

# Modelado a escala atómica de propiedades físicas y químicas de moléculas, nanoestructuras y compuestos intermetálicos

**Susana B. Ramos**



Dpto. de Física - Facultad de Ingeniería  
Universidad Nacional del Comahue



**PROBIEN**

Instituto de Investigación y Desarrollo en Ingeniería  
de Procesos, Biotecnología y Energías Alternativas



## Grupo de Física de Materiales ( $\phi$ -Mat)

### Objetivos generales del grupo

Modelamos a escala atómica propiedades termofísicas de diversos tipos de materiales: moléculas orgánicas, nanoestructuras metálicas y compuestos cristalinos intermetálicos. Investigamos micromecanismos y propiedades que permitan entender y/o predecir comportamientos macroscópicos de los materiales

# Integrantes del grupo:

## **Docentes UNCo:**

Eduardo Crespo

Silvana Alvaro

Fabían Braschi

Abel Maldonado

Miguel Napal

Fernando Pérez Quintián (CONICET)

Carlos Soria

**Becarias:** Vanessa González Lemus (posgrado)

María Laura Alí (grado)

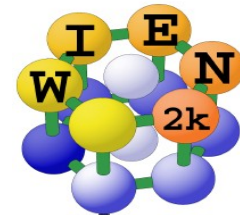
**Estudiante:** Federico Bergero (grado)



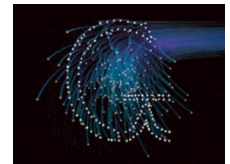
# LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN EN DESARROLLO

- Termofísica *ab initio* de compuestos intermetálicos TM-In-Sn/Sb (TM = Cu, Ni) para el desarrollo de tecnologías de unión libres de Pb
- Propiedades físicas y químicas de nanoestructuras metálicas. Absorción de hidrógeno e interacción con óxidos como material de soporte
- Unión hidrógeno en poliaminas: su rol en la cinética de reacciones de sustitución nucleofílica aromática (S<sub>N</sub>A)

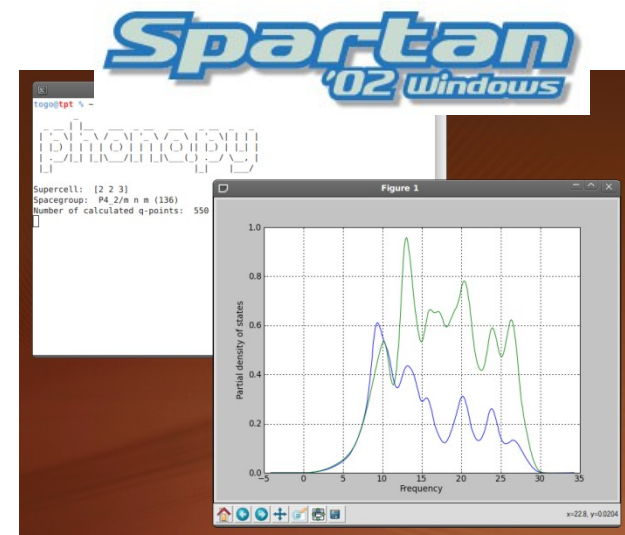
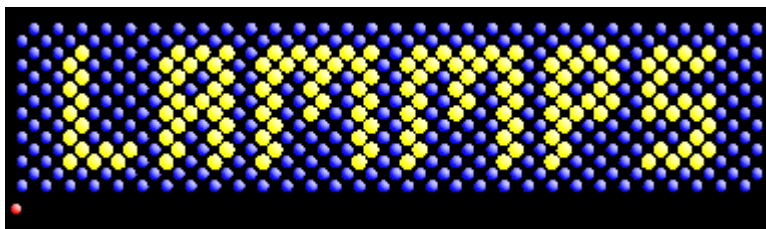
- ◆ DFT: FP-LAPW
- ◆ DFT: VASP- PAW
- ◆ Lammps: Molecular Dynamic Simulator
- ◆ Phonopy: phonon thermal properties calculation



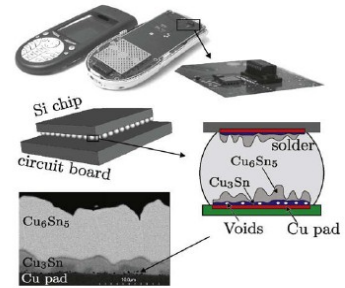
- ◆ DFT + 6-31++G(d) + B3LYP: Gaussian09
- ◆ Teoría átomos en moléculas (AIM): AIMPAC2000
- ◆ Semiempirical AM1 + Monte Carlo: Spartan02



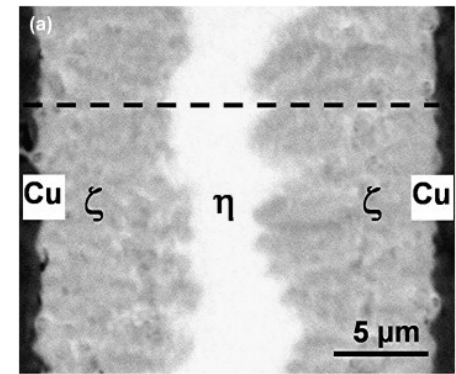
- ◆ Monte Carlo Gran Canónico
- ◆ Potenciales EAM/MEAM



- La aleación **In-48at% Sn** es buena candidata para reemplazar aleaciones de soldadura que contienen Pb industria electrónica



- Método de unión por difusión
- Se forman con el sustrato (Cu o Ni) fases intermetálicas (FIs) estables a altas temperaturas: altas temperaturas de servicio



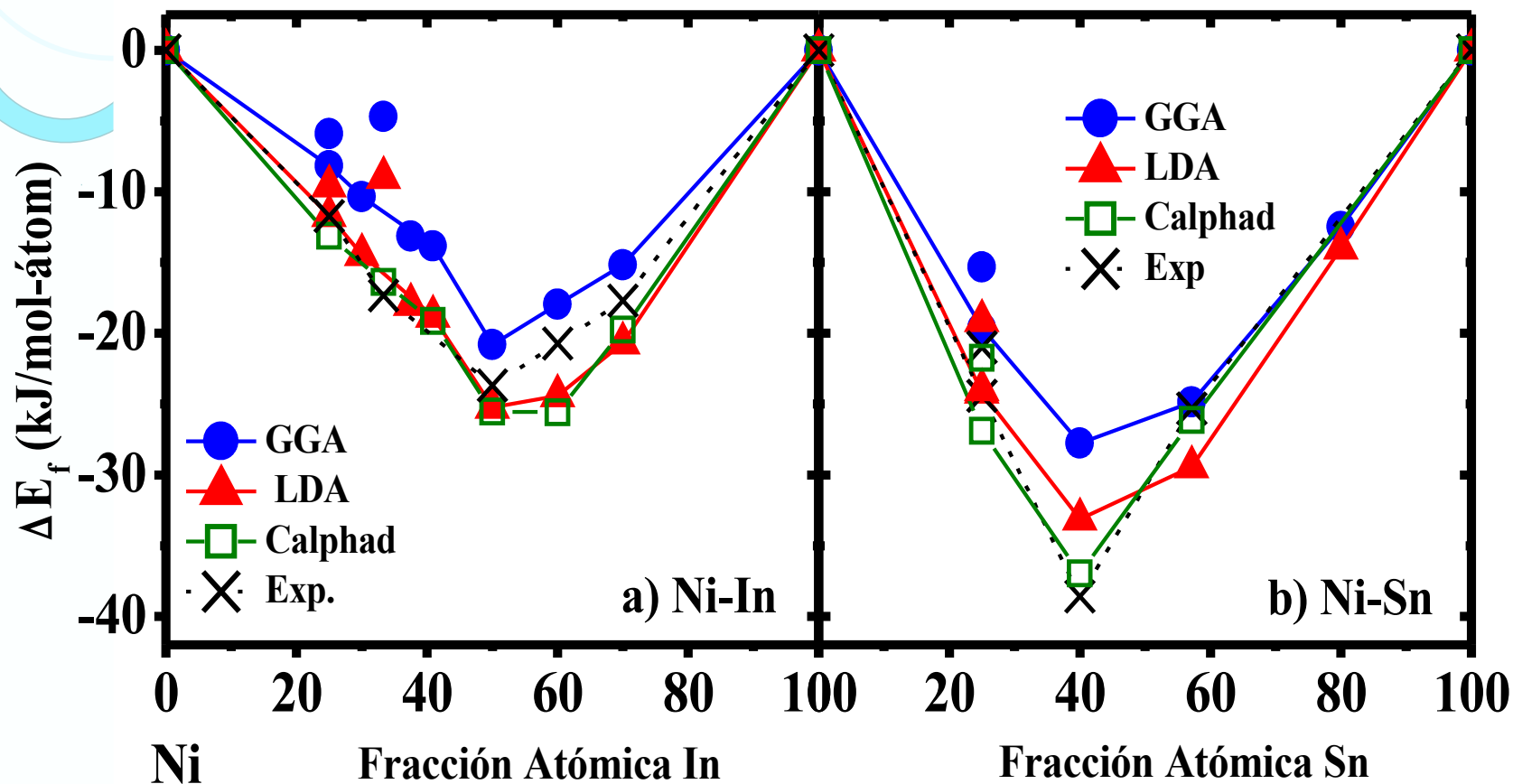
(b)

**Supla Cu/In-48Sn/Cu en la zona de interconexión, Sommadossi et al., Z. Metallkd. (2002)**

**Participan:** G. Cabeza (UNSur), A. Fernández Guillermet (CAB), C. Deluque Toro (Univ. de la Guajira; Colombia); V. González Lemus (CONICET)

Objetivos: 1) Predicción de propiedades cohesivas, estructurales y electrónicas → *tendencias y correlaciones*

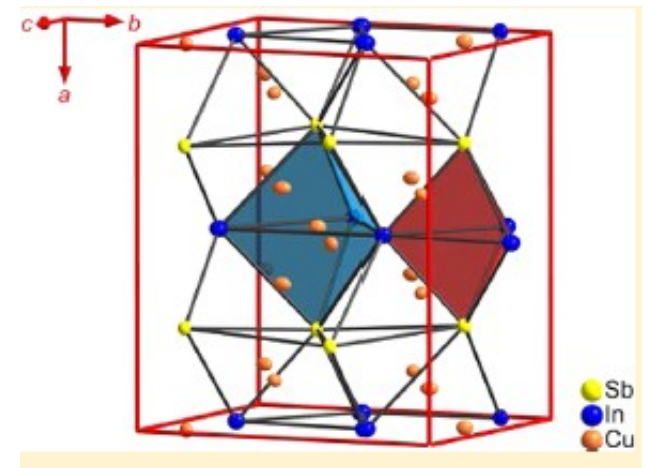
J. of Alloys and Compds. 576 (2013) 302-316



2) Inputs para modelados de diagramas de fase (CALPHAD) → base de datos *ab initio*

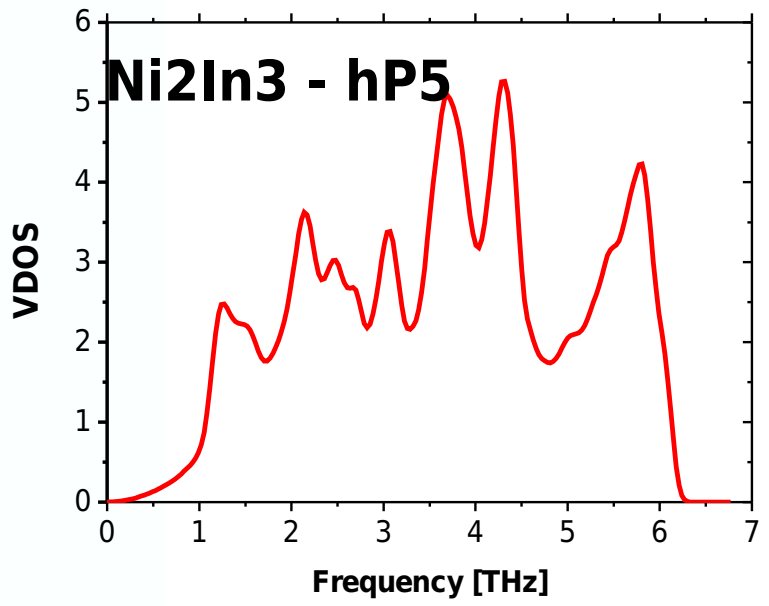
J. of Alloys and Compds. 542 (2012) 280-292

- Predicción de propiedades cohesivas y estructurales de nuevas FIs sintetizadas.



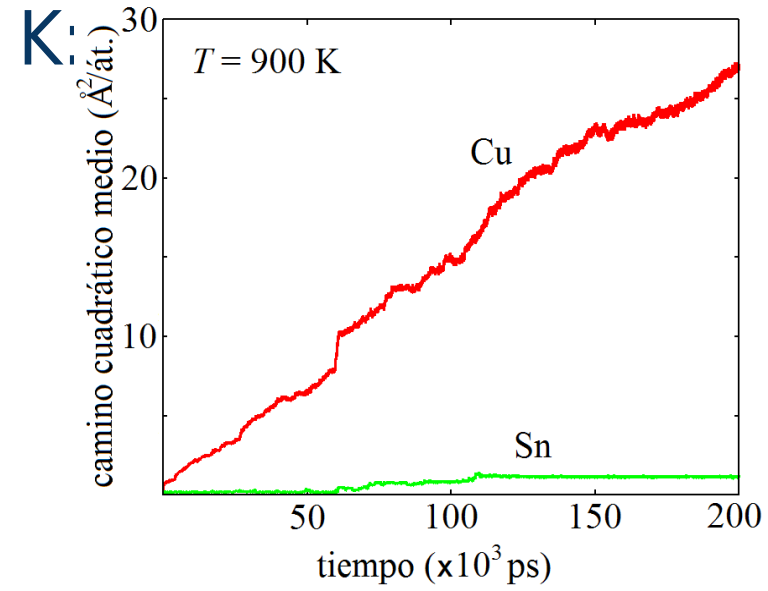
Inorg. Chem. 51 (2012) 10787

- Propiedades vibracionales y efectos térmicos:



➔  $\Theta_D = 188.8 \text{ K}$

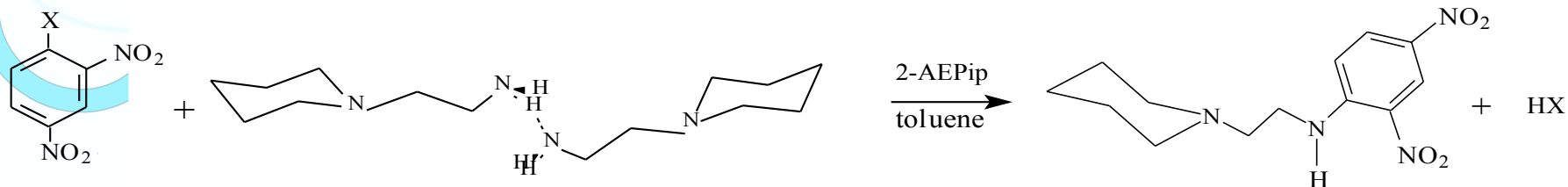
- Difusión en  $Cu_3Sn$  a  $T = 900 \text{ K}$



Anales AFA 24 (2013) 37



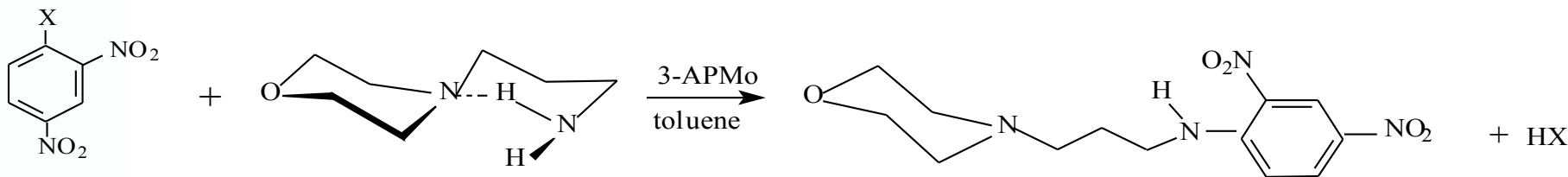
# Union hidrogeno en poliaminas: su rol en la cinética de reacciones SNA



X = F, Cl

2-AEPip intermolecular dimer

N-(2,4-dinitrophenyl)-2-aminoethylpiperidine



X = F, Cl

3-APMo intramolecular dimer

N-(2,4-dinitrophenyl)-3-(aminopropyl)-morpholine

Objetivo: analizar la influencia de la formación de uniones H en el nucleófilo para interpretar y corroborar información de experimentos cinéticos de reacciones SNA

# Qué estudiamos?

- Energías de unión y estabilidad de formación de dímeros por UH

- Puntos críticos de enlaces

- Efectos del solvente: PCM (polarized continuum model): DMSO, tolueno

- 3-APMo, 3AEPip, DMPA, 2-GB

Participan:

- F. Bergero (estudiante de grado)

- S. Alvaro (Dto. Qca. - UNCo)

The Journal of the Argentine Chem. Soc. 100 (2013) 35

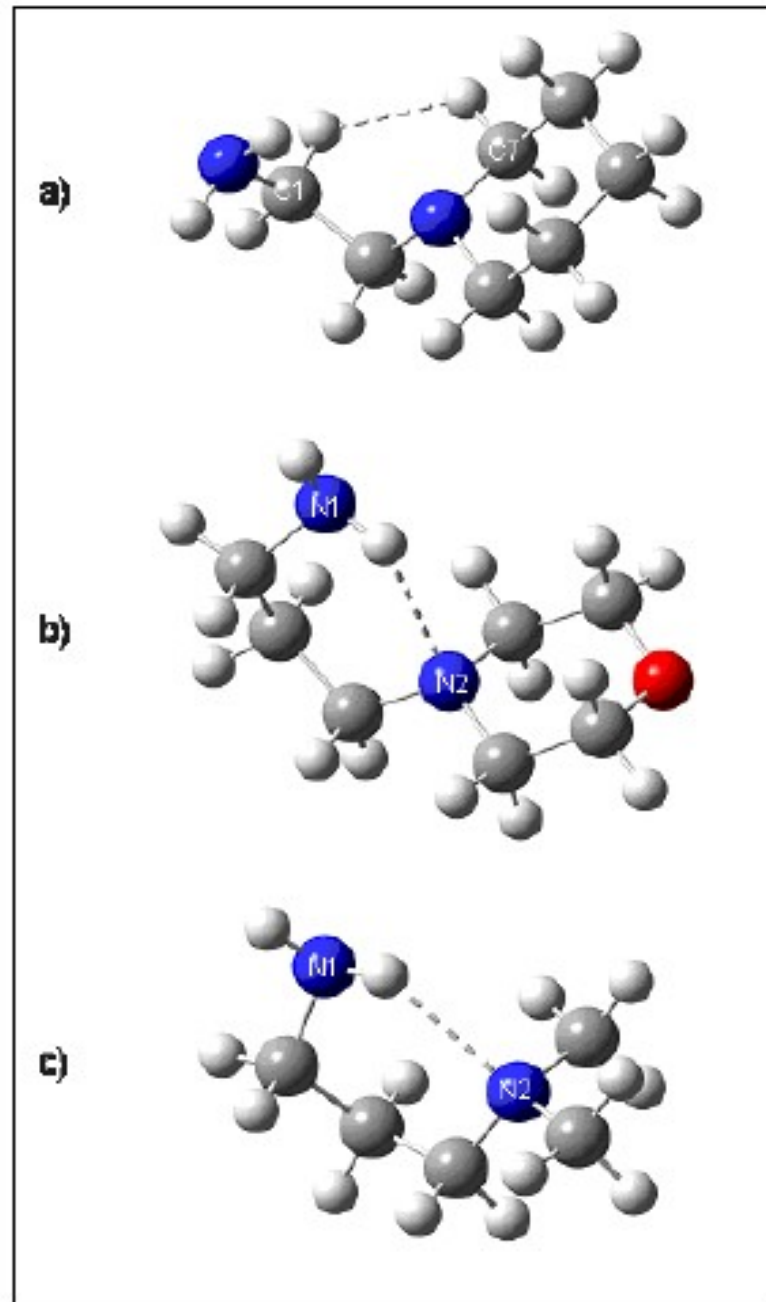
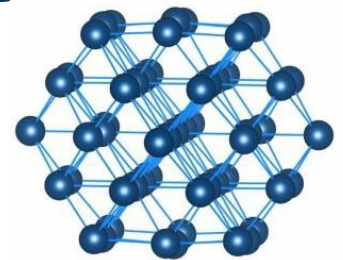


Figure 2. Monomer structure and H bonding. a) 2-AEPip. b) 3-APMo. c) DMPA.

# Nanoestructuras metálicas. Efectos de tamaño en las propiedades físicas y químicas. Absorción de hidrógeno

- Cambios en la capacidad de absorción de H en nanoestructuras de Pd → sensores
- Qué efectos dominan en el incremento medido experimentalmente para la temperatura de Debye  $\Theta_D$  de  $NP_{n \leq 100}^{Pd}$   $\Theta_D^{Pd} + 1??$



Pt 55 - Oh

# Qué modelamos?

- Isotermas de absorción de H en NPs aisladas, nanofilms y policristales: efectos de tamaño y forma. Microestructura.
- Propiedades mecánicas → ensayos tensión-deformación

## Quienes participan?

Eduardo Crespo (UNComa)

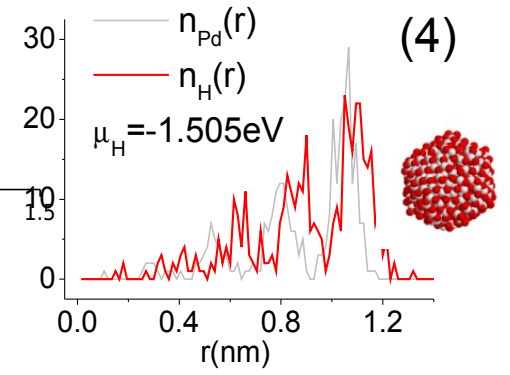
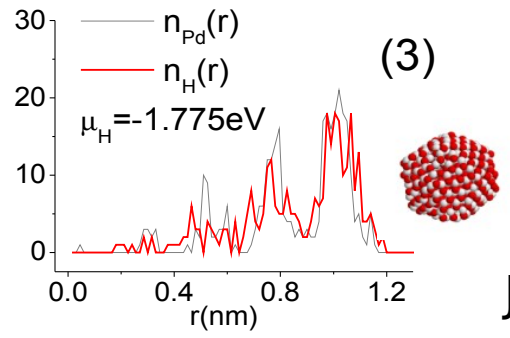
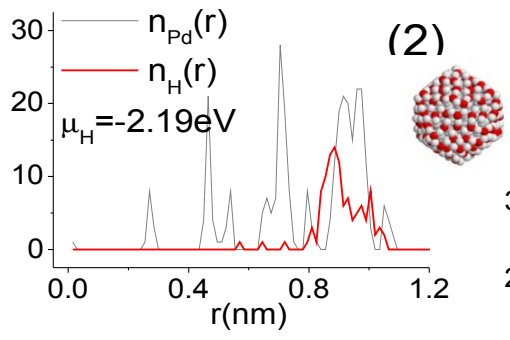
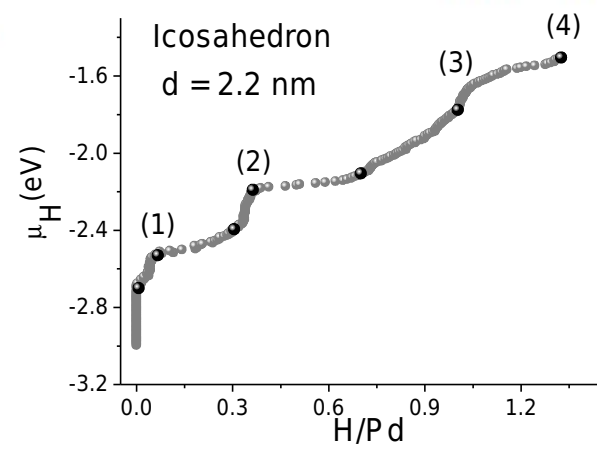
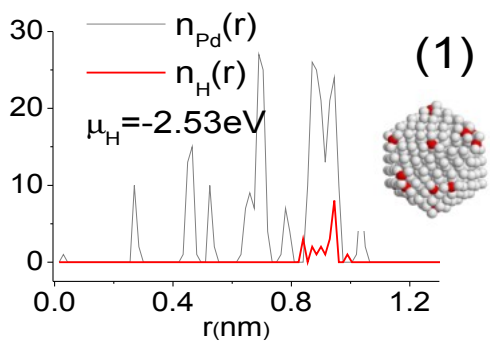
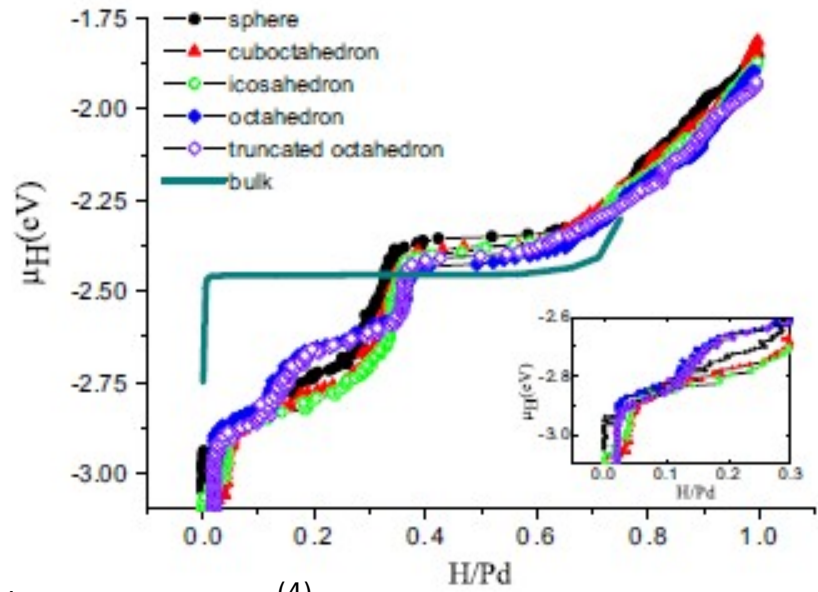
Fabián Braschi (UNComa)

María Laura Alí (UNComa - Estudiante de grado)

Margarita Ruda (CAB - CNEA)

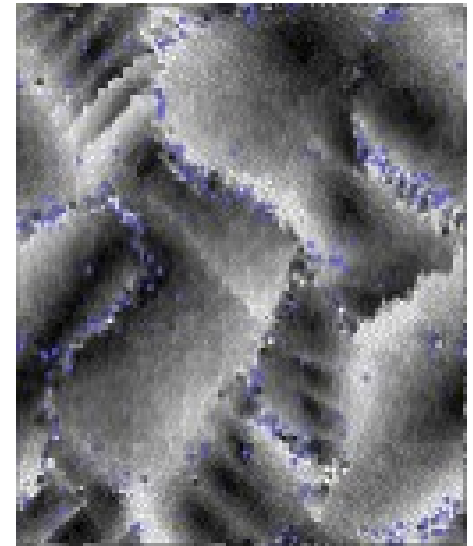
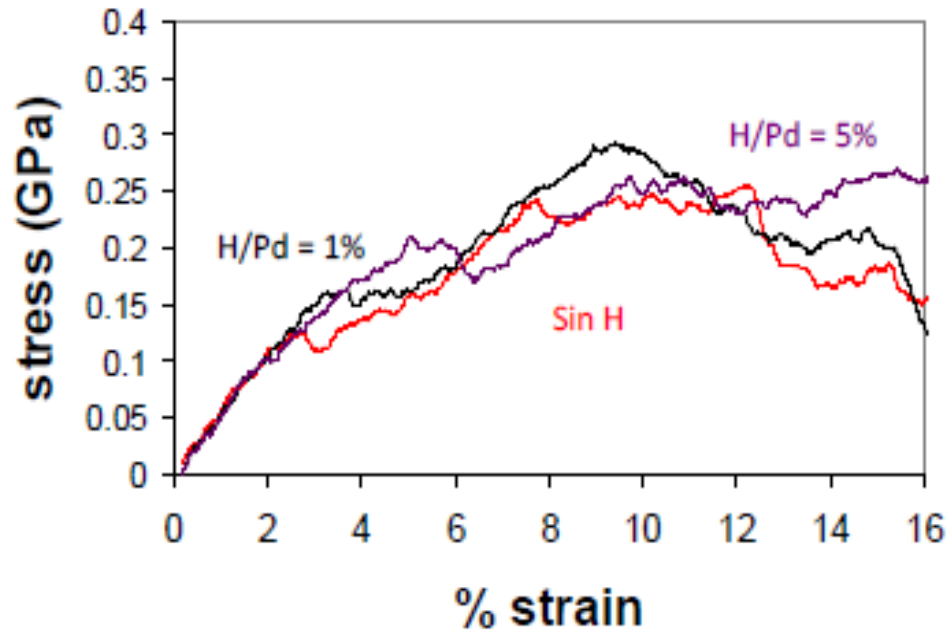
Eduardo Bringa (FACEN-UNCUYO - CONICET -  
Mendoza)

# Absorción de H en NPs de Pd: efectos de forma



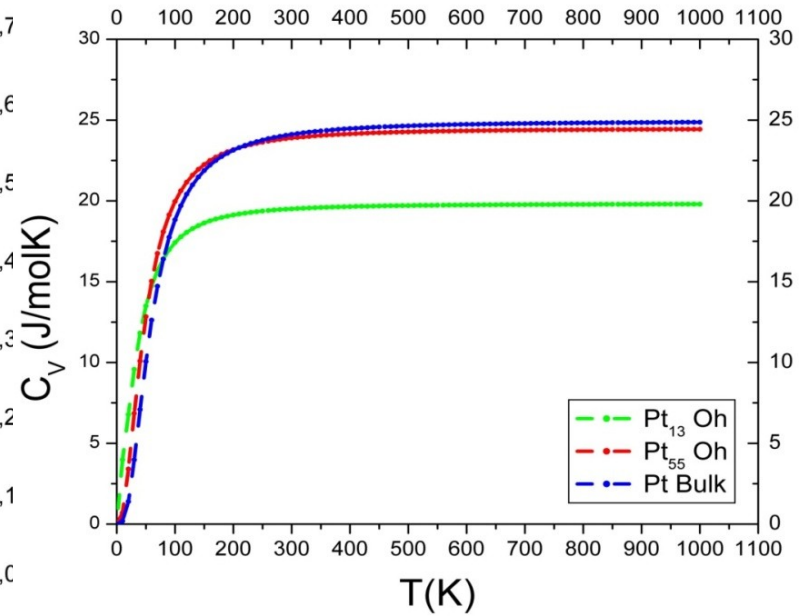
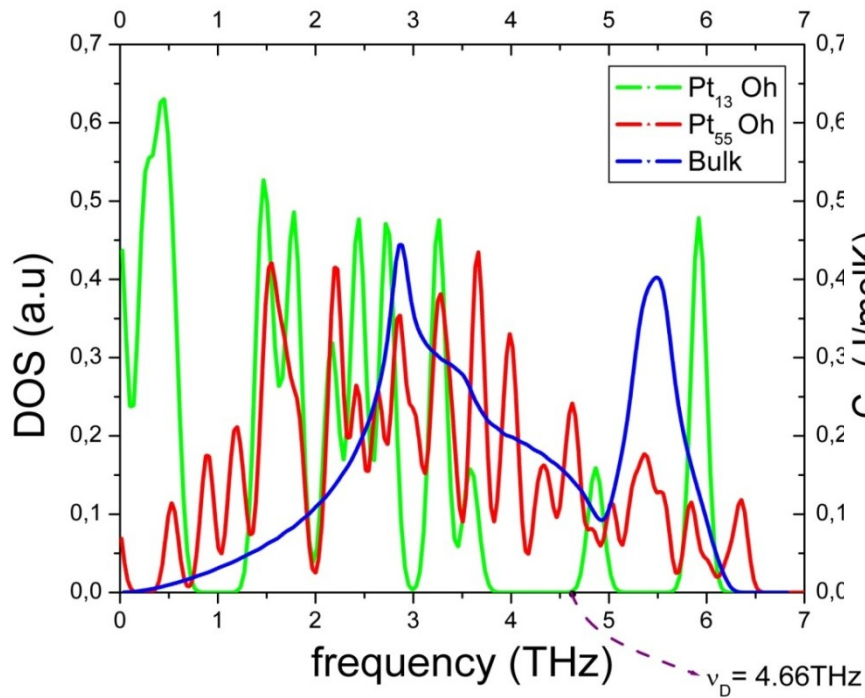
# Pd policristalino

## Granos columnares $d=12$ nm



H/Pd 5% at. Desplazamientos a 8% de deformación. H (en azul) se ubican en bordes de grano y decorando dislocaciones

# NPs de Ni y Pt: propiedades vibracionales



$$C_V = \sum_{\mathbf{q},s} k_B \left[ \frac{\hbar\omega(\mathbf{q},s)}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q},s)/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega(\mathbf{q},s)/k_B T) - 1]^2}$$

Participan:

- A. Maldonado (FI - UNCOma)
- M. Napal (FI - UNCOma)
- G. Cabeza (Dpto. Fca. - UNSur)
- R. Faccio (Fac. de Química, Univ. de la República, Uruguay)

# Colaboraciones Nacionales

- Gabriela Cabeza - Dto. de Fca. - Univ. Nac. del Sur - CONICET
- Armando Fernández Guillermet (CAB-CONICET)
- Ana María Monti (CAC - CNEA)
- Julián Fernández (CAC - CNEA - CONICET)
- Eduardo Bringa.(FACEN-UNCUYO-CONICET)
- Margarita Ruda (CAB - CNEA)



# Colaboraciones Internacionales

- Ricardo Faccio. Fac. de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay
- Sven Lidin → Fls: Cu-In y Cu-In-Sb  
Polymer and Materials Chemistry, Lund University. Suecia
- Luiz Heleno → *ab initio* + CALPHAD  
Dto. de Mecánica y Física de Materiales - Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Brasil

# Formación de estudiantes y becarios

## ***Tesis de posgrado:***

- Abel Maldonado (PROMAT-UNSur)
- Crispulo Deluque Toro (Doctorado en Materiales - Instituto Sabato - UNSAM)

## ***Tesis de grado (Prof. de Física - UNCo):***

- Federico Bergero
- María Laura Alí (Becaria UNCo)

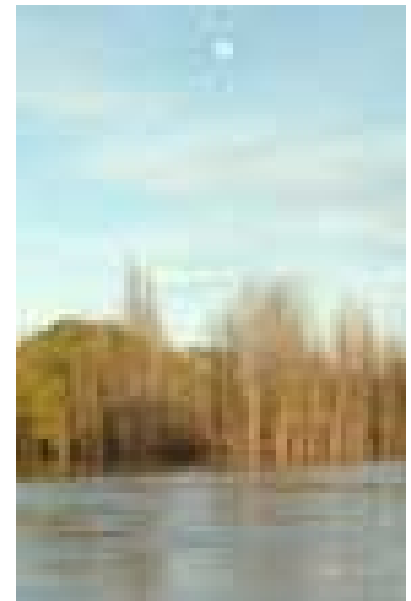
## ***Becaria posdoctoral Conicet:***



# Financiación / Agradecimientos

- Proyecto PIP 0814/2012
- Proyecto FAIN I157 - UNComahue

# Gracias por su atención!



Agradecimientos: Programa RAÍCES; FAIN I157; PIP 0814/11