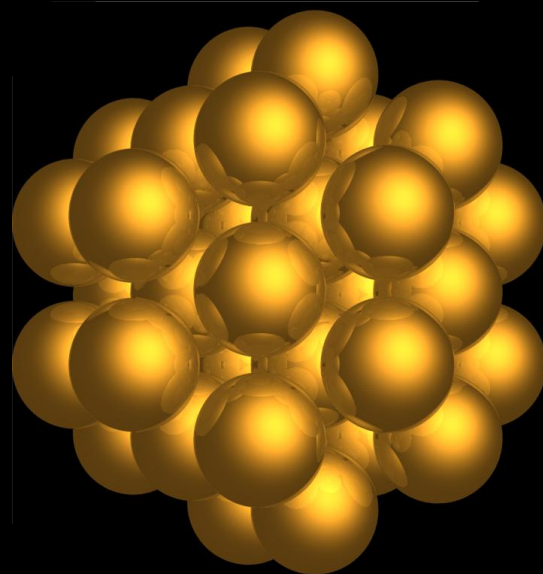

Simulaciones computacionales aplicadas al crecimiento de nanopartículas metálicas

Oscar A. Oviedo
Marcelo M. Mariscal
Ezequiel P. M. Leiva



Departamento de Matemática y Física
Facultad de Ciencias Químicas
UNC

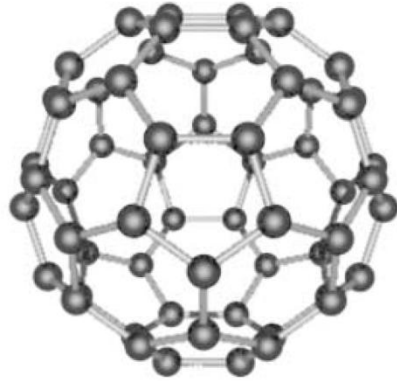
Objetivos:

Determinar los parámetros claves relacionados con la generación electroquímica de nanopartículas metálicas, para su consumación controlada.

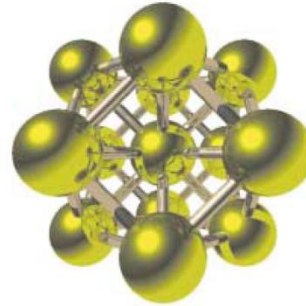
Discusión:

- Nanopartículas, clasificaciones
- Formación electroquímica
- Modelo Mecánico Estadístico
- Algunas conclusiones parciales

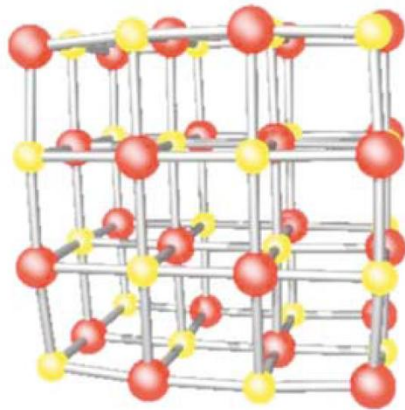
Nanoclusters y Nanopartículas, etc.



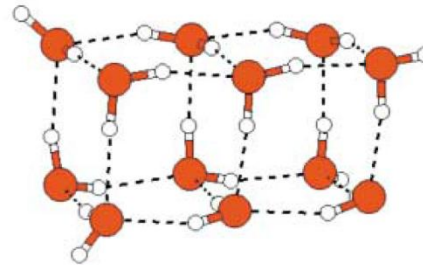
fullerenes



metal clusters



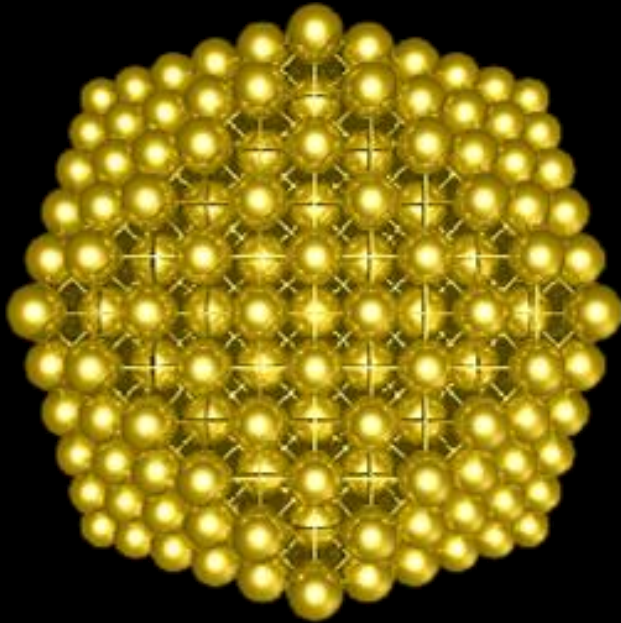
ionic clusters



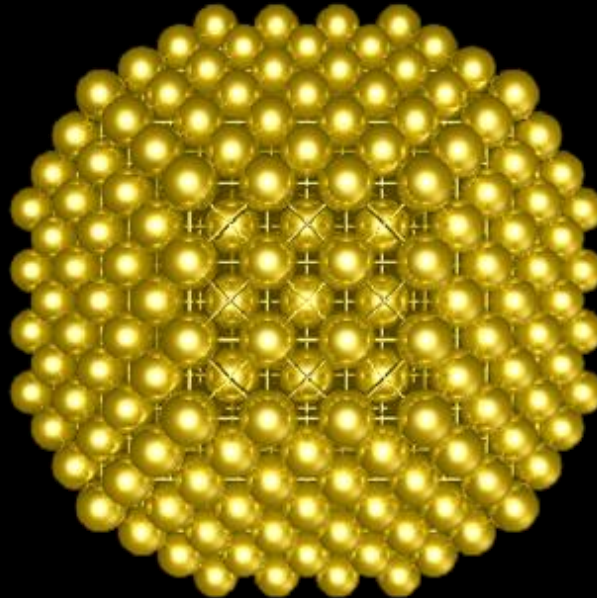
molecular clusters

Nanopartículas metálicas.

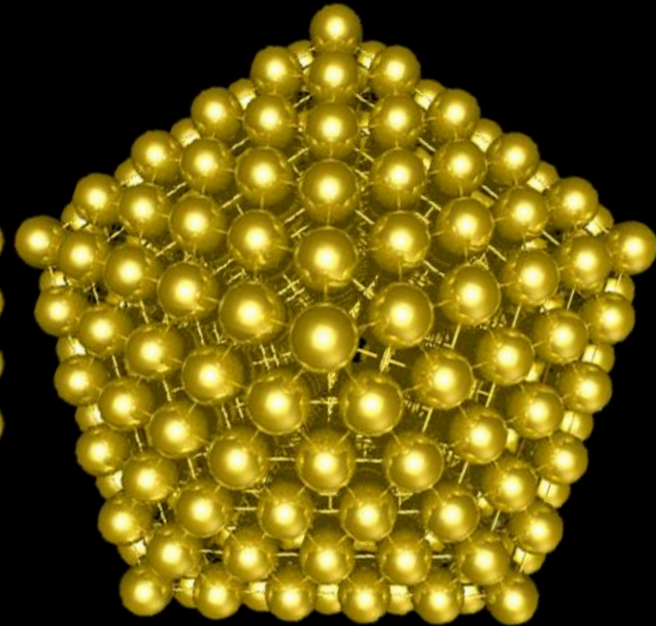
1. Diferentes estructuras a nivel atómico



Cubooctaedros
(561)



octaedros
truncados
(586)

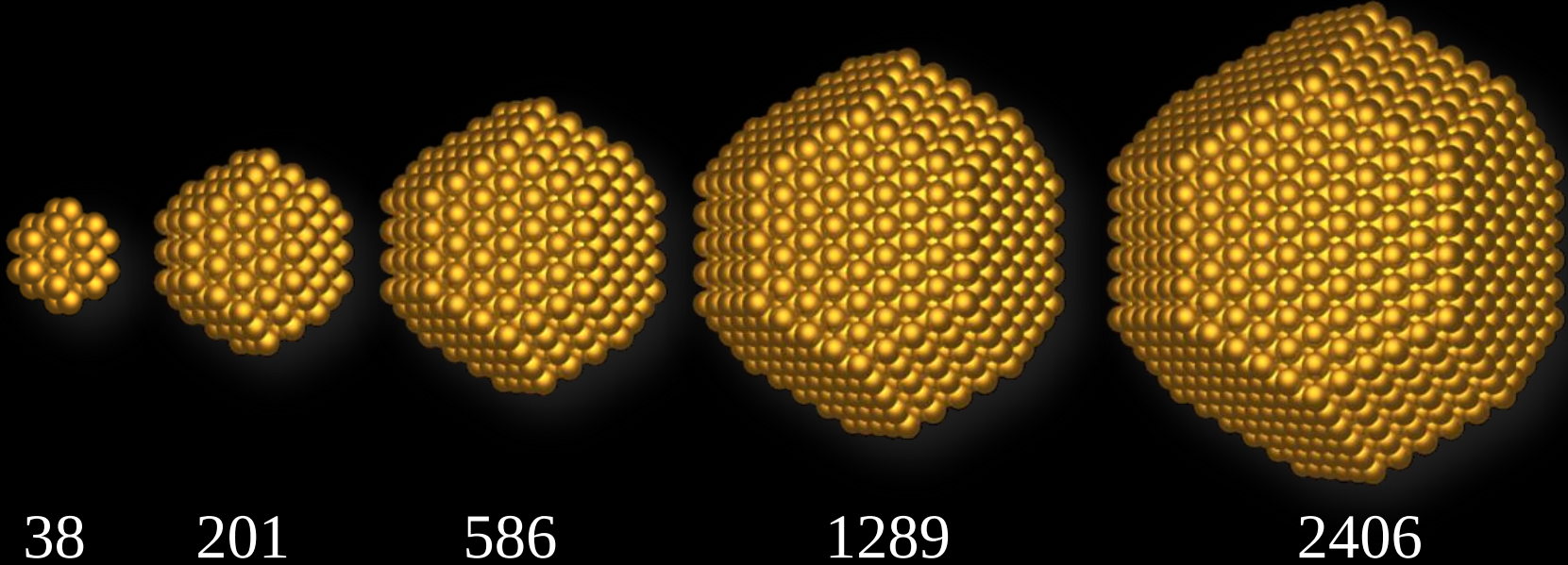


Icosaedros
(561)

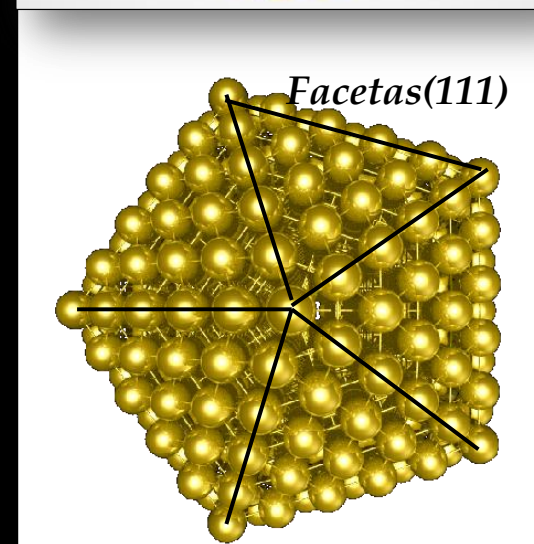
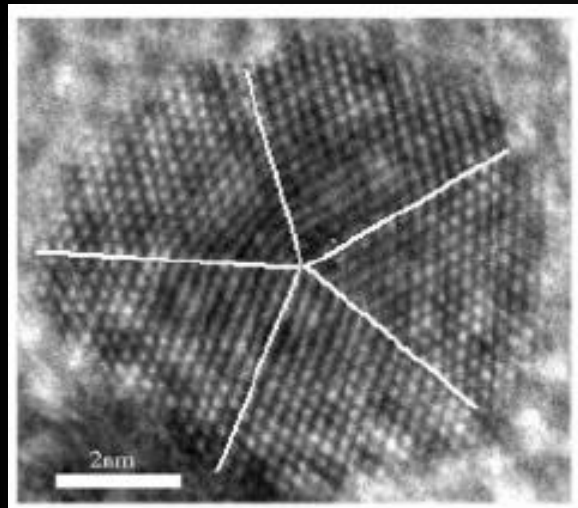
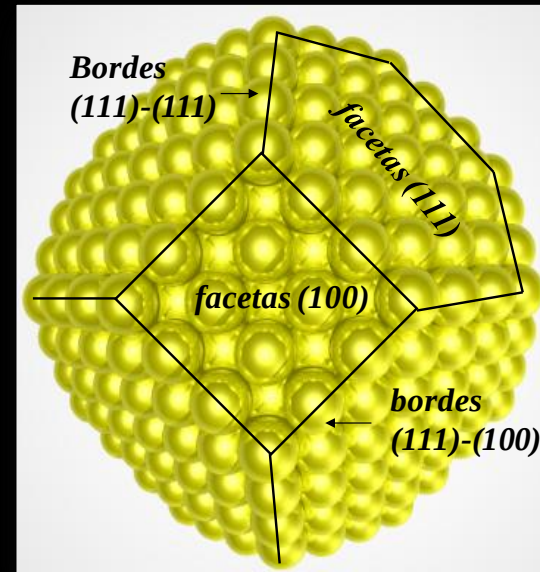
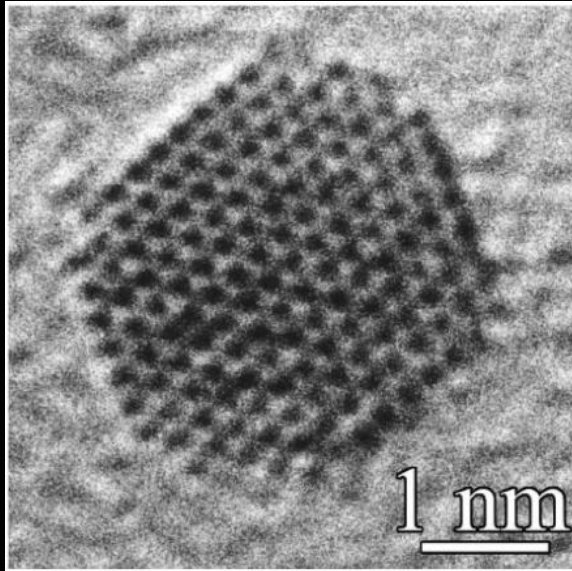
Nanopartículas metálicas.

2. Diferentes tamaños

Octaedros truncados

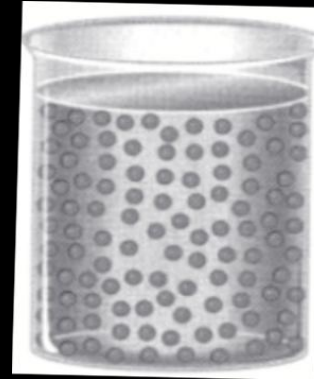
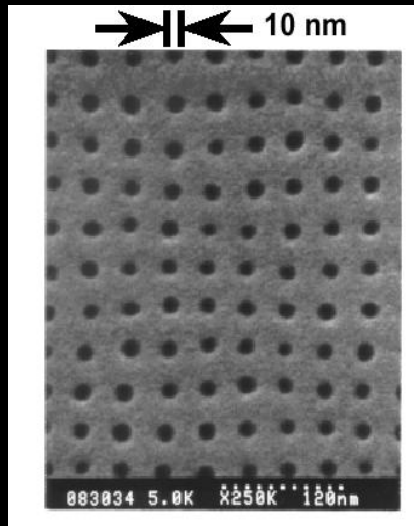
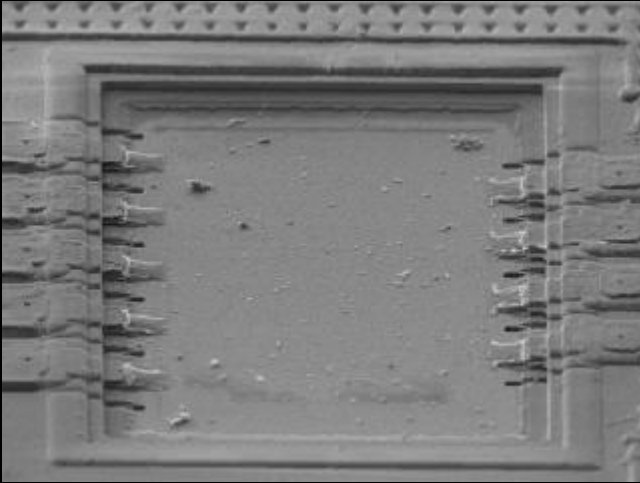


Simulaciones vs Experimentos

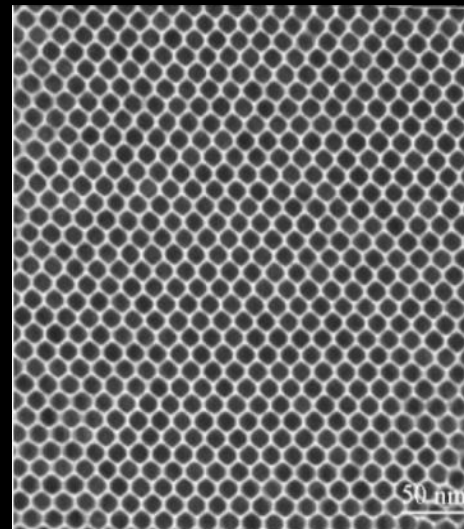


Como alcanzar el mundo nano?

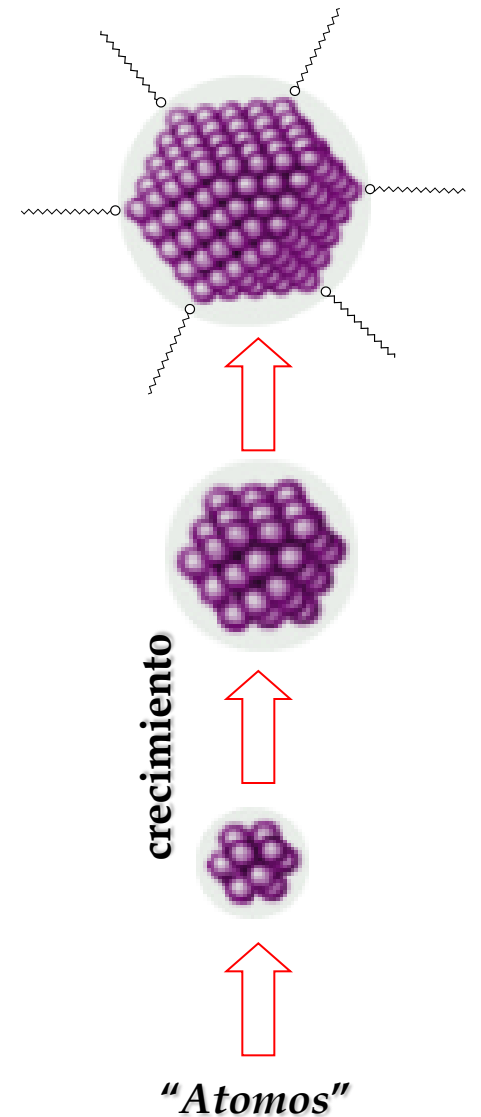
Top-down



↓ Auto ensamble

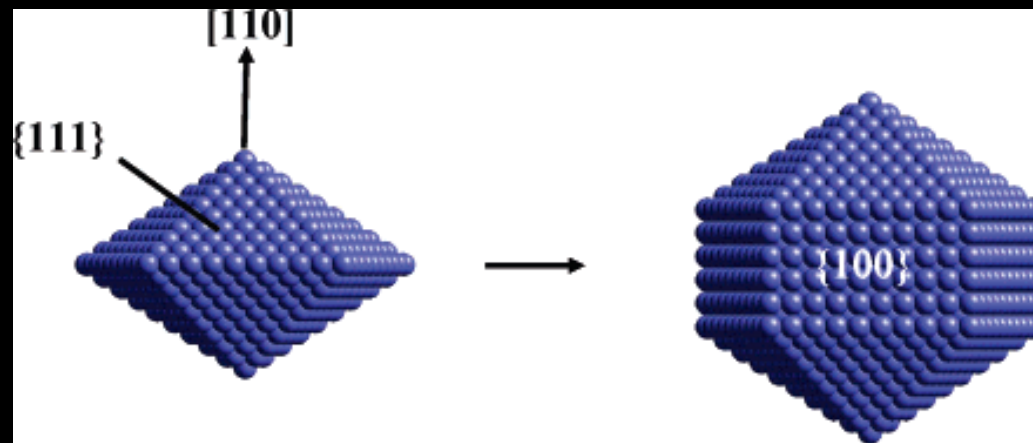
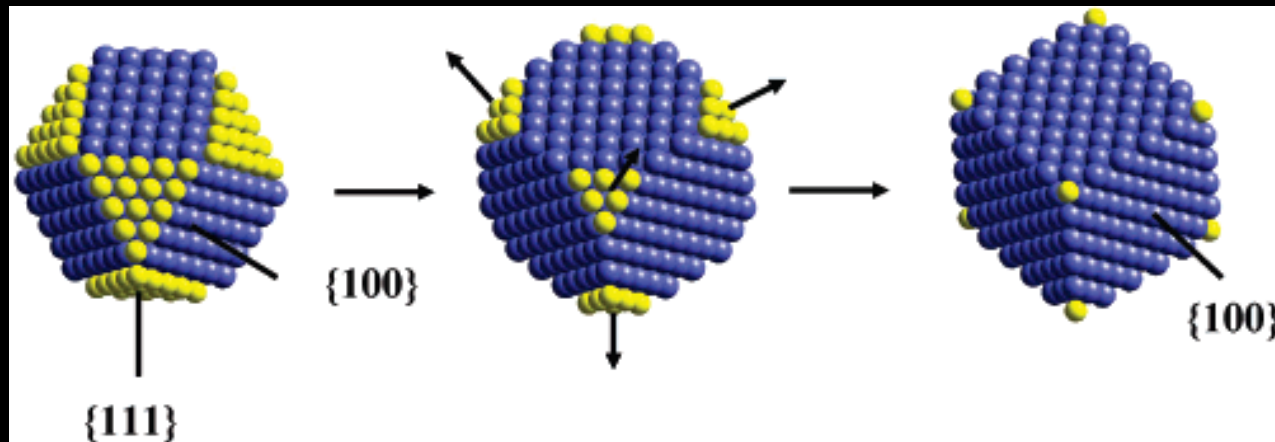


Bottom-up



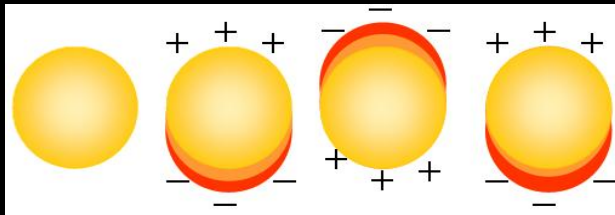
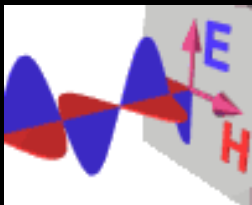
Nanopartículas metálicas.

Esquema del control del crecimiento



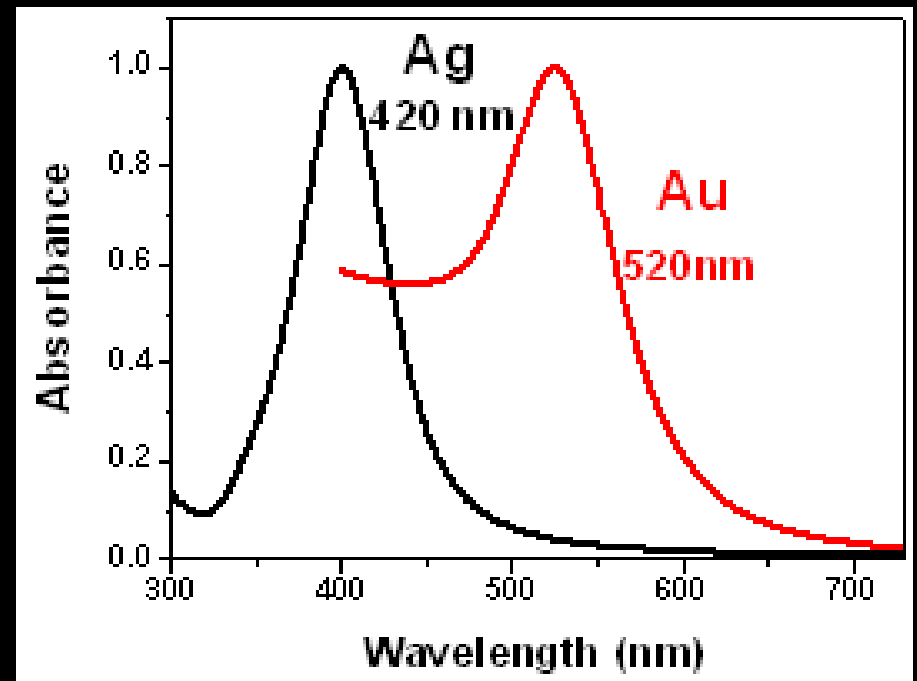
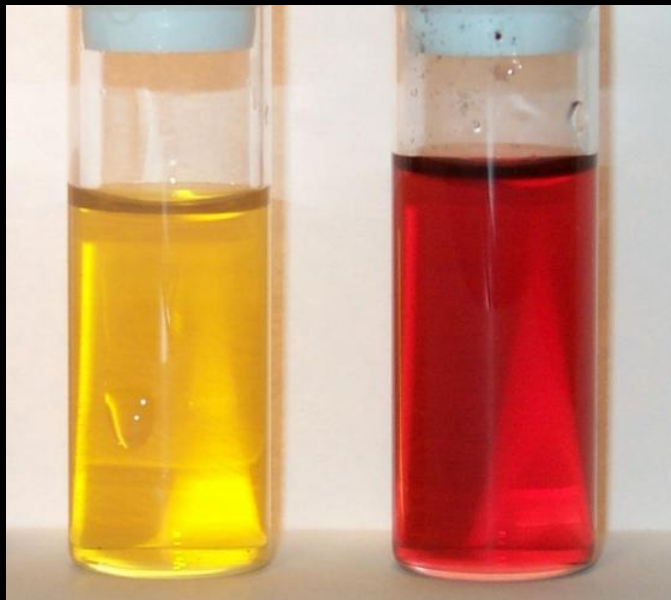
Nanopartículas metálicas.

¿Por que controlar el tamaño y la forma?



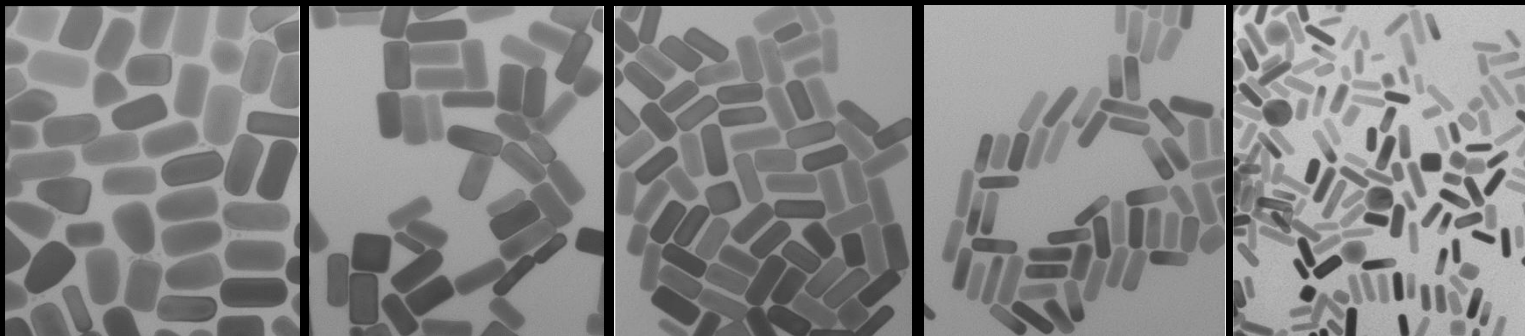
La adsorción y el scattering de NP es ordenes de magnitud mayor que las mejores moléculas.

Por ello son excelentes sensores ópticos.



Nanopartículas metálicas.

¿Por que controlar el tamaño y la forma?



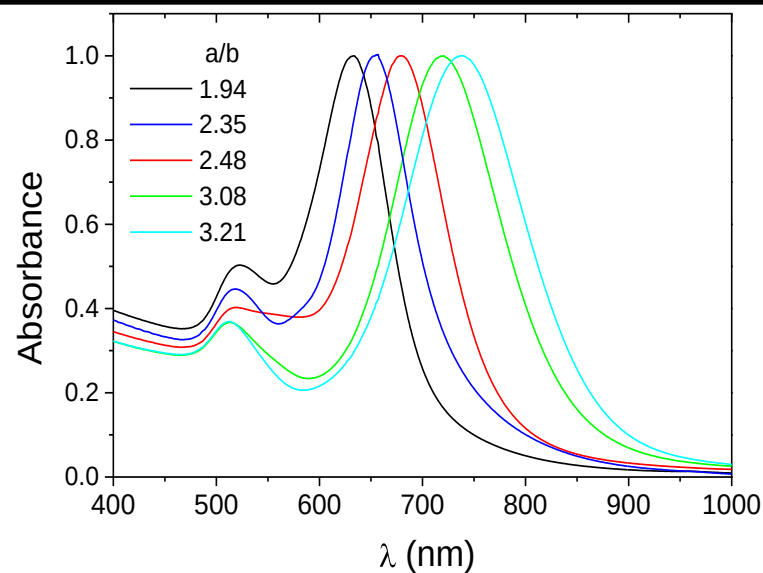
1.94

2.35

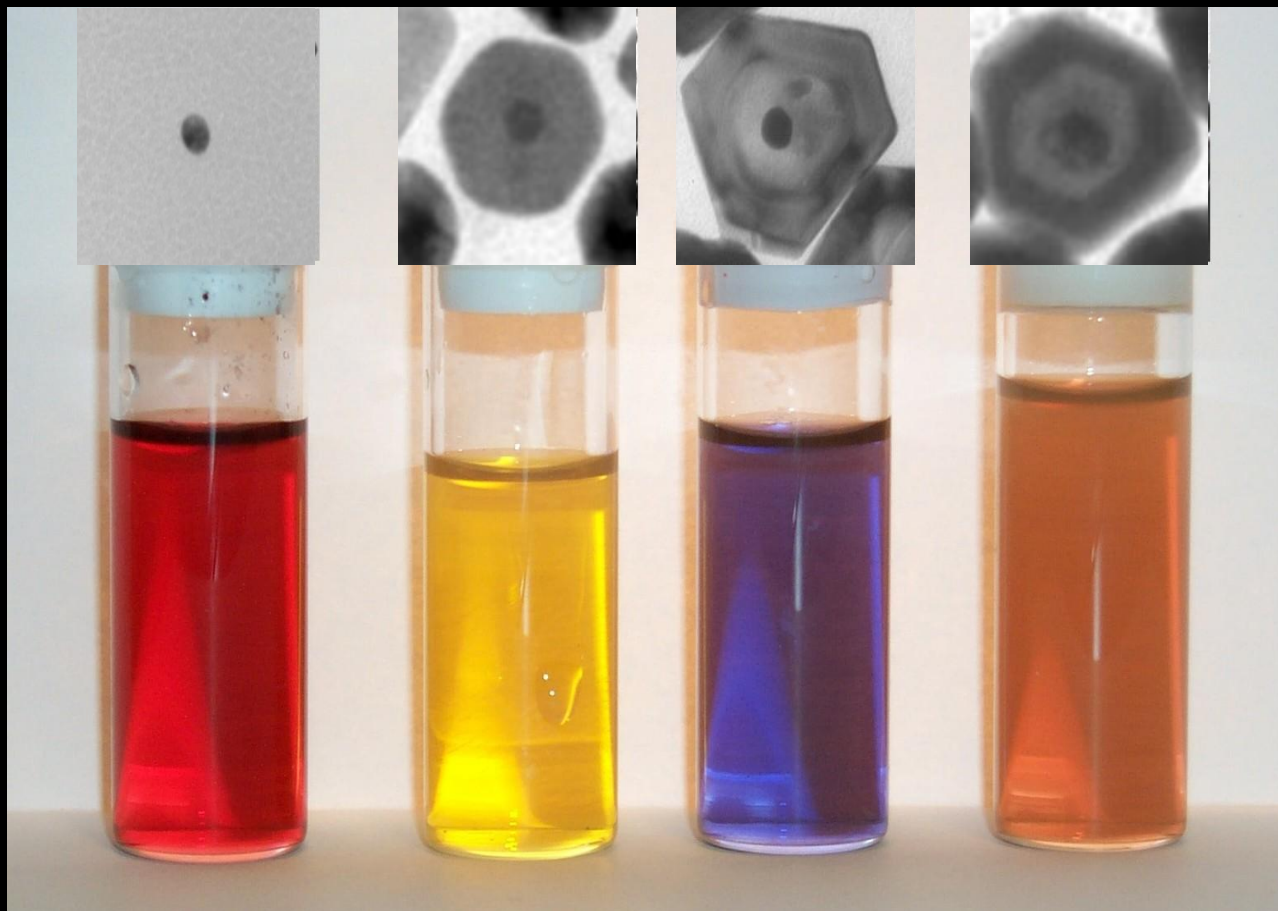
2.48

3.08

3.21



Nanopartículas bimetálicas tipo core-shell



Au

Au@Ag

Au@Ag@Au

Au@Ag@Au@Ag

Nanopartículas metálicas.

Efecto (físico) de los ligandos

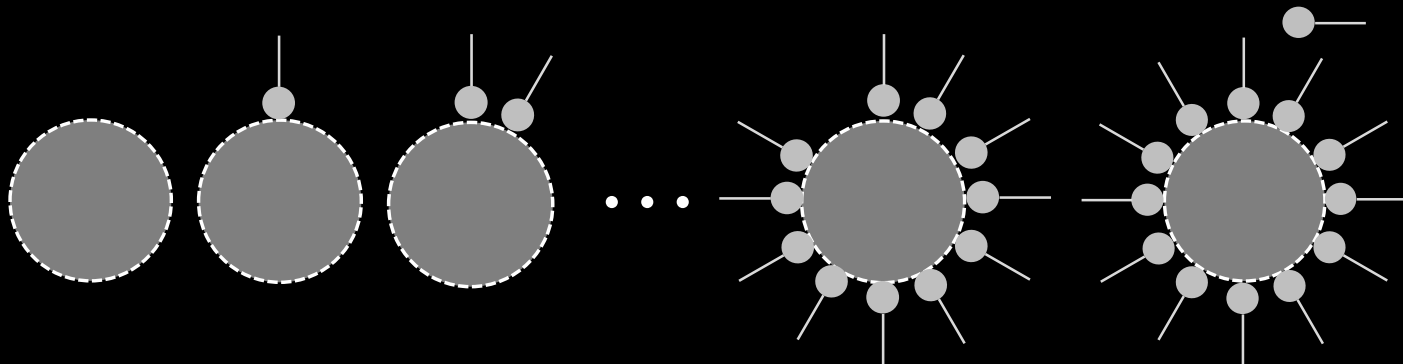
En el estado masivo

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v$$

En la escala de los nm

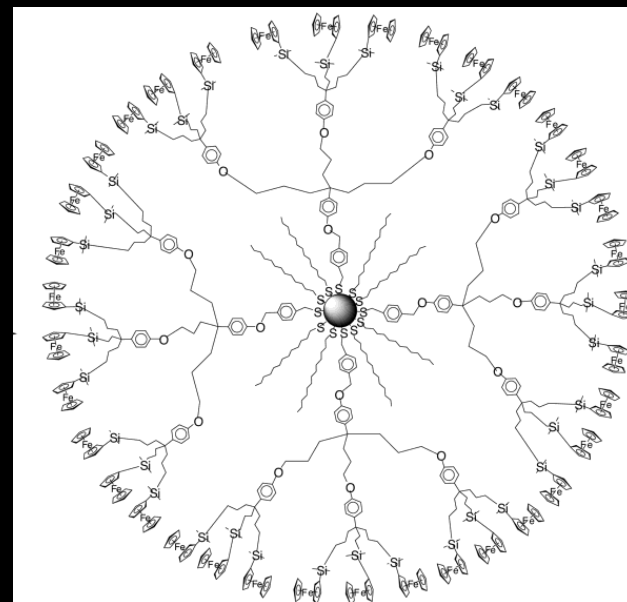
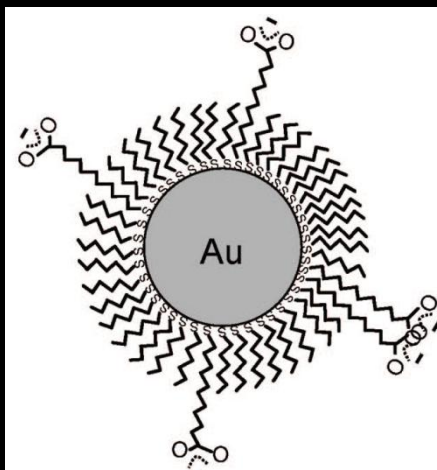
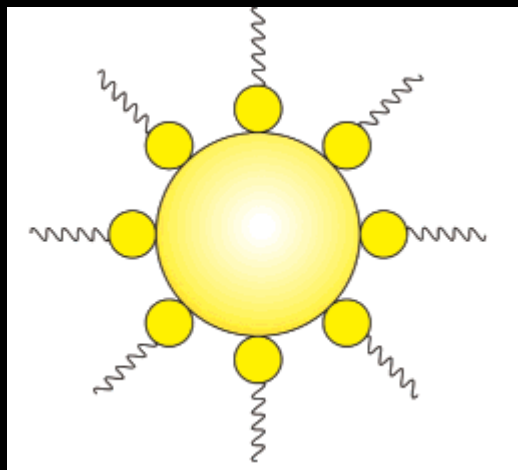
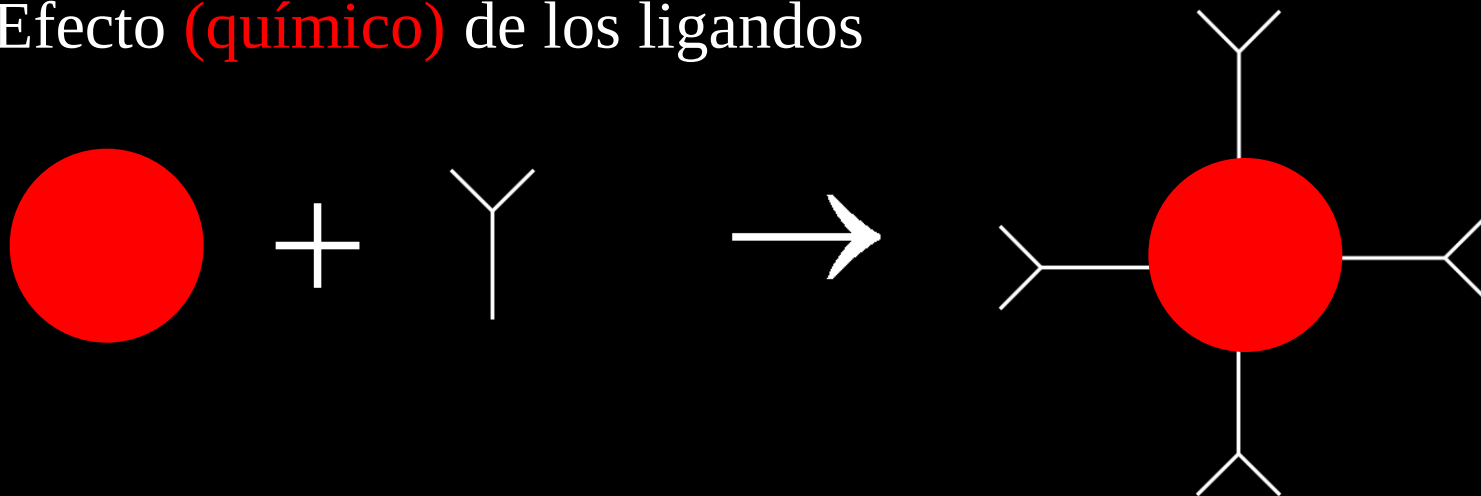
$$G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v + 4\pi r^2 G_s$$

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma$$

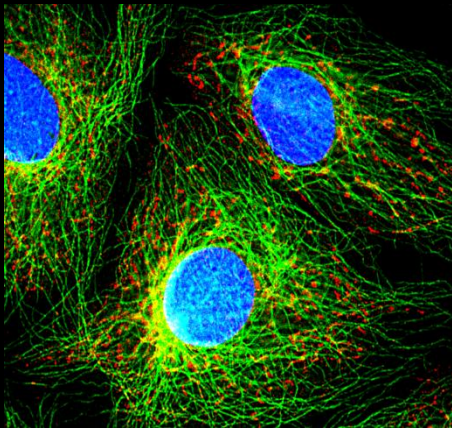
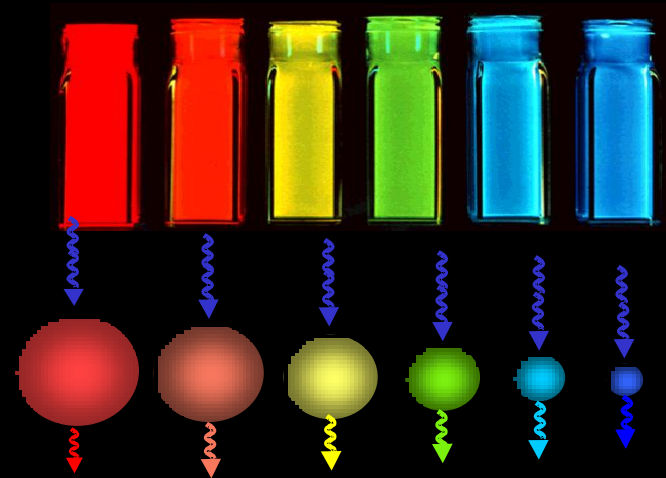


Nanopartículas metálicas.

Efecto (químico) de los ligandos

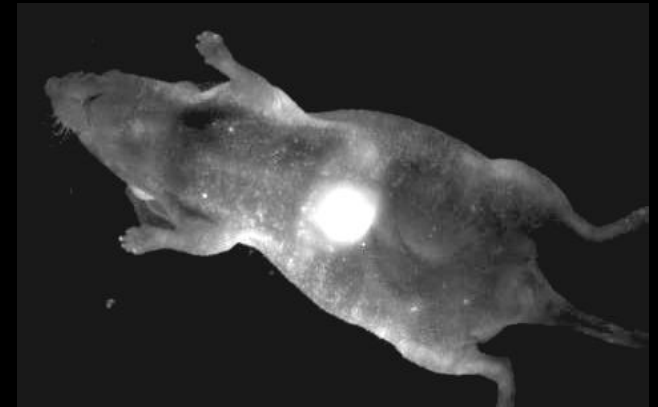
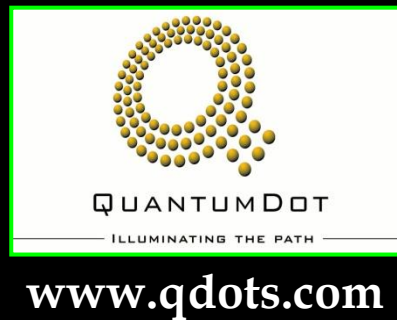


Aplicaciones en nanobioteecnología



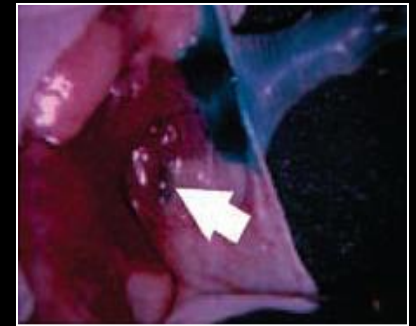
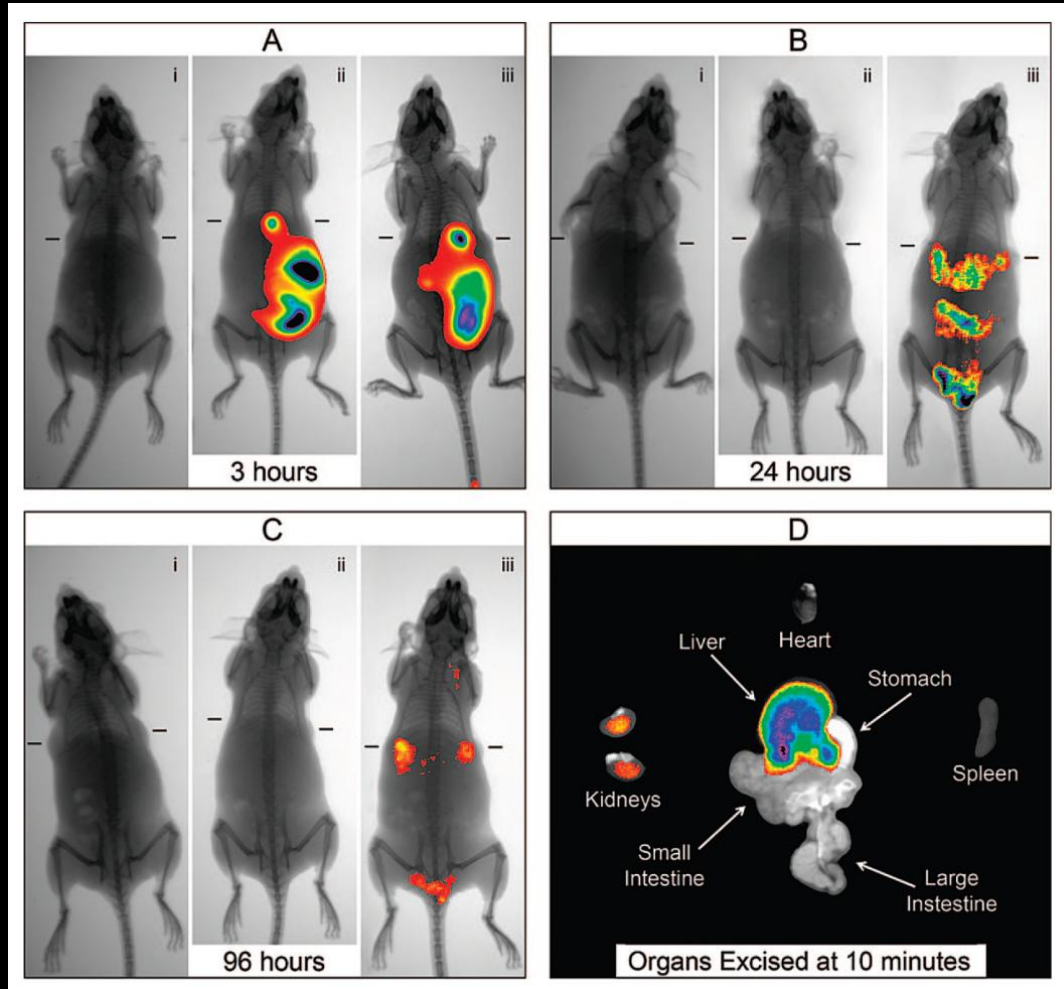
Marcador biológico:

detección de ADN, citometría de flujo, ensayos inmunológicos, ...



marcador en células vivas,
pruebas in-vivo,...

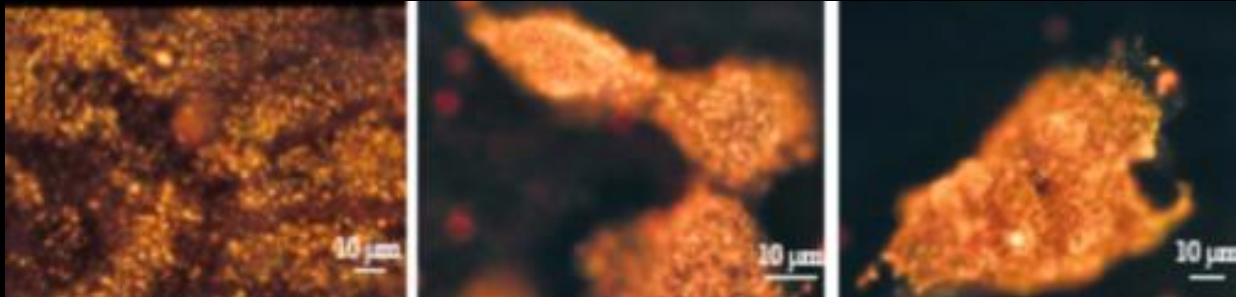
Aplicaciones en nanobiotecnología



Nanopartículas metálicas.

Hipertermia:

la radiación absorbida es eficientemente transformada en calor en los pseg.



Scattering de la luz NP de Au con un antígeno (anti-EGFR) después de la incubación con células.



Terapia selectiva fototérmica de células cancerosas con NP+Anti. Cuando son expuestas a un laser de luz infrarroja de baja energía se destruye localmente las células cancerosas, las células normales no son afectadas.

Algunas otras aplicaciones

- Pasaporte, Visa
- Electrónica
- Delivery controlada
- Terapias
- Aire Acondicionado

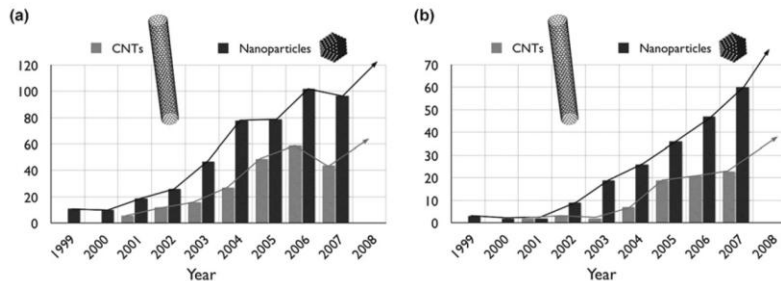


Fig. 1 Number of articles published per year (up until October 2007) describing effects on optical and/or electro-optic properties as well as alignment of one-, two- and three-dimensional nano-materials (nanoparticles and carbon nanotubes, CNTs) in LCs: (a) “nanoparticles” or “CNTs” and “LCs”,³ (b) “nanoparticles” or “CNTs” and “liquid crystal display”.



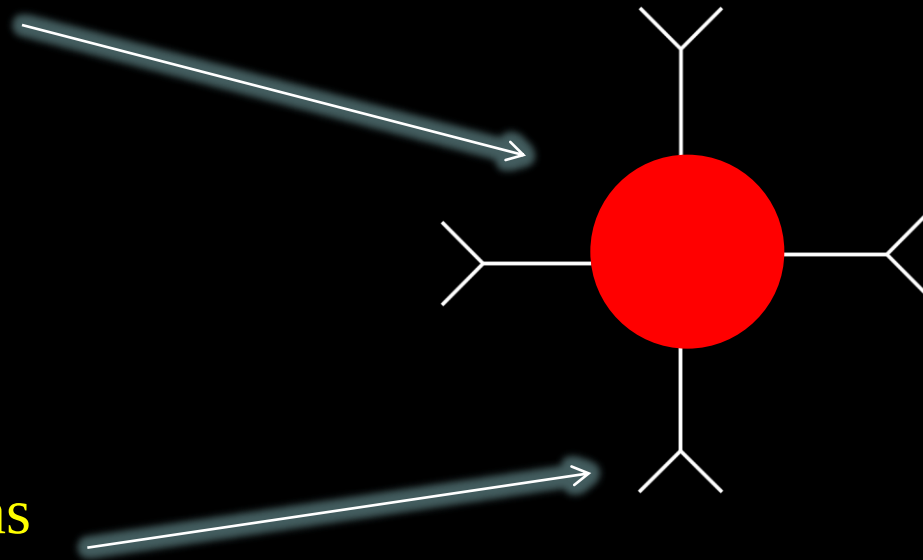
Versatilidad del presente sistema

Propiedades físicas

- tamaño y forma

Propiedades químicas

- Mono/bi metales
- Especificidad biológica



Síntesis de NP

Métodos electroquímicos

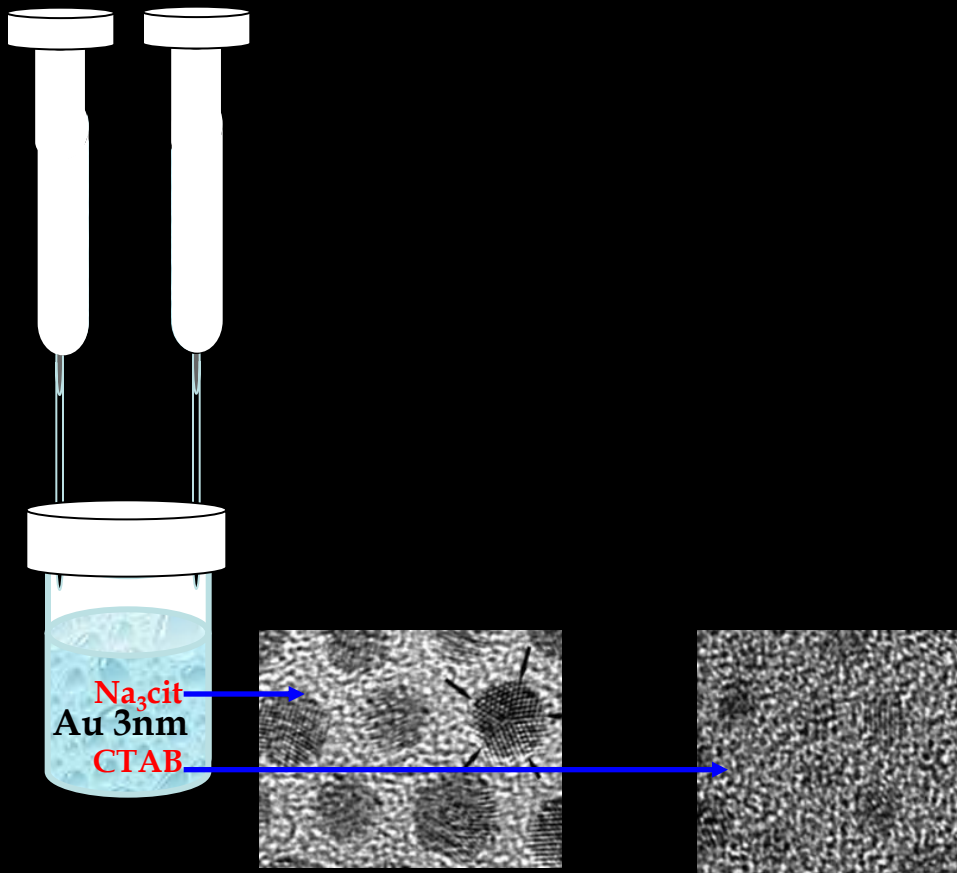
ΜΕΤΟΔΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ

Generación de NP

CTAB = Bromuro de cetiltrimetilamonio

AA = Ácido ascórbico

Na₃Cit = Citrato de Sodio

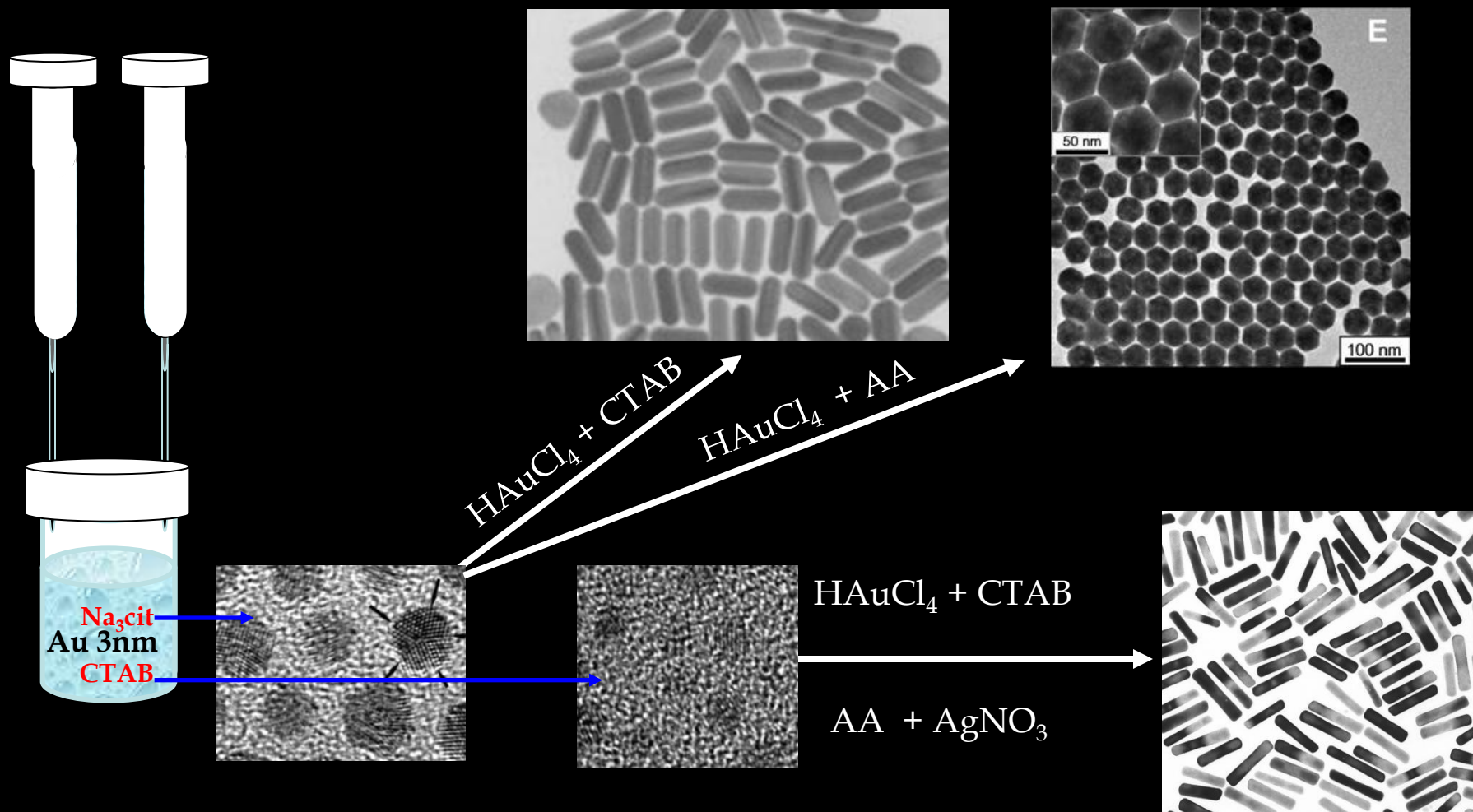


Crecimiento a través de semillas

CTAB = Bromuro de cetiltrimetilamonio

AA = Ácido ascórbico

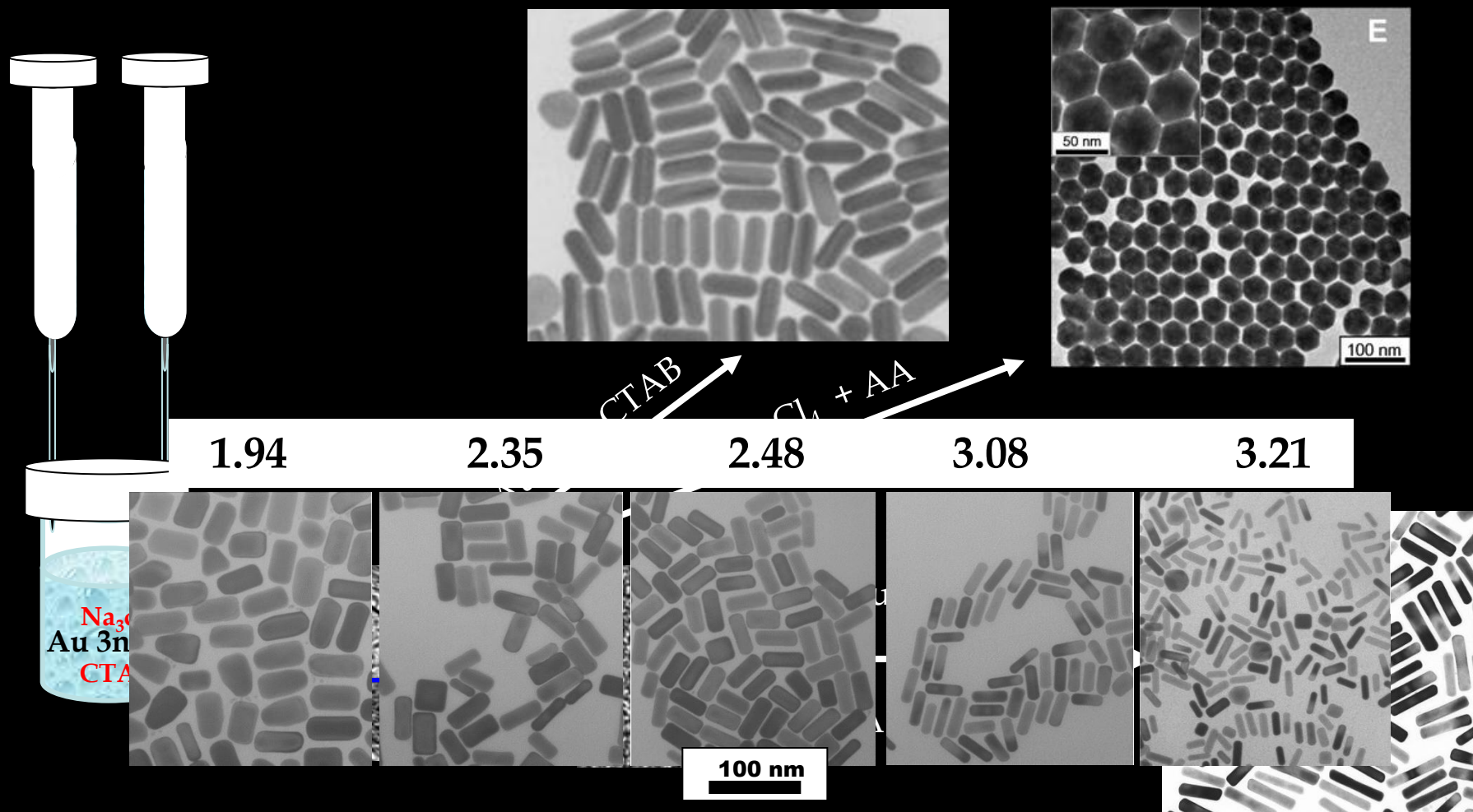
Na_3Cit = Citrato de Sodio



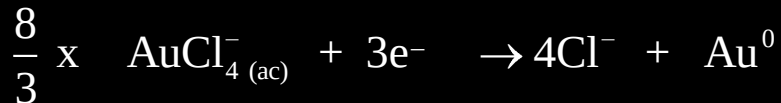
Crecimiento a través de semillas

CTAB = Bromuro de cetiltrimetilamonio

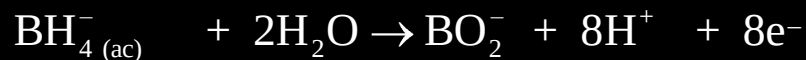
AA = Ácido ascórbico



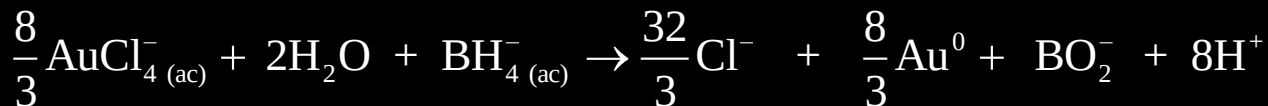
Electroquímica



$$E_{\text{AuCl}_4^-}^0 = 0.99 \text{ V (vs SHE)}$$



$$E_{\text{BH}_4^-}^0 = -0.414 \text{ V (vs SHE)}$$



$$E^0 = 0.576 \text{ V (vs SHE)}$$

$$\Delta G(E^0) = -nFE^0$$

$$E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0} = E_{\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}^-}^3}{a_{\text{AuCl}_4^-}} \right)$$



Walther Nernst

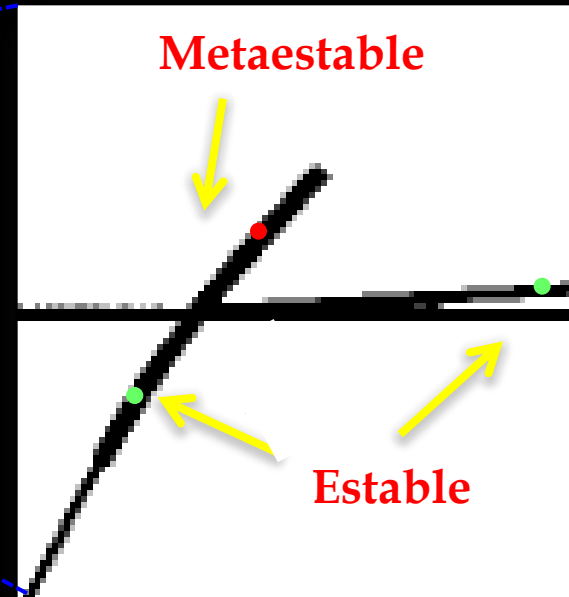
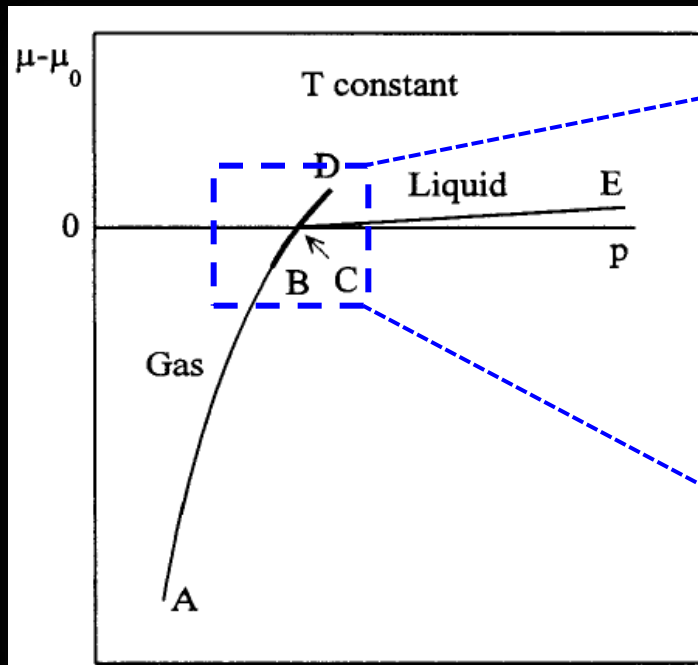
Estados Estables

vs.

Metaestables.

Metaestables.

Estabilidad de los nanosistemas

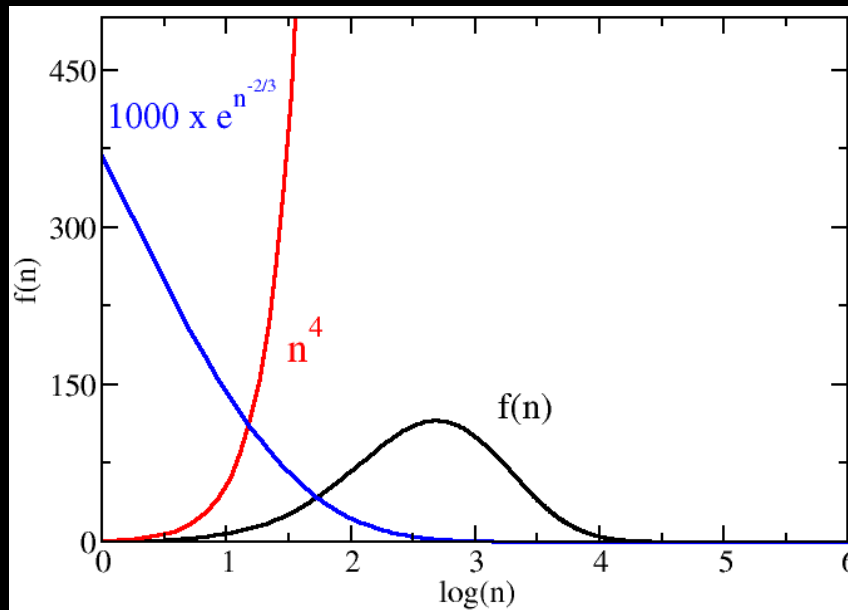


Estabilidad de los nanosistemas

$$P(n)dn = f(n)dn = n^4 e^{-\varepsilon n} e^{-n^{2/3}} dn$$

Traslacional

Superficial



$$\varepsilon = 0$$

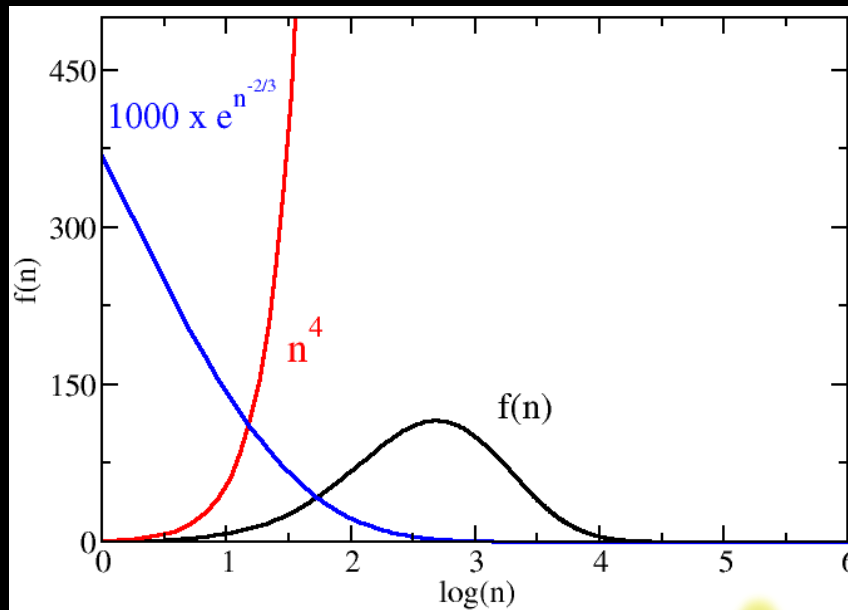
Estabilidad de los nanosistemas

$$P(n)dn = f(n)dn = n^4 e^{-\varepsilon n} e^{-n^{2/3}} dn$$

Traslacional

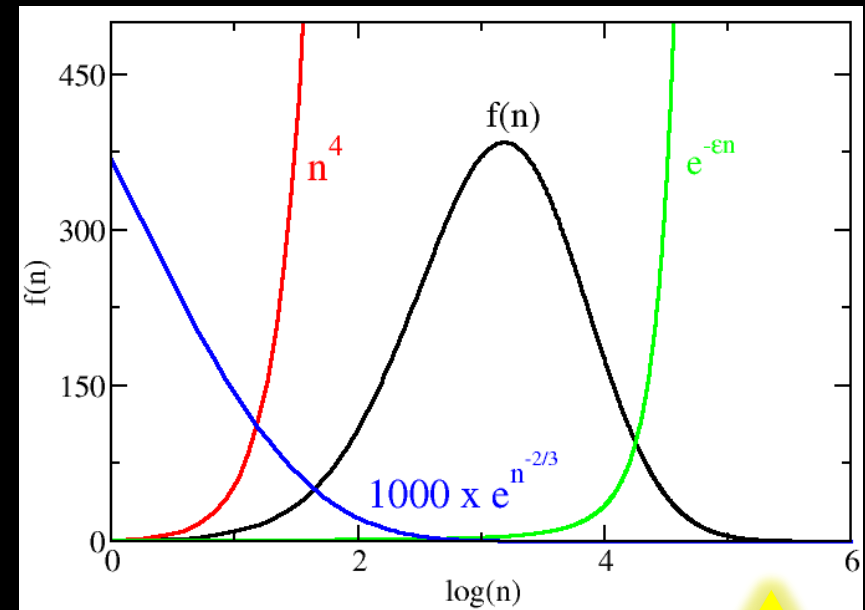
Sobre
potencial

Superficial



$\varepsilon = 0$

GAP



$\varepsilon < 0$

GAP

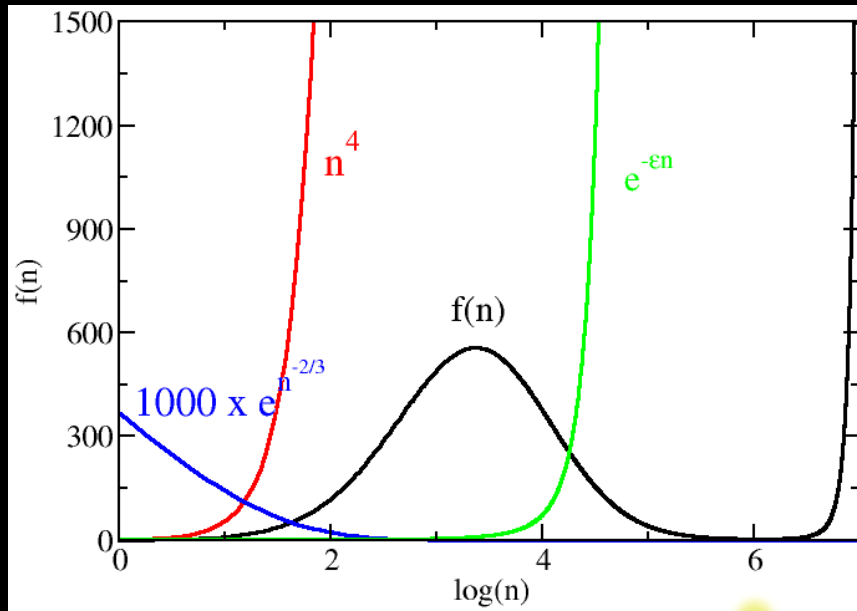
Estabilidad de los nanosistemas

$$P(n)dn = f(n)dn = n^4 e^{-\varepsilon n} e^{-n^{2/3}} dn$$

Traslacional

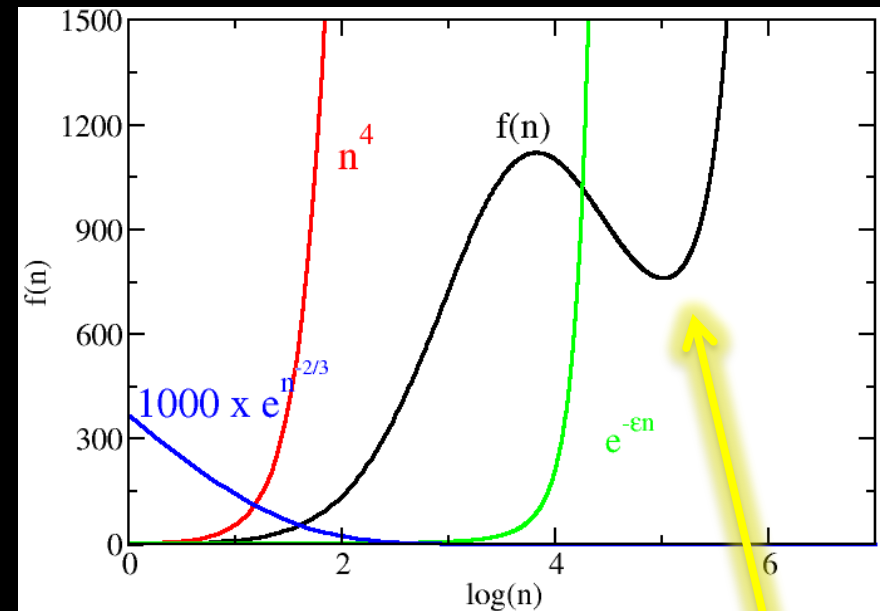
Sobre
potencial

Superficial



$\varepsilon \ll 0$

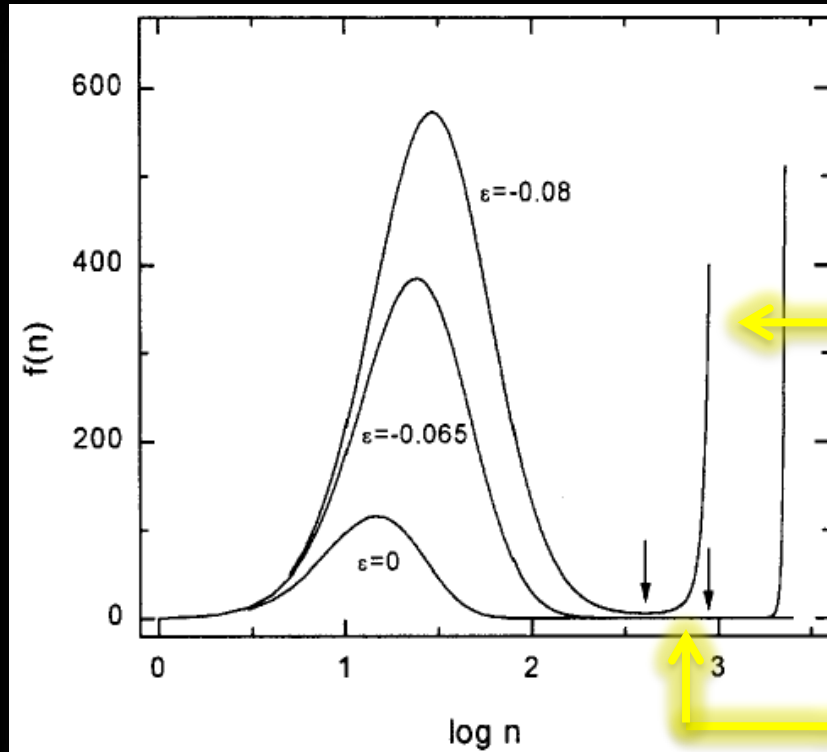
↑
GAP



$\varepsilon \ll \ll 0$

↑
NO
GAP

Estabilidad de los nanosistemas

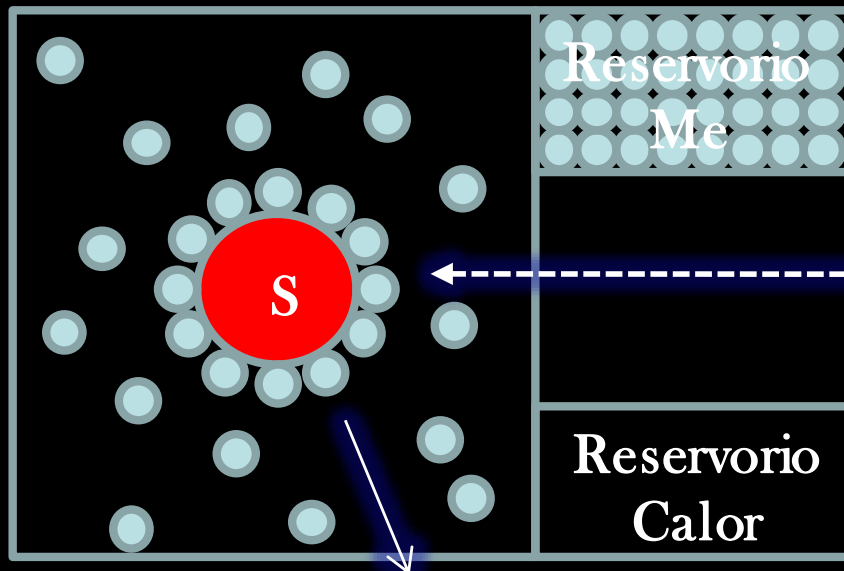
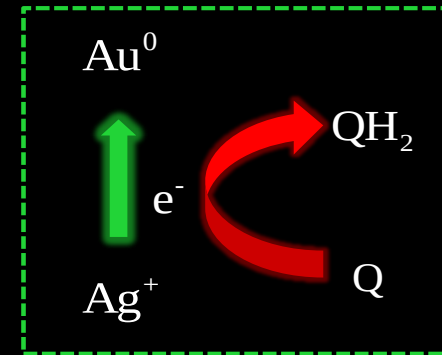
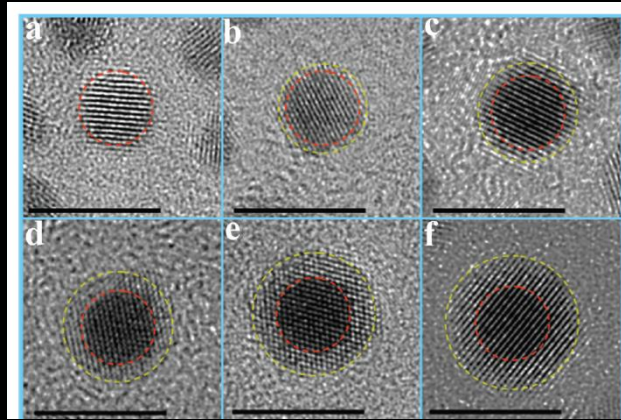


Divergencias
Matemáticas

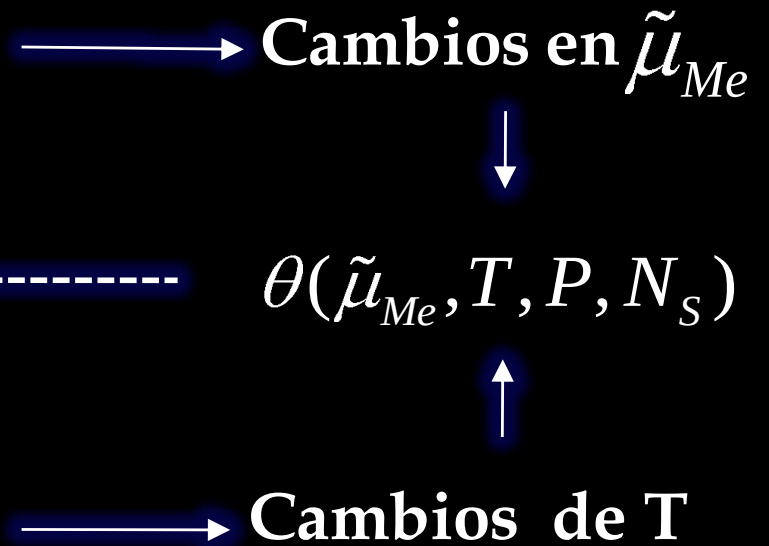
Convergencias
Físicas

Modelo
Mecánico Estadístico
MECÁNICO ESTADÍSTICO

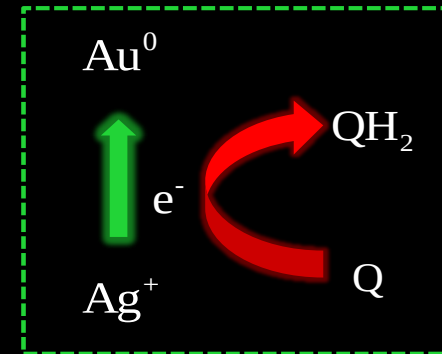
Modelo



Core(S)/Shell(Me)



Modelo



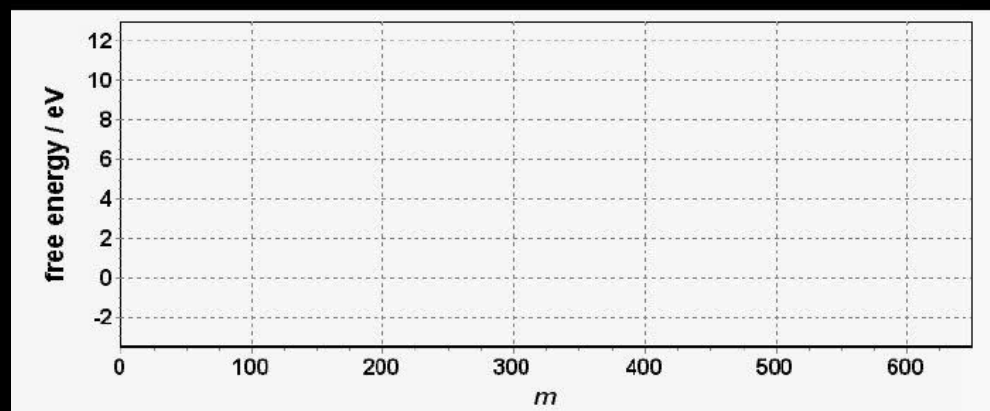
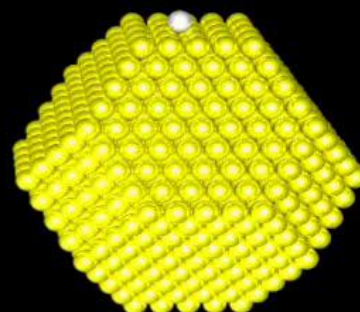
$$\Upsilon_{\mu_{\text{Me}}, N_S, T} = A(F_S, T) \sum_{N_{\text{Me}}=0}^{\infty} \exp \beta z F N_{\text{Me}} \Delta \mu_{\text{Me}} \exp -\beta \Delta F$$

Energía Interna y Entropía

- Estática
- Vibracional
- Rotacional
- Traslacional

Súper/sub
saturación
del Me

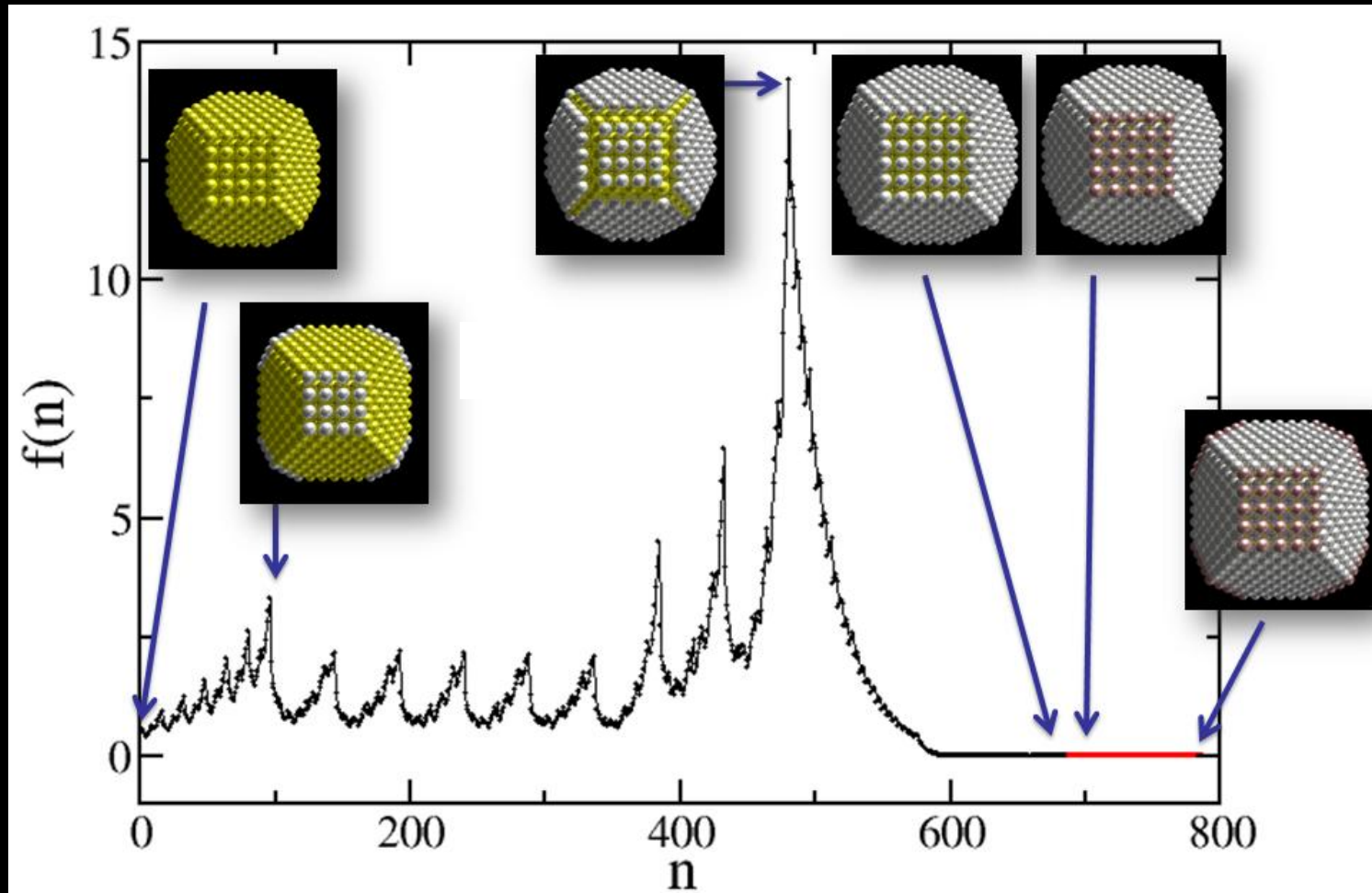
Energía
superficial
de la NP



Simulaciones

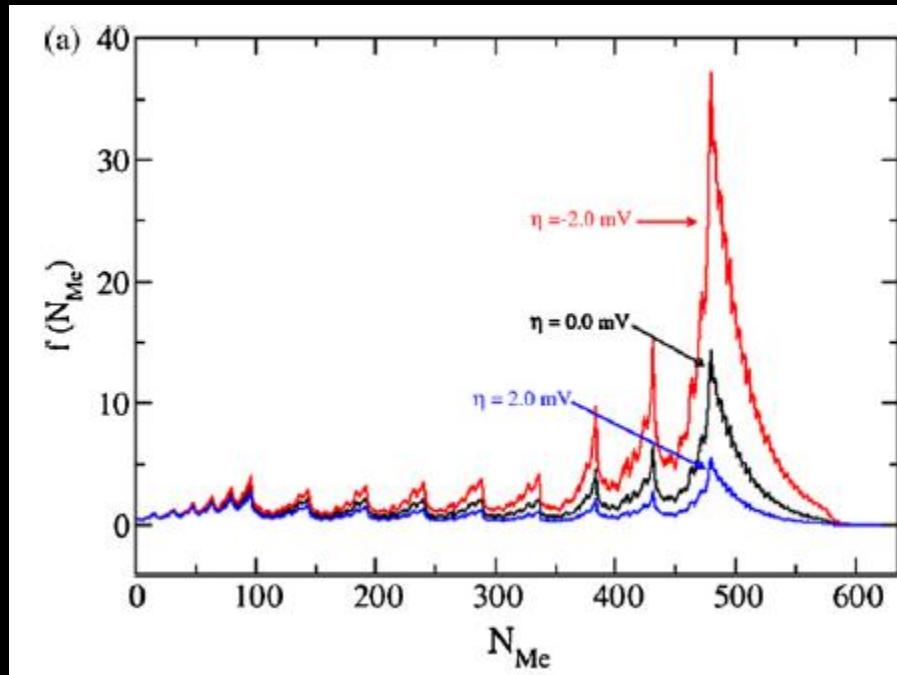
$$f N_{Me} = \exp \left(\frac{\beta z F N_{Me} \Delta \mu_{Me}}{RT} \right) \exp -\beta \Delta F$$

Ag(Shell)-Au(Core_OT₁₂₈₉)

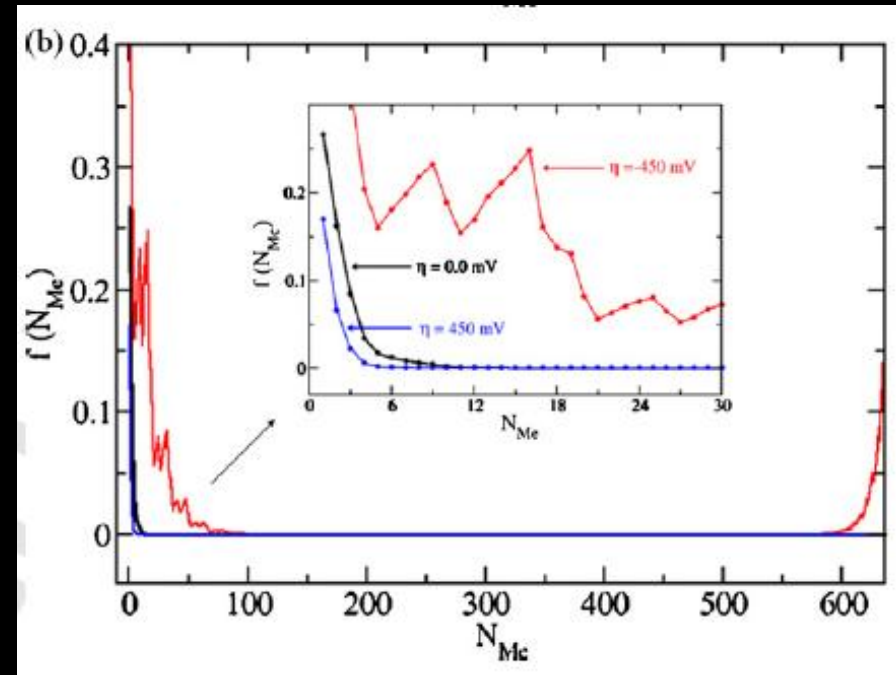


Simulaciones

$$f(N_{Me}) = \exp \left(\frac{\beta z F N_{Me} \Delta \mu_{Me}}{RT} \right) \exp \left(-\beta \Delta F \right)$$



Ag(Shell)-Au(Core_OT₁₂₈₉)

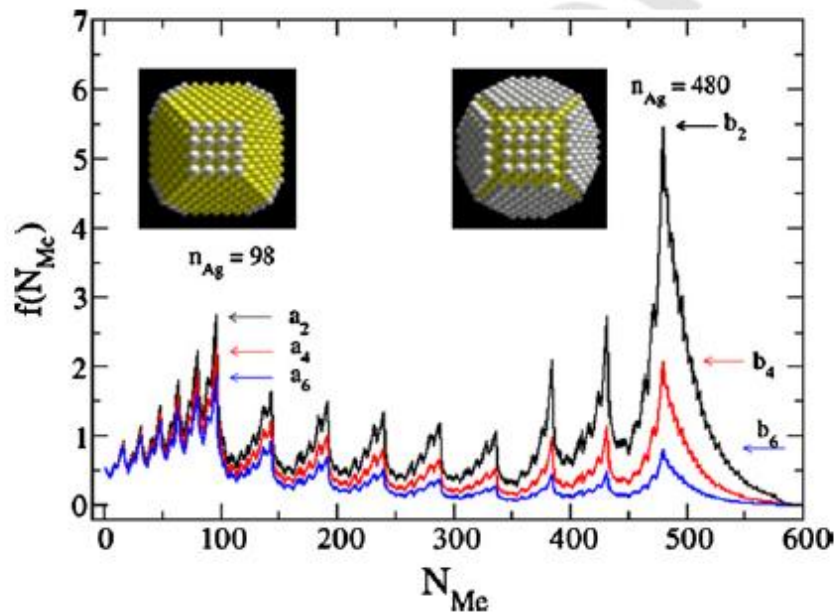


Pd(Shell)-Au(Core_OT₁₂₈₉)

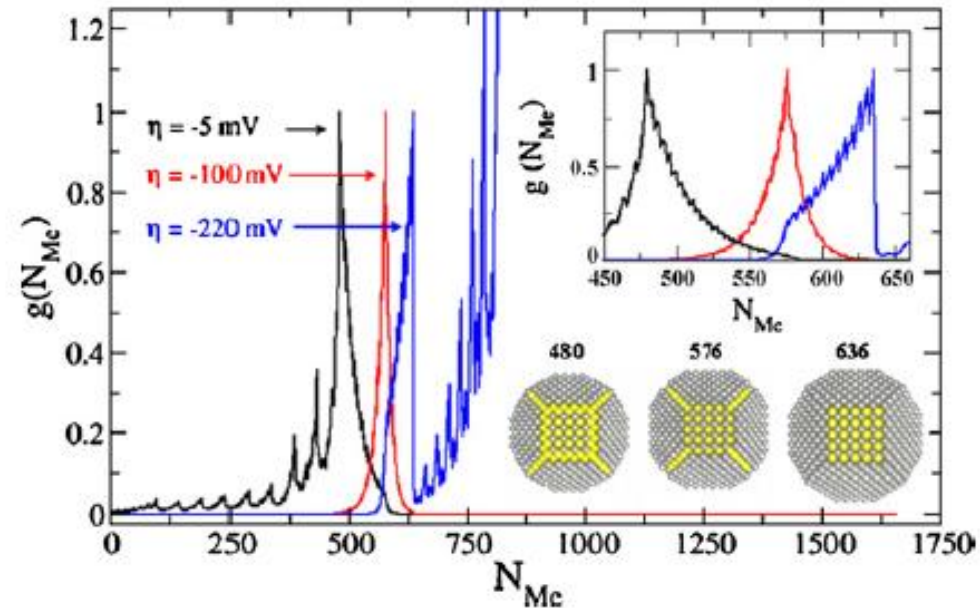
No en todos los sistemas es posible observar dicho fenómeno

Simulaciones

Ag(Shell)-Au(Core_OT₁₂₈₉)



zona de UPD

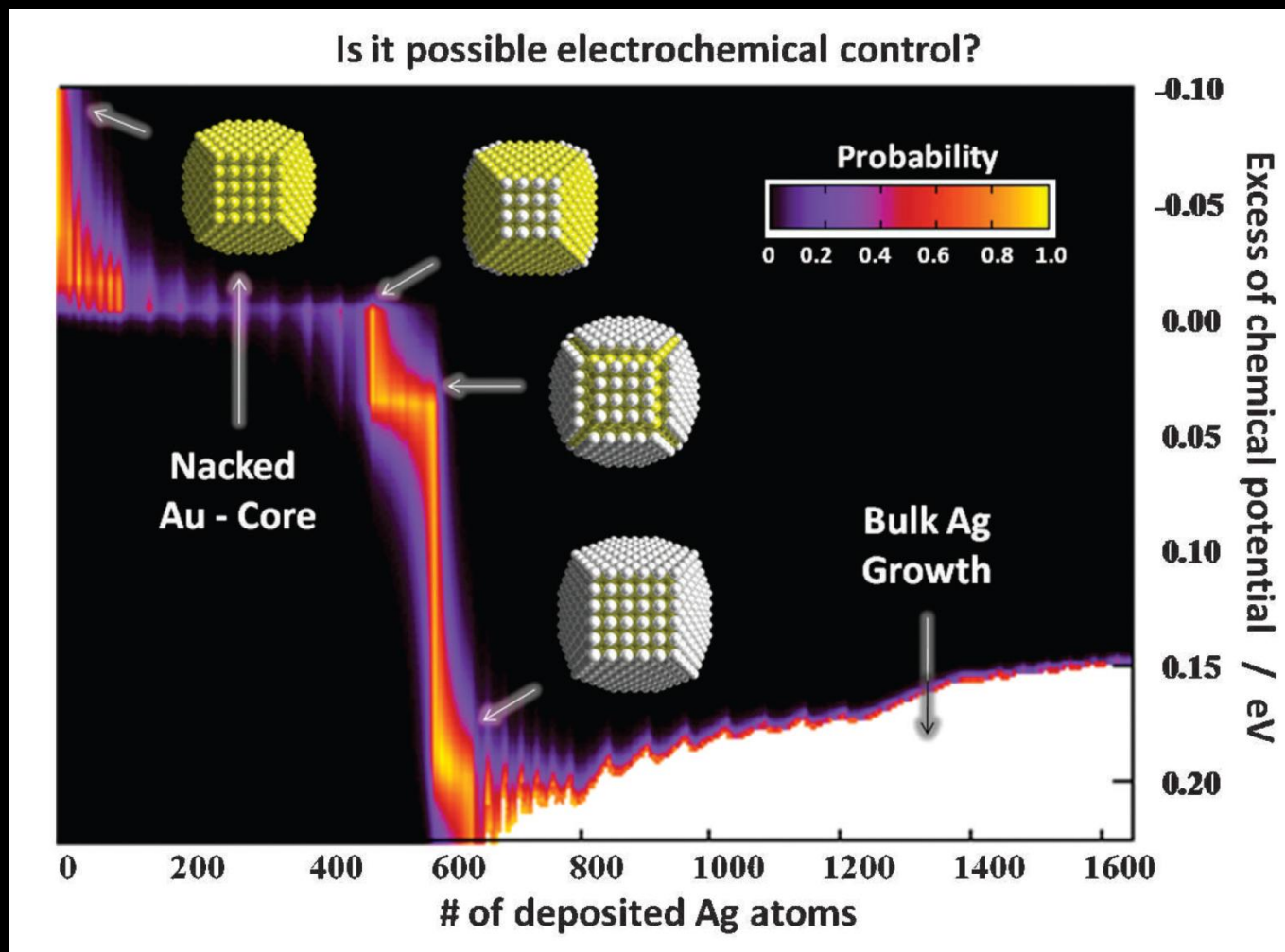


Zona de OPD

Es posible controlar el grado de cubrimiento de las NP

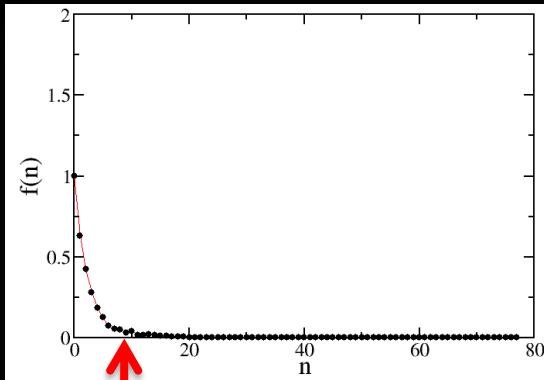
Simulaciones

Ag(Shell)-Au(Core_OT₁₂₈₉)

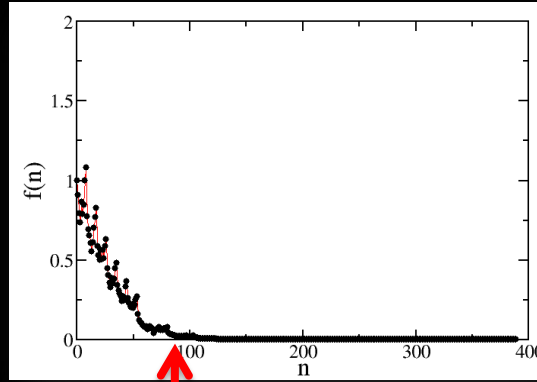


Simulaciones

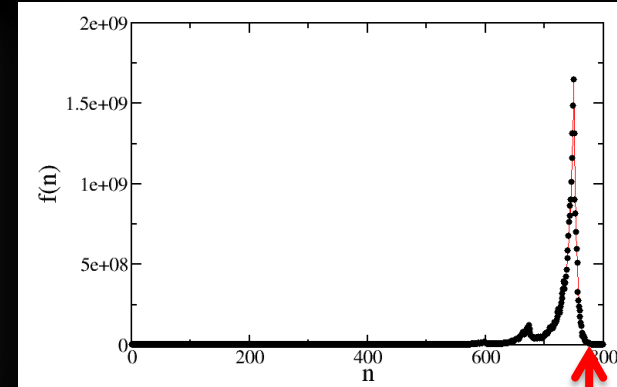
Ag(Shell)-Au(Core_OT_X)



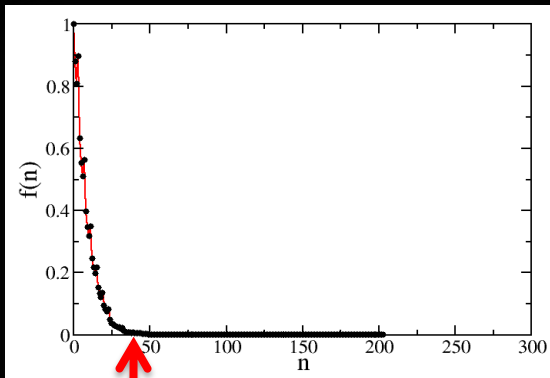
Au(Core_38)



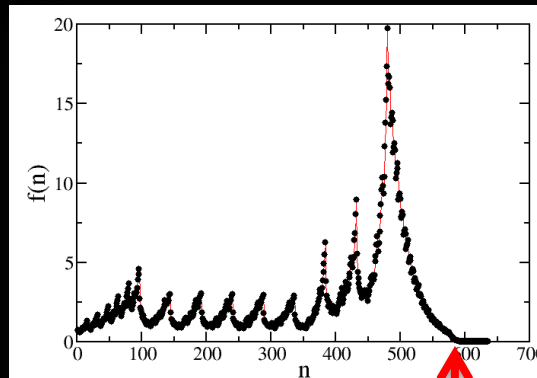
Au(Core_586)



Au(Core_2406)



Au(Core_201)



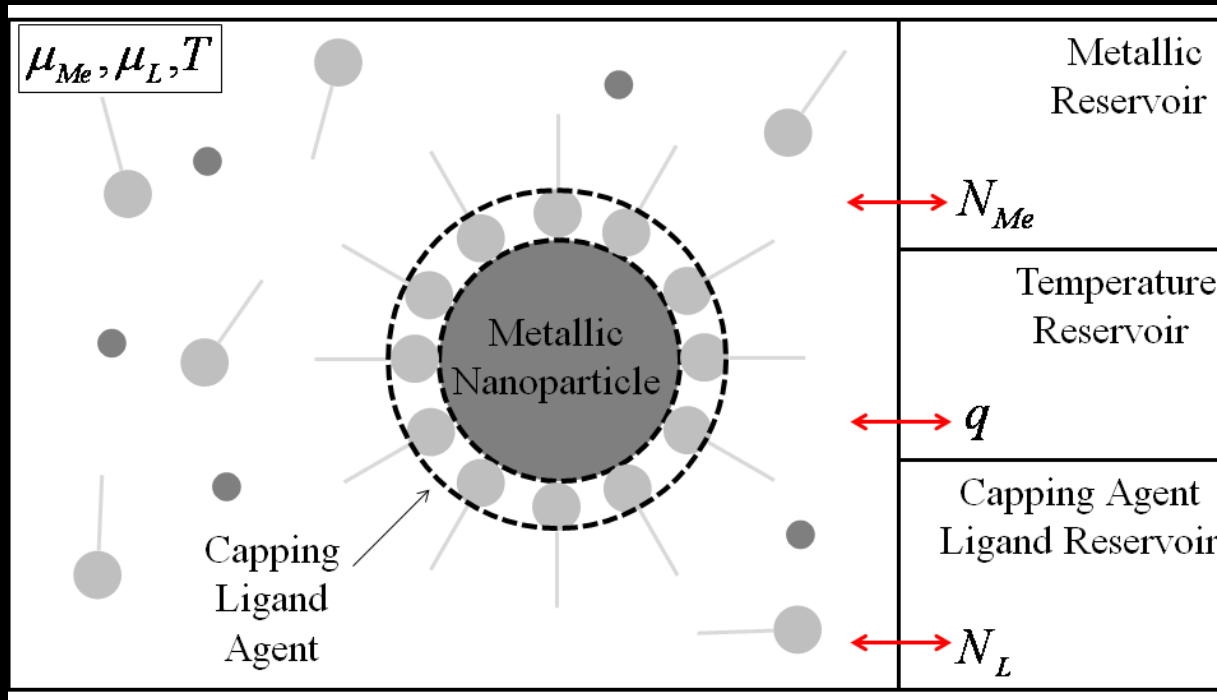
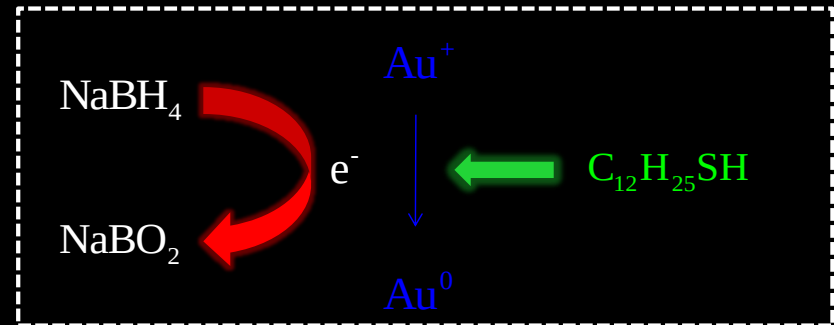
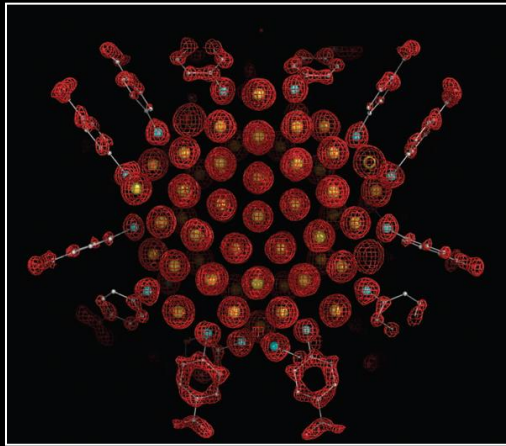
Au(Core_1289)

Sistemas
Macroscópicos

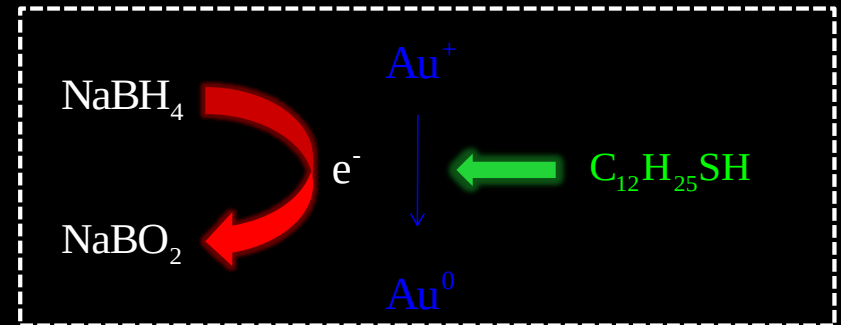


Modelo

NP de Au.
Estabilizado por
Ácido
p-mercaptobenzoico
(102 Au y 44 pMBAs)



Modelo



$$\Upsilon \mu_{Me}, \mu_L, T \approx$$

$$\Xi(\mu_L, T) \sum_{N_{Me}=0}^{\infty} \exp \beta N_{Me} \Delta \mu_{Me} \exp \left[-\beta \phi N_{Me}^{\chi} \right] \exp \left[-\beta \alpha N_{Me}^{\delta} \varepsilon - \mu_L \right]$$

Súper/sub
saturación
del Me

Energía
superficial
de la NP

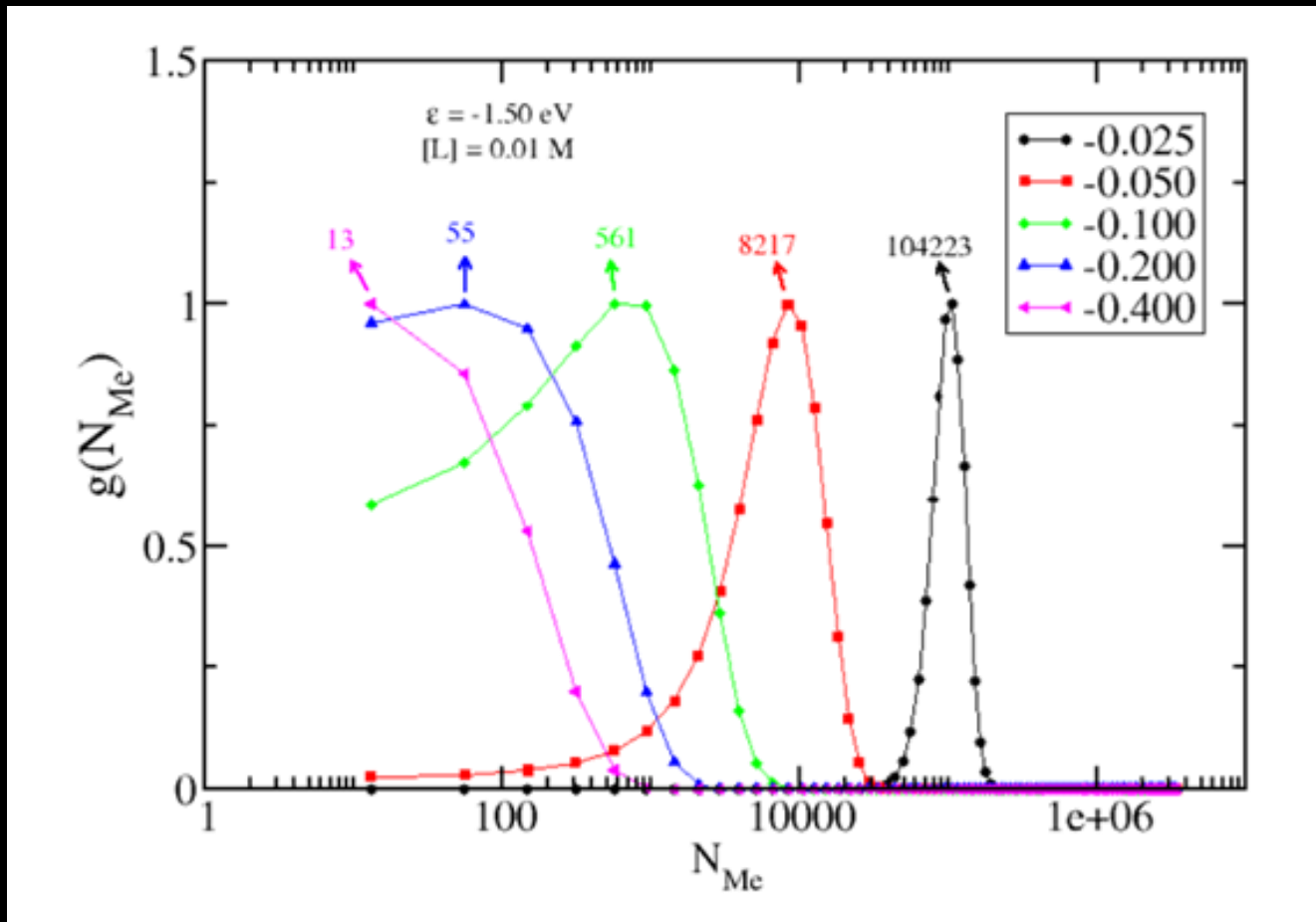
Súper/sub
saturación
del ligando

Simulaciones

$$f N_{Me} = \exp \beta N_{Me} \Delta \mu_{Me} \exp \left[-\beta \phi N_{Me}^{\chi} \right] \exp \left[-\beta \alpha N_{Me}^{\delta} \varepsilon - \mu_L \right]$$

C₁₂H₂₅S-Au(Core_Ico)

Efecto del sobre/sub saturación del Metal

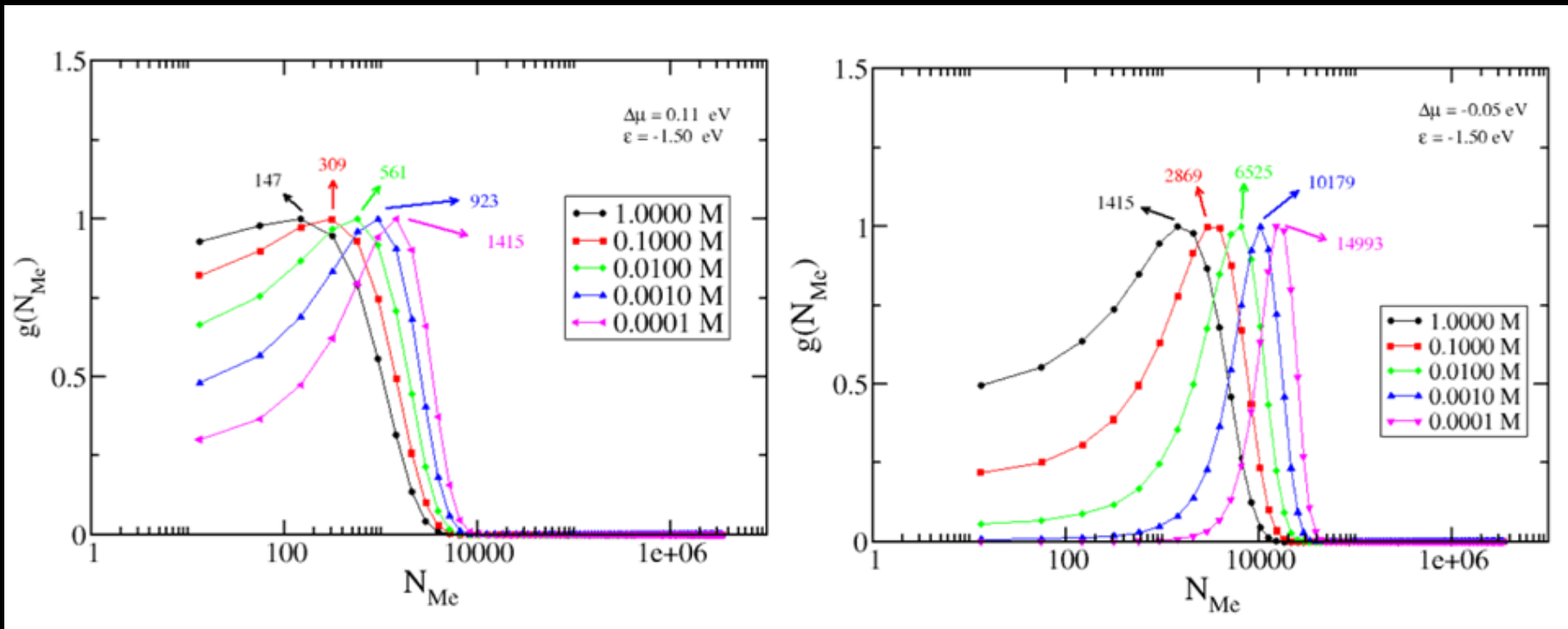


Simulaciones

$$f N_{Me} = \exp \beta N_{Me} \Delta \mu_{Me} \exp \left[-\beta \phi N_{Me}^{\chi} \right] \exp \left[-\beta \alpha N_{Me}^{\delta} \varepsilon - \mu_L \right]$$

C₁₂H₂₅S-Au(Core_Ico)

Efecto del sobre/sub saturación del ligando



Conclusiones

Determinar los parámetros claves relacionados con la generación electroquímica de nanopartículas metálicas, para su consumación controlada.

1. Hemos generalizado el modelo de HC para el caso electroquímico.
2. Aplicado el modelo a dos problema en particular: El crecimiento de NP bimetálica y la estabilización por ligandos.
3. Es posible el control del tamaño de la NP variando las condiciones de saturación del medio.
4. Existen transiciones UPD-OPD dependientes del tamaño de la NP.
5. La saturación del medio con ligando permite un control más preciso del tamaño.

Invitación:

Curso de Postgrado de Formación Específica:

- **Teoría funcional de la densidad (DFT). 14-18 junio**
- **Simulaciones Computacionales de Nanosistemas.**

Para el cuatrimestre que viene día y horario a confirmar.

Pagina Web: <http://umf.fcq.unc.edu.ar/posgrado/>

Súper computadora: **Cristina**



560 núcleos Intel Xeon 5420. RAM es de 1,1 terabyte (1.024 gigabytes). Disco duro 32 terabytes. Infini band. Para cálculos en paralelo.

Hércules e Hydra: 54 nodos (Intel Dual Core 2GHz y 3GHz), 32 nodos (Intel Xeon Quad Core) y 64 nodos de cómputo de (Opteron 2354). En total se dispone de casi 142 procesadores en total para cálculo en serial.