

# Modelamiento y Simulación del Proceso de Síntesis de Nano-Partículas BaTiO<sub>3</sub> por el Método de *Hydrothermal Flow*

Juan Camilo López Ramírez  
201312866

Director: Juan Gabriel Ramírez

17/11/2017

## 1. Introducción

Los materiales con propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas (multiferroicos) son extremadamente raros, y al mismo tiempo resultan bastante interesantes; dado que cuentan con el potencial de abrir paso a nuevas tecnologías de bajo consumo de potencia y alta velocidad de cambio (FET por ejemplo), en combinación con capacidades de almacenamiento (SSD por ejemplo) [1].

En este sentido, compuestos como el BaTiO<sub>3</sub> resultan interesantes dado que presentan propiedades ferroeléctricas en escalas macroscópicas y pueden presentar comportamientos ferromagnéticos en la nanoescala, razón por la cual es de interés el estudio y la síntesis de nanopartículas de tamaño tal que puedan exhibir las dos propiedades al mismo tiempo [1].

Por este motivo es de interés optimizar los parámetros de los métodos de fabricación de nanopartículas con el fin de producir partículas de formas y tamaños deseables, dado que estas son las que determinan en últimas las propiedades del material.

En particular, la vacancia de oxígeno en la superficie de las partículas de BaTiO<sub>3</sub>, es la que determina la magnetización del material y por tanto este parámetro es de interés con el fin de controlar las propiedades ferromagnéticas del material [1].

Para tal fin, se propone la implementación de un modelo que capture los mecanismos de cristalización del BaTiO<sub>3</sub> y la formación de agregados en un ambiente acuoso como el usado en el proceso de *hydrothermal flow* [2] en los que las moléculas forman agregados por medio de interacciones que se dan durante los tiempos de colisión. Planteando de esta forma una simulación que describa de forma adecuada los parámetros obtenidos de un proceso típico de síntesis, a partir de modelos de dinámica molecular; teniendo en cuenta variaciones aleatorias de parámetros de fabricación (como la temperatura), las cuales no pueden ser eliminadas completamente en el laboratorio.

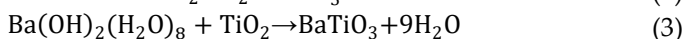
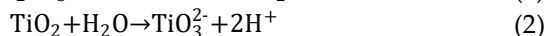
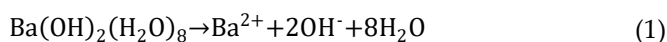
Una vez se cuenta con una simulación robusta es posible introducir los parámetros de entrada de la simulación como funciones de densidad de probabilidad, de forma que se puede realizar un proceso de muestreo con el fin de tener información de la sensibilidad del modelo a la variación de los parámetros y del comportamiento general del mismo; siendo posible hacer un proceso de regresión Gaussiana [3], de manera que se obtiene una función sustituta cuyo costo de evaluación es mucho más económico

computacionalmente que una corrida completa del modelo de síntesis de las partículas y permite tener acceso a información básica como tamaño de las partículas, forma de las mismas y demás propiedades asociadas de interés.

### 1.1.Marco Teórico:

**Hydrothermal Flow:** Este proceso hace uso de agua a temperaturas supercríticas, en el rango de los 200°C a 600°C, como un reactivo en conjunto con sales metálicas para producir nanopartículas en un reactor, produciendo un alto flujo de nanopartículas en un ambiente controlado de fabricación de las mismas[2]. Como tal, es sencillo desarrollar modelos de agregación de moléculas a partir de una descripción estadística del problema.

En primer lugar, es necesario entender las reacciones que ocurren durante el proceso, dado que éstas dictarán las interacciones y la formación de agregados. Las reacciones que tienen lugar a lo largo de este proceso son:



Donde se consideran las distintas especies de partículas, como los iones, moléculas y átomos presentes en la solución, para plantear un modelo de colisiones e interacciones (Dinámica Molecular), para describir la formación de compuestos y cristales [4].

En general, se espera modelar de forma adecuada los tiempos de colisión, dado que la longitud de las interacciones dicta la formación moléculas como el BaTiO<sub>3</sub>, las cuales, a su vez pueden formar agregados estables en la solución si se alcanza un tamaño crítico de partícula. Más concretamente, un agregado se considera estable si después de formarse no se disuelve nuevamente y se dice que se forma un núcleo [5].

**Proceso Gaussiano:** Es un modelo estadístico en el que se hacen observaciones en un dominio continuo, considerando que los parámetros de entrada del modelo son variables normalmente distribuidas, permitiendo realizar procesos de regresión con el fin de determinar la relación entre las entradas y las salidas de un modelo, al tiempo que se obtiene información sobre la incertidumbre en las salidas del modelo, permitiendo la predicción de parámetros de experimentos computacionales, además de dar rangos para la variación de éstos [3].

## 2. Objetivo General

Crear un modelo aproximado basado en incertidumbre de los parámetros ajustables del proceso de síntesis de nanomoléculas de BaTiO<sub>3</sub>.

## 3. Objetivos Específicos

- Crear una simulación robusta de los procesos de reacción del BaTiO<sub>3</sub> en solución.
- Introducir incertidumbre en los parámetros ajustables del proceso (temperatura, tiempo, concentraciones) y realizar varias un número considerable de corridas de la simulación.
- Hacer una regresión de procesos Gaussianos para hallar una función sustituta que describa la relación de los parámetros ajustables con propiedades observables al final del proceso (tamaño de partícula, magnetización, polarización).

## 4. Metodología

**Simulación de dinámica molecular:** En un principio se inicializará la cantidad de partículas teniendo en cuenta el tamaño de caja y la concentración de las soluciones usadas, con el fin de obtener una aproximación inicial al problema real. En este sentido se tomarán medidas de la concentración w/w de los diferentes solutos, calculando el número de partículas a usar como:

$$N_A = C_A N, N_B = C_B N, N = N_A + N_B + N_C \quad (4)$$

Donde se toma  $N_C$  como la cantidad de moléculas de agua en el sistema y se realiza el respectivo cálculo de la cantidad de moléculas de las demás especies. Por último es posible escoger un tamaño de caja acorde con el número de moléculas de agua y las condiciones de temperatura de la misma, al tener en cuenta que se encuentra a temperaturas supercríticas; usando un modelo de *Linked-List Cell Molecular Dynamics* [6].

A continuación se plantea un modelo de interacción de corto alcance, como se plantea en [7], planteando interacciones ion-molécula y molécula-molécula, teniendo en cuenta que en un líquido la aproximación de primeros vecinos debería ser suficiente para entender la dinámica de las moléculas, siendo la temperatura local la que dicta la formación de aglomerados [4].

En particular se hará uso de una implementación de ReaxFF (*reactive force field*) como potencial de interacción, dado que este potencial captura la formación de enlaces entre moléculas [8], siendo una herramienta útil para entender el crecimiento de las nanopartículas de  $\text{BaTiO}_3$ , usando una descripción similar a la de formación de cadenas de hidrocarburos descrita en [7].

Por último se determinarán valores típicos de simulación, basados en parámetros reales, con el fin de utilizarlos como la media de las distribuciones de probabilidad y se tomará la varianza de las distribuciones de tamaños de partículas al final de la síntesis para la creación de una escala, a determinar, para el ajuste de la varianza de los parámetros de entrada del modelo.

Finalmente se determinará el número de simulaciones a realizar a partir del tiempo computacional de una simulación y teniendo en cuenta los recursos computacionales disponibles para correr simulaciones en paralelo.

## Consideraciones y restricciones

Se necesita tener acceso al cluster de la universidad con el fin de hacer uso de sus recursos para paralelizar procesos y simulaciones, de forma que se minimice el tiempo de simulación a fin de lograr la mayor cantidad de simulaciones posible para lograr un buen proceso de entrenamiento para el Proceso Gaussiano y tener suficientes datos de validación.

En adición a esto se hará uso de implementaciones de ReaxFF disponible en paquetes *open-source* a través de *Nanohub* y el código de *Purdue Reactive Molecular Dynamics*, o como parte de los paquetes ADF (publicado por SCM) y *Molecular Studio* (por Accelrys) [8] [9].

Se requiere también de la programación de la regresión de Procesos Gaussianos en Python, lo cual se puede conseguir a través del uso de herramientas como Scikit-learn o Tensorflow [10].

## Consideraciones Éticas

Se manejará un repositorio de uso privado a través de Github o Subversion en donde se encuentren los códigos implementados en cada parte del proceso, junto con los resultados obtenidos, así como una descripción de los pasos seguidos para llegar a cada resultado, de forma que se asegure la reproducibilidad del modelo hallado, al mismo tiempo que se permita el seguimiento del uso de

recursos e implementaciones no realizadas en este proyecto, de forma que se asegure que no se están utilizando resultados obtenidos por otros investigadores de forma directa.

## 5. Cronograma

Tareas \ Semanas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	X	X														
2	X	X														
3	X	X														
4			X	X	X											
5					X	X	X									
6							X	X								
7								X	X							
8										X						
9											X	X				
10													X			
11														X	X	X

- Tarea 1: Lectura de *papers* sobre la implementación del método de ReaxFF.
- Tarea 2: Descarga de software de PuReMD y solicitud de acceso a Nanohub, para implementación de ReaxFF.
- Tarea 3: Realización de tutoriales y ejemplos básicos de ReaxFF para entender su funcionamiento.
- Tarea 4: Implementación de simulación con un número pequeño de moléculas de BaTiO<sub>3</sub>, para asegurar la formación de agregados en simulación.
- Tarea 5: Implementación de simulación con un número pequeño de iones de Ba<sup>2+</sup> y (TiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, para asegurar la formación de moléculas de BaTiO<sub>3</sub> a partir de su interacción.
- Tarea 6: Inclusión de moléculas de H<sub>2</sub>O y de las especies H<sup>+</sup> y (OH)<sup>-</sup> en las simulaciones anteriores para observar su dinámica con un número pequeño de moléculas y comprobar la formación de moléculas y agregados.
- Tarea 7: Implementación de los dos pasos de simulación en un solo código y verificación de la formación de moléculas y agregados.
- Tarea 8: Aumento del número de moléculas de la simulación para aproximarse al caso real.
- Tarea 9: Variación de los parámetros de simulación, como temperatura y concentraciones de los reactivos para observar su efecto sobre los tamaños finales de las moléculas, sus formas y las propiedades observadas relacionadas.
- Tarea 10: Regresión por procesos Gaussianos para la creación de una función sustituta para el diseño de experimentos.
- Tarea 11: Escritura del documento de Monografía.

## 6. Personas Conocedoras del Tema

- Gabriel Téllez (Universidad de los Andes)
- Fernando Lozano (Universidad de los Andes)
- Ilias Bilionis (Universidad de Purdue)
- Ananth Grama (Universidad de Purdue)

## 7. Referencias

- [1] M. RVK, R. Nirat, W. Umesh V, A. Sundaresan, and R. CNR, "Multiferroic Properties of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub>," *Solid State Commun. Elsevier*, vol. 149, no. 1, pp. 1–5, 2009.
- [2] C. Man, M. Cai, M. Tariq, D. Jawwad A, and W. Xue Z, "Modelling and simulation of continuous hydrothermal flow synthesis process for nano-materials manufacture," *J. Suoercritical Fluids Elsevier*, vol. 59, pp. 131–139, 2011.
- [3] C. E. Rasmussen and C. K. Williams, *Gaussian Processes for Machine Learning*, vol. 1. MIT press Cambridge, 2006.
- [4] M. R. Zachariah and M. J. Carrier, "Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: a comparison with phenomenological models," *J. Aerosol Sci. Elsevier*, vol. 30, no. 9, pp. 1139–1151, 1999.
- [5] N. T. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chem. Rev. ACS Publ.*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630.
- [6] J. A. Anderson, C. D. Lorenz, and A. Travesset, "General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units," *J. Comput. Physiscs Elsevier*, vol. 227, no. 10, pp. 5342–5359, 2008.
- [7] N. Lummen, "Aggregation of carbon in an atmosphere of molecular hydrogen investigated by ReaxFF-molecular dynamics simulations," *Comput. Mater. Sci. Elsevier*, vol. 49, no. 2, pp. 243–252, 2010.
- [8] T. P. Senftle *et al.*, "The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions," *Nat. Publ. Group*, vol. 2, no. 15011, p. 2016.
- [9] H. M. Aktulga, J. C. Fogarti, S. A. Pandit, and A. Y. Grama, "Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic technique," *Parallel Comput. Elsevier*, vol. 38, no. 4, pp. 249–259, 2012.
- [10] F. Pedregosa *et al.*, "Scikit-learn: Machine learning in Python," *J. Mach. Learn. Res.*, vol. 12, no. Oct, pp. 2825–2830, 2011.

**Firma del Director**

**Firma del Estudiante**