



Encuentro
de Jóvenes
Investigadores

ADSORCIÓN DE CATIONES METÁLICOS EN MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS DE TIOLES SOBRE ORO

Musetti, Augusto

Instituto de Química Aplicada del Litoral CONICET

Directora: Paola Quaino

Codirector: Juan Pablo Sánchez

Área: Ciencias Exactas

Palabras Claves: Cu, Zn, Cd

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua dulce es una de las grandes problemáticas del siglo XXI, siendo una de las causas de la disminución del crecimiento económico y calidad de vida en los países afectados según la ONU (Drinking-water, 2022). Uno de los contaminantes más frecuentes son los metales pesados, entre ellos se pueden destacar el Cadmio, Cobre y Zinc. A partir del estudio teórico de electrodos de monocapas autoensambladas de tioles (SAM) sobre oro, se analizó la adsorción y posible selectividad de metales sobre la superficie.

OBJETIVOS

- Diseñar un sistema que permita la adsorción selectiva de cationes metálicos
- Estudiar las interacciones de los cationes metálicos con las monocapas autoensambladas

Título del proyecto: DESARROLLO DE MICROELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES Y
SENSORES DE GASES PARA APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

Instrumento: PUE

Año convocatoria: 2019

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Quaino, Paola



METODOLOGÍA

Los cálculos periódicos de DFT fueron llevados a cabo usando el código VASP (Kresse, 1993), que utiliza un esquema iterativo para resolver de forma consistente las ecuaciones de Kohn-Sham de la teoría del funcional densidad. Un set de base de ondas planas se utilizó para expandir las funciones de onda electrónicas, mientras que los electrones internos fueron representados por pseudopotenciales, los cuales permiten el uso de bajos cortes de energía. Se tuvo especial cuidado en la parametrización de la energía de corte y del muestreo de los puntos k de la zona de Brillouin, el cual estuvo basado en una grilla Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976). Ambos parámetros se incrementaron sistemáticamente hasta que el cambio en la energía absoluta fue menor a 10 meV. Una energía de corte de 500 eV y una grilla de $(3 \times 3 \times 1)$ fueron suficientes para alcanzar la exactitud en la energía. Las interacciones de correlación e intercambio se trataron con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la versión de PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). La aplicación de este funcional sobre el material masivo de Au permitió obtener el parámetro de red para $a_0^{\text{Au}} = 4.16 \text{ \AA}$. Para tener en consideración las fuerzas de Van der Waals en el sistema se usó DFT-D3 (Grimme, 2006).

Para estudiar las energías de interacción de los cationes se consideró una superficie de Au (111), dicha superficie fue modelada usando una supercelda de $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ con 4 capas de metal, sobre la cual se adsorbieron tres moléculas de 1,4-bencenoditiol formando un ángulo de 10° con respecto a la superficie de oro como se muestra en la figura 1. Los cationes metálicos fueron adsorbidos en un sitio de densidad de carga negativa como se ilustra en la figura 2.

Para todos los sistemas, se utilizó un vacío de 40 \AA . En todos los cálculos se fijaron las 2 capas inferiores de Au. Los toiles y las 2 capas de oro restantes se dejaron libres para que puedan relajarse totalmente. A los metales se les permitió relajarse totalmente. Se realizaron cálculos a diferentes posiciones de la coordenada z para obtener la curva de aproximación de catión a la superficie en función de la distancia de acercamiento.

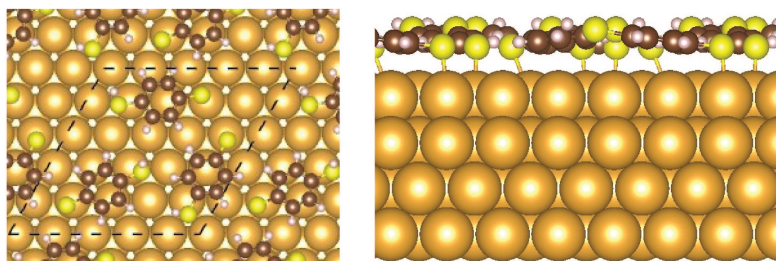


Figura 1: la imagen izquierda corresponde a la vista superior de la superficie con la SAM la cual posee marcada la celda unidad. Mientras que la imagen de la derecha representa la vista lateral.

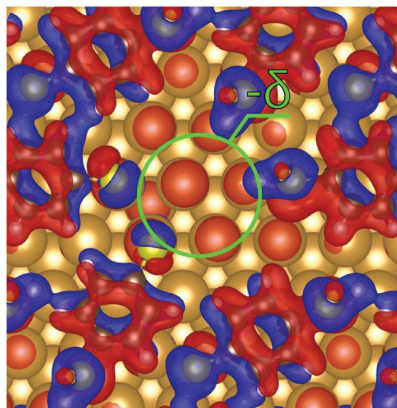


Figura 2: diferencia de densidad de carga volumétrica de los tioles adsorbidos sobre Au(111). Azul y rojo indican disminución y acumulación de carga, respectivamente. Se indica con color verde la zona con exceso de carga en la superficie de oro

RESULTADOS

El análisis de los resultados obtenidos se puede ver en la figura 3. Esta muestra la variación de la energía en función de la coordenada de reacción. Para todos los cationes se puede identificar una adsorción.

Los resultados se condicen con el análisis de diferencia de densidad de carga volumétrica de los tioles adsorbidos, ya que la zona con densidad de carga negativa atrae la carga positiva del catión, formado así un enlace en todos los casos (Cd, Cu ,Zn).

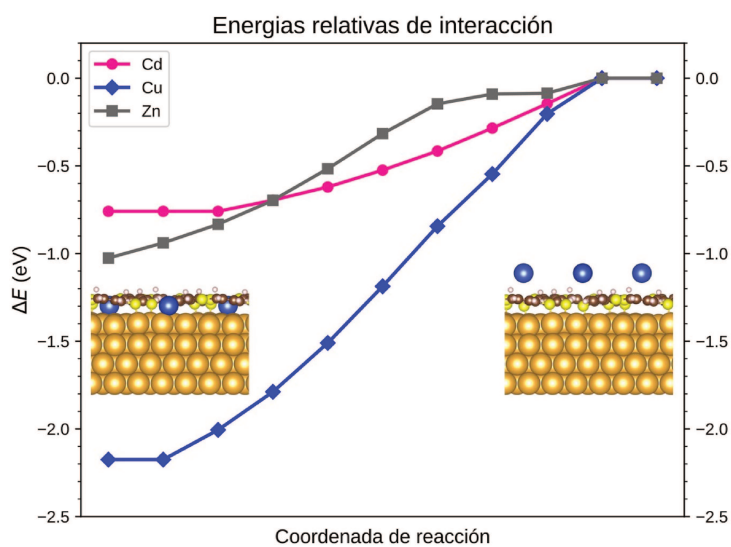


Figura 3: energías de interacción de los cationes en función de la distancia a la superficie (coordenada de reacción).

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede decir que la zona reactiva posee afinidad por los 3 cationes estudiados, los cuales fueron adsorbidos en el sistema. En particular, el cobre posee mayor interacción que el resto de los materiales analizados.

Esta mayor interacción puede ser estudiada para el desarrollo de electrodos selectivos de cobre. Sugiriendo así la posibilidad de desarrollo de nuevos sistemas que permitan la separación de los cationes en cuestión.

BIBLIOGRAFÍA

Peiretti, L. F.; Quaino, P.; Tielens, F. 2016. Competition between two high-density assemblies of poly (phenyl) thiols on Au (111). The Journal of Physical Chemistry C, 120(44), 25462-25472.

Kresse, G.;Hafner,J. 1993. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 47, 558–561.

Monkhorst,H. J.; Pack, J. D. 1976. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. Phys. Rev. B: Condens. Matter. 13, 5188–5192

Grimme, S. 2006. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. J. Comput.Chem. 27, 1787–1799

OMS,2022. Drinking-water. [online] Available at:<<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>> [Accedido el 22 de agosto] .