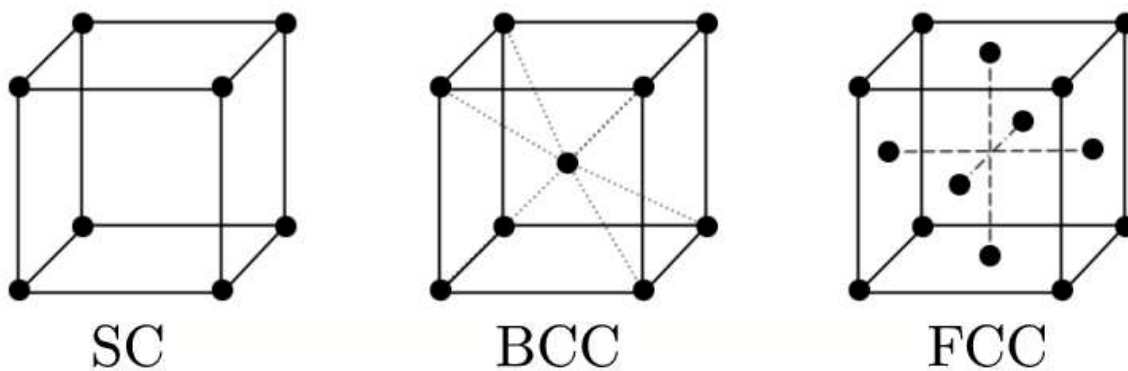


Figura 2.1: Redes cristalinas más comunes

2.2. Análisis de defectos

Debido a que el número de partículas involucradas en las simulaciones realizadas puede ser del orden de millones de átomos, es necesario introducir herramientas que permitan reconocer defectos o alteraciones en la red cristalina de manera sistemática. Tales defectos pueden ser clasificados en: defectos intersticiales, vacancias, deslizamiento de planos o formación de dislocaciones, entre muchos otros. A continuación, daremos una breve descripción de cada uno de los algoritmos empleados para el reconocimiento de defectos.

2.3. Common neighbor analysis (CNA)

El análisis de CNA, es un algoritmo que calcula un patrón característico para un par de átomos, de esta forma define la estructura de su entorno. El parámetro de CNA permite identificar los átomos que se encuentran en estado cristalino y diferenciarlos de otros, es decir, si hay presencia de defectos, vacancias, regiones amorfas o superficies. El algoritmo calcula usando un cierto radio de corte que cumple la función de buscar átomos vecinos que se encuentran en la cercanía del átomo estudiado. Existe una variación del algoritmo CNA desarrollada por Stukowsky *et al.* [36] que emplea un radio de corte adaptativo (r_c), útil por ejemplo, en el caso de materiales con coexistencia de fases, en este caso, un CNA adaptativo, determina el r_c óptimo para cada partícula del sistema.

2.4. Parámetro de Simetría Central (PSC).

Este algoritmo determina el desorden local de una red cristalina, lo cual sirve para estudiar si un átomo es parte de una red cristalina, un defecto puntual, dislocación o

un átomo superficial. Este parámetro puede obtenerse mediante la siguiente formula:

$$\text{PSC} = \sum_i^{N/2} \left| \vec{R}_i + \vec{R}_{i+N/2} \right|^2,$$

donde N es el número de átomos vecinos a considerar, los cuales pueden ser 12 u 8, en el caso de celdas FCC y BCC respectivamente. En la ecuación, los términos \vec{R}_i y $\vec{R}_{i+N/2}$ corresponden a vectores que van desde un átomo central hasta un par de los vecinos más cercanos. Para cada átomo existe un total de $N(N-1)/2$ permutaciones posibles, de las cuales el PSC se obtiene por la suma de los $N/2$ menores.

2.5. Teoría de Dislocaciones

Hasta el momento se ha discutido una serie de algoritmos que permiten determinar defectos puntuales, vacancias o regiones donde un material no presenta una red cristalina perfecta. Sin embargo, existen tipos más complejos de defectos o irregularidades en la red cristalina, como es el caso de las dislocaciones. Una dislocación es usualmente definida como una línea de defectos, y se produce cuando un grupo de átomos pierde su localización y se desplazan de manera colectiva. Las dislocaciones son conocidas como el defecto responsable del deslizamiento entre planos de una red cristalina, mecanismo por el que la mayoría de los metales se deforman plásticamente. En la Fig. 2.2 se ilustra una red cristalina del tipo SC, la cual se encuentra distorsionada debido a la presencia una dislocación. En general, una dislocación puede moverse de manera dinámica por un material, interactuar mediante campos de esfuerzo con otras dislocaciones o dar origen a nuevos tipos de dislocaciones. En este trabajo, debido al tipo de sistemas estudiados, nos centraremos principalmente en describir dislocaciones en materiales con ordenamiento FCC. Estas, desde el punto de vista de teoría de dislocaciones se producen por medio de un deslizamiento de un

plano $\{111\}$ en la dirección $1/2\langle\bar{1}10\rangle$, este movimiento es usualmente conocido como una dislocación perfecta. Sin embargo, si el proceso es energéticamente favorable, una dislocación se descompone en dislocaciones parciales mediante:

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] = \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$$

donde a es el respectivo parámetro de red del cristal FCC. Usualmente una dislocación parcial da origen una formación de planos HCP dentro de un estructura FCC. El hecho de que una dislocación parcial genere planos de átomos HCP (ABABAB), está relacionado con la secuencia de apilamiento en las capas atómicas de la celda FCC (ABCABCABC). Un deslizamiento en el plano $\{111\}$ en una red FCC, produce un cambio en el apilamiento ABCABCABC a uno de la forma ABCACAB, tal como se muestra en la Fig. 2.3. La secuencia CACA representa una estructura de cuatro capas de planos HCP, la cual comúnmente se denomina falla de apilamiento o *Stacking Fault* (SF). Otro ordenamiento común, son las denominadas maclas, que están representadas por un ordenamiento del tipo ABCACBCA, donde la secuencia ACB denota dos planos HCP separados por un plano HCP.

2.6. Potenciales

La parte crucial de toda simulación de DM, consiste en la elección del potencial de interacción entre partículas. Una de las primeras aproximaciones fue usar el potencial ampliamente conocido de Lennard-Jones, el cual consiste:

$$V(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right),$$

donde ϵ y σ son parámetros que controlan la profundidad del pozo del potencial y σ la distancia de enlace respectivamente. Esta aproximación fue propuesta en 1924 y

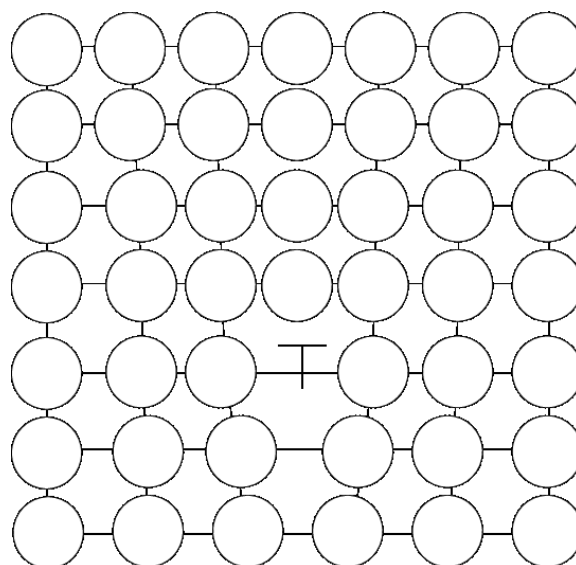


Figura 2.2: Ilustración de una dislocación en una red SC, el símbolo T muestra la línea de la dislocación.

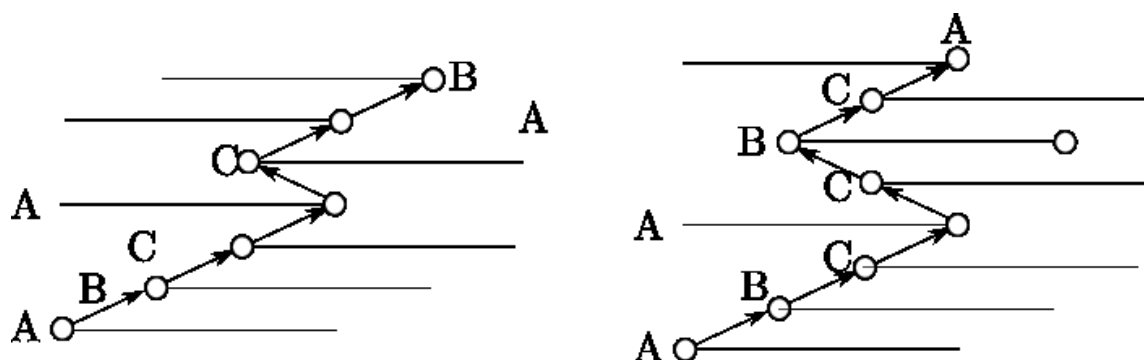


Figura 2.3: A la izquierda se muestra un ordenamiento correspondiente a una falla de apilamiento, mientras que a la derecha la secuencia describe una macla.

fue diseñada principalmente para la reproducir la interacción entre gases nobles. Ya hacia principios de 1980, se intentó utilizar sin éxito sistemas metálicos. Una de las principales falencias era su capacidad de reproducir ciertos parámetros estructurales, tales como, las energías de falla de apilamiento y formación de maclas, en conjunto con las energías de formación y constantes elásticas. Una solución a esta problemática fue propuesta por Daw y Baskes mediante el conocido potencial o modelo del átomo

embebido [37] (EAM). Este potencial propone que la interacción entre dos átomos puede ser modificada dependiendo de la distribución de átomos vecinos, por medio de una función de embebido.

$$V(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) + F(\rho_i),$$

donde $\phi(r_{ij})$ corresponde a un potencial de pares para la interacción ión-ión, ρ representa la densidad electrónica del entorno del átomo i , y F es la función de embebido que representa la energía necesaria para ubicar un átomo en una nube electrónica. Este modelo entrega una excelente descripción de propiedades estructurales de metales en *bulk*, y desde su formulación considerables esfuerzos han sido realizados para incluir mejoras al momento de reproducir materiales (energías de superficie, energías de fallas de apilamiento, etc). Sin embargo, esta familia de potenciales tiene limitaciones para representar moléculas o NP pequeñas. En estos casos, puede ser utilizado potenciales más sofisticados, como es el caso de ReaxFF [38] (*Reactive Force Field*) el cual considera transferencia de electrones entre átomos cercanos, además de la creación y destrucción de enlaces:

$$E_{total} = E_{pair} + E_{coul} + E_{vdw} + E_{bond} + E_{torsion} + E_{dihedral}$$

donde E_{pair} es la energía de un potencial de pares, E_{coul} corresponde a interacciones Coulombianas, E_{bond} da cuenta de la entre átomos interacción debido a enlaces, mientras que $E_{torsion}$ y $E_{dihedral}$ corresponde a interacciones por rotaciones y torsiones asociadas a grupos de átomos dentro de una molécula.

2.7. Construcción de NPH

Cada NPH fue creada cortando una cavidad esférica de un *bulk* FCC del material con la orientación cristalina deseada. De esta forma, se obtiene una configuración

esférica hueca caracterizada por su radio externo R_{ext} y el espesor de su corteza w , ambos en unidades del parámetro de red del material. En lo referente a esta tesis las estructuras generadas se obtuvieron cortando un *bulk* metálico FCC con orientación cristalina $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. El principal problema de esta metodología está relacionado con la posterior relajación de la estructura, la cual es crucial al momento de obtener resultados más realistas. Una descripción más extensa de estos efectos será discutida en el capítulo 3.

2.8. Presión atómica

La presión de un átomo i en una estructura cristalina fue calculada a partir del tensor de esfuerzo, utilizando la relación:

$$p_i^{\alpha\beta} = -\frac{1}{3} \text{Tr} \left[\frac{m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_{i \neq j} F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta}{\Omega_i} \right], \quad (2.2)$$

donde el primer término es la contribución térmica, m_i es la masa, v_i^α y v_i^β se refiere a la componente α y β de la velocidad del i -ésimo átomo. El término Ω_i es el volumen atómico, F_{ij}^α corresponde a la componente α de la fuerza entre un átomo i y j , mientras que r_{ij}^β es la componente β del vector que va desde la partícula i hacia la partícula j . El volumen atómico Ω_i , es estimado basados en la definición del radio de Pauli [39] suponiendo que el átomo tiene forma esférica. Esta suposición permite resultados similares en comparación con otros algoritmos usados para calcular el volumen atómico, tal como la teselación de Voronoi. [40]

2.9. Códigos de DM y pos-proceso

Las presentes simulaciones de dinámica molecular han sido realizadas mediante el software LAMMPS [41] (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), el cual es un código abierto escrito en lenguaje C++ que puede ejecutar cálculos en paralelo mediante técnicas de *message-passing* o descomposiciones del dominio de simulación. Además, permite cálculos en multiprocesador por medio del uso de GPU (*Graphics Processing Units*), lo que posibilita estudiar sistemas con un gran número de átomos sin la necesidad de usar servidores.

Una vez realizadas las dinámicas de los sistemas, es necesario analizar las distintas propiedades mecánicas y termodinámicas. Como herramienta de visualización y análisis de datos se utilizó el *software OVITO* [42] (*Open Visualization Tool*), con el cual se pueden realizar análisis estructurales y estadísticos de los datos obtenidos a partir de las simulaciones, además este programa cuenta con un módulo en lenguaje Python 3.4, que permitire implementar a voluntad las propiedades a estudiar del sistema.

Adicionalmente, una descripción más refinada de la estructura cristalina fue obtenida con la herramienta *Crystal Analysis Tool* [36], la cual es un conjunto de algoritmos que usa distintos métodos de reconocimiento de defectos, para generar un única huella para cada estructura. Esta huella es buscada en una base de datos de patrones la cual no sólo contiene información, sino que también permite determinar las posiciones atómicas relativas a otras estructuras cristalinas, por medio de mapas de gráficos.

Capítulo 3

Estabilidad Térmica de Nanopartículas Huecas

En este capítulo se discutirán los criterios usados para la implementación de simulaciones de dinámica molecular. Esta discusión surge ya que en general, las NPH son estructuras meta-estable, debido a que su configuración está lejos de el mínimo global de energía, lo que frecuentemente las hace propensas a colapsar bajo perturbaciones. De hecho, un incremento de temperatura puede inducir colapsos estructurales mediante la reducción de su cavidad y, por lo tanto, la pérdida de su particular geometría. La estabilidad térmica ha sido estudiada previamente mediante simulaciones de dinámica molecular, sin embargo, en estos estudios no se ha hecho énfasis en la rampa de temperatura empleada y si los resultados son robustos ante esta elección.

Las simulaciones de NPH que han sido reportadas hasta la fecha, comienzan con una configuración que es obtenida mediante un recorte del *bulk* de dos esferas concéntricas, con un radio interno y externo dado. Sin embargo, este procedimiento da origen a estructuras que están lejos del equilibrio, ya que las superficies creadas son arbitrarias, estas pueden introducir un remanente de esfuerzo. Pareciera ser una mejor elección, implementar un algoritmo de minimización de energía que de manera

eficiente relaje el sistema; sin embargo, si la barrera de energía es pequeña, se puede producir el colapso de la NPH. Una aproximación diferente, y la más usual, consiste en subir lentamente la temperatura del sistema para permitir el reordenamiento de los átomos. [33, 35, 43–45] Es frecuente que la rampa de temperatura adoptada eleva la temperatura linealmente desde 0 a 300 K en lapsos de 0.2 ns. Desafortunadamente la elección de una rampa particular da origen a diferentes resultados cuando se parte con una configuración que está lejos de ser una estructura en equilibrio.

La rapidez para disipar la energía y los esfuerzos, no son necesariamente los mismos que en el caso de una NP, que en superficies o en el *bulk*. De hecho, son factores determinantes en la formación de defectos por deslizamiento de planos, y la subsiguiente formación de fallas de apilamiento y maclas. [33] Este tema es el principal asunto a tratar en este capítulo, y puede ser formulado de la siguiente manera: ¿Cómo la rampa de temperatura afecta los resultados de la simulación? El principal objetivo es entregar un análisis cuantitativo con el fin de establecer cuales son las rampas de temperatura que permiten resultados confiables.

La estabilidad de NPH fue definida por Jiang *et al.*, [33] estableciendo tres posibles caracterizaciones que una configuración inicial puede adoptar: i) **estable**, si la configuración inicial mantiene su forma; ii) **medio-estable**, si ocurre un colapso parcial, pero sin perder la cavidad; y, iii) **inestable** si la NPH colapsa en lo que sería una nanopartícula sólida. Para mostrar esta caracterización ellos establecieron un diagrama de fase en dos dimensiones, el cual se explica en detalle en la sección de resultados. Recientemente, Jiang *et al.* [45] también investigó el rol de la temperatura en el diagrama de fase. En ambos estudios, la estructura final depende de la combinación del radio externo, el espesor de la corteza de la NPH y de un factor térmico. Muchos autores han reportado propiedades térmicas de las NPH pero no

han enfatizado en la elección de la rampa de temperatura. [43, 45, 46]

Ya que el Pt es uno de los materiales más importantes usados ya sea en catálisis como almacenamiento de gases, particularmente hidrógeno, nuestro foco de atención se centra en modelar la estabilidad térmica de una NPH de Pt, por medio de simulaciones de dinámica molecular. Para hacer esto, se construyen tres diagramas distintos siguiendo el procedimiento propuesto por Jiang *et al.* [33]; cada uno de estos diagramas tiene una rampa distinta de temperatura.

Vale la pena destacar que las NPH han recibido mucha atención recientemente. En particular, Akbarzadeh *et al.* [47] estudió NPH de AuAg por medio de técnicas similares a las implementadas aquí, además de la estabilidad en NPH de Ni-Pd. [48] Ellos modelaron NPH de un solo tamaño y distintas morfologías concluyendo que ellas son inestables a temperatura ambiente. Acá se generalizará el estudio para diferentes tamaños y distintos esquemas de temperatura; además, se compararán nuestros resultados con los de otros elementos.

3.1. Métodos y detalles computacionales.

La estabilidad térmica de diferentes NP de Pt fue estudiada por medio de simulaciones de DM usando el código LAMMPS [41]. La interacción entre átomos de Pt es modelada mediante el potencial EAM [49], usando la parametrización propuesta por Sheng, [50], la cual permite resultados satisfactorios para las constantes elásticas, coeficientes de difusión, y energías de las fallas de apilamiento. Si bien es cierto, en la literatura existen potenciales más complejos, como por ejemplo Tersoff [51], COMB [52] o ReaxFF. Sin embargo, las NPH estudiadas aquí son principalmente cristalinas, por lo que la elección de un potencial tipo EAM desde nuestro entender, es la mejor alternativa debido por el baja demanda computacional y los largos

tiempos de simulación empleados para realizar este estudio.

Todas las NPH obtenidas tienen inicialmente un radio externo de $a_0 \leq R_{\text{ext}} \leq 60 a_0$, y un espesor entre $0.5 a_0 \leq w \leq 6 a_0$, donde $a_0 = 3.92 \text{ \AA}$ es el parámetro de red del Pt. Estos rangos de tamaño corresponden a NPH que contienen desde miles a millones de átomos. La temperatura de cada estructura se elevó desde 0 a 300 K por medio de un algoritmo de reescalamiento de velocidades, usando tres rampas de temperatura diferentes: 0.3, 1.5 y 30 K/ps, las cuales en tiempo de simulación corresponden a 0.01, 0.2 y 1.0 ns, respectivamente. Cuando se alcanza la temperatura deseada, el termostato es desconectado y la evolución de la NPH es monitoreada en el ensamble NVE durante 0.2 ns, con el objetivo de verificar la estabilidad de la configuración final en ausencia del termostato.

Los análisis estructurales de defectos fueron realizados por medio del CNA, mientras que las dislocaciones se estudiaron con los algoritmos DXA [36]. El algoritmo DXA transforma la representación atomística de un cristal con dislocaciones, en una representación basada en una red de líneas de dislocación, siendo capaz de identificar los vectores de Burger de cada trazo de una dislocación.

3.2. Resultados y discusión

Los diagramas de estabilidad obtenidos para cada una de las rampas de temperatura son observados en la figura Fig. 3.1. Cada diagrama fue generado siguiendo el esquema establecido previamente por Jiang *et al.* [33]. En cada diagrama se ilustra la influencia de la rampa de temperatura escogida para termalizar el sistema a 300 K. En los tres casos estudiados se nota que si el espesor es superior a los $2a_0$, las 81 NPH que fueron simuladas preservan su configuración hueca, sin embargo, la principal diferencia ocurre en las llamadas estructuras estables y medio-estables. De

hecho, para la rampa de 30 K/ps la proporción estable/medio-estable es $\approx 21\%$, mientras que para una rampa más lenta de 1.5 K/ps, la proporción aumenta a un 37%. Cuando se utiliza una rampa aún más lenta de 0.3 K/ps se nota que la razón se eleva hasta un 50%. En los tres casos mencionados, las estructuras medio-estables se deben principalmente a la formación de defectos planares, especialmente fallas de apilamiento, y en una menor proporción debido a maclas (cuando el espesor de la NPH es menor). La transición de estable a medio-estable en todos los casos ocurre durante los primeros picosegundos de simulación, y puede ser atribuida al aumento súbito de energía cinética debido al reordenamiento de los átomos, motivado por los esfuerzos producidos por la presencia de la cavidad.

De los resultados obtenidos es claro que existe una fuerte correlación entre la manera en que la temperatura es aumentada y la fracción de NPHs estable y medio-estable obtenidas; es decir una rampa con un incremento rápido de temperatura favorece la formación de estructuras del tipo medio-estable. Desde el punto de vista de las simulación, el termostato añade energía cinética al sistema sin dar el tiempo suficiente para que la NPH alcance un quasi-equilibrio. Sin embargo, si la energía cinética es cedida lentamente al sistema, la NPH tiene suficiente tiempo para permitir la relajación de su estructura, ya sea por la reconstrucción de su superficie, distribución de esfuerzos o por la contracción de la cavidad. De esta manera se evita la formación de fallas de apilamiento y el colapso de la NPH hacia una NP. De los resultados obtenidos se observa que una NPH cuyo espesor w es mayor a dos veces el parámetro de red ($w > a_0$) constituye un requerimiento mínimo para la síntesis exitosa de una NPH, ya que espesores menores son estructuralmente inestables.

En la Fig. 3.2 se ilustra la temperatura vs el tiempo de una simulación en el ensamble microcanónico de NPH con espesor fijo y distintas razones de aspecto. En

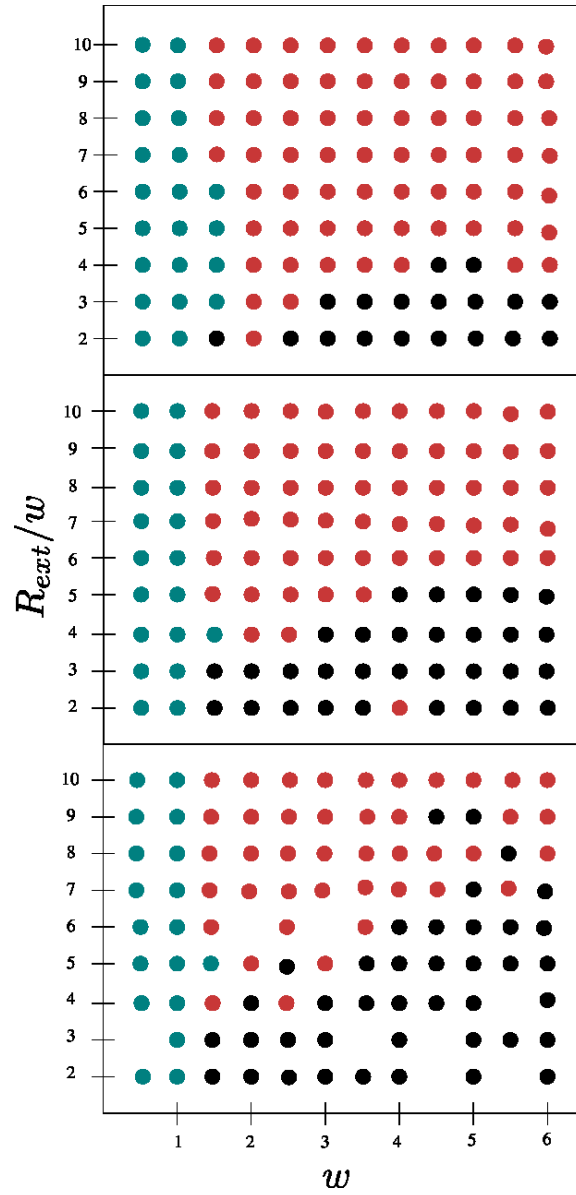


Figura 3.1: Tres diagramas de estabilidad diferentes para las rampas de a) 30 K/ps, b) 1.5 K/ps y c) 0.3 K/ps. Círculos Rojo, azul, y negro corresponden a estructuras del tipo medio-estable, inestable y estable, respectivamente. En la figura, w es el espesor de la corteza y mientras que R_{ext} es el radio externo de NPH.

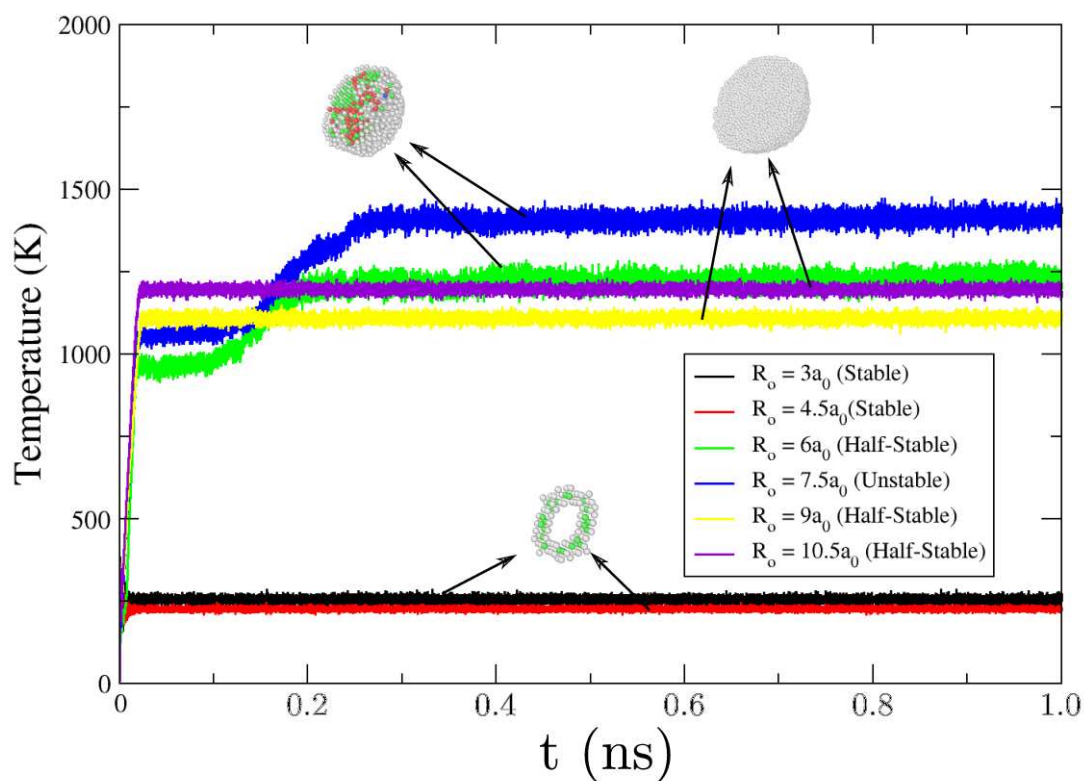


Figura 3.2: Temperatura como función del tiempo para NPH con distintas razones de aspecto. El espesor, para cada caso es mantenido en $w/a_0 = 1.5$. La figura ilustra un corte planar de la estructura resultante después de unos pocos picosegundos de simulación. Rojo, verde, y azul denotan estructuras cristalinas del tipo hcp, fcc y bcc, respectivamente, mientras que átomos de color blanco representan partículas sin una estructura cristalina bien definida.

la figura se ilustra que para razones de aspecto $A = R_{\text{ext}}/w = 2$ y 3 las NPHs alcanzan un equilibrio luego de unos pocos picosegundos, aproximándose a una temperatura final por debajo de los 300 K. Sin embargo, para $A = 4, 5, 6$ y 7 las NPHs colapsan durante los primeros 20 ps en estructuras del tipo inestable. Como consecuencia del colapso, la temperatura incrementa alcanzando valores muy cercanos al punto de fusión del material. Si analizamos nuevamente, la Fig. 3.1 se observa que para el espesor de $w = 1.5a_0$, es esperable encontrar los tres tipos de configuraciones posibles (estable, medio estable e inestable) para cada una de las rampas empleadas. Esto una indicación de que algunas configuraciones del tipo medio estable, se deben exclusivamente a los efectos del termostato, debido a que no pueden ser estabilizadas una vez que el deslizamiento de planos comienza.

En la Fig. 3.3 se muestran los perfiles de presión como función del radio de la NPH cuyo espesores son de $w = 1.5a_0$. La línea punteada gris delimita los perfiles de presión iniciales de cada estructura. Como se observa en la línea gris, cada NPH se encuentra inicialmente en tensión, cuyos valores máximos se dan en la superficie interna y en la externa. Luego de unos pocos picosegundos la mayoría de los esfuerzos son disipados debido a la compresión de la superficie interna y externa. Una vez que la cavidad interna es comprimida, los átomos en ambas superficies relajan debido a la reconstrucción de la superficie, disminuyendo de esta forma, los picos de esfuerzo en cada superficie. Esta reconstrucción ha sido vista en distintas superficies metálicas, incluyen películas delgadas. [53]

Bajo este análisis, en las configuraciones estables, los átomos de las capas centrales, los cuales se encuentran en compresión, son capaces de resistir la tensión de cada superficie. En el caso de las configuraciones medio-estable, la corteza no es capaz de resistir los esfuerzos de la superficie, por lo que la NPH se comprime incrementando

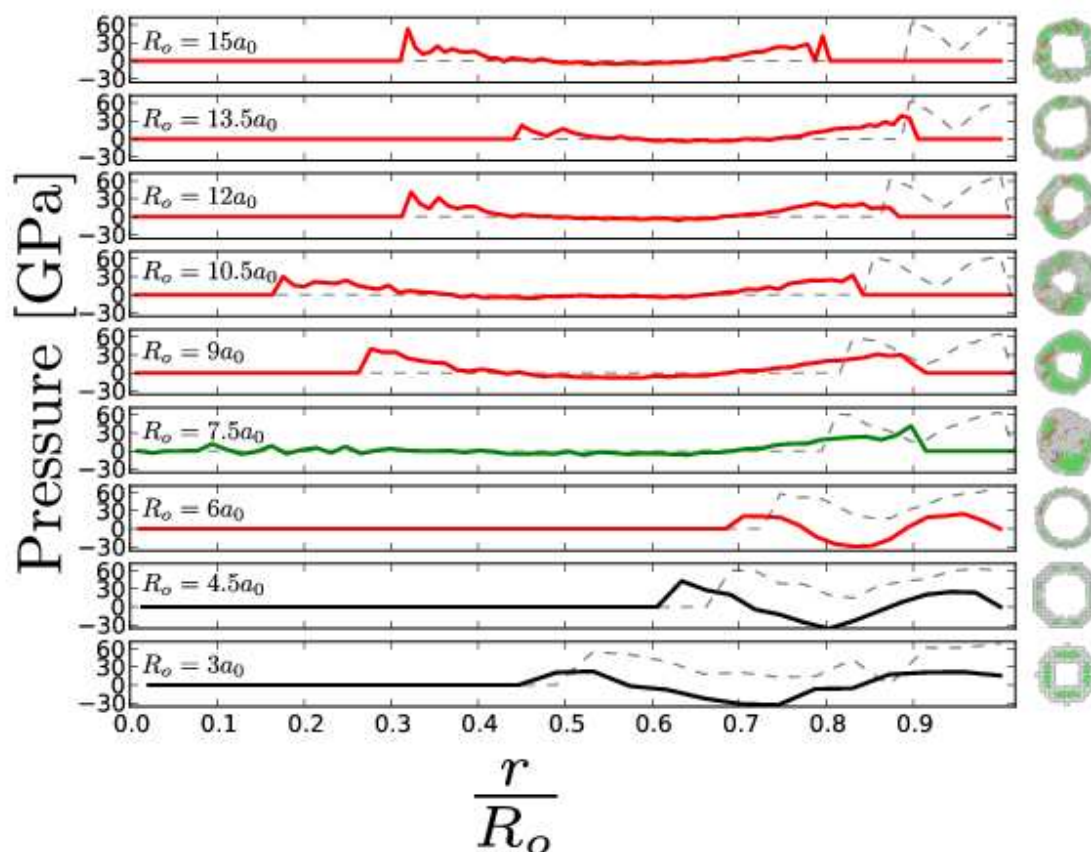


Figura 3.3: Perfiles radiales de presión para una NPH estable (negro), medio estable (rojo) e inestable (verde). La línea punteada gris corresponde a perfiles de presión, los cuales muestran que la configuración inicial se encuentra siempre en tensión, cuyos picos se encuentran siempre en la vecindad de las superficies internas y externas. Paneles derechos muestran un CNA de la configuración final de NPH; átomos verde y rojo corresponden a fcc y bcc, respectivamente.

el espesor de corteza, hasta compensar el esfuerzo producido por la superficie. Por otro lado, como se muestra en la Fig. 3.3, no hay una diferencia importante entre los picos de esfuerzo de la superficie externa y externa. Este resultado está en concordancia con medidas de difracción de rayos X en NPH tanto de Pt como de distintos metales de transición, [46] donde son observados los picos característicos de cada material.

Los esfuerzos de cizalle son ilustrados en la figura Fig. 3.4. El seguimiento de su evolución entrega información de los mecanismos involucrados en la formación de defectos en la NPH. In la Fig. 3.4a, hay un claro gradiente de esfuerzos en la superficie de la NPH, con una acumulación de esfuerzo de cizalle localizado en las superficies $\{100\}$, en contraste de los planos $\{111\}$ cuyos átomos se encuentra relajados. Después de 10 ps, la acumulación de esfuerzos de cizalle es distribuida sobre toda la NP, resultando en la nucleación de una falla de apilamiento en la superficie $[100]$. Este tipo de fallas es comúnmente observada en NP fcc bajo indentación, donde la interacción de cuatro planos $\{111\}$ permite la nucleación de dislocaciones parciales cercanas a la superficie $[100]$. El deslizamiento de planos debido a la distribución de esfuerzos, tiene como consecuencia la formación de una falla de apilamiento delimitada por dos dislocaciones parciales Shockley (inset en Fig. 3.4b), junto con la disminución de los esfuerzos de cizalle en la región cercana a la falla. Un seguimiento de la dinámica de la NPH en tiempos cercanos al nanosegundo no revelan un cambio aparente en su forma y estructura, sin evidencia de formación de movimiento y/o formación de dislocaciones adicionales.

Un punto a destacar, es cuán relevantes y generales son los efectos encontrados cambiando la rampa de temperatura en la simulación de NPH de Pt. Por lo anterior, se investigó la importancia de la velocidad de la rampa de temperatura en otros

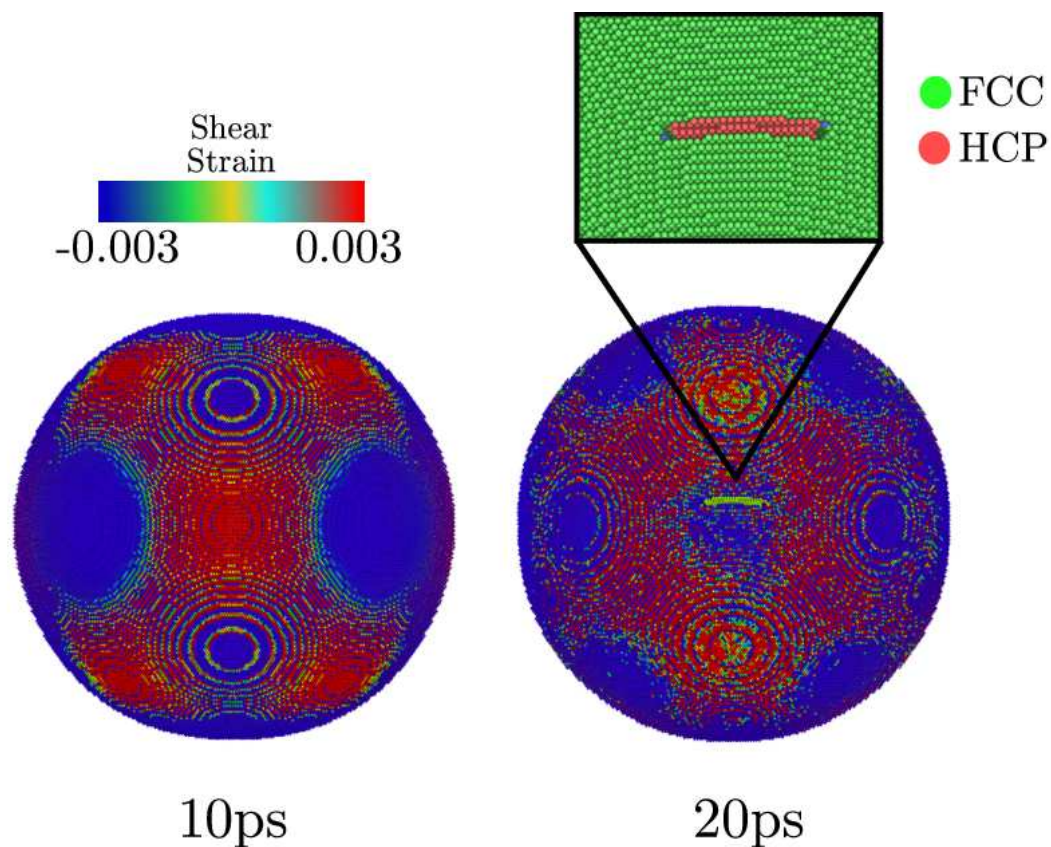


Figura 3.4: Distribución de esfuerzo de cizalle en la superficie de una NPH, cuyo espesor y razón de aspecto es $w = 5a_0$ y $R_{\text{ext}}/w = 7$, respectivamente. El código de color muestra las deformaciones de cizalle que sufren los átomos de Pt. Los átomos en color rojo están sujetos a grandes esfuerzos de cizalle, mientras que los átomos en azul se encuentran relajados. Después de 20 ps de simulación se ilustra un análisis DXA y CAT de las dislocaciones y la falla de apilamiento asociada; átomos rojo y verde corresponden a a ordenamientos del tipo hcp y fcc, respectivamente.

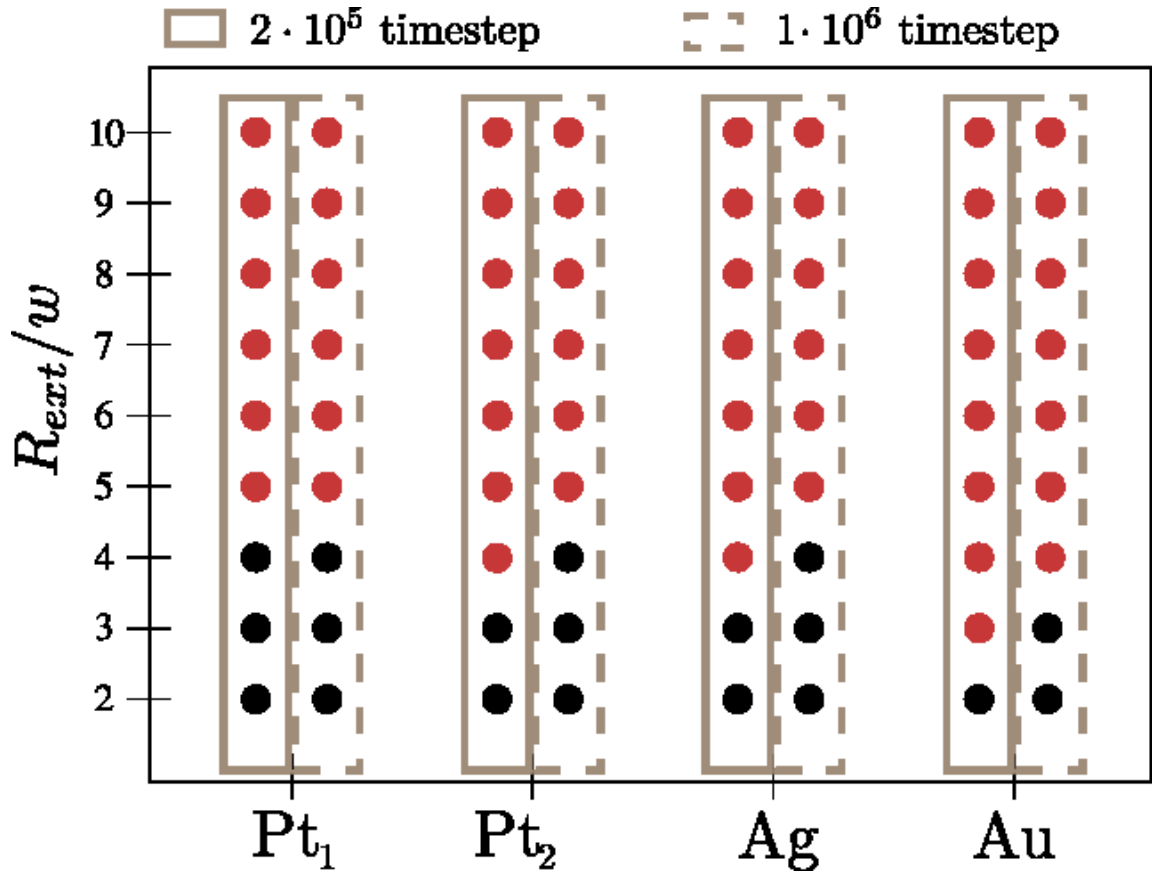


Figura 3.5: Estabilidad de NPH de distintos metales de transición, las cuales tienen un espesor de $w = 3a_0$. Puntos negros y rojos representa configuraciones del tipo estable y medio-estable, respectivamente. La línea continua indica una rampa de temperatura de 2×10^5 pasos de simulación, mientras que la línea punteada indica una rampa de 1×10^6 pasos. Ag, Au, Pt₁ (este trabajo) y Pt₂ indican los distintos elementos estudiados.

metales de transición tales como Ag, Au, Pt₁ (este trabajo) y Pt₂, donde los subíndices en Pt significan distintos potenciales [50, 54], los cuales ya han sido previamente utilizados en otros trabajos para simulaciones de NPH. En la Fig. 3.5 se observan los resultados de estas simulaciones, las cuales fueron llevadas a cabo empleando rampas de temperaturas de 0.3 K/ps y 1.5 K/ps, utilizando los mismos potenciales interatómicos empleados por otros autores. De los resultados es directo notar que

Tabla 3.1: Energía de la Falla de apilamiento para los potenciales de Foiles *et al.* [56] (Au), Johnson *et al.* [55] (Au), Sheng *et al.* [50] (Pt₁) y Zhou *et al.* [54] (Pt₂).

	Ag		Au		Pt ₁		Pt ₂	
γ_{SF} (mJ/m ²)	Foiles	Exp.	Johnson	Exp.	Sheng	Exp.	Zhou	Exp.
	2	20	4	32	121	110	66	110

tres de los cuatro potenciales utilizados son sensibles a la tasa de escalamiento de la rampa de temperatura. Por ejemplo, el potencial de Johnson *et al.* [55] y el de Foiles *et al.* [56] que son usados para simular Ag y Au, tiene una energía de falla de apilamiento (γ_{SF}) casi despreciable, lo que implica que pequeñas fluctuaciones pueden gatillar la transición de estable a medio-estable por medio de la nucleación de fallas de apilamiento. Por otro lado, las discrepancias en la proporción de configuraciones estable/medio-estable, Pt₁ posee una γ_{SF} de casi dos veces mayor a las obtenidas usando el potencial de [54] Pt₂ [54], lo cual implica que las discrepancias obtenidas en la proporción entre estable/medio-estable para un mismo elemento pueden ser esperada.

3.3. Conclusiones

Es razonable pensar que las simulaciones de dinámica molecular de NPH pueden ser altamente dependientes de la elección de la rampa de temperatura. Nuestros datos confirman estas conjeturas, entregando información cuantitativa y una visión de los mecanismos por los cuales la estabilidad de la estructura final de la NPH es alcanzada. Se observa que rampas más lentas de temperatura generan menos defectos planares, en comparación con rampas más rápidas las cuales favorecen la formación de NPH medio-estables. La última posee una alta población de SFs y maclas. Para pequeños valores de A , se obtiene estructuras estables para todas las rampas de temperatura, si la razón de aspecto incrementa, la elección de la temperatura influencia la forma

final de la NPH.

Se observó que los perfiles de presión en ambas superficies de la NPH son positivos, lo que indica la existencia de esfuerzos de tensión en la corteza de la NPH. Estos son disipados una vez que la esfera se comprime y la superficie se reordena. En casos críticos, cuando hay un cambio rápido en la distribución de esfuerzos, es posible observar la nucleación de dislocaciones parciales de Shockley durante los primeros ps de la simulación. Para razones de aspecto grandes, ellos dan estructuras medio-estables o bien el colapso en NP sólidas. Adicionalmente, los resultados sugieren que la γ_{SF} es un parámetro relevante al momento de elegir el potencial de interatómico.

Capítulo 4

Almacenamiento de hidrógeno en nanopartículas huecas de paladio

Nanoestructuras basadas en Pd han atraído mucho interés por un largo tiempo por su rol superior en diferentes procesos industriales como catálisis, almacenamiento de H y detección de gases. Además, durante los últimos años se han desarrollado celdas de combustibles basadas en Pd, [57] las cuales tienen como objetivo principal suministrar energía en dispositivos de uso diario, tales como vehículos o celulares. En estas áreas los materiales de Pd son una opción competitiva, especialmente cuando lo comparamos con otros metales nobles como es el caso del Pt.

En particular, el desarrollo de nanoestructuras de Pd con gran capacidad de almacenamiento de H ha sido investigada para una diversidad de configuraciones, tal como nanohilos [58], nanobarras, nanocubos [59] y nanopartículas [60–62], ofreciendo mejor rendimiento que el bulto, [63] películas delgadas [60–62] y bordes de grano [64]. Entre todas estas morfologías NP muestran promisorias ventajas para el almacenamiento de H, debido a su alta razón superficie/volumen, lo que permite el aumento de captura de H. Esto dió pie al desarrollo de muchos estudios teóricos y experimentales sobre los mecanismos de almacenamiento de H en NP de Pd, y sus variaciones con respecto a su forma y tamaño. [61, 65–68]

Recientemente NPH, las cuales poseen una disminución significativa en densidad y una importante área específica en comparación con las NP convencionales. Por lo anterior, algunos avances en almacenamiento de H fueron realizados en NPH de Li_2NH , donde no sólo aumentó la capacidad de almacenamiento, sino que también se observó una mejora en la dinámica de absorción y desorción de H [13]. Por otro lado, NPH de carbono poroso decorado con NP de Pd [69, 70] mostraron una mejor capacidad que en muestras pristinas, alcanzando un factor de 2 de H % wt. Lo anterior lleva a investigar el uso de NPH de Pd como un material de almacenamiento, debido a su capacidad de disociar H bajo condiciones ambientes.

Actualmente, estas nanoestructuras de Pd han sido sintetizadas por distintos grupos, en una amplia variedad de tamaños. [12, 71] Por ejemplo, Liu *et al.* [72] reportó NPH de 32 nm de diámetro implantadas en nanotubos de carbono. Otros grupos sintetizaron NPH con cascarones de diámetros aproximados de 25 nm, creadas por el método de reemplazamiento galvánico [10], o de tamaños de ≈ 19 nm por la coalescencia de nanopartículas pequeñas [73]. Además, recientemente nanopartículas huecas cuasi-esféricas aún más pequeñas fueron sintetizadas por medio de una técnica de reducción, [74] con un diámetro promedio de 7.3 nm, pero con un espesor que no fue reportado. Todos estos tamaños están dentro del rango de las simulaciones de dinámica molecular clásica, la cual puede proveer una descripción certera de sus propiedades térmicas y mecánicas.

En este capítulo se exploran las potenciales propiedades de NPH de Pd como un posible material de almacenamiento de hidrógeno por medio de simulaciones de dinámica molecular clásica. Primero se investigó la estabilidad de NPH huecas de Pd para distintos radios y espesores siguiendo la metodología expuesta en el capítulo 3, obteniendo un buen acuerdo con los resultados experimentales reportados hasta

la fecha en NPH de Pd. A continuación, para estudiar su capacidad de almacenar hidrógeno, se insertaron átomos de hidrógeno en la cavidad de la NPH para estudiar como la estructura se comporta ante su absorción. Finalmente, se sometieron la NPH a altas concentraciones de H, llegando hasta el punto de fractura del material.

4.1. Métodos

Las simulaciones fueron llevadas a cabo mediante el potencial de EAM [75] (EAM) con la parametrización propuesta por Zhou [76]. El rango de configuraciones establecidas va desde los $6a_0 \leq R \leq 60a_0$ ($2.4 \text{ nm} \leq R \leq 24 \text{ nm}$) para el radio externo, y $a_0 \leq w \leq 6a_0$ ($0.4 \text{ nm} \leq R \leq 2.4 \text{ nm}$) para el espesor de la corteza, donde $a_0 = 3.89 \text{ \AA}$ es el parámetro de red del Pd. Cada configuración fue inicialmente relajada utilizando el Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) y el algoritmo de Gradiente Conjugado (CG), con el objetivo de alcanzar la mejor estructura de mínima energía posible. Con el fin de analizar la estabilidad térmica de cada una de las estructuras creadas, la temperatura fue llevada desde 0 a 300 K, con un incremento de 20 K cada 0.2 ns de simulación. La temperatura fue controlada utilizando un termostato del tipo Nose-Hoover, y un paso temporal de 1.0 fs.

Para estudiar la capacidad de almacenamiento de las estructuras previamente creadas, se insertó H atómico en la NPH de Pd. En ciertas situaciones experimentales, el H puede ser insertado desde el exterior mediante la disociación de la molécula de H_2 . Este fenómeno, puede ser extremadamente costoso computacionalmente. Como una alternativa, se eligió modelar la incorporación de H en la cavidad a partir de la inserción directa de H atómico en la cavidad de la NPH. Sin embargo, el potencial de EAM no brinda una descripción realista de los resultados debido a que la interacción de H-H permite la formación de nanocluster de H in fase gaseosa. Una

descripción más realista de la fase gaseosa es dada por el potencial de ReaxFF [77] utilizando la parametrización propuesta por Sentfle. [78] Este potencial de interacción está ajustado para reproducir la disociación y migración de H en Pd y ha mostrado buen acuerdo con experimentos de absorción de H en fase gaseosa en Pd [79,80], y los coeficientes de difusión en NP. La naturaleza reactiva de ReaxFF permite reproducir correctamente la interacción de H-H, sin permitir la formación de nanoclusters de H. Los átomos de H fueron depositados al azar a una distancia de $0.5 a_0$ de la superficie interna. Debido a la diferencia de masa entre los átomos de Pd e H, se estableció un paso de tiempo adaptativo que oscila entre los 0.1 a 0.25 fs. Defectos y/o fracturas resultantes de la constante hidrogenación, y el aumento de presión asociado, fueron estudiados por medio de las técnicas discutidas en el capítulo 2.

4.2. Resultados

Ya que el primer objetivo es describir la estabilidad térmica de las NPH, se comenzó por construir NPH de distintos tamaños y espesores, y estudiar su estructura luego de aumentar su temperatura a 300 K. El conjunto completo de estructuras fueron clasificadas en el diagrama de estabilidad propuesto por Jiang *et al.* [33], el cual se discutió extensamente en el capítulo 3. La figura Fig 4.1 muestra los resultados para todos los espesores y tamaños estudiados, y los compara con la información disponible en la literatura sobre síntesis de NPH [73, 74]. La figura muestra que la transición estable a inestable ocurre para espesores $w \leq 3a_0$ (círculos rojos); una región estable (círculos verdes); y las NPH medio-estable (círculos azules) son encontradas sólo para valores grandes de la razón de aspecto la cual definimos como R_{ext}/w . Además de esto, se reporta una zona “A” donde los resultados teóricos son consistentes con los resultados experimentales de Wang *et al.* [10] para NPH de

25 nm. Para NPH de menor tamaño los experimentos realizados por Chen *et al.* [74] reportan diámetros de tan sólo 7 nm, sin embargo en el experimento no reportan valores del espesor. Por otro lado, las simulaciones establecen que las NPH de Pd tienen un espesor mínimo de $w \approx 1.5$ nm. La región “D” corresponde a los resultados experimentales de Ge *et al.*, [73] quien usando el mismo protocolo de síntesis obtuvo dos tamaños distintos de NPH de Pd con diámetros de ≈ 40 nm y ≈ 15 nm, sólo cambiando el pH de la solución donde las nanoestructuras fueron sintetizadas. Para diámetros de 40 nm ellos reportan espesores de 8 nm. En vez de eso, en nuestros cálculos obtenemos NPH de 40 nm con un espesor mínimo de ≈ 2.1 nm, lo que sugiere que puede ser posible sintetizar nanopartículas aún más delgadas.

En conjunto, las estructuras mostradas previamente, e ilustradas en la Fig. 4.1, fueron seguidas durante un largo tiempo de cómputo para asegurar que ellas preservan su estructura atómica, y que son estables sobre largos períodos de tiempo. Estos cálculos siguieron el criterio de Jiang *et al.* [33], pero con rampas de temperatura 0.3 K/ps. En todos los casos se aseguró que la estructura atómica, energía potencial y el desplazamiento cuadrático medio permanecieran constantes.

Una vez caracterizada la estabilidad de las NPH de Pd, se estudió su comportamiento ante la absorción de H. Para esto, se utilizó una NPH de 7528 Pd átomos, que se traduce en una nanoesfera de radio interno y externo de $R_{\text{in}} = 4a_0$ y $R_{\text{out}} = 8a_0$, respectivamente. Esta NPH está ubicada dentro de la región estable y relativamente lejos de las zonas medio-estable, del diagrama previamente construido (Fig. 4.1), de manera de evitar un posible colapso debido a la fragilización causada por la absorción de H. Ya que la interacción de H-H descrita por el potencial de EAM a altas densidades no es realista, introducir un potencial reactivo del tipo ReaxFF es una herramienta más adecuada para modelar nuestro sistema. Sin embargo, esta transfe-

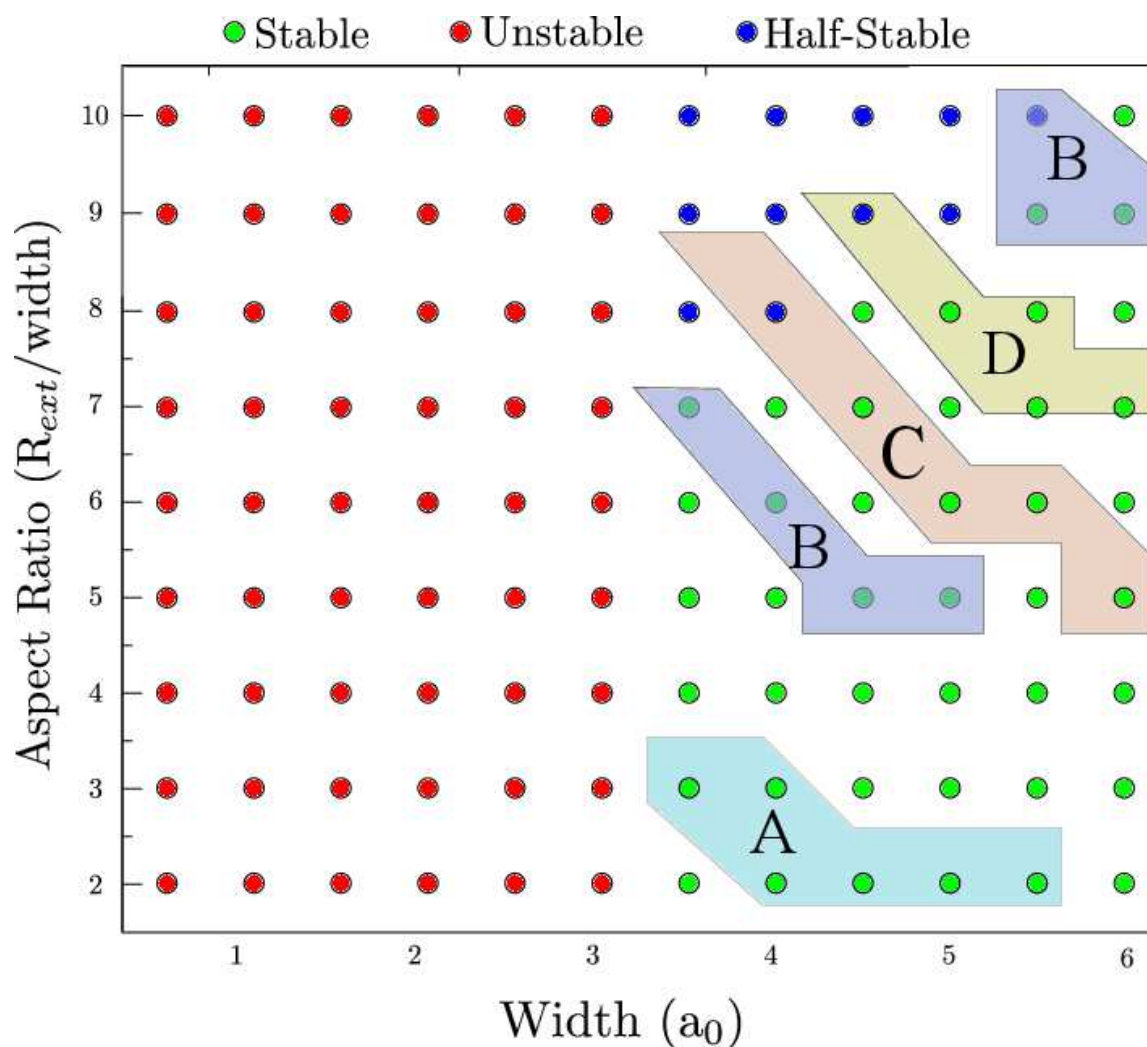


Figura 4.1: Diagrama de estabilidad para NPH de Pd usando el potencial de EAM propuesto por Sheng *et al.* La región B muestra acuerdo con los resultados experimentales de Chen *et al.* [74] La región A corresponde a los experimentos reportados por Wang *et al.*, [10] mientras que C y D dan cuenta de los resultados de Liu *et al.* [72] y Ge *et al.*, [73] respectivamente.

rencia tiene un importante costo computacional asociado, lo que dificulta modelar la absorción de H en NPH de mayor tamaño, o reproducir el diagrama de estabilidad previamente reportado. Para verificar que el potencial de ReaxFF y Zou producen resultados similares, el estudio previo se usó como semilla para un cálculo de estabi-

lidad de ReaxFF, en la cual la estructura se calentó desde los 0 a 300 K, por 0.2 ns. El resultado muestra que la NPH de Pd se mantiene estable con ambos potenciales. La NPH estudiada está definida por los radios $R_{\text{in}} = 4a_0$ y $R_{\text{out}} = 8a_0$.

La Fig. 4.2 ilustra las etapas de deposición de H en la cavidad de la NPH, mostrando que la saturación toma lugar primero por los sitios subsuperficiales octahédricos y tetrahédricos, seguido por la saturación de la superficie interna. Cuando la absorción de H incrementa se observa la formación de hidruro de Pd en la superficie interna, de esta forma se reduce el radio interno en casi 2 \AA producto de la expansión de la red de Pd, sin embargo la NPH no colapsa. Como consecuencia de la formación de Hidruro de Pd, el rango de absorción de H disminuye, y algunos de los átomos de H depositados son repelidos hacia la cavidad, tal como se ve en la Fig. 4.2b. El hecho que el tiempo de absorción es reducido con respecto al tiempo de deposición, debido a la capa de hidruro, promueve la formación de moléculas H_2 , las cuales crean una fase gaseosa en la vecindad de la NPH, tal como se muestra en la figura Fig 4.2c.

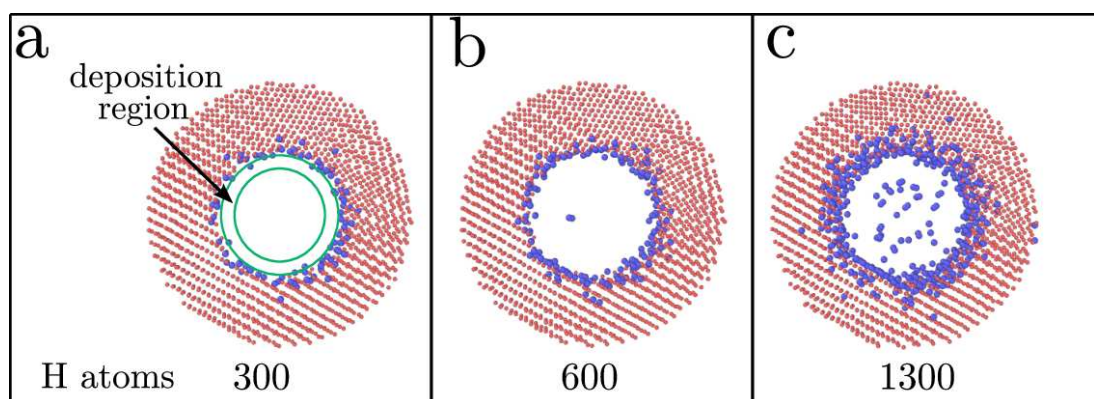


Figura 4.2: Sección transversal una simulación de DM, de una NPH de Pd (átomos rojos) mientras se depositan átomos de H (átomos azules). Después de 600 deposición atómicas, el H es repelido hacia el centro de la cavidad. Luego de 1300H se forman moléculas de H_2 en el la cavidad.

En la Fig. 4.3a comparamos la deposición de H con respecto al gas almacenado

en el interior de la cavidad como función del tiempo. Para valores bajos de la razón H/Pd todo el H es almacenado en los sitios intersticiales del Pd; cuando $H/Pd \approx 0.2$, se observa un incremento abrupto de H en la cavidad, el cual coincide con la formación de hidruro de Pd. A medida que incrementa el número de átomos insertados, el H de la cavidad es principalmente almacenado en la cavidad, por lo que el número total de moléculas de H_2 y la presión total en la cavidad aumentan. En este punto, la capa interna de hidruro ayuda a evitar la disociación de moléculas de H_2 por la superficie interna de Pd. Luego de $H/Pd > 0.2$, el mecanismo de absorción cambia debido a efectos cinéticos, como consecuencia de colisiones de moléculas de H_2 con alta velocidad contra H atómico. Esta colisión acelera el átomo de H lo que permite cruzar la superficie de hidruro de Pd. Este proceso ya ha sido reportado para valores grandes de potencial químico, obtenidos por medio de simulaciones Monte Carlo. [53, 66–68]

El aumento de la densidad de H en la cavidad resulta en el incremento de la presión de H, el cual no es despreciable si la razón $H/Pd > 0.2$. La respuesta de la nanoestructura al aumento de presión interna, es una expansión de la NPH, cuyo radio crece en $\approx 2 \text{ \AA}$. En la Fig. 4.3b se muestra que la presión interna máxima que una NPH de Pd es 7 GPa; para razones mayores de H/Pd la presión interna de la cavidad disminuye drásticamente a $\approx 3 \text{ GPa}$. Tal disminución de la presión es consecuencia de cambios estructurales en la NPH, tal como la creación de defectos, regiones amorfas y fallas de apilamiento, las cuales se discutirán más adelante.

La respuesta a presión de las NPH como función de la concentración de H es ilustrada en la figura Fig 4.4. Se utilizó el algoritmo CNA antes y después del pico de presión de 7 GPa discutido previamente. La presión en el interior de la cavidad comienza a generar defectos puntuales en la nanopartícula de Pd cuando $H/Pd < 0.75$, tal como se observa en la Fig 4.4a. Estos defectos corresponden átomos bcc aislados

cerca de la superficie interna de la NPH; el color rojo corresponde a estructuras que no están bien definidas por medio del algoritmo, por ejemplo los átomos de la superficie siguen un ordenamiento del tipo fcc, sin embargo, ellos carecen de la coordinación necesaria para ser reconocidos por el algoritmo. Cerca del radio interno, la región roja es considerablemente mayor que en la superficie externa, debido a la presencia del hidruro de Pd. Para $H/Pd=0.75$ la NPH pierde su forma esférica, tal como se observa en la Fig. 4.4c. Por otro lado, el espesor de la NPH deja de ser uniforme, con una región notoriamente más delgada que presenta una estructura cristalina no definida. Esta zona corresponda principalmente a hidruro de Pd con algunas regiones con volumen libre, tal como se muestra en la Fig. 4.4d. Cabe destacar que la porosidad permite un aumento del almacenamiento. Además, para estas concentraciones se observa un escenario distinto, cuando grupos de átomos HCP son vistos en la red de Pd. Esta fase HCP es principalmente asociada con fallas de apilamiento, y fueron reportadas por Huang *et al.* [35] en NPH de Ag@Pt, las cuales fueron asociadas con dislocaciones parciales de Shockley, producto de esfuerzos de cizalle en una estructura del tipo hueco@Ag@Pt. En nuestro caso, los esfuerzos son producidos por la presión interna de H y la hidrurización de las superficies, ambos factores capaces de generar defectos planares, los cuales bajo condiciones normales son difíciles de obtener debido a la energía necesaria requerida del Pd para generar fallas de apilamiento. Tal como se discutió en capítulos previos, esta población de planos HCP ocurre en la transición de estable a medio-estable, siendo los responsables de evitar el colapso de NPH en una NP simple. La Fig. 4.4e muestra un análisis CAT donde se realizó una búsqueda de patrones desde una base de datos que contiene una amplia variedad de estructuras y defectos [36]. Los resultados muestran que la fracción de átomos FCC obtenidos por este medio corresponden a un 66.8%, mientras un 5.4% de átomos, son del tipo

HCP pertenecientes a fallas de apilamiento y maclas.

La posibilidad de decorar la cavidad de la NPH de Pd fue probada solamente mediante la deposición de átomos de H aislados, lo que resultó en un razón máxima de $H/Pd=1.21$. Más allá de este valor la nanopartícula se rompe, y el H almacenado en la cavidad es liberado. Sin embargo, la NPH no colapsa, y se observa una recuperación parcial de la superficie. La simulación fue realizada durante 0.2 ns, para ser capaces de seguir la evolución estructural de la NPH y la recuperación de la superficie. El hecho de que la NPH no colapsa luego que el H es liberado es una característica promisoría cuando uno considera la posibilidad de reusar este tipo de nanoestructuras.

Finalmente, para estimar el desempeño en el almacenamiento y la máxima razón de H/Pd , se cambió ligeramente el procedimiento de deposición. Una vez alcanzado la razón de H/Pd de 1.1, la cual asegura que el material no falla, se procedió a depositar H en la superficie externa de la NPH. De esta forma, los átomos saturan la superficie externa, interna, y la cavidad de la nanoesfera, permitiendo aumentar la razón de H/Pd hasta 1.7, tal como se ilustra en la Fig. 4.5. Para asegurar la estabilidad de la estructura resultante, se siguió la dinámica durante ≈ 0.2 ns. Hasta donde sabemos la razón de H/Pd reportada aquí es la más grande obtenida para una nanoestructura de Pd, desde que se reportara que un icosaedro de Pd lograra una razón de 1.33 por medio de simulaciones Monte Carlo. [53, 66–68]

4.3. Conclusiones

Por medio de simulaciones de dinámica molecular investigamos la estabilidad de NPH de Pd, desde los 0.3 a 2.3 nm de espesor y diámetros menores que los 40 nm. El diagrama de estabilidad muestra una transición de NPH inestable a estable cuando se alcanza un espesor de $w \approx 1.17$ nm (el cual corresponde a $3a_0$ en la Fig. 4.1).

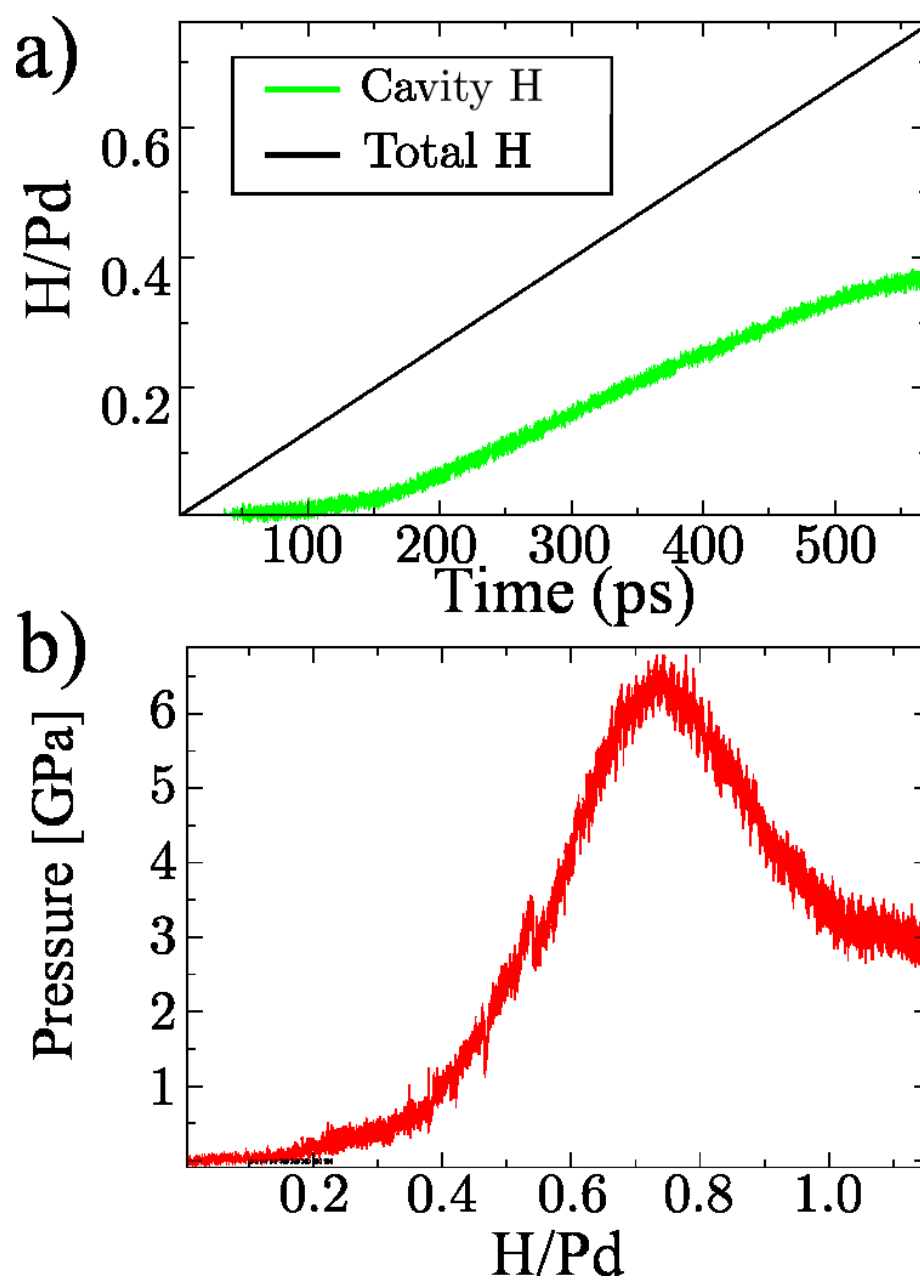


Figura 4.3: a) Tasa de deposición como función del tiempo. La curva verde corresponde al H dentro de la cavidad de la NPH. b) Presión en la cavidad como función de la fracción H/Pd.

Para $3a_0$ in Fig. 4.1) Para $w > 1.17$ nm la estabilidad de la nanopartícula aumenta. Nuestras simulaciones predicen NPH estables para diámetros mayores que 5.5 nm y

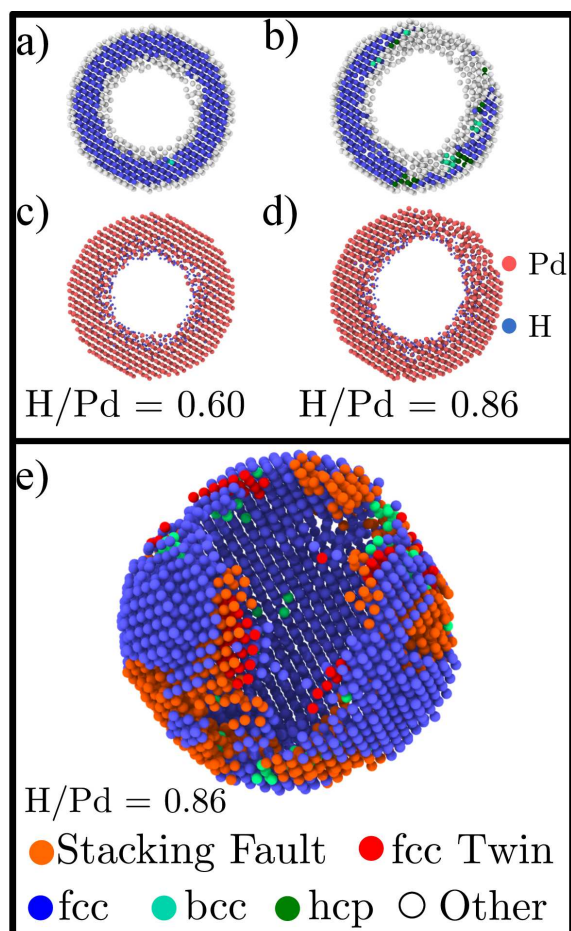


Figura 4.4: a), b), c) y d) muestran un sección transversal de la NPH. a) y b) muestran un análisis CNA para dos razones distintas de H/Pd. En c) y d) se muestra la distribución de H en el interior de la red de Pd. e) ilustra un estudio con la herramienta CAT sobre una muestra con H/Pd=0.89, los átomos con una estructura distinta de fcc y hcp fueron eliminados de la figura.

un espesor mínimo de 1.4 nm, más pequeños que los reportados por Chen *et al.* [74] La NPH más grande estudiada fue de 42 nm en diámetro y $w > 2.3$ nm lo que establece un límite inferior para las nanopartículas sintetizadas por Ge *et al.* [73] de 40 nm y espesores de 8 nm. Otros resultados experimentales fueron los de Liu *et al.* [72] y Wang *et al.* [10] los cuales también son estables en nuestro diagrama de estabilidad.

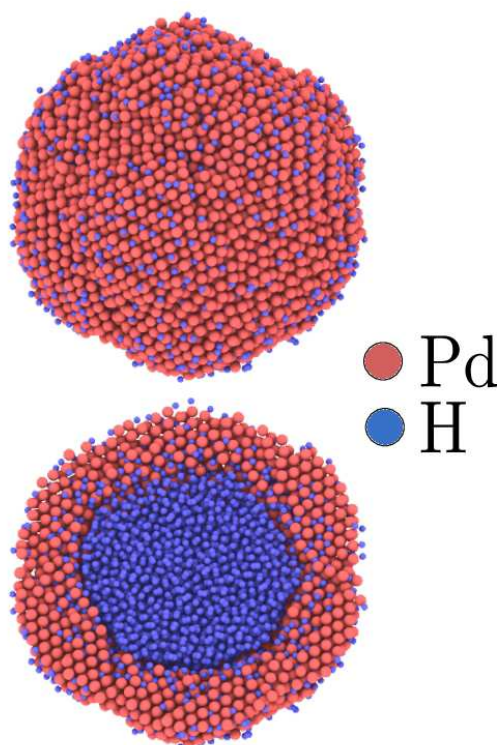


Figura 4.5: NPH después de alcanzaron una concentración de $H/Pd=1.7$. Átomos azules y rojos corresponde a H y Pd, respectivamente. El panel superior muestra la superficie externa, y el inferior es un corte ecuatorial.

Por otro lado, las propiedades de almacenamiento de H se probaron, por medio de la inserción de átomos de H en la cavidad de la NPH. Los resultados muestran que la cavidad puede almacenar H en forma de átomos aislados o como H en forma gaseosa. Esta fase gaseosa es alcanzada cuando el hidruro de Pd se forma en la superficie interna de la NPH. La NPH estudiada acá puede soportar presiones de H cercanas a los 7 GPa. Más allá de este límite la NPH cambia de forma con el objetivo de relajar los grandes esfuerzos generados por la presión del gas de H_2 . Los defectos observados corresponden principalmente a fallas de apilamiento y maclas. La máxima razón H/Pd alcanzada es 1.21, más allá de este límite la NPH se rompe, y el H_2 es eyectado de la cavidad. Como el H es liberado la NPH se recupera parcialmente

evitando el colapso.

Finalmente, se obtuvo una relación máxima H/Pd de 1.7, cuando los átomos son depositados en la superficie interna y externa. Esta razón es la más grande reportada para una estructura de Pd y es un 25 % mayor que la obtenida en el aglomerado icosaédrico reportado por Crespo *et al.* [66]. Sin embargo, creemos que este resultado puede ser mejorado, por ejemplo, con simulaciones Monte Carlo para decorar los sitios intersticiales de Pd. [53, 66–68]

Capítulo 5

Colisiones

En el capítulo previo encontramos que el almacenamiento de H mejora de manera dramática principalmente debido a la presencia de la cavidad. [44] Sin embargo, la mayoría de los eventos toman lugar en la superficie externa debido al costo energético para una molécula de atravesar desde la superficie exterior hacia la cavidad interna. Por lo tanto, obtener un acceso fácil al interior de la NPH es un punto clave para eficiencia de la NPH. Los avances realizados en esta línea, incluyen la síntesis de NPH con cortezas porosas [81–84] o con formas tipo dendrita. [85]. En ambos casos el acceso a la cavidad se debe al protocolo de síntesis, y no cuando la NPH ya ha sido sintetizada. Una manera de superar esta limitación, es abrir canales o agujeros en la superficie de la NPH, de manera de dar acceso al interior a las moléculas que desean alojarse.

Una manera natural de alcanzar esta meta es mediante el bombardeo de las NPH con un proyectil de una velocidad y tamaño adecuado tal de abrir un canal en su estructura. De hecho, materiales contruidos a base de esferas huecas macroscópicas han sido usados en ocasiones para proteger contra impactos a hipervelocidades, debido a su eficiencia para disipar la energía. [86, 87]. Una pregunta importante, la cual tratamos de responder, es si bajo un proceso de bombardeo la NPH se preserva.

Notemos que la energía del proyectil debe ser suficiente para crear una perforación, pero no demasiado violenta de manera que comprometa la estructura hueca de la NP.

Usualmente las NPH son percibidas como estructuras frágiles, las cuales sujetas a algún tipo de perturbación pueden colapsar a una estructura no hueca. De hecho, Jiang *et al.* [33] mostró que NPH con combinaciones convenientes de radio externo y espesor pueden colapsar incluso a temperatura ambiente. Además, esta sensibilidad puede aumentar ante factores como temperatura y presión. [45] En adición una contracción de la estructura de las NPH ha sido observada a temperaturas debajo del punto de fusión, lo que permite que la cavidad colapse en NP sólidas. [35, 88, 89] Todos estos hechos parecen proveer argumentos que apuntan a que es improbable modificar NPH mediante colisiones. Sin embargo, mostraremos más adelante que existen escenarios en los cuales abrir canales en NPH es posible.

De hecho, nuestro interés es explorar la posibilidad de abrir canales que eficientemente permitan la carga de la cavidad de la NPH, esto basado en los resultados obtenidos de propiedades mecánicas de materiales altamente porosos, además de la escasos resultados teóricos de NPH sujetas condiciones extremas. [90, 91] Para perseguir este objetivo se simuló, mediante dinámica molecular clásica, la posibilidad de abrir canales en la pared de la NPH por medio de colisiones con nanoproyectiles a altas velocidades, así como su resistencia a mantener su forma esférica. Cuatro diferentes regímenes fueron encontrados. Para bajas velocidades, el proyectil no es capaz de penetrar la corteza de la NPH. Para un estrecho rango de velocidades, el proyectil penetra, pero la NPH es capaz de “auto-repararse”, ya sea total o parcialmente. Para velocidades mayores, el proyectil penetra, pero la NPH conserva su forma esférica. Finalmente, si se aumenta la velocidad del proyectil la nanopartícula colapsa en una

estructura sólida. La brecha de velocidades para cada régimen depende de la masa, velocidad y parámetro de impacto del proyectil. Además, se estudió su comportamiento cuando la NPH sufre colisiones consecutivas, observando que mantiene su forma hueca pero con superficies facetadas. Todos estos resultados, sugieren que las NPH son una estructura robusta que puede soportar impactos a hipervelocidades, los cuales pueden abrir canales que permitan el ingreso de moléculas de manera libre a su cavidad.

5.1. Metodología

La dinámica molecular fue implementada por medio del software LAMMPS. [41] Para la interacción entre átomos de Pd se adoptó un potencial del tipo EAM, [75] con los parámetros propuestos por Sheng. [50] De esta manera parámetros como punto de fusión, fase líquida, [92] módulo de Bulk y la ecuación de estado para presiones del orden de los 100 GPa, son descritas adecuadamente. Este es un punto importante cuando se simulan problemas balísticos, debido a las altas presiones y temperaturas alcanzadas.

En base al criterio de estabilidad desarrollado por Jiang *et al.* [33] y usado por nosotros [44] en simulaciones de NPH de Pd, se adoptó como blanco una NPH de Pd con un diámetro externo de $40a_0$ (15 nm) y una pared de $5a_0$ (2nm), donde $a_0=0.389$ nm es el parámetro de red del Pd. Como proyectiles se escogieron NPs de Pd de 1.5 nm, 2.4 nm, y 3 nm de diámetro, las cuales contienen 87, 144, 450 y 1061 átomos respectivamente. Para asegurar la estabilidad de la NPH, se relajó durante 300 ps a 300 K usando un termostato de Nose-Hoover, siguiendo trabajos previos en Au [33,35], Pt, [46] y Pd [44]. La colisión fue simulada en el ensamble *NVE*, y para asegurar la conservación de la energía debido a las altas velocidades se escogió un

paso de tiempo adaptativo, con un valor mínimo de 0.1 fs. Después de la colisión la evolución del sistema es seguida durante 0.5 ns para asegurar que la estructura no colapsa. Debido a las bajas energías involucradas el poder de frenado electrónico sólo corresponde a una pequeña fracción del poder de frenado total, [33, 35] por lo que será despreciado. El parámetro de impacto fue variado entre 0 (colisión directa) a $17.5 a_0$. Con el objetivo de obtener suficiente estadística, además de resultados representativos, cada colisión fue repetida 20 veces, variando las velocidades iniciales y la distribución de proyectiles y blancos. La clasificación de defectos fue realizada por medio de un análisis CNA, implementado en el software OVITO. [42]

5.2. Resultados

Primero, se comenzó observando que ocurre a la NPH después de ser colisionada con un proyectil de Pd_{140} con una velocidad de 10 km/s. Nuestro principal objetivo es describir la estabilidad de la NPH; y, si colapsa, determinar si es consecuencia del impacto, o debido a la auto-difusión producto del aumento de temperatura introducida por la colisión. En la Fig. 5.1 se ilustra la evolución temporal, donde hay que notar que, durante los primeros picosegundos, la corteza de la NPH es perforada irreversiblemente por el impacto. Además, en la Fig 5.1b se observa un pico de temperatura durante los primeros ~ 2 ps que rápidamente alcanza una temperatura final de equilibrio, la cual está determinada por la energía del proyectil. Ya que las NPH inicialmente están lejos del equilibrio, no hay un criterio bien definido que establezca cuando estas estructuras son estables después de que ocurre la colisión. Además, es natural observar un aumento de temperatura basado en la energía cinética del proyectil. Por lo tanto, para NP sólidas pequeñas se espera un punto crítico cerca del punto de fusión de la NP, el cual es modelado por la ley $T = T_m(1 - c/r)$ [93]; donde

T_m corresponde al punto de fusión del material, r es el radio de la NP y c es una constante que depende de las propiedades del material tales como, densidad, energía de superficie, etc. Sin embargo, para NPH un primer colapso ocurre bajo el punto de fusión de la NP [33, 35]. Hasta donde sabemos, el único criterio existente para caracterizar la estabilidad de la NPH fue propuesto por Jiang *et al.* [33], siguiendo las fluctuaciones de energía o temperatura después de extensas simulaciones de DM. Debido a que ellas son realizadas en el ensamble microcanónico, una indicación de la estabilidad de la NPH puede ser obtenida por observar cambios o fluctuaciones abruptas en la temperatura o energía cinética durante la simulación. Por esta razón, incluso cuando la temperatura varía ligeramente durante los primeros 40 ps, esta se siguió durante un total de 500 ps para asegurar que la estructura de la NPH permaneciera estable, y sin variaciones de temperatura.

La dependencia del tamaño de proyectil es mostrada en la Fig. 5.2. El blanco de Pd fue impactado con NPs de Pd de 87, 144 y 450 átomos. La Fig. 5.2a ilustra la dependencia de la temperatura; La Fig. 5.2b el diámetro del canal que es creado; y, Fig. 5.2c la conversión de átomos a estructura cristalina del tipo hcp, todas las curvas como función de la velocidad del proyectil. Como es esperado, el incremento de temperatura es proporcional a la masa y al cuadrado de la velocidad, es decir, a la energía cinética. La Fig. 5.2b muestra que el proyectil de Pd₈₇ y Pd₁₄₄ no son suficientemente grandes como para producir inestabilidades en la NPH, sin embargo, el impacto del proyectil de Pd₄₅₀ aumenta la temperatura sobre los 1400 K permitiendo el colapso de la NPH a una NP sólida. En consecuencia, es la fusión de la NPH la que establece un límite superior. De hecho, en la Fig. 5.2b la línea punteada gris indica la mínima velocidad del proyectil requerida para obtener modificaciones permanentes en la NPH. La velocidad de penetración para NPH es significativamente mayor que

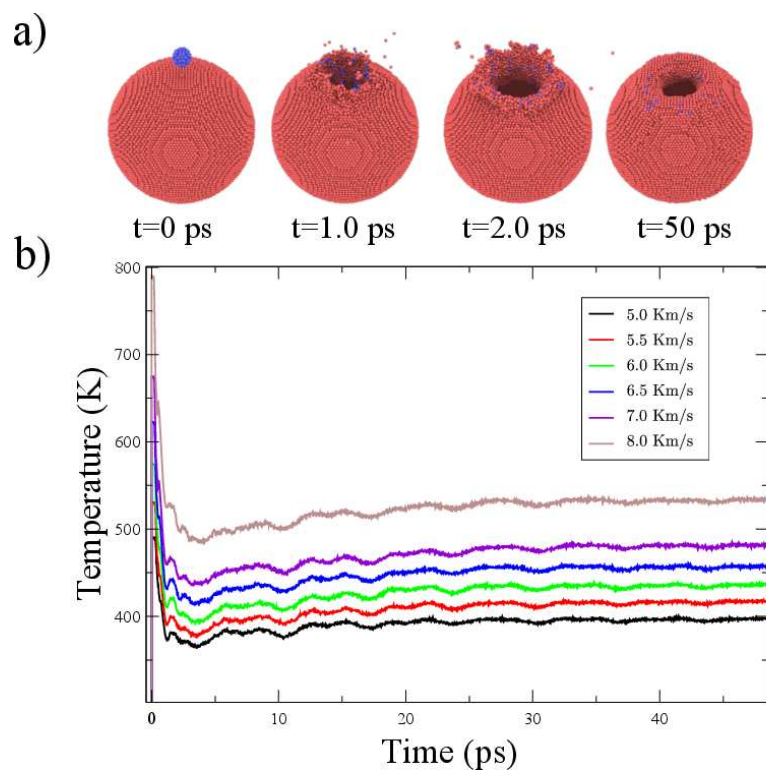


Figura 5.1: Panel superior: ilustración después de la colisión entre el nanocluster de Pd₁₄₀(azul) y la NPH de Pd (rojo). Panel inferior: Temperatura de la NPH como función del tiempo.

las predicciones de un modelo continuo. [94] De hecho, hay muchas diferencias entre modelos continuos y discretos tal como fue discutido por Higginbotham *et al.* [95] El diámetro del canal incrementa con el tamaño del proyectil. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta su diámetro alcanza un valor máximo, debido a la pérdida de la geometría esférica de la NPH.

En la Fig. 5.2c, se muestra que todas las colisiones implican una deformación plástica del blanco [96,97], donde se generan defectos planares como fallas de apilamiento o maclas. Si bien en NP sólidas, no se observan tales defectos bajo las mismas condiciones, en NPH debido a su geometría la formación de defectos es favorecida debido al esfuerzos inducidos por la superficie interna y externa. De hecho, tres

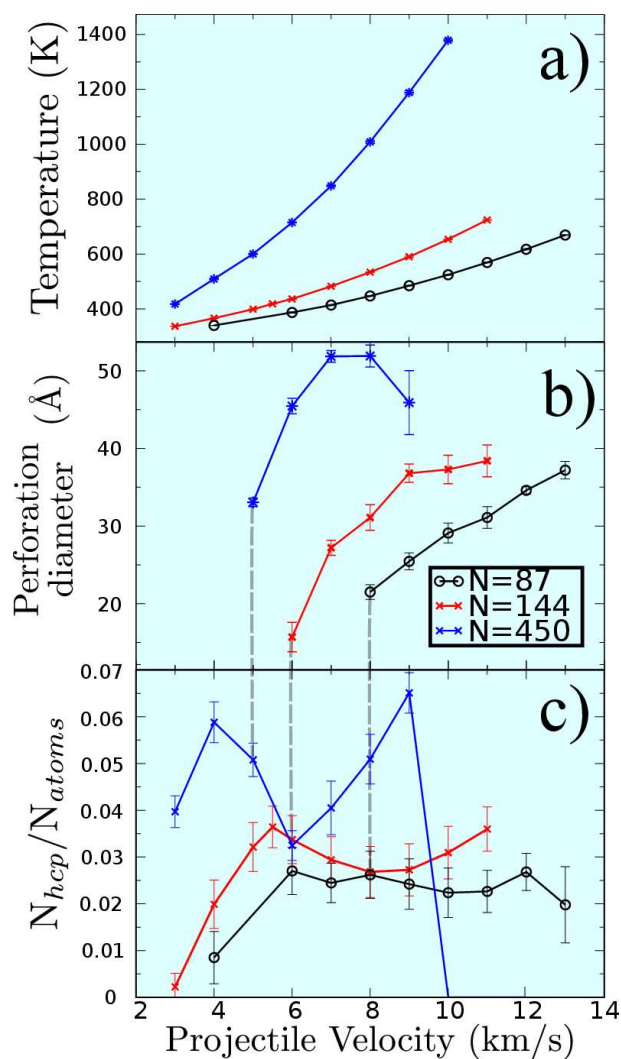


Figura 5.2: Temperatura, fracción de hcp, y tamaño de la perforación como función la velocidad del proyectil, para nanoclusters de 87, 144 y 450 átomos de Pd. La línea punteada gris marca el comienzo de la perforación de la corteza.

regímenes son aparentes: i) a bajas velocidades del proyectil hay un aumento lineal de la formación de defectos como función de la velocidad; ii) cuando el proyectil es capaz de penetrar la superficie de la NPH la producción de defectos es reducida; y iii) un aumento de hcp aparece antes del colapso de NPH en una NP. Además, todos estos defectos planares dan origen a escalones en la superficie de la NP, los cuales

pueden ser de interés en relación al incremento de la actividad catalítica. [98]

En todas las colisiones simuladas, justo antes de la transición de cráter a perforación, ocurre una recuperación parcial, tal como puede ser visto en la Fig. 5.3. Hay que notar que después de una colisión con un proyectil de 5.5 km/s el 100 % de los impactos se “auto-repara”; pero, si velocidad del proyectil aumenta a los 6 km/s sólo en un 15 % de los casos se observa “auto-reparación”. La misma colisión fue simulada sobre una película delgada de Pd con el mismo espesor de la corteza de la NPH; sin embargo, no se observó un proceso de “auto-recuperación”, indicación de que dicho efecto es intrínseco de una NPH, probablemente relacionado con los esfuerzos producidos por la superficie.

Un análisis CNA de las NPH después de la colisión es ilustrado en la Fig. 5.3 a. Cabe destacar que ocurre una amorfización parcial de la corteza debido al impacto, seguido por un derretimiento local. Durante los primeros picosegundos se observan grupos aislados de átomos bcc y hcp, los cuales dan origen a fallas de apilamiento y maclas una vez que la estructura comienza a recrystalizar. Luego los bordes de la zona dañada coalescen dando pie a la “auto-reparación” parcial de la zona impactada. La Fig. 5.3b es una ampliación de la zona dañada que ilustra la distribución de la energía cinética, mostrando se alcanza una distribución uniforme una vez que ocurre la recrystalización. En la Fig.3 c se muestra un mapa de colores del esfuerzo de Von Misses. Antes del impacto, existe un esfuerzo cercano a los 12 MPa, sin embargo, este esfuerzo residual es esperado debido las tensiones generadas por la presencia de la cavidad. Efectos similares han sido reportados en películas delgadas de Pd [53]. Luego del impacto, los esfuerzos incrementan por sobre los 400 MPa en la zona de la colisión, observando una deformación plástica y una perforación. Finalmente, después de 500 ps, la distribución de esfuerzos se vuelve estable alcanzando un valor

de 18 MPa.

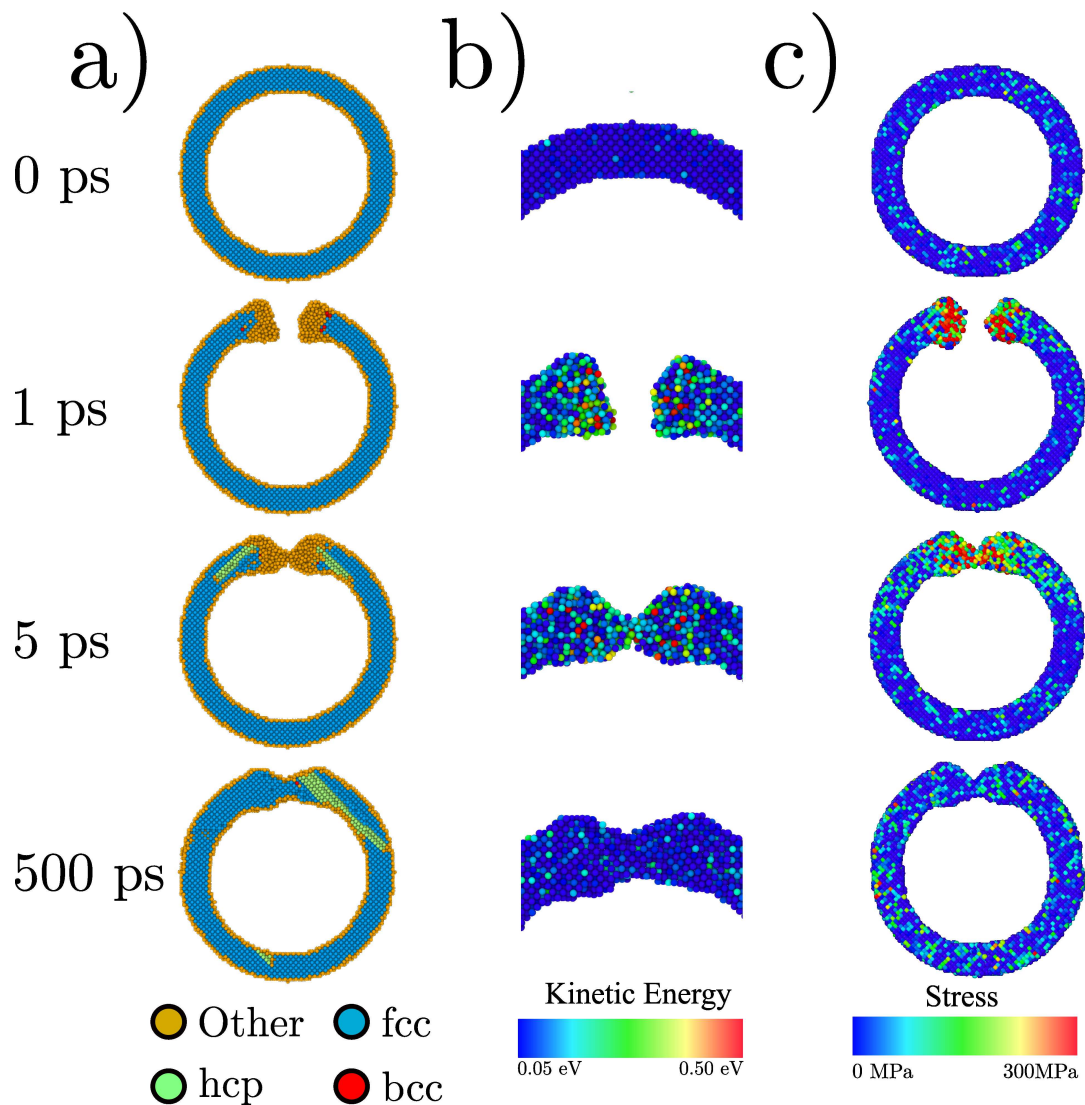


Figura 5.3: Sección transversal de una NPH. A la izquierda se muestra un análisis de CNA para distintos tiempos después de la colisión. En los paneles centrales hay un zoom de la perforación, donde la barra de colores representa la energía cinética de cada átomo. Paneles derechos muestran la distribución de esfuerzos de Von Misses.

Efectos debido al espesor de la NPH en la cantidad de defectos HCP son observados en la Fig. 5.4. La población de átomos hcp siempre disminuye si el espesor aumenta; de hecho, para espesores $> 7a_0$, y para Pd₁₄₄ y Pd₄₅₀, la presencia de de-

fectos se vuelve despreciable. En todos los casos la colisión la energía del proyectil es suficiente para perforar la NPH; sin embargo, se preserva la forma esférica y la estructura cristalina tal como se muestra en el recuadro de la figura. Por otro lado, cuando una NPH de $7a_0$ de espesor es impactada por un proyectil de Pd_{1061} , esta es incapaz de resistir el impacto colapsando luego de unos pocos picosegundos. Este colapso no está relacionado con efectos térmicos, sino simplemente a alto momento transferido por la colisión. Para espesores mayores, se observa una transición de NPH a una forma tipo bowl, las cuales ya han sido reportadas por Zhong *et al.*, [99] quien estudió la transición de nanoesféricas a nanoanillos por medio de un proceso de remoción reactiva de NP SiO_2 .

Todos los casos mencionados previamente se limitan colisiones centrales cuyo parámetro de impacto b es cero. Sin embargo, el daño resultante en una NPH es fuertemente dependiente del valor de b , tal como se ilustra en la Fig. 5.5. La principal razón de esta dependencia se debe a que a medida que b incrementa una parte de la energía es liberada por *sputtering*, en lugar de contribuir al aumento de temperatura de la NPH. Además, tal como se observa en la Fig. 5.5b, hay una correlación entre b y la generación de defectos planares hcp, los cuales alcanzan un valor mínimo para $b/R = 0.5$. Este mínimo se debe a la intersección de dos planos $\langle 111 \rangle$. Caso contrario ocurre en $b/R \approx 0$ y $b/R \approx 1.0$, donde el nanoproyectil impacta una región donde existe una intersección de 4 planos $\langle 111 \rangle$ los cuales son propensos a generar estructuras hcp por medio de deslizamiento de planos.

El último aspecto explorado en este capítulo es la resistencia de una NPH cuando es sometida a colisiones consecutivas, tal como se muestra en la Fig. 5.6. Cada colisión fue realizada impactando un punto diferente del anterior, realizándose una vez que la energía por cada colisión es previamente disipada. Como se observa en

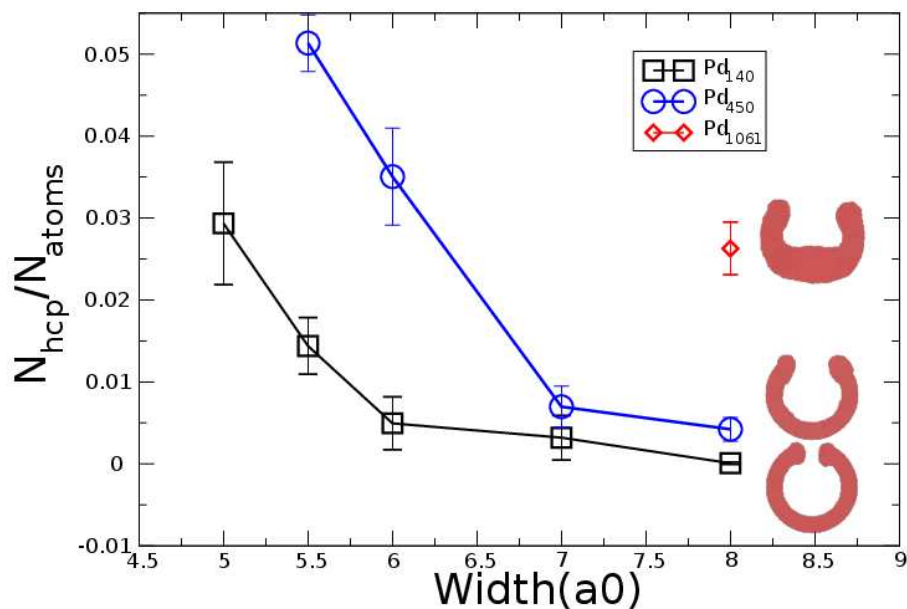


Figura 5.4: Fracción de hcp después de la colisión con nanoclusters de Pd₁₄₄, Pd₄₅₀ y Pd₁₀₆₁ con velocidades de 10 km/s, para distintos espesores. La ilustración en los paneles derechos muestran una sección de una NPH de espesor $8 a_0$. El punto aislado para el proyectil de Pd₁₀₆₁ es incluido debido a que genera una estructura tipo *bowl*; para espesores menores a $8 a_0$ la NPH colapsa en una NP.

la figura, la NPH es capaz de mantener su forma esférica aún cuando es sometida a varios impactos. Luego de aproximadamente seis colisiones, la NPH se contrae, perdiendo su forma esférica hacia una estructura cubo-octaédrica truncada altamente facetada. Por otro lado, todos los átomos del tipo hcp ilustrados en la Fig.5.6 corresponden a fallas de apilamiento y maclas. Debido a que el espesor inicial de la NPH es aproximadamente 2 nm cada defecto planar permite la formación de escalones en la superficie. Por lo que una NPH con una alta población de hcp puede presentar un alto número de escalones que pueden ser usados para incrementar la capacidad catalítica. Después de doce colisiones, la fracción $N_{\text{hcp}}/N_{\text{atoms}}$ permanece estable en

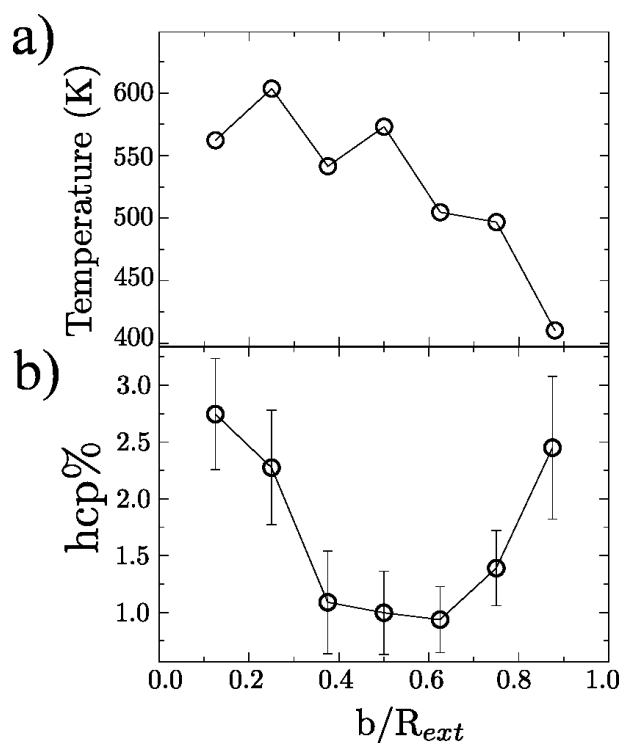


Figura 5.5: Panel superior e inferior muestran la temperatura y la fracción de hcp, respectivamente, como función del parámetro de impacto. La NPH fueron impactadas por un proyectil de Pd_{144} cuya velocidad es de 10 km/s.

0.08 y la NPH adopta una forma similar a la vista en nanomarcos huecos [100, 101] y nanocajas porosas [102] los cuales ya han sido sintetizados experimentalmente.

5.3. Conclusiones

Se ha mostrado que por medio del bombardeo con NP de Pd de un tamaño y una velocidad adecuada, es posible abrir canales o perforaciones en una NPH. Para alcanzar este objetivo es necesario que el proyectil tenga una energía suficiente para que el canal permanezca abierto, pero que no sea muy violento de manera que la NPH mantenga su forma esférica. Mientras que las NPH pueden ser percibidas como frágiles y propensas a colapsar, acá se muestra que hay un rango de energías,

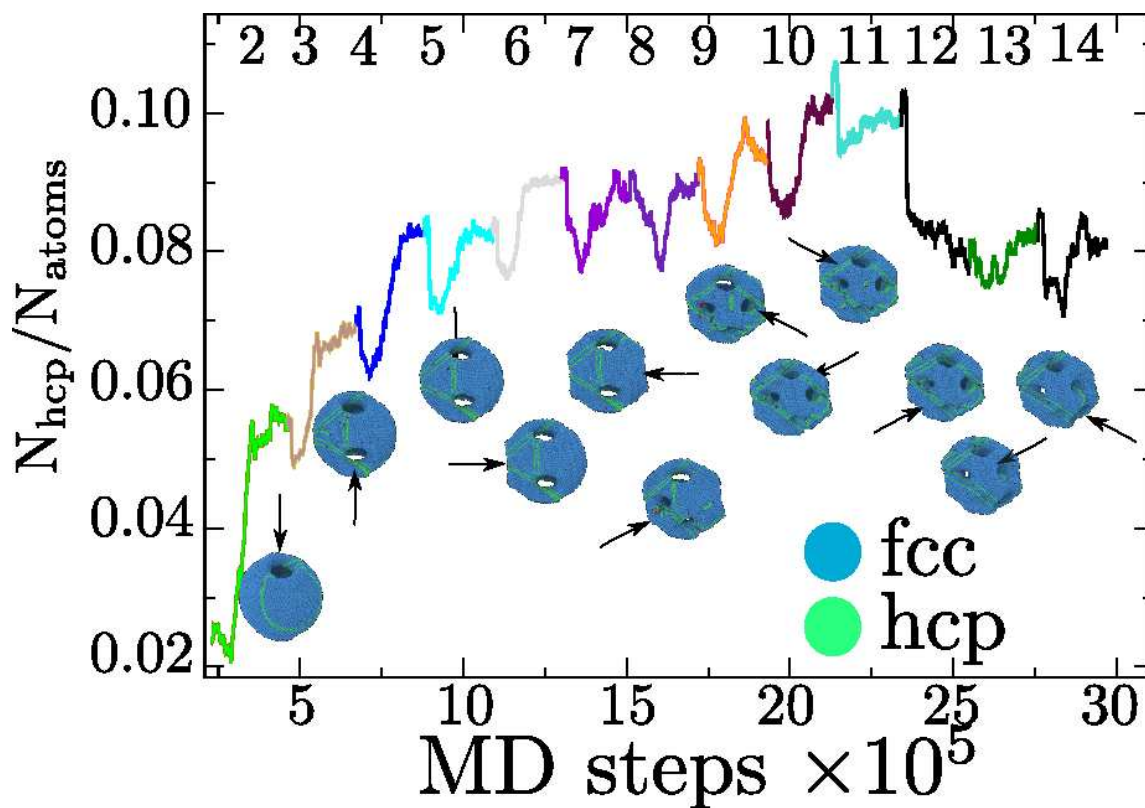


Figura 5.6: Evolución de la NPH después de colisiones sucesivas. Después de cada colisión la energía es disipada y la temperatura es fijada a 300 K. Los átomos hcp, fcc y bcc están ilustrados en verde, azul, y rojo, respectivamente. Átomos con un coordinación distintas fueron removidos de figura. Las flechas indican el punto donde impacta el proyectil. Los números en la parte superior indica el número de colisiones que ha sufrido la NPH.

espesores, y radios que permiten generar las perforaciones requeridas. En este estudio se plantea que modificar NPH ya sintetizada es posible mediante procesos tan violentos como un impacto a hipervelocidades, esto teniendo en mente que estudios que modifiquen NPH una vez sintetizadas son aún escasos.

Además, se simuló colisiones para distintos tamaños de proyectiles, obteniendo un límite inferior para la perforación de la NPH, y un límite superior por sobre el cual la NPH colapsa después del impacto. Tal límite establece que una NPH colap-

sa cuando: i) el incremento de temperatura debido a la colisión es suficientemente grande como para generar un procesos de autodifusión, similar a lo encontrado en los experimentos; [88, 89] ii) el radio del proyectil es comparable al tamaño del blanco; en ese caso la NPH es destruida durante los primeros picosegundos del impacto.

Por otro lado, se realizaron colisiones para distintos parámetros de impacto, y se estudió que ocurre cuando una NPH es sometida a colisiones sucesivas. Los resultados muestran que una NPH es capaz de resistir una serie impactos consecutivos, mostrando una transición de esférica a facetada, lo que da origen a estructuras altamente porosas como nanoframes, [100] o cubo-octaedros truncados huecos [102]. Ya que las NPH presentan un alto rendimiento catalítico, la formación de múltiples canales, superficies con altos índices de facetado [103, 104], y escalones en la superficie puede incrementar aún más la actividad catalítica de nanoestructuras basadas en Pd.

Capítulo 6

Propiedades Mecánicas en Nanopartículas Huecas.

Como se ha discutido en los capítulos previos, las NPH han atraído la atención por su excepcional desempeño en plasmónica, [105] catálisis, [84] transporte de droga, [86] almacenamiento de gas [13, 44, 106] y otros. Un área mucho menos explorada está relacionada con sus propiedades mecánicas, probablemente debido al hecho de que pueden ser percibidas como estructuras frágiles, inestables ante perturbaciones que puedan gatillar su colapso. [33, 45, 88, 89] Sin embargo, Shan *et al.* [90] demostró que NPH de CdSe, cercanas a los $0.5 \mu\text{m}$ pueden ser sometidas a grandes esfuerzos sin colapsar, tal como fue visto en la capítulo 2. Por otro lado, se observó que NPH del orden de 20 nm pueden soportar incluso impactos a hipervelocidades, [107] y adicionalmente, distintos autores han sugerido que esferas huecas macroscópicas pueden ser un candidato para los revestimiento de vehículos espaciales. [87, 94, 108]

En la nanoescala, partículas sub-10 nm muestra pseudo-elasticidad, mientras que NP más grandes exhiben dependencia de tamaño. [109] Por otro lado, materiales altamente porosos tales como aerogeles [110, 111], nano-esponjas [112–114] o compuestos bio-inspirados también son muy atractivos, ya que presentan una combinación de flexibilidad y dureza. Por lo anterior, es natural pensar que las NPH, cuya densidad

es significativamente baja, puedan no sólo ser resistentes sino que también flexibles. Precisamente ese el principal enfoque que buscaremos analizar en el presente capítulo.

La compresión axial de diferentes nano-esféricas es realizada generalmente usando indentadores planos. Se han hecho considerables esfuerzos han sido hechos para entender la respuesta mecánica de NP sujetas a indentación; mientras que los estudios de la contraparte hueca permanecen escasos, [90, 115] sin embargo, todos ellos apuntan a las NPH son capaces de soportar grandes esfuerzos. Simulaciones de DM [33, 43, 44, 116] trataron de dilucidar como la estabilidad de las NPH depende del espesor y radio externo de la pared, por lo que es esperado que sus propiedades mecánicas estén completamente determinadas por estos dos parámetros.

De toda la diversidad de NPH reportadas en la literatura, nos enfocaremos en nano-indentación de NPH de Pd, ya que es uno de los materiales más importantes en la catálisis y el almacenamiento de hidrógeno, [9, 10, 71–74] debido a su capacidad de disociar la molécula H_2 bajo condiciones ambiente. Por lo anterior, si se desea mejorar las tecnologías basadas en H, un requerimiento básico es que las nanoestructuras de Pd sean elásticas y a la vez mecánicamente resistentes [117].

En este capítulo se estudiarán las propiedades de NPH de Pd con diferentes tamaños y espesores por medio de simulaciones de dinámica molecular clásica. Se estudiarán nanoesferas cuyos tamaños varían desde los 5 a 40 nm, sujetas a compresión por nanoindentación usando un indentador plano. Nuestros resultados muestran que el espesor y radio son parámetros claves que regulan las propiedades mecánicas de las NPH.

6.1. Metodología

La interacción entre átomos de Pd es simulada con los parámetros propuestos por Sheng *et al.* [50] Este potencial reproduce exitosamente propiedades como las constantes elásticas [118], energías de fallas de apilamiento, [119] módulo de *bulk* y la ecuación de estado para presiones cercanas a los 100 GPa. [120] Todas las NPH construidas aquí siguen el procedimiento estándar utilizado en otras NPH metálicas, tales como Au, [33, 45, 116], Ag [43], Pt, [46] y Pd. [44, 107] El método consiste en cortar dos esferas concéntricas de una red de Pd, y de esta manera generar nanoestructuras con un radio externo de $5a_0 < R_{\text{out}} < 45a_0$ y un espesor de $5a_0 < \omega < 10a_0$, donde $a_0=0.389$ nm corresponde al parámetro de red del Pd. Experimentalmente las NPH de Pd con estos tamaños ya han sido sintetizadas por medio de reemplazamiento galvánico. [10, 74]

El corte de la red cristalina introducido es propenso a crear NPH lejos del equilibrio, y sujetas a algún remanente de esfuerzos debido a la presencia de la cavidad; una relajación de 0.5 ns a 300 K fue realizada para permitir que la NPH alcancen una configuración de mínima energía. Usualmente las simulaciones de dinámica molecular emplean un tiempo de relajación de 0.2 ns para superficies y nanopartículas. Sin embargo, ya que nuestra NPH tiene una geometría particular, se ha probado que son necesaria relajaciones mucho más extensas.

La indentación fue realizada usando un indentador plano [121], donde la interacción entre la NPH y la superficie se simuló mediante potencial de la forma [122]

$$U(z) = K(z - z_0)^3, \quad (6.1)$$

donde z_0 es la posición del indentador y $K = 10 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ es la constante que describe la

rigidez del indentador. Antes de realizar la indentación la NPH relajada es ubicada sobre una superficie plana fija, interactuando con el mismo potencial de Eq. 6.1; luego la estructura es relajada con el objetivo de adaptar el área de contacto de la NPH. Se estableció este procedimiento en ausencia de otros estudios teóricos de NPH en superficies planas; el trabajo cercano es el de Jiang, *et al.* [43] que modeló la deformación de NPH durante la sinterizado, enfocado en la dinámica del contacto entre dos NPH de distinto tamaño. Ellos encontraron que dos NPH pueden nuclear fallas de apilamiento cuando entran en contacto.

Previamente, se ha establecido que velocidades de deformación de 10^{-8}s^{-1} son suficientes para capturar la física del problema, ya sea en NP o en el *bulk*. [123] Sin embargo, en nuestras simulaciones sugerimos un criterio un poco más estricto de 10^{-7}s^{-1} para NPH, ya que un efecto como la difusión superficial determina la dinámica del sistema. Todas las pruebas de indentación fueron realizadas a 300 K, donde la temperatura del sistema fue controlada por medio de un reescalamiento de velocidades, usando un paso de tiempo de 1.0 fs. Finalmente, todas las NPH fueron comprimidas hasta un 15%. Por otro lado, una vez que se alcanza la compresión deseada, el indentador plano es mantenido fijo durante 0.2 ns antes de que comience la descarga.

Las curvas de esfuerzo-deformación son obtenidas basados en la fuerza y área de contacto de la NPH con el indentador. Para determinar qué átomos se encuentran cercanos al indentador, se usó la regla propuesta por Ziengenhain *et al.* [124], que propone que una partícula está en contacto si se cumple la condición $|z - z_0| < 0.2 \text{ \AA}$, donde z es la posición de algún átomo y z_0 es la altura del indentador.

El comportamiento elástico del Pd es descrito completamente por las constantes elásticas C_{11} , C_{12} , y C_{44} . Los valores de las constantes elásticas del potencial de

Sheng *et al.* [50] fueron usados para determinar el módulo elástico para un cristal (100) por medio de la siguiente ecuación [125]

$$\frac{1}{E_{100}} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}, \quad (6.2)$$

lo cual arroja un un valor de $E_{100} = 79$ GPa.

6.2. Resultados

Los resultados de los gráficos de esfuerzo-deformación de la Fig. 6.1 muestran que el comportamiento mecánico de las NPH de Pd está fuertemente relacionado con el espesor ω . El régimen lineal es observado, desde un 5 % hasta un 8 % de deformación, antes que la plasticidad mediada por dislocaciones comience. Se observaron varias diferencias durante el régimen plástico: para $\omega = 10, 8$ y $7a_0$ se aprecia un segundo régimen lineal, posterior a una primera caída; esta corresponde a la formación de tetraedro de fallas de apilamiento tal como se muestra en la Fig 6.1A. Esta estructura ya fue observada en NP por Salah *et al.* [126], donde se muestra que los bordes de la superficie en contacto con el indentador concentran una alta cantidad de esfuerzo, permitiendo la nucleación de cuatro dislocaciones parciales de Shockley. A diferencia de las NP convencionales, en la NPH el segundo esfuerzo de cedencia está asociado con el deslizamiento de uno de los planos del tetraedro de SF y la posterior formación de una macla, tal como es ilustrado en la Fig 6.1 B. Luego de la formación de la macla no se observa otro mecanismo de endurecimiento, consistente con el hecho de que sólo dislocaciones parciales son producidas. Por otro lado, en el caso de un cascarón delgado ($\omega = 6a_0$), la primera dislocación parcial es absorbida rápidamente por la superficie interna, antes de que una segunda dislocación pueda interactuar con ella, por lo que se evita la formación de un tetraedro de fallas de apilamiento.

De nuestras simulaciones, el espesor crítico para observar dicho tetraedro es $7a_0$, a menores espesores no existen las suficientes capas atómicas para formar la estructura.

La respuesta elástica de una NPH puede ser tratada por medio de diferentes teorías dependiendo del espesor w y un radio medio R_{mid} , $Z = w/R_{\text{mid}}$. Para $Z \leq 1/10$ la teoría clásica del modelo de cáscara delgada es la mejor elección debido a la simplicidad y la precisión de sus soluciones; bajo esta teoría, son despreciadas las deformaciones por un esfuerzo de cizalle transversal. Para $Z > 1/10$, sin embargo, una representación precisa de la distribución de esfuerzos “verdaderos” de una NPH comprimida por igual en dos direcciones opuestas es determinada si se incluye la deformación transversal de cizalle en la formulación. En general, el módulo elástico de una esfera de corteza delgada es analizada utilizando la teoría de Reissner [127, 128], que si bien no fue originalmente desarrollada para casos en los que $Z > 1/10$, su precisión fue probada por Gregory *et al.* [129] dando valores cercanos a los originales de la teoría clásica de cáscaras delgadas, debido a la inclusión de la deformación transversal de cizalle.

Bajo la teoría de Reissner, para una profundidad de indentación δ (menor que el espesor de la corteza w), la fuerza F de un cascarón esférico de radio R , módulo elástico E y razón de Poisson ν , está definida como

$$F = \frac{4 E_{100} w^2 \delta}{R\sqrt{3}(1 - \nu^2)}. \quad (6.3)$$

Las predicciones de esta última ecuación están ilustradas en la Fig. 6.2, con un acuerdo destacable con respecto a las simulaciones de dos NPH distintas. Este hallazgo no sólo soporta lo postulado por Gregory *et al.* [129] respecto a la aplicabilidad de la teoría a distintas razones de aspecto por considerar deformaciones transversales de cizalle, sino que también muestra que el modelo probablemente reproduce sistemas

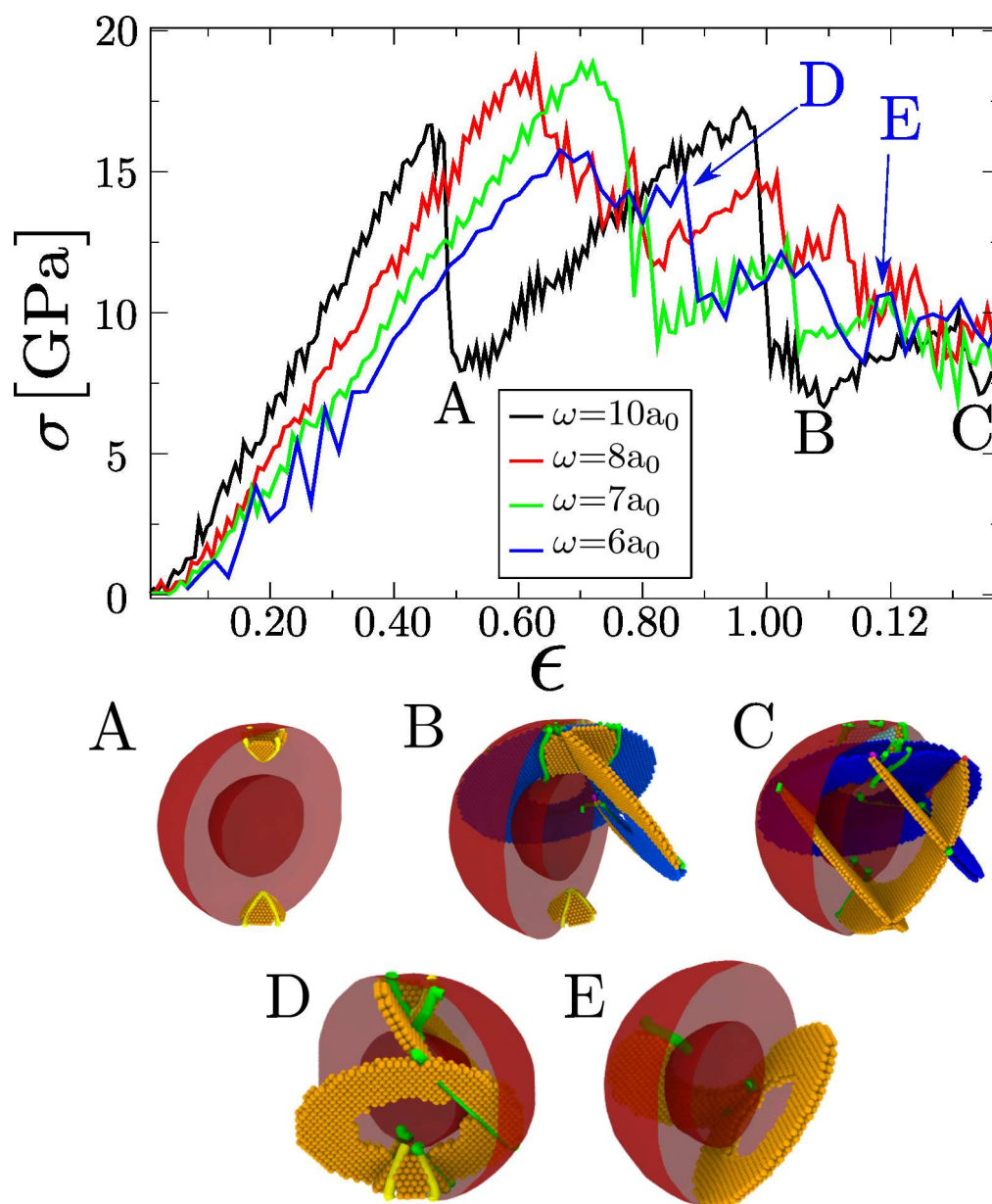


Figura 6.1: Deformación bajo compresión de NPH con una razón de aspecto de 2 y diferentes espesores. Figuras A, B y C muestra la formación de dislocaciones asociadas a la curva roja, mientras que D, y E muestran las dislocaciones para una NPH de radio de $6a_0$. Naranja y azul representan átomos de Pd que pertenecen a fallas de apilamiento y maclas, respectivamente. Átomos con una coordinación distinta son removidos de la figura. La región roja delimita la superficie interna y externa de la NPH.

nanoscópicos, tales como los estudiados acá.

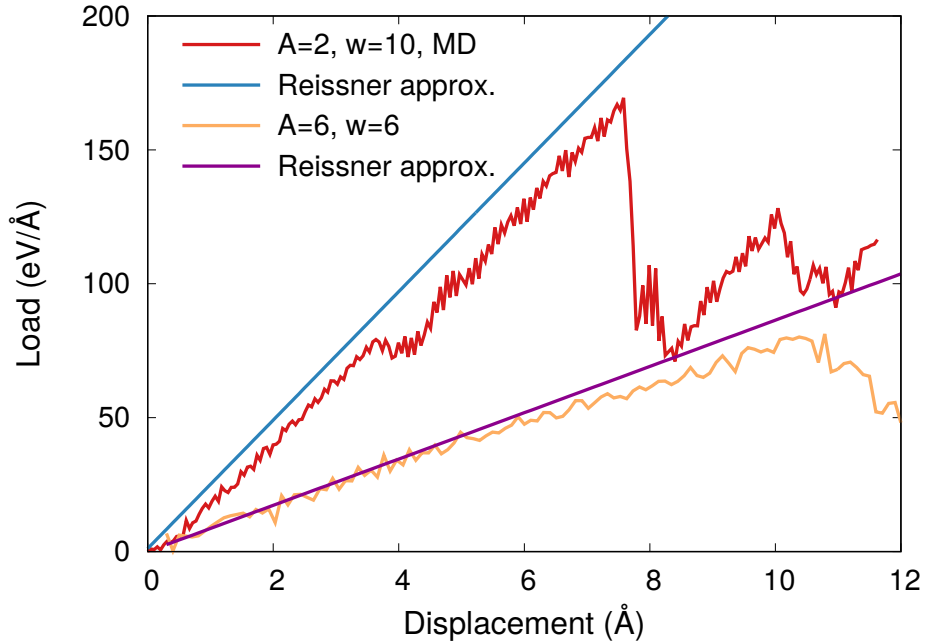


Figura 6.2: Comparación de las curvas de carga, usando la aproximación elástica derivada de la teoría de Reissner.

En la Fig. 6.3 se ilustra la compresión de una NPH con dimensiones $\omega = 5a_0$ y $A = 4$. Para esta combinación particular de parámetros geométricos, la primera dislocación ocurre desde la superficie interna, contrario a lo que se observa en la indentación de NP. Antes de la emisión de la dislocación, una concentración inusualmente alta de átomos bcc aparecen en la región ecuatorial, tal como se observa en la Fig. 6.3g, producto de una acumulación de esfuerzos. La aglomeración de átomos bcc, en regiones con una alta concentración de esfuerzos, es la semilla para la nucleación de la dislocación parcial (Figs. 6.3(a-c)). Luego que la dislocación se propaga los planos de la falla de apilamiento asociada se separan dando origen a la formación de una macla, la cual también comienza desde la superficie interna (Fig. 6.3 d). Incluso después de la pérdida de simetría debido a la formación de fallas de apilamiento, los

subsecuentes eventos plásticos también son emitidos desde la superficie interna (ver Fig. 6.3 f), con el mismo mecanismo de la primera dislocación. En la Fig. 6.3 h) se ilustra la distribución de los esfuerzos de cizalle para una NPH con $\omega = 5a_0$ y $A = 7$. Contrario al caso de $A = 4$, la deformación en la región ecuatorial es casi uniforme. Sin embargo, la concentración de esfuerzo se localiza en la zona del indentador; por lo tanto, es esperado que la dislocación sea nucleada en la zona de contacto.

En la Fig. 6.4 distintas curvas de *stress-strain* son obtenidas para distintos valores de ω y A , y fueron clasificados de acuerdo al diagrama de fase propuesto por Jiang *et al.* [33] En la Fig. 6.4 se observa que el límite elástico la resistencia de las NPH para valores extremos de A y ω . Sin embargo, dos casos distintos emergen. Si ω permanece constante y A aumenta lo suficiente, la NPH se vuelve térmicamente inestable debido a la presencia de la cavidad, e incluso su forma esférica no puede ser mantenida bajo condiciones ambientes. Por otra parte, para valores grandes de ω la NPH se tiende a comportar como una NP compacta. Del diagrama se tiene que la deformación elástica máxima y la resistencia crítica se encuentran en el vecindario de $3 \leq A \leq 4$, y es mayor en comparación con otras nanoestructuras de Pd. [117, 130]

El rol de la orientación cristalina es investigado en la Fig. 6.5, donde se comparan curvas de carga vs deformación para orientaciones $\{111\}$ y $\{100\}$. Ambas estructuras tienen el mismo radio externo y espesor. Se observa que la orientación cambia las pendientes del régimen elástico, el límite elástico y también la plasticidad. Para la orientación $\{111\}$ las dislocaciones parciales ocurren a deformaciones del 5%, mientras que en la superficie $\{100\}$ ellas aparecen cerca del 8%. La principal diferencia es que la orientación $\{100\}$ permite la formación de grandes fallas de apilamiento en toda la nanopartícula, mientras que en el caso $\{111\}$ la compresión permite la formación de tres dislocaciones parciales en la región de contacto, las cuales interactúan

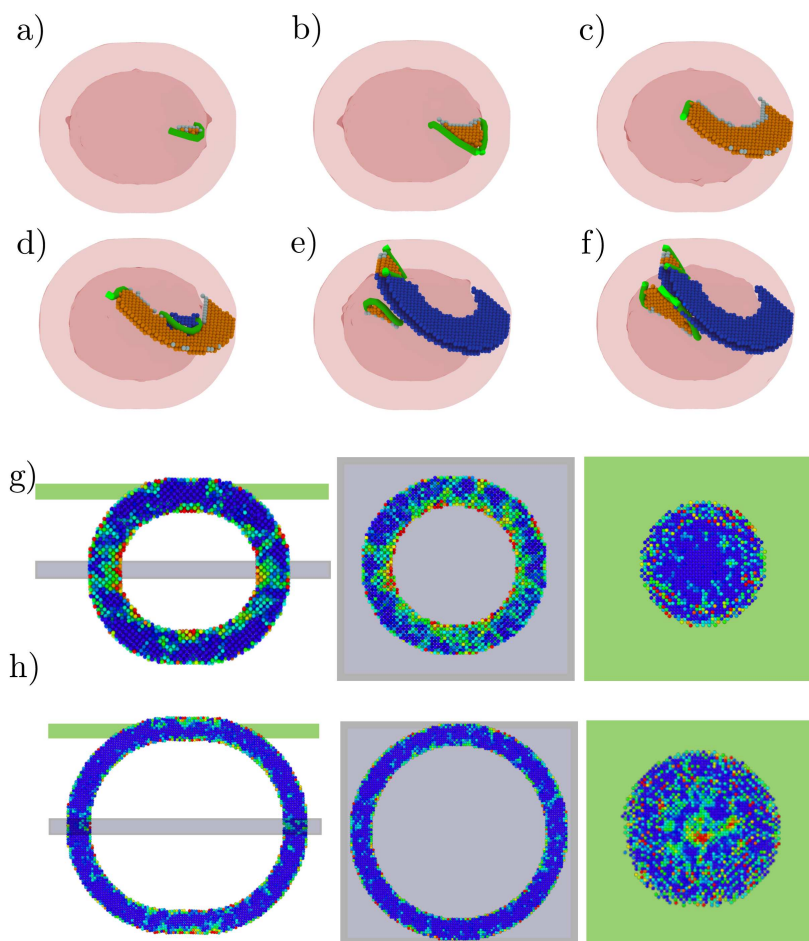


Figura 6.3: La Figura a-f) muestra la nucleación de dislocaciones durante la indentación de la NPH de $\omega=5a_0$ y $A = 4$. Átomos en naranja y azul corresponden SF y maclas respectivamente, y las líneas verdes indican dislocaciones parciales de Shockley. g) y h) muestra la distribución de esfuerzos para un corte planar de 1 nm, para un NPH de $A = 4$ y $A = 7$. En gris, naranja y rosado se muestran cortes en la dirección xy que ilustran la distribución del esfuerzos en la zona ecuatorial.

dando origen a dislocaciones del tipo *Stair-Rod* (Fig 6.5C) por medio de la reacción

$$\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[1\bar{1}2] \rightarrow \frac{1}{6}[011] .$$

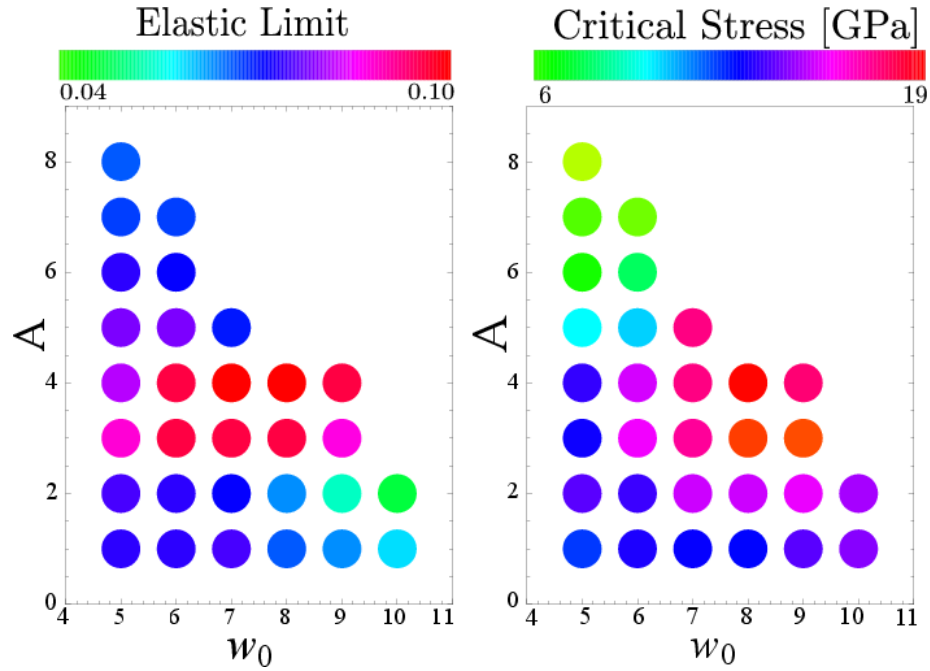


Figura 6.4: Límite elástico y esfuerzo crítico como función del espesor w_0 y la razón de aspecto A . $A=1$ corresponde a una NP sin agujero.

En la Fig 6.5D se observa que mayores compresiones permiten la formación de nuevas dislocaciones también en la zona de contacto, las cuales siguen la orientación de las fallas de apilamiento nucleadas previamente. De esta manera se obtiene una estructura piramidal por capas, la cual mantiene confinada las dislocaciones en los polos de la NPH, hasta deformaciones cercanas al 15 %, un resultado que es completamente diferente al caso $\{100\}$, donde maclas y fallas de apilamiento son observadas para tales deformaciones.

Finalmente, se realizaron curvas de carga-descarga para deformaciones de 8, 11 y 15 %, las cuales se ilustran en la Fig. 6.6. Después de la compresión de 11 y 15 % la NPH son modificadas de forma permanente una vez removido el indentador; mientras que para 8 % los resultados muestran una recuperación completa de la NPH. En todos los casos estudiados la deformación permanente es asociada a la formación de

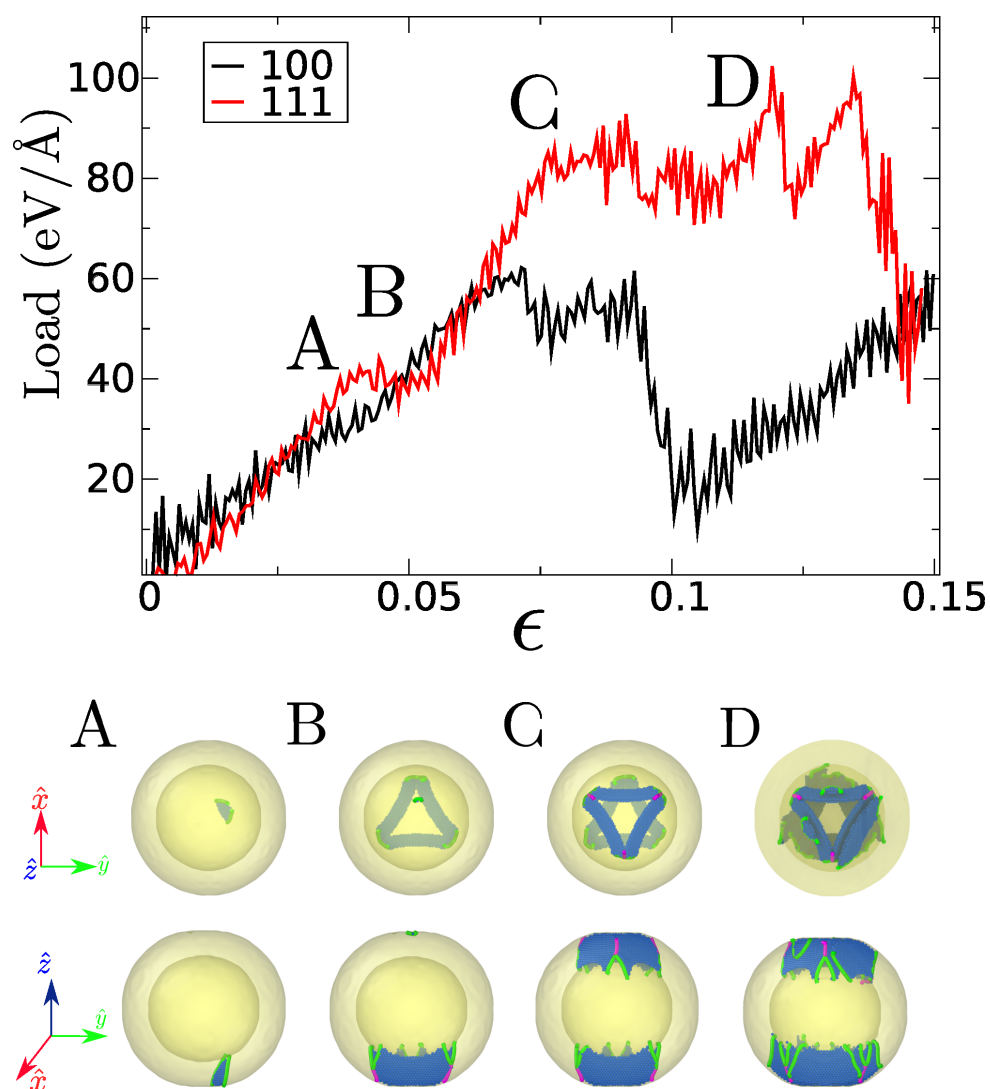


Figura 6.5: Fuerza del indentador como función de la deformación para una NPH con orientación $\{111\}$ y $\{100\}$. Ambas estructuras tienen un espesor de 2.5 nm y un diámetro de 15 nm; la región amarilla delimita la superficie interna y externa. A, B, C y D corresponde a diferentes etapas de la indentación de la NPH con orientación $\{111\}$.

maclas, las cuales inducen cambios en la forma y tamaño, además de escalones en la superficie.

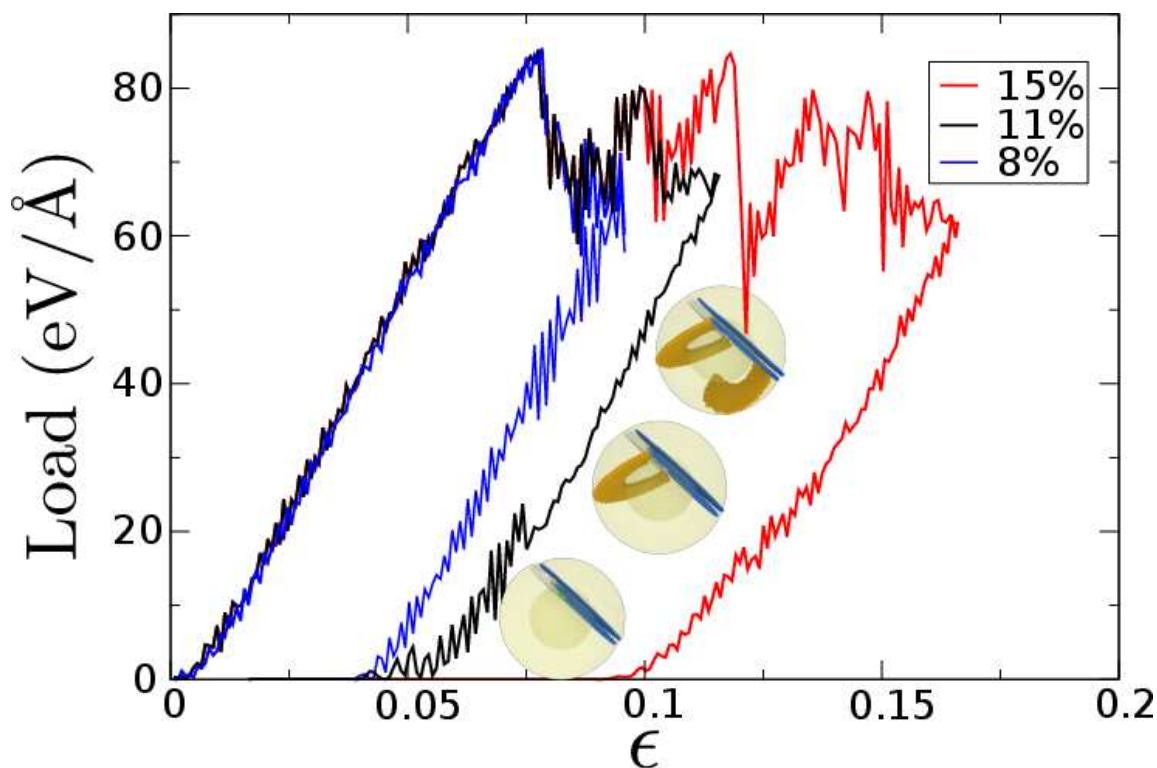


Figura 6.6: Gráficos de carga y descarga para diferentes deformaciones. La NPH tiene un radio de $18a_0$ y un espesor $9a_0$. Átomos amarillos corresponden a fallas de apilamiento, azul pertenecen a maclas y los átomos blancos representan SF intrínsecas.

6.3. Conclusiones

La transición elástica-plástica de NPH de Pd puede ser regulada controlando su espesor y radio. NPH grandes pueden soportar grandes deformaciones antes de que la deformación plástica tome lugar. La mayor deformación medida es asociada con una flexión parcial de la superficie, la cual actúa como un impedimento para los átomos en contacto con el indentador sean presionados hacia el interior del cristal para formar dislocaciones parciales. Este mecanismo permite la nucleación de dislocaciones se origine desde la superficie interna contrario a la afirmación de que los átomos en contacto con el indentador controlan la deformación plástica. [126, 131]

El mejor desempeño obtenido por una NPH de Pd ocurre cuando la razón de aspecto es $A = 4$, hasta donde sabemos es un límite superior para alguna estructura basada en Pd. Para una razón de aspecto alta el límite elástico y resistencia de la NPH disminuye debido a que el esfuerzo inducido por la cavidad es dominante. No sólo es observada una dependencia geométrica, sino que también la orientación juega un rol mayor en los mecanismos de deformación. En contraste con el caso $\{100\}$ la plastidad para la orientación $\{111\}$ comienza a un 5%; sin embargo, las dislocaciones son confinadas a la región polar y adopta una estructura de pirámide triangular, producto de las dislocaciones del tipo *Stair-Rod*, las cuales permanecen estables para deformaciones cercanas al 15%. El hecho que no exista formación de maclas permite que estas estructuras desaparezcan una vez que el indentador es removido.

Capítulo 7

Conclusiones

En esta tesis se han estudiado distintos aspectos de las NPH, por medio de simulaciones atomísticas. Tales estudios llevan a entender ciertos mecanismos y propiedades que bajo técnicas experimentales pueden ser difíciles de estudiar.

Como punto de partida, se estableció un criterio de simulación para este tipo de nanoestructuras. Lo anterior, se debe a la diversas metodologías empleadas en trabajos previos, las cuales como se vió en el capítulo 3 pueden llevar a diferencias significativas en los resultados de una dinámica molecular. Este criterio establece que la rampa de temperatura, influencia fuertemente la forma final de la NPH. Es decir, rampas cortas tienden a generar NPH pobladas de fallas de apilamiento, mientras que rampas largas favorece la formación de estructuras estables. Se comparó los diversos elementos ya publicados y se observó que la energía de la falla de apilamiento es un parámetro dominante en la sensibilidad de las NPH ante cambios abruptos de temperatura. Por lo que metales con baja energía de falla de apilamiento son propensos a mostrar dependencia en la elección de la rampa de temperatura.

Mientras que nuestra atención se limitó a NPH con geometría esférica, nuestras conclusiones se aplican también a muchos otras estructuras altamente porosas, [132] tales como nanobastones, nanocubos huecos, [133] nanoprismas huecos, [134] nano-

marcos, [135] nanoesponjas y muchos otros. Cuando ellos están lejos de equilibrio la elección de como se reescala la temperatura es a menudo crítico, esto si se desea modelar y simular propiamente estas nanoestructuras.

Una vez entendido estos aspectos de la estabilidad y los detalles básicos de la simulaciones de las NPH, se procedió en el capítulo 4, ha estudiar la capacidad de almacenamiento de una NPH. Si bien es cierto que existe una deversidad de escenarios donde las NPH son usadas como contenedores, en esta tesis nos enfocamos en el almacenamiento de hidrógeno en Pd por su potencial en la producción de energía limpia.

Una decoración de H sobre la NPH completa, muestra que esta geometría alcanza una razón H/Pd cercana a 1.8, hasta donde sabemos la más grande obtenida por una nanoestructura de Pd. Nuestras simulaciones sugieren que esta eficiencia radica en la capacidad de una NPH para almacenar H tanto dentro de su cavidad, como de la estructura completa, hecho confirmado posteriormente por Shervani *et al.* [136] quien detectó H molecular en la cavidad de la NPH. Aún cuando el rendimiento de una NPH incrementa drásticamente, hay abiertas preguntas importantes las cuales merecen atención para estudios futuros, tales como los detalles de los mecanismos de difusión en este tipo de estructuras. También hay que notar que la formación de fallas de apilamiento y maclas puede incrementar la migración y absorción de H. Pero por el momento, nuestros resultados sugieren que el uso de la cavidad de las NPH como almacenamiento de gas es una posibilidad y un tema que merece atención.

Es el foco de esta tesis estudiar la respuesta de las NPH ante diversas situaciones, especialmente en casos que difieran de sus aplicaciones convencionales. Por lo anterior, nos enfocamos en la respuesta de NPH ante condiciones extremas. En el capítulo 5, NPH de Pd fueron bombardeadas por NP sólidas de Pd en el régimen de

hipervelocidades (km/s). Sorprendentemente los resultados muestran que las NPH son resistentes bajo impactos, contrario a la creencia de que estas estructuras son frágiles y propensas a colapsar ante ciertas perturbaciones. De hecho, para un amplio rango de velocidades, parámetros de impacto y tamaños de proyectil las NPH son incluso capaces de mantener su geometría esférica. Todos estos estudios apuntan a que las NPH pueden ser útiles en muchas aplicaciones prácticas, en analogía, por ejemplo a materiales contruidos con esferas huecas macroscópicas. [86, 87] De hecho, estas esferas macroscópicas han sido usadas para proteger contra impactos, por ejemplo cabinas de aviones, ya que son capaces de disipar energía de manera eficiente. Al mismo tiempo, este estudio sugiere nuevas posibilidades: un material formado de NPH huecas puede presentar una resistencia a la radiación similar a las nanoesponjas. [112, 137, 138] Si bien nos centramos en el estudio de nanoimpactos, la posible aplicación de NPH como un material de revestimiento abre la puerta a la interacción con otros tipos de proyectiles tales como *swift heavy ions*, iones altamente cargados o irradiación iones en el rango de los keV.

Finalmente, uno de los principales problemas en ciencia de materiales consiste en diseñar materiales cada vez más livianos y resistentes sin sacrificar flexibilidad. En el capítulo 6, se muestra que las propiedades mecánicas de las NPH pueden ser controladas a partir de su radio y espesor. De hecho, se observó que bajo ciertas combinaciones geométricas las NPH de Pd alcanzan límites elásticos del 10% , lo cual, hasta donde sabemos marca un límite superior para nanoestructuras basadas en Pd. Sorprendentemente, los altos límites elásticos de las NPH son acompañados por resistencias críticas cercanas a las que posee una NP convencional. Estos antecedentes, sumado a que las NPH poseen una densidad específica considerablemente menor, las convierte en un candidato promisorio para el diseño de estructuras livia-

nas y resistentes, con aplicaciones directas en materiales de recubrimiento. Si bien, nos enfocamos en NPH de Pd debido a su importancia en las tecnologías basadas en Hidrógeno. [117] Sin embargo, un comportamiento similar puede ser esperado en otros materiales fcc. Adicionalmente, los prometedores resultados en una geometría tan particular como los son las NPH, abre la posibilidad de que otros materiales altamente porosos como nanotubos, [139] nanomarcos, [140] nanocubos [141, 142], membranas [126, 143], puedan presentar propiedades mecánicas inesperadas.

Referencias

- [1] H. Jiang, K.-s. Moon, H. Dong, F. Hua y C. Wong, *Chemical Physics Letters* **429**, 492 (2006).
- [2] C. He, K. Jiao, X. Zhang, M. Xiang, Z. Li y H. Wang, *Soft Matter* **7**, 2943 (2011).
- [3] J. P. Kottmann, O. J. Martin, D. R. Smith y S. Schultz, *Optics Express* **6**, 213 (2000).
- [4] Y. T. Jeon y G. H. Lee, *Journal of Applied Physics* **103**, 094313 (2008).
- [5] L. Gou y C. J. Murphy, *Nano Letters* **3**, 231 (2003).
- [6] C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone y C. A. Mirkin, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 8337 (2008).
- [7] L. Vayssieres, *Advanced Materials* **15**, 464 (2003).
- [8] M. Maillard, P. Huang y L. Brus, *Nano Letters* **3**, 1611 (2003).
- [9] S. Tang, S. Vongehr, X. Wang, Y. Wang y X. Meng, *RSC Advances* **4**, 13729 (2014).
- [10] B. Wang, J. Yang, L. Wang, R. Wang, C. Tian, B. Jiang, M. Tian y H. Fu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 19353 (2013).

- [11] M. Mahmoud, F. Saira y M. El-Sayed, Nano letters **10**, 3764 (2010).
- [12] H.-P. Liang, N. S. Lawrence, L.-J. Wan, L. Jiang, W.-G. Song y T. G. Jones, The Journal of Physical Chemistry C **112**, 338 (2008).
- [13] L. Xie, J. Zheng, Y. Liu, Y. Li y X. Li, Chemistry of Materials **20**, 282 (2007).
- [14] B. Koo, H. Xiong, M. D. Slater, V. B. Prakapenka, M. Balasubramanian, P. Podsiadlo, C. S. Johnson, T. Rajh y E. V. Shevchenko, Nano letters **12**, 2429 (2012).
- [15] B. Wang, J. S. Chen, H. B. Wu, Z. Wang y X. W. Lou, Journal of the American Chemical Society **133**, 17146 (2011).
- [16] B. Wang, J. S. Chen, H. B. Wu, Z. Wang y X. W. Lou, Journal of the American Chemical Society **133**, 17146 (2011).
- [17] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee y L. A. Archer, Advanced Materials **18**, 2325 (2006).
- [18] Y. M. Chen, L. Yu y X. W. D. Lou, Angewandte Chemie International Edition **55**, 5990 (2016).
- [19] J. S. Chen, Z. Wang, X. C. Dong, P. Chen y X. W. D. Lou, Nanoscale **3**, 2158 (2011).
- [20] G. Prieto, H. Tuysuz, N. Duyckaerts, J. Knossalla, G.-H. Wang y F. Schuth, Chemical reviews **116**, 14056 (2016).
- [21] M. Mahmoud, F. Saira y M. El-Sayed, Nano letters **10**, 3764 (2010).
- [22] Z. Peng, H. You, J. Wu y H. Yang, Nano letters **10**, 1492 (2010).

- [23] J. Lee, S. M. Kim y I. S. Lee, *Nano Today* **9**, 631 (2014).
- [24] S. Ding, J. S. Chen, G. Qi, X. Duan, Z. Wang, E. P. Giannelis, L. A. Archer y X. W. Lou, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 21 (2010).
- [25] D. M. Vriezema, M. Comellas Aragonès, J. A. Elemans, J. J. Cornelissen, A. E. Rowan y R. J. Nolte, *Chemical Reviews* **105**, 1445 (2005).
- [26] H. Liu, F. Ye y J. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53**, 5925 (2014).
- [27] D. Cantane, F. Oliveira, S. Santos y F. Lima, *Applied Catalysis B: Environmental* **136**, 351 (2013).
- [28] Z. Peng, H. You, J. Wu y H. Yang, *Nano letters* **10**, 1492 (2010).
- [29] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z.-Y. Li, Y. Yin y Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 7913 (2005).
- [30] K.-Y. Niu, J. Park, H. Zheng y A. P. Alivisatos, *Nano letters* **13**, 5715 (2013).
- [31] J.-H. Lin, R. A. Patil, R. S. Devan, Z.-A. Liu, Y.-P. Wang, C.-H. Ho, Y. Liou y Y.-R. Ma, *Scientific reports* **4** (2014).
- [32] F. Saleem, B. Xu, B. Ni, H. Liu, F. Nosheen, H. Li y X. Wang, *Advanced Materials* **27**, 2013 (2015).
- [33] L. Jiang, X. Yin, J. Zhao, H. Liu, Y. Liu, F. Wang, J. Zhu, F. Boey y H. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20193 (2009).
- [34] S. Jiang, Y. Zhang, Y. Gan, Z. Chen y H. Peng, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 335302 (2013).

- [35] R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng y Y.-H. Wen, *Scientific Reports* **4**, 2045 (2014).
- [36] A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **20**, 045021 (2012).
- [37] M. S. Daw y M. I. Baskes, *Physical Review Letters* **50**, 1285 (Apr 1983).
- [38] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant y W. A. Goddard, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9396 (2001).
- [39] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry*, vol. 18 (Cornell University Press, 1960).
- [40] Q. Du, V. Faber y M. Gunzburger, *SIAM Review* **41**, 637 (1999).
- [41] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **117**, 1 (1995).
- [42] A. Stukowski, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2010).
- [43] S. Jiang, Y. Zhang, Y. Gan, Z. Chen y H. Peng, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 335302 (2013).
- [44] F. J. Valencia, R. I. González, D. Tramontina, J. Rogan, J. A. Valdivia, M. Kiwi y E. M. Bringa, *Journal of Physical Chemistry C* págs. jp-2016-07895j.R1, accepted for publication (2016).
- [45] L. Jiang, W. Sun, Y. Gao y J. Zhao, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 6623 (2014).

- [46] A. Shan, Z. Chen, B. Li, C. Chen y R. Wang, *Journal of Material Chemistry A* **3**, 1031 (2015).
- [47] H. Akbarzadeh, E. Mehrjouei, A. N. Shamkhali, M. Abbaspour, S. Salemi y S. Ramezanzadeh, *Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 5064 (2017).
- [48] H. Akbarzadeh, E. Mehrjouei, A. N. Shamkhali, M. Abbaspour, S. Salemi y S. Ramezanzadeh, *Inorganic Chemical Frontiers* **4**, 1679 (2017).
- [49] M. S. Daw y M. I. Baskes, *Physical Review B* **29**, 6443 (1984).
- [50] H. Sheng, M. Kramer, A. Cadien, T. Fujita y M. Chen, *Physical Review B* **83**, 134118 (2011).
- [51] J. Tersoff, *Physical Review B* **39**, 5566 (1989).
- [52] J. Yu, S. B. Sinnott y S. R. Phillpot, *Physical Review B* **75**, 085311 (2007).
- [53] S. Ramos De Debiaggi, E. Crespo, F. Braschi, E. Bringa, M. Al \tilde{A} y M. Ruda, *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 8590 (2014). Cited By 0.
- [54] X. Zhou, R. Johnson y H. Wadley, *Physical Review B* **69**, 144113 (2004).
- [55] R. Johnson, *Physical Review B* **39**, 12554 (1989).
- [56] S. Foiles, M. Baskes y M. S. Daw, *Physical Review B* **33**, 7983 (1986).
- [57] E. Antolini, *Energy & Environmental Sci.* **2**, 915 (2009).
- [58] J. He, D. Knies, G. Hubler, K. Grabowski, R. Tonucci y L. Dechiaro, *Applied Physics Letters* **101**, 153103 (2012).

- [59] G. Nie, X. Lu, J. Lei, L. Yang, X. Bian, Y. Tong y C. Wang, *Electrochimica Acta* **99**, 145 (2013).
- [60] D. Narehood, S. Kishore, H. Goto, J. Adair, J. Nelson, H. Gutierrez y P. Eklund, *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 952 (2009).
- [61] R. J. Wolf, M. W. Lee y J. R. Ray, *Physical review letters* **73**, 557 (1994).
- [62] M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa y M. Takata, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 3294 (2008).
- [63] H. Conrad, G. Ertl y E. Latta, *Surface Science* **41**, 435 (1974).
- [64] T. Kuji, Y. Matsumura, H. Uchida y T. Aizawa, *Journal of Alloys and Compounds* **330**, 718 (2002).
- [65] A. Pundt, M. Dornheim, M. Guerdane, H. Teichler, H. Ehrenberg, M. Reetz y N. Jisrawi, *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **19**, 333 (2002).
- [66] E. A. Crespo, M. Ruda, S. R. de Debiaggi, E. M. Bringa, F. U. Braschi y G. Bertolino, *international journal of hydrogen energy* **37**, 14831 (2012).
- [67] E. Crespo, S. Claramonte, M. Ruda y S. R. de Debiaggi, *international journal of hydrogen energy* **35**, 6037 (2010).
- [68] M. Ruda, E. Crespo y S. R. de Debiaggi, *Journal of Alloys and Compounds* **495**, 471 (2010).
- [69] B. Zielinska, B. Michalkiewicz, E. Mijowska y R. J. Kalenczuk, *Nanoscale Research Letter* **10**, 430 (2015).

- [70] K. Wenelska, B. Michalkiewicz, J. Gong, T. Tang, R. Kaleńczuk, X. Chen y E. Mijowska, *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, 16179 (2013).
- [71] S.-W. Kim, M. Kim, W. Y. Lee y T. Hyeon, *Journal American Chemical Society* **124**, 7642 (2002).
- [72] Z. Liu, B. Zhao, C. Guo, Y. Sun, Y. Shi, H. Yang y Z. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* **351**, 233 (2010).
- [73] J. Ge, W. Xing, X. Xue, C. Liu, T. Lu y J. Liao, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 17305 (2007).
- [74] D. Chen, P. Cui, H. He, H. Liu y J. Yang, *Journal of Power Sources* **272**, 152 (2014).
- [75] M. S. Daw y M. I. Baskes, *Physical Review B* **29**, 6443 (1984).
- [76] X. Zhou, J. A. Zimmerman, B. M. Wong y J. J. Hoyt, *Journal of Materials Research* **23**, 704 (2008).
- [77] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant y W. A. Goddard, *Journal Physical Chemistry A* **105**, 9396 (2001).
- [78] T. P. Senftle, M. J. Janik y A. C. van Duin, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 4967 (2014).
- [79] C. Langhammer, V. P. Zhdanov, I. Zorić y B. Kasemo, *Physical Review Letters* **104**, 135502 (2010).
- [80] S. Hara, A. Caravella, M. Ishitsuka, H. Suda, M. Mukaida, K. Haraya, E. Shimano y T. Tsuji, *Journal of Membrane Science* **421**, 355 (2012).

- [81] S. Mezzavilla, C. Baldizzone, K. J. Mayrhofer y F. Schuth, *ACS Appl. Mater. Inter* **7**, 12914 (2015).
- [82] N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona y L. A. Archer, *Angew. Chem* **123**, 6026 (2011).
- [83] D. Chen y J. Ye, *Advanced Functional Material* **18**, 1922 (2008).
- [84] H. M. Chen, R.-S. Liu, M.-Y. Lo, S.-C. Chang, L.-D. Tsai, Y.-M. Peng y J.-F. Lee, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 7522 (2008).
- [85] L. Wang y Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc* **135**, 16762 (2013).
- [86] Z.-Z. Li, L.-X. Wen, L. Shao y J.-F. Chen, *Journal of Controlling and Release* **98**, 245 (2004).
- [87] H. Zeng, S. Pattofatto, H. Zhao, Y. Girard y V. Fascio, *International Journal of Impact Engineering*. **37**, 1083 (2010).
- [88] R. Nakamura, D. Tokozakura, J.-G. Lee, H. Mori y H. Nakajima, *Acta Materiala* **56**, 5276 (2008).
- [89] G. Glodán, C. Cserhádi y D. L. Beke, *Philosophie Magazine* **92**, 3806 (2012).
- [90] Z. Shan, G. Adesso, A. Cabot, M. Sherburne, S. S. Asif, O. Warren, D. Chrzan, A. Minor y A. Alivisatos, *Nature Materials* **7**, 947 (2008).
- [91] L. Yang, J. Bian, H. Zhang, X. Niu y G. Wang, *AIP Advances* **5**, 077162 (2015).
- [92] P. F. Paradis, T. Ishikawa, Y. Saita y S. Yoda, *International Journal of Thermal Sciences* **25**, 1905 (2004).

- [93] S. K. Gupta, M. Talati y P. K. Jha, en *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ (2008), vol. 570, págs. 132–137.
- [94] B. G. Cour-Palais, en *Comet Halley Micrometeoroid Hazard Workshop* (1979), vol. 153.
- [95] A. Higginbotham, E. Bringa, E. A. Taylor y G. Graham, *International Journal of Impact Engineering* **38**, 247 (2011).
- [96] E. N. Millán, D. R. Tramontina, H. M. Urbassek y E. M. Bringa, *Physical Review E* **93**, 063004 (2016).
- [97] E. N. Millán, D. R. Tramontina, H. M. Urbassek y E. M. Bringa, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 3423 (2016).
- [98] S. Dahl, A. Logadottir, R. Egeberg, J. Larsen, I. Chorkendorff, E. Tornqvist y J. K. Norskov, *Physical Review Letters* **83**, 1814 (1999).
- [99] K. Zhong, J. Li, L. Liu, W. Brullot, M. Bloemen, A. Volodin, K. Song, P. Van Dorpe, N. Verellen y K. Clays, *ACS Applied Material and Interfaces* **8**, 10451 (2016).
- [100] D. Kim, J. Park, K. An, N.-K. Yang, J.-G. Park y T. Hyeon, *Journal American Chemistry Society* **129**, 5812 (2007).
- [101] X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez y Y. Xia, *Nano letter* **7**, 1764 (2007).
- [102] C. M. Cobley y Y. Xia, *Material Science Engineering* **70**, 44 (2010).
- [103] N. Su, X. Chen, B. Yue y H. He, *Nanoscale* **8**, 8673 (2016).

- [104] S. Yu, L. Zhang, Z.-J. Zhao y J. Gong, *Nanoscale* **8**, 16640 (2016).
- [105] H.-P. Liang, L.-J. Wan, C.-L. Bai y L. Jiang, *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 7795 (2005).
- [106] X. W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J. Y. Lee y L. A. Archer, *Advanced Materials* **18**, 2325 (2006).
- [107] F. J. Valencia, R. I. González, J. A. Valdivia, M. Kiwi, E. M. Bringa y J. Rogan, *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 17856 (2017).
- [108] Y. Li, J. B. Li y R. Zhang, *Composting Structures* **64**, 71 (2004).
- [109] J. Nowak, A. Beaber, O. Ugurlu, S. Girshick y W. Gerberich, *Scripta Materialia* **62**, 819 (2010).
- [110] K. E. Parmenter y F. Milstein, *Journal of Non-Crystalline Solids* **223**, 179 (1998).
- [111] J. Gross, G. Reichenauer y J. Fricke, *Journal of Physics D: Applied Physics* **21**, 1447 (1988).
- [112] E. Bringa, J. Monk, A. Caro, A. Misra, L. Zepeda-Ruiz, M. Duchaineau, F. Abraham, M. Nastasi, S. Picraux, Y. Wang *et al.*, *Nano letters* **12**, 3351 (2011).
- [113] C. J. Ruestes, D. Farkas, A. Caro y E. M. Bringa, *Acta Materialia* **108**, 1 (2016).
- [114] D. Farkas, A. Caro, E. Bringa y D. Crowson, *Acta Materialia* **61**, 3249 (2013).

- [115] L. Zhang, M. D Acunzi, M. Kappl, G. K. Auernhammer, D. Vollmer, C. M. van Kats y A. van Blaaderen, *Langmuir* **25**, 2711 (2009).
- [116] S. S. Dalgic, *Acta Physica Polonica A* **129**, 531 (2016).
- [117] H. Idrissi, B. Wang, M. S. Colla, J. P. Raskin, D. Schryvers y T. Pardoen, *Advanced Materials* **23**, 2119 (2011).
- [118] G. Simmons y H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties* (MIT Press, Cambridge, Mass., 1971).
- [119] W. Tyson y W. Miller, *Surface Science* **62**, 267 (1977).
- [120] H. Mao, P. Bell, J. t. Shaner y D. Steinberg, *Journal of Applied Physics* **49**, 3276 (1978).
- [121] J. Sun, L. He, Y.-C. Lo, T. Xu, H. Bi, L. Sun, Z. Zhang, S. X. Mao y J. Li, *Nature Materials* **13**, 1007 (2014).
- [122] C. L. Kelchner, S. Plimpton y J. Hamilton, *Physical review B* **58**, 11085 (1998).
- [123] C. Ruestes, E. Bringa, Y. Gao y H. Urbassek, *Applied nanoindentation in advanced materials*. Wiley, Chichester **315** (2017).
- [124] G. Ziegenhain, H. M. Urbassek y A. Hartmaier, *Journal of Applied Physics* **107**, 061807 (2010).
- [125] A. Meyers y K. K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials* (Cambridge University Press, 2009).
- [126] S. B. H. Salah, C. Gerard y L. Pizzagalli, *Computational Materials Science* **129**, 273 (2017).

- [127] E. Reissner, *Studies in Applied Mathematics* **25**, 279 (1946).
- [128] E. Reissner y F. Wan, *Studies in Applied Mathematics* **48**, 1 (1969).
- [129] F. Y. Wan, R. D. Gregory y T. I. Milac, *SIAM Journal on Applied Mathematics* **59**, 1080 (1998).
- [130] L. Y. Chen, M.-r. He, J. Shin, G. Richter y D. S. Gianola, *Nature materials* **14**, 707 (2015).
- [131] S. Brochard, P. Hirel, L. Pizzagalli y J. Godet, *Acta Materialia* **58**, 4182 (2010).
- [132] Y. Si, M. Chen y L. Wu, *Chemical Society Reviews* **45**, 690 (2016).
- [133] Y.-N. Tan, J. Yang, J. Y. Lee y D. I. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14084 (2007).
- [134] J. W. Hong, S. W. Kang, B.-S. Choi, D. Kim, S. B. Lee y S. W. Han, *ACS nano* **6**, 2410 (2012).
- [135] B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang y X. W. Lou, *Journal of the American chemical Society* **134**, 13934 (2012).
- [136] S. Shervani, P. Mukherjee, A. Gupta, G. Mishra, K. Illath, T. Ajithkumar, S. Sivakumar, P. Sen, K. Balani y A. Subramaniam, *international journal of hydrogen energy* **42**, 24256 (2017).
- [137] C. Anders, E. M. Bringa y H. M. Urbassek, *Nuclear Instrument and Methods B* **342**, 234 (2015).
- [138] I. Beyerlein, A. Caro, M. Demkowicz, N. Mara, A. Misra y B. Uberuaga, *Materials Today* **16**, 443 (2013).

- [139] C. Ji y H. S. Park, *Nanotechnology* **18**, 115707 (2007).
- [140] S. E. Fioressi, D. E. Bacao, G. Bozzolo, H. O. Mosca y M. F. del Grosso, *Computational Materials Science* **98**, 142 (2015).
- [141] F. Delogu, *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11135 (2008).
- [142] A. N. Enyashin y A. L. Ivanovskii, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **822**, 28 (2007).
- [143] K. E. Mueggenburg, X.-M. Lin, R. H. Goldsmith y H. M. Jaeger, *Nature materials* **6** (2007).