

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Modelado y simulación computacional de
nanopartículas metálicas y su interacción
con moléculas orgánicas

por

Lic. Martín LUDUEÑA

Tesis presentada a la Escuela de Posgrado
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Teórica y Computacional

2 de noviembre de 2017

Córdoba, 7 de Noviembre de 2017

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Química Teórica y Computacional de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la dirección del Dr. Marcelo M. Mariscal y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Director:

Prof. Dr. Marcelo M. Mariscal

Comisión de Tesis:

Prof. Dr. Ezequiel P. M. Leiva

Prof. Dr. Manuel López Teijelo

Prof. Dra. Maria Teresa Baumgartner

Evaluador Externo:

Prof. Dr. Reinaldo Pis Diez

Centro de Química Inorgánica Dr. Pedro J. Aymonimo, Universidad de La Plata

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Resumen

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Teórica y Computacional

Doctor en Ciencias Químicas

por Lic. Martín LUDUEÑA

En el presente trabajo de Tesis doctoral se abordó el estudio de sistemas metálicos en la escala nanoscópica, y su interacción con moléculas orgánicas simples. El análisis de los mismos se realizó en base a parámetros configuracionales y energéticos, observando su evolución temporal, desde una perspectiva teórica. Las metodologías de simulación empleadas fueron diversas, implementadas a través de la utilización del lenguaje FORTRAN en códigos propios o de código libre.

Investigamos el desempeño de varias técnicas de simulación, a saber, *dinámica molecular*, *Monte Carlo canónico y multicanónico*, para estudiar el comportamiento térmico y determinación de puntos de fusión de nanopartículas de Au, Co y de sus aleaciones. Se realizó un análisis comparativo de los mecanismos de fusión de estos sistemas.

Así mismo, se presenta un estudio de modelado y simulación atomística analizando el efecto de las moléculas de ligando sobre la estructura cristalina de nanopartículas (NPs) de oro protegidas por monocapas de moléculas orgánicas. En particular, se centró en NPs de Au cubiertas con alcanotiolatos (SR), que forman un fuerte enlace covalente con la superficie de Au y las alquilaminas (NH₂R), que se fisisorben sobre oro. Las interacciones atómicas entre el oro y los grupos cabeza de las moléculas se representaron por medio de un potencial de interacción de muchos cuerpos recientemente desarrollado en el grupo de investigación. Encontramos que en el caso de los agentes pasivantes fuertes (es decir, SR) se generan daños significativos en la superficie y/o estructura cristalina de la NP, mientras que las pasivantes débiles (NH₂R) no producen casi ninguna distorsión en la estructura cristalina de las NPs metálicas. También hemos demostrado que el nuevo potencial puede reproducir sitios de adsorción de coordenadas bajas, a diferencia de los potenciales clásicos de a pares, ampliamente difundidos en la literatura. En general, nuestras simulaciones proporcionan una observación directa de la estructura de nanopartículas de oro protegidas por ligandos.

Por último, se desarrolla una nueva aproximación del potencial de interacción, el cual mantiene las características esenciales del primer modelo, pero expande el rango de aplicabilidad al ensamble microcanónico y a algoritmos que usan la matriz hessiana, ya que el potencial resulta ser continuo y dos veces diferenciable.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Abstract

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Teórica y Computacional

Doctor en Ciencias Químicas

by Lic. Martín LUDUEÑA

In this PhD thesis the study of metallic systems was approached on the nanoscopic scale, and its interaction with simple organic molecules. The analysis was made based on configurational and energetic parameters, observing its temporal evolution, from a theoretical perspective. The simulation methodologies used were diverse, implemented through the use of FORTRAN language in own codes or free source code. We investigated the performance of several simulation techniques, namely, Molecular Dynamics, Canonical Monte Carlo and Multicanonical, to study the thermal behavior and determination of melting points of gold, cobalt and their alloys. A comparative analysis of the fusion mechanisms is presented.

Also, we present an atomistic simulation study analyzing the effect of ligand molecules on crystalline structure of monolayer protected gold nanoparticles (NPs). In particular, we focused on Au NPs covered with alkyl thiolates (SR), which form a strong covalent bond with the Au surface, and alkyl amines (NH₂R), which physisorb onto gold. The atomic interactions between gold and the head groups of ligand molecules were represented by means of a recently developed bond-order potential. We found in the case of strong passivants (i.e. SR) significant surface damage and/or amorphous-like structures, whereas soft passivants (NH₂R) do not produce almost any distortion in the crystalline structure of metallic NPs. We have also demonstrated that the new empirical potential can reproduce low-coordinated adsorption sites, unlike usual pairwise classical potentials. In general, our simulations provide a direct observation of the structure of ligand protected gold nanoparticles.

Finally, a new potential approximation is developed, which maintains the essential features of the first model, but expands the range of applicability to microcanonical assembly and to algorithms that use the Hessian matrix, since the potential turns out to be continuous and twice differentiable.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional de Córdoba, a la Facultad de Ciencias Químicas y al Departamento de Química Teórica y Computacional por brindarme un espacio donde poder desarrollar las tareas y hacer docencia. También agradezco a CONICET por las becas otorgadas para poder comenzar y terminar la carrera de doctorado.

En lo personal, quiero dejar constancia de que haber realizado este trabajo de tesis ha significado para mí la más ardua tarea, tanto a nivel intelectual como emocional. Muchos han sido los obstáculos personales que he tenido que reconocer, enfrentar y superar para poder avanzar. Entre los más frecuentes, pasar de sentirme culpable por mis dificultades a entender que era la propia tarea la que imponía tales dificultades. También reconozco que múltiples han sido las ayudas recibidas. Por lo que sin ninguna duda, esta tesis existe por todos estos apoyos que me devolvieron siempre la confianza en mi capacidad, en mis propias fuerzas. Por esta razón quiero agradecer:

En primer lugar a mi director de tesis el Dr. Marcelo Mariscal por todas las oportunidades que me brindó y por su inagotable paciencia. Entre las oportunidades que me ofreció, quiero rescatar la posibilidad de viajar al exterior, hecho que me permitió conocer y trabajar con personas maravillosas. También agradecerle infinitamente el apoyo y acompañamiento que me brindó sobre todo en esta etapa final.

Agradezco a los integrantes de la comisión de tesis: Dra. María Baumgartner, Dr. Manuel Lopez Teijelo, Dr. Ezequiel Leiva y Dr. Reinaldo Pis Diez por sus consejos y sugerencias durante las charlas de tesis y correcciones del manuscrito.

Agradezco profundamente al Dr. Arnaldo Rapallo por su enorme contribución a esta tesis doctoral, con quien además pude hacer mis estadías en el CNR de Milan-Italia. Por su amistad y generosidad. También agradezco a la Dra. Maria Peressi por las estadías en la ciudad de Trieste-Italia, por su calidez humana y excelente calidad científica.

Agradezco a la Dra. Jimena Olmos (Jime) por transferirme generosamente su conocimiento y herramientas computacionales desarrolladas durante su doctorado. Agradezco su excelente predisposición para siempre aclarar dudas que me surgieran.

Agradezco al Dr. Alexis Paz (Alex) por enseñarme tanto, desde usar linux, hasta programar en Fortran, y más. Por estar siempre compartiendo con generosidad sus estupendas ideas. Por ser un enorme compañero y amigo.

Agradezco al Dr. German Soldano (Ger) por aportar siempre sus ideas, su buena energía y predisposición en las fructíferas discusiones sobre ciencia. Por ser un gran compañero y amigo.

Agradezco al Dr. Oscar Oviedo (Oski) por ser la persona que me abrió las puertas del fantástico mundo del Departamento de Química Teórica y Computacional, en aquel entonces la Unidad de Matemática y Física. Por su gran corazón, por sus consejos, por sus asados.

Agradezco al Dr. Patricio Velez (Patito) por las infinitas charlas, por su amistad, por los mates.

Agradezco a Fernanda Castelli (Ferchu) por hacer de mi vida burocrática un poco más ordenada.

Agradezco a todas las personas que conforman el DQTC, un hermoso lugar para trabajar y compartir.

Agradezco a Nicolas Lopez por las correcciones y sugerencias para la escritura de la tesis. Por su amistad.

Agradezco a Pablo Pedano por brindarme un espacio tranquilo en donde poder escribir las últimas y más difíciles líneas de esta tesis. Por su amistad.

Agradezco a los pibes de *La Ranchada de la 27*: Agus, Fede, Franci, Mateo y Tomy, por ofrecer siempre una divertida convivencia. Por las charlas, los juegos, la risas.

Agradezco a mis padres, Nestor y Silvia por el apoyo en todo lo que me he propuesto en la vida. En particular, le doy gracias a mi madre, por la lectura y corrección del capítulo 1 de la tesis.

Agradezco a Daniela Quevedo, por ser la personita que más me ha acompañado desde lo emocional en este largo camino. Por siempre darme confianza y ánimos a seguir. Por sus consejos, por su compañía y cariño. Agradezco también a sus padres, Luis y Betty, por brindarme siempre su apoyo y cariño.

A Aaron Swartz y Alexandra Elbakyan por liberar la investigación científica atrapada detrás del muro de pago.

Índice general

Resumen	II
Abstract (Resumen en Ingles)	IV
Agradecimientos	V
1. Introducción	1
1.1. Nanociencia y nanotecnología en diez simples preguntas	2
1.2. Teoría, modelado y simulación Computacional en nanociencia	11
1.2.1. ¿Por qué modelar y simular?	11
1.2.1.1. ¿Qué obtenemos desde una simulación computacional?	12
1.2.2. El modelo y su relevancia	12
1.2.3. Ventajas y limitaciones de la simulación computacional en la nanociencia	13
1.3. Nanopartículas	14
1.3.1. Clusters metálicos	14
1.4. Nanopartículas pasivadas con moléculas orgánicas	16
1.5. Monocapas autoensambladas	17
1.6. Objetivos Planteados	19
2. Marco Teórico	21
2.1. ¿Cómo se define el estado mecánico de un sistema clásico?	22
2.2. Dinámica Molecular Clásica	24
2.2.1. Mecánica Newtoniana	24
2.2.2. Mecánica Analítica	26
2.2.2.1. Principio de Hamilton	28
2.3. Termodinámica Estadística	31
2.3.1. ¿Cómo se construye el promedio de ensamble mediante una dinámica molecular?	34
2.3.2. Ensamblados en Mecánica Estadística	36
3. Modelado y simulación computacional	39
3.1. Generalidades sobre modelado y simulación computacional	39
3.2. Configuración Inicial	42
3.2.1. Velocidad Inicial	46

3.2.2.	Potencial Interatómico	49
3.2.2.1.	Potencial para moléculas	51
3.2.2.2.	Potencial para metales	52
3.2.2.3.	Potencial para la interfaz metal-molécula	57
3.3.	Algoritmos de evolución	62
3.3.1.	Dinámica Molecular	63
3.3.2.	Algoritmos de integración	65
3.3.2.1.	Termostato de Berendsen	68
3.3.2.2.	Termostato de Andersen	69
3.3.2.3.	Dinámicas de Langevin	71
3.3.3.	Método de Monte Carlo	73
3.3.3.1.	Monte Carlo multicanónico (MCM)	75
3.4.	Optimización de geometría	77
3.4.1.	Minimizaciones locales de energía	78
3.4.1.1.	Algoritmo L-BFGS	79
3.4.2.	Optimizaciones globales de energía	80
3.4.2.1.	Templado Simulado	80
3.4.2.2.	Algoritmo de Basin-Hopping	81
3.5.	Visualización y análisis de los resultados	81
3.5.1.	Propiedades estáticas	82
3.5.2.	Propiedades dinámicas	83
3.5.3.	RMSD y RMSF	84
3.5.4.	Espectro de densidad de modos vibracionales	86
3.6.	Error estadístico	90
4.	Propiedades Térmicas de Nanopartículas Metálicas y Bimetálicas de Au y Co	93
4.1.	Nanopartículas metálicas y bimetálicas de Au y Co	94
4.2.	Transiciones de fase en la nanoescala	95
4.2.1.	Curvas calóricas y capacidad calorífica	100
4.3.	Objetivos	101
4.4.	Construcción de las NPs de Au, Co y mixtas	102
4.5.	Construcción y análisis de las curvas calóricas	104
4.5.1.	Análisis del mecanismo de fusión dependiente del sistema, para las NPs $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}(\text{Ih}5)$, respecto de Co_{55} y Au_{55}	110
4.6.	Conclusiones	115
5.	Nanopartículas de Au recubiertas con moléculas orgánicas	120
5.1.	Proceso de autoensamblado de moléculas sobre superficies metálicas	121
5.1.1.	Síntesis de NPs de Au	123
5.2.	Interfaz S-Au	125
5.3.	Modelos de interfaz S-Au en SAMs de alcanotiolatos sobre superficies de Au	126
5.3.1.	Modelo Clásico	126
5.3.2.	Modelo RS-Au	127
5.3.3.	Modelo RS-Au-SR	127
5.4.	Interfaz $\text{RNH}_2\text{-Au}$	128

5.5. Modelos de interfaz $\text{RNH}_2\text{-Au}$ en SAMs de alquilaminas sobre superficies de Au	130
5.6. Objetivos y justificación del potencial de interacción	130
5.7. Desarrollo y parametrización de un potencial de interacción para el enlace $\text{NH}_2\text{-Au}$	132
5.7.1. Obtención de energías y distancias de equilibrio para los distintos sitios de absorción	133
5.7.2. Definición y parametrización de la función orden de enlace	134
5.7.3. Parametrización del potencial de Morse para cada sitio de referencia	137
5.7.4. Interpolación de los parámetros	138
5.8. Cálculos de energías y geometrías de adsorción	140
5.8.1. Sitio de adsorción más probable	140
5.8.2. Determinación de grado de cubrimiento sobre superficies planas	142
5.9. Adsorción de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ sobre NPs de Au	145
5.9.1. Método de Pasivación de las Nanopartículas	145
5.9.2. Reestructuración de las NPs de Au tras el proceso de pasivación	146
5.9.3. Determinación de grado de cubrimiento máximo sobre NPs de Au	152
5.10. Limitaciones del potencial	156
5.11. Conclusiones	157
6. Modelo de la interacción Au - Tiolato	160
6.1. Potenciales de interacción de muchos cuerpos	160
6.2. Desarrollo del nuevo modelo de interacción S-Au	161
6.2.1. Obtención de energías y distancias de equilibrio para los distintos sitios de referencia	164
6.2.2. Dependencia continua del potencial respecto de la coordinación de los átomos de Au	167
6.3. Discusión sobre qué átomos metálicos definen el potencial de interacción	168
6.4. Discusión sobre el <i>entorno</i> de átomos de Au más cercano al átomo de S	170
6.5. Reparametrización del potencial con la nueva descripción de entorno más cercano	173
6.6. Dinámica molecular en el ensamble NVE con el nuevo potencial	177
7. Conclusiones y Perspectivas	180
7.1. Conclusiones	180
7.2. Perspectivas	183
A. Modelo de interacción Metal-Ligando. Detalles sobre el potencial de interacción y cálculo de fuerzas.	186
A.1. Cálculo del gradiente del potencial	186
A.1.1. Cálculo de la derivada parcial del potencial respecto del número de coordinación de Au (ζ)	187
A.1.2. Cálculo de la derivada parcial del potencial, respecto del número de coordinación de S (η)	187
A.1.3. Cálculo de la derivada parcial del potencial, respecto de la distancia S-Au (r)	187
A.1.4. Derivada parcial de las variables colectivas	187

A.2. Energía Potencial Total de la interacción S-Au	190
A.2.1. Cálculo de Fuerzas	190
A.2.1.1. Derivada Total respecto del átomo del SNAu	191
A.2.1.2. Derivada Total respecto de los átomos de Au restantes . .	192
A.2.1.3. Derivada Total respecto del Heteroátomo	193
Bibliografía	194

Capítulo 1

Introducción

La presente tesis comprende siete capítulos:

- **Capítulo 1-Introducción:** Breve descripción de los sistemas estudiados en la presente tesis, reseña de los contenidos y planteo de los objetivos generales del trabajo.
- **Capítulo 2-Marco teórico:**
- **Capítulo 3-Modelado y Simulación Computacional:**
- **Capítulo 4-RESULTADOS: Propiedades Térmicas de Nanopartículas Metálicas:**
- **Capítulo 5-RESULTADOS: Nanopartículas de Au Pasivadas con moléculas orgánicas:**
- **Capítulo 6-RESULTADOS: Nuevo Modelo de la interacción Metal - Ligando:**
- **Capítulo 7-Perspectivas:** Conclusiones generales que se desprenden del trabajo de investigación realizado y proyecciones a futuros trabajos de investigación.

1.1. Nanociencia y nanotecnología en diez simples preguntas

- ¿Qué es nanociencia y nanotecnología?

Para lograr una definición clara de nanociencia y nanotecnología, primero vamos a establecer cuáles son las principales diferencias entre ciencia y tecnología. Se puede decir que la ciencia es el trabajo de buscar o probar una capacidad o una ley de la naturaleza. Es necesidad de saber, un reflejo de la curiosidad objetiva del ser humano¹. Así también, lejos de ser individual, es una construcción colectiva; por esto es que los nuevos conocimientos obtenidos en las investigaciones generalmente son publicados, para que “*todo el mundo puede tener acceso al conocimiento generado*” y así poder verificar o refutar estas ideas. La tecnología, sin embargo, partiendo de los conocimientos básicos establecidos por la ciencia, permite el diseño y creación de dispositivos, métodos, procesos, bienes y servicios con una utilidad determinada. Frecuentemente, el producto tecnológico es patentado, lo cual proporciona ciertos derechos de autoría y económicos a sus desarrolladores. Así, la motivación de la actividad es la satisfacción de necesidades o deseos del ser humano de modificar su entorno.

Siguiendo un círculo virtuoso, la creación de tecnología proporciona nuevas herramientas a los científicos, con las cuales estos pueden estudiar nuevos conceptos y avanzar en la ciencia, la que a su vez generará nueva tecnología. De esta manera, ciencia y tecnología son las dos caras de una misma moneda, una rueda que hace avanzar el desarrollo de toda la sociedad.

Una vez establecida la diferencia entre ciencia y tecnología volvamos a la cuestión de lo “nano” ¿Que nos dice esta palabra?

“Nano” es un prefijo proveniente del vocablo griego que significa; diminuto, enano o pequeño. Este prefijo se utiliza en el Sistema Internacional de Unidades para indicar un factor de 10^{-9} , es decir, una mil millonésima parte de algo. Por tanto, un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro.

Así, se puede decir que nanociencia es la ciencia que estudia los fenómenos que surgen en estas escalas y las propiedades únicas de objetos de tamaño nanométrico. A su vez, nanotecnología es la tecnología generada con objetos cuyo tamaño oscila desde

¹Curiosidad planteada de forma objetiva y utilizando el método científico.

una décima de nanómetro a una centena de nanómetro. Esta escala de tamaños, no obstante, es un tanto arbitraria. El límite inferior (una décima de nanómetro) es claro, ya que por debajo del átomo no hay “objetos” manipulables. Sin embargo, el límite superior (una centena de nanómetro) es una referencia discutible.

■ ¿Qué tan pequeño es lo “nano”?

Es realmente complicado hacerse una idea clara o imaginar esta escala, por lo que algunos ejemplos pueden ayudar a poner las cosas en perspectiva y a comprender lo realmente diminuto que es un material de tamaño nanométrico. Por ejemplo:

- Una uña de una mano crece a razón de 4 *mm* por mes, por lo que 1 *nm* es casi tan largo como lo que crecerá en un segundo.
- El diámetro de un solo átomo de Au es aproximadamente 1/3 de un nanómetro de diámetro.
- Una gota de agua de lluvia posee 2 *mm* de diámetro. Mil veces más pequeña que la gota es una bacteria de *Escherichia coli* con 2 μm de largo. Mil veces más pequeña que la bacteria, y un millón de veces más pequeño que la gota, es el diámetro de una doble hebra de ADN.
- En el *Indianapolis Motor Speedway* los autos deben recorrer 4 *km* para finalizar una vuelta en este conocido autódromo. Un millón de veces más pequeña que este recorrido es una hormiga de campo con tamaños que varían entre 3,1 *mm* a 6,25 *mm*. Un millón de millón de veces (*Un Billion*) más pequeño que el autódromo es el diámetro una partícula de 11.000 átomos de Au y Cu.
- Un nanotubo de carbono posee un diámetro de algunos pocos nanómetros de diámetro. Cien mil veces mayor es el diámetro de un cabello de 100 μm .

(Ver Figura 1.1)

■ ¿Cuál es el origen de la “nanotecnología”?

A pesar de que el concepto de nanotecnología se va construyendo a medida que avanza el conocimiento en el área, su origen sí parece estar claro. Leamos lo que leamos, la palabra nanotecnología está íntimamente ligada a un mismo nombre, el de Richard Feynman. En el año 1959, varios años antes de recibir el Premio Nobel, el ya reconocido científico brindó una conferencia con el título “*There is plenty of room at the bottom*” [1]. En su discurso, Feynman trató ideas sobre cómo manipular,

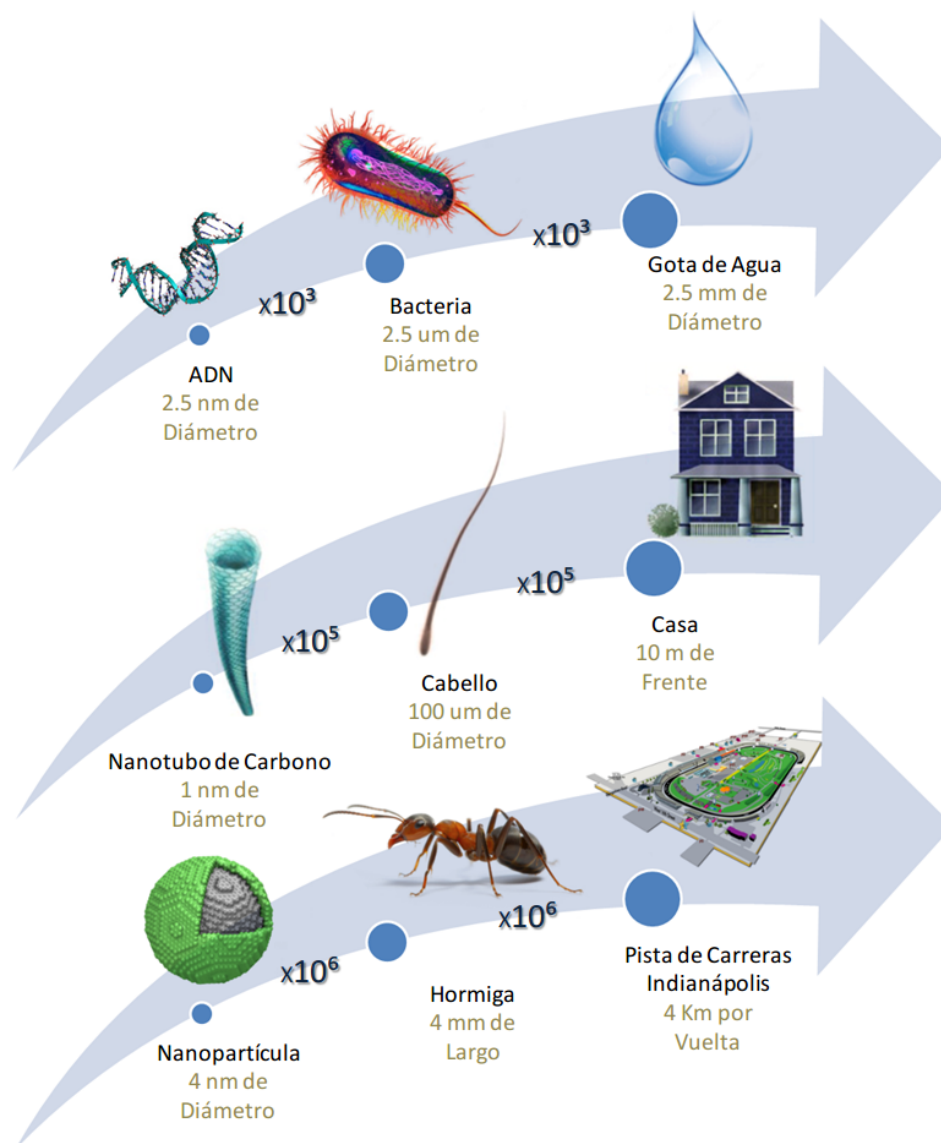


FIGURA 1.1: Esquema comparativo de tamaños de distintos objetos, para demostrar cuan pequeño es el tamaño *nano* en relación a objetos de tamaños conocidos. En notación exponencial es el factor por el cual se debería multiplicar la dimensión característica del objeto para obtener la dimensión del objeto de mayor tamaño

controlar y fabricar objetos de muy pequeñas dimensiones, abriendo todo un nuevo mundo de posibilidades; una invitación a entrar en un nuevo campo de la ciencia, lo que más tarde se conocería como nanotecnología ².

Los orígenes de la nanotecnología se remontan, entonces, a hace aproximadamente medio siglo, y ya al comienzo de su conferencia, Feynman hacía la siguiente reflexión: “En el año 2000, cuando se mire hacia atrás, todo el mundo se preguntará por qué hasta el año 1960 nadie empezó a moverse seriamente en esta dirección”. Esa

²El término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manejar materiales a nivel nanométrico [2].

dirección de la que hablaba Feynman se refería a la posibilidad de crear tecnología basada en la manipulación y el control de objetos tan pequeños como los propios átomos.

A pesar de lo obvio que le resultaba a Feynman que la dirección a seguir por la ciencia fuese la planteada en su discurso, hizo falta que transcurrieran al menos tres décadas para que sus primeras ideas comenzaran a concretarse. La principal causa de esta demora fue la falta de herramientas adecuadas que permitiesen la manipulación a voluntad de átomos y moléculas. Hasta entonces, lo que en aquel momento pareció sólo un sueño surgido de la mente de un científico, comenzaría a convertirse en una realidad.

- ¿Cómo los científicos “ven y manipulan” lo que sucede en el extremadamente pequeño mundo de lo *nano*?

En la década de 1930, los científicos fueron capaces de *ver* en la nanoescala, utilizando instrumentos como el microscopio electrónico de barrido y el microscopio de transmisión electrónica. Esto es debido a que los microscopios electrónicos producen mucha mayor resolución que los microscopios de luz. Utilizando los primeros se pueden obtener aumentos de hasta un millón de veces, mientras que los mejores microscopios ópticos sólo pueden ampliar una imagen cerca de 1.500 veces. El primer Microscopio Electrónico fue desarrollado por los ingenieros Ernst Ruska y Max Knoll en la década de 1930. Dicho instrumento utiliza un haz de electrones para iluminar una muestra y crear una imagen muy ampliada. La Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) puede ser usada para observar la estructura de materiales con dimensiones nanométricas. Por ejemplo, el TEM permitió al profesor Iijima observar los nanotubos de carbono que sintetizó [3].

Los desarrollos más recientes y notables en la microscopía, y los que permitieron el advenimiento de la nanotecnología tal como la conocemos hoy en día, son:

- El Microscopio de Efecto Túnel (STM), desarrollado en 1981, el cual resultó ser un avance revolucionario que permitió a los científicos no solo visualizar, sino también manipular, caracterizar y controlar las geometrías de los materiales y la estructura electrónica de los átomos individuales [4]. Su desarrollo le significó a sus inventores, Gerd Binig y Heinrich Rohrer, el Premio Nobel de Física en 1986.

- El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), creado en 1986 por los mismos inventores del STM, dio lugar a un nuevo campo de la microscopía, ya que a partir de su desarrollo se originaron toda una familia de instrumentos y técnicas relacionadas que han revolucionado nuestra capacidad para ver, explorar y manipular superficies y materiales que hasta ese momento no habían sido observables, por no ser conductores eléctricos ³. Además el AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nN , pudiendo operar en estas dos modalidades: imagen y fuerza [5].
- El Microscopio de Transmisión Electrónica de Barrido (STEM). En esta técnica, a diferencia del TEM convencional, el haz de electrones interactúa únicamente con una pequeña sección, y es el proceso de exploración el encargado de generar la imagen completa de la muestra. Esta técnica ha evolucionado alcanzando un nivel tan elevado, que es actualmente posible investigar la estructura y composición de nanoestructuras incluso en resolución del sub-angström. Especialmente el HAADF-STEM [6] en conjunto con las simulaciones numéricas de TEM [7] y STEM, puede ser utilizado para analizar en forma directa la composición y estructura de nanoaleaciones, y estudiar como éstas correlacionan con sus propiedades físico-químicas.

Entonces, la mayoría de los resultados obtenidos desde las microscopías son frecuentemente interpretados con la ayuda de cálculos teóricos, modelados y simulaciones computacionales.

- ¿Qué aporte se puede realizar desde la simulación computacional?

La ciencia no sólo tiene como objetivo comprender los fenómenos observados, sino que además intenta predecir fenómenos o propiedades que no han sido observados, pero que tienen lugar en el marco de una teoría dada. Es en este sentido que la teoría, con la ayuda de las simulaciones computacionales, juega un papel fundamental en el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología, en donde muchas veces las propiedades de los materiales involucran un número relativamente pequeño de partículas, aumentando así la posibilidad de éxito en el empleo de técnicas computacionales. Debido al reciente crecimiento de la velocidad de las computadoras, memoria y accesibilidad, así como los importantes avances en algoritmos y métodos

³Esta técnica tiene una resolución lateral de imagen de 3nm y una resolución vertical incluso en el rango sub-angström.

computacionales, la simulación computacional es ahora, tanto cuantitativa como cualitativamente predictiva. Hoy en día, muchos experimentos son guiados por predicciones de simulaciones de materiales, y los datos son interpretados a través de la comparación de propiedades y comportamiento simulados.

Tal es el ejemplo del Estaneno, un alótropo bidimensional del Sn con una estructura cristalina similar a la del Grafeno, el cual fuera predicho teóricamente por el equipo de Shou-Cheng Zhang en el año 2013 [8]. Después de la primera obtención experimental del Grafeno, otros materiales bidimensionales con propiedades sin precedentes comenzaron a explorarse, con especial atención en los elementos pesados del grupo IV, Si, Ge y Sn. Mientras el Siliceno y Germaneno podían ser obtenidos por crecimiento epitaxial de haces moleculares, y el último también por exfoliación mecánica, la síntesis del Estaneno resultó ser un reto que llegaría a su final luego de dos años de su predicción teórica [9]. La síntesis de Estaneno y sus derivados estimularán la investigación experimental adicional de sus propiedades predichas teóricamente, como lo es su comportamiento de aislante topológico bidimensional ⁴, la capacidad de tener un rendimiento termoeléctrico óptimo a la temperatura al cual operan los circuitos integrados, la superconductividad topológica y el efecto Hall cuántico anómalo que presenta a temperatura ambiente.

Es este el último caso paradigmático, junto con muchos otros, el que evidencia que los resultados obtenidos desde la simulación por computadora son realmente valiosos, complementando a la experimentación.

- ¿Qué tiene de especial la nanotecnología?

La nanotecnología permite estudiar y utilizar las propiedades físicas, químicas, mecánicas y ópticas únicas de los materiales que se producen naturalmente en la nanoescala. Esta última es la escala de tamaño, donde los efectos cuánticos gobiernan muchas de las propiedades de los materiales. Además, propiedades tales como punto de fusión, fluorescencia, conductividad eléctrica, permeabilidad magnética y el cambio de reactividad química poseen una fuerte dependencia del tamaño y geometría del sistema.

⁴Los aislantes topológicos son una clase de materiales que poseen características aparentemente contradictorias: la mayor parte del material actúa como aislante, bloqueando casi por completo cualquier flujo de electrones. Pero la superficie del material conduce muy bien la electricidad, como un metal. De hecho, la superficie es incluso mejor conductora que los metales *bulk*

Por otra parte, esta es la escala en la que muchos procesos biológicos ocurren. Durante milenios, la naturaleza ha perfeccionado el arte de la biología en la nanoescala. Como ya vimos, una doble hebra de ADN, uno de los componentes básicos de la vida, posee solo 2 nm de diámetro. Basándose en la nanoescala natural de la biología, muchos investigadores están trabajando en el diseño de herramientas, tratamientos y terapias que son más precisas y personalizadas que los convencionales. Un ejemplo de una aplicación bio-médica de la nanotecnología es el ensayo de bio-código de barras, un método para la detección en sangre de biomarcadores específicos de una enfermedad. El proceso básico, el cual une moléculas de “reconocimiento” y “amplificadores” de ADN a nanopartículas de oro (AuNPs), se demostró originalmente para un biomarcador específico del cáncer de próstata [10].

Así mismo, esta es la escala en la que los materiales tienen superficies mucho más grandes que masas similares de materiales *bulk*. Cuando el área superficial por masa de un material aumenta, una mayor cantidad del material puede entrar en contacto con el medio circundante, lo que afecta notablemente a su reactividad.

Un sencillo experimento mental muestra por qué los materiales nanoestructurados tienen áreas extraordinariamente altas. Un cubo sólido de un material de 1 cm de lado tiene 6 cm^2 de área superficial, comparable con el área de un pequeño llavero. Pero si ese volumen de 1 cm^3 estuviera compuesto de cubos de 1 mm de lado, eso sería 1.000 cubos de 1 mm^3 , cada uno de los cuales tiene un área de 6 mm^2 , para un total de superficie de 60 cm^2 , comparable con la pantalla de un *smartphone*. Cuando el cubo de 1 cm^3 está lleno de cubos de tamaño micrométrico - un billón de ellos (10^{12}) -, cada uno con una superficie de $6\text{ }\mu\text{m}^2$, la superficie total asciende a 6 m^2 , similar a la superficie de mi habitación. Y cuando está lleno de cubos de tamaño nanométrico, cada uno con una superficie de 6 nm^2 , un total de 10^{21} cubos, la superficie total llega a los 6.000 m^2 . En otras palabras, un solo cm^3 lleno de nanopartículas de 1 nm^3 tiene un área total equivalente al de una cancha de fútbol profesional (Ver Figura 1.2).

Entonces, cuando el sistema se encuentra nanoestructurado, el material es, *prácticamente*, todo superficie. Esto significa que en la nanoescala se produce una nueva fenomenología que no se puede dimensionar a partir de lo que sucede en escalas superiores. Es decir, que no basta con observar el comportamiento de los sistemas físicos a gran escala para predecir lo que ocurrirá al pasar a niveles del tamaño de

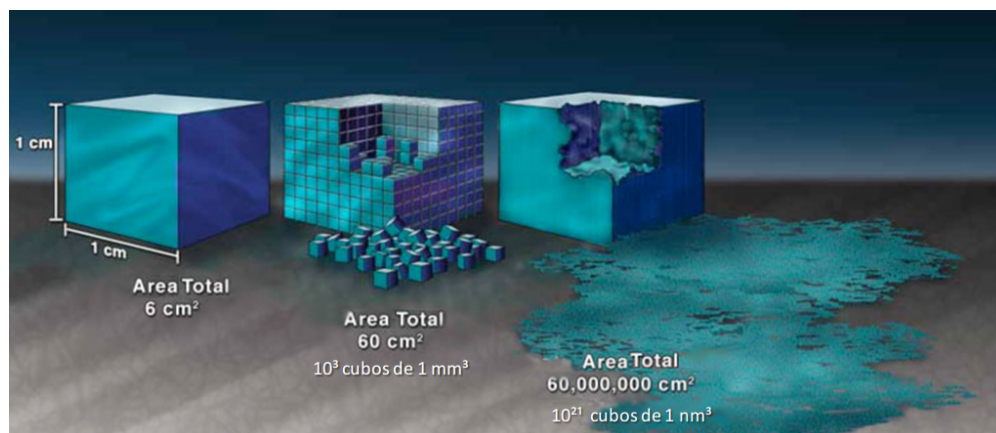


FIGURA 1.2: Esquema que muestra el efecto de la mayor área superficial proporcionada por los materiales nanoestructurados.

sólo unos pocos a cientos de átomos. Por citar sólo un ejemplo, metales extremadamente inertes, como el Au, pueden mostrar una actividad catalítica considerable [11].

■ ¿Por que resulta tan prometedora la nanotecnología?

La materia puede exhibir inusuales propiedades físicas, químicas y biológicas en la nanoescala, que difieren en aspectos fundamentales de las propiedades de los materiales *bulk* y átomos individuales o moléculas. Algunos materiales nanoestructurados son más fuertes o tienen diferentes propiedades magnéticas en comparación con otras formas o tamaños o el mismo material. Otros son mejores en la conducción de calor o electricidad. Pueden llegar a ser químicamente más reactivos o reflejar la luz o bien cambiar su color cuando su tamaño o estructura se altera.

En respuesta a estas nuevas posibilidades, los científicos hemos tomado conciencia del futuro potencial de la investigación en estos campos. La capacidad de manipular y controlar este abanico de nuevas propiedades de la materia resulta ser un gran reto que muchos estamos dispuestos a enfrentar. De hecho, muchos países han institucionalizado iniciativas para promover la nanociencia y la nanotecnología en sus universidades y laboratorios, por lo que la cantidad de descubrimientos y avances científicos se han incrementado de forma muy importante en los últimos años.

- ¿Está la nanotecnología presente en mi día a día?

La nanotecnología no sólo es cosa del futuro, sino que ya está acá. Por citar algunos ejemplos:

- Un teléfono tiene baterías que se cargan más rápido, porque los electrodos están nano estructurados.
- Una raqueta de tenis resulta que tiene nanotecnología para que no vibre al golpear.
- Los autos tienen catalizadores basados en nanomateriales para no producir tanto *smog*.
- Existen gasas para quemaduras o heridas crónicas que contienen nanopartículas de plata. La plata es un conocido bactericida, pero en forma de nanopartículas mejora la eficiencia antibacteriana.

Estos casos muestran que la nanotecnología ya impacta en nuestra vida cotidiana, aunque no llegemos a tomar real conciencia de ello.

- ¿“Estamos todavía en la prehistoria”?

Nos hemos centrado aquí en unos pocos productos en los que la nanotecnología es ya una realidad. Sin embargo, las aplicaciones a medio y largo plazo son *infinitas*. Los campos que están experimentando continuos avances son:

- Energías alternativas, almacenamiento de hidrógeno, celdas de combustible y dispositivos de ahorro energético.
- Administración selectiva de medicamentos, especialmente para combatir el cáncer y otras enfermedades.
- Computación cuántica y semiconductores.
- Aplicaciones industriales muy diversas: tejidos, materiales, cosméticos, pinturas, construcción, envasado de alimentos, pantallas planas, etc.
- Saneamiento medioambiental.
- Nuevos materiales, etc.

Mirando hacia el futuro, las perspectivas que abre la nanotecnología son enormes y en áreas muy diversas. Entonces, en respuesta a la pregunta N° 10, podemos decir:

Si, aún estamos en la prehistoria de la nanotecnología, desde el punto de vista de su entendimiento y desarrollo. Aquí radica el rol fundamental que tiene la nanociencia, en tanto generadora de nuevos conocimientos en el campo, potencialmente capaz de incrementar los límites de aplicabilidad de la nanotecnología.

1.2. Teoría, modelado y simulación Computacional en nanociencia

Podríamos distinguir tres grandes áreas de trabajo donde se pueden identificar tanto los avances como los retos fundamentales con los que se enfrenta la teoría, el modelado y la simulación computacional en nanociencia:

- Las unidades estructurales más básicas: nanotubos, nanohilos, puntos cuánticos, **clusters y nanopartículas** (NPs).
- Nanoestructuras complejas y nano-interfaces.
- El auto ensamblado y crecimiento de nanoestructuras.

El estudio de éstos sistemas tiene y tendrá un impacto tecnológico inmediato en distintas áreas [12]:

- Transporte en nanoestructuras: dispositivos electrónicos.
- Propiedades ópticas a escala nanométrica: dispositivos optoelectrónicos.
- Coherencia y decoherencia cuántica: computación cuántica.
- Interfases entre materia “dura” y “blanda”: biosensores [13].

1.2.1. ¿Por qué modelar y simular?

La simulación computacional es un experimento numérico, el cual permite acceder a regiones del espacio de parámetros que son difícilmente accesibles con las técnicas experimentales existentes. En otras palabras, la simulación computacional es la experimentación con un modelo para extraer conclusiones o realizar predicciones. Utilizando

una computadora sería posible seguir el movimiento de miles de “moléculas” que chocan elásticamente y determinan la presión de gas ideal. Podríamos seguir la trayectoria de un hipotético planeta que podría estar entre la Tierra y Marte, etc. Las simulaciones computacionales nos permiten experimentar con situaciones no accesibles a los sentidos o imposibles de crear en el laboratorio. Muchas veces, debido principalmente a la incapacidad de comprender procesos y estructuras en la nanoescala, se recurre al modelado y a la simulación de las diferentes nanoestructuras, nanomateriales o incluso nanodispositivos.

El gran poder de procesamiento que presentan las computadoras actuales, hace que sistemas físico-químicos de creciente complejidad puedan ser simulados con aceptable nivel de detalle, no como un reemplazo de la observación experimental, sino como un complemento a ella. Sin embargo, un hecho que todavía interfiere en este proceso, es el grado de abstracción necesario en los modelos, puesto que estos requieren matemáticas avanzadas.

1.2.1.1. ¿Qué obtenemos desde una simulación computacional?

Las simulaciones computacionales nos ofrecen números, y así, como en el caso del experimento, estos resultados poseen error estadístico. Por lo tanto, es muy importante la interpretación de los resultados para llegar a la obtención de información útil a partir de ellos. Del análisis y procesado de estos números, asociados a variables definidas, se pueden obtener propiedades de los materiales. En algunos casos, los resultados obtenidos desde la simulación son comparados directamente con los resultados obtenidos en un experimento. Mas aún, las simulaciones pueden predecir resultados todavía no obtenidos en forma experimental.

1.2.2. El modelo y su relevancia

La simulación computacional debe fundamentarse en modelos que implementan, de manera coherente y consistente, una semántica unificada; a saber:

- *Una semántica axiomática* que contenga los postulados relevantes a los fenómenos en la nanoescala para describir las propiedades de las nanoestructuras.

- *Una semántica operacional* que explícitamente describa las interacciones entre los componentes y la obtención de los observables del sistema.
- *Una semántica denotacional*, donde el lenguaje matemático implique una visión panorámica completa y útil que cumpla con la semántica axiomática y sea detallada por la semántica operacional.

Por consiguiente, resultará muy importante comprender qué aspectos del sistema intenta describir el modelo y cuáles son las limitaciones del mismo debido a las simplificaciones adoptadas. Así también, el lenguaje de formulación del modelo debe sugerir de manera natural la dinámica del sistema y traducirse fácilmente en el cómputo necesario para estimar el valor de observables de interés.

1.2.3. **Ventajas y limitaciones de la simulación computacional en la nanociencia**

La enorme diversidad de técnicas de simulación que abarcan múltiples escalas y complejidad de modelos puede llevarse a cabo en un único equipamiento de computación de alto rendimiento, a diferencia de la multitud de equipamiento, en muchos casos de elevado costo, que son necesarios para los estudios experimentales. Entonces, la comunidad científica abocada a lo “nano”, sobre todo en países emergentes y en vía de desarrollo, resulta beneficiada, ya que puede hacerse investigación de calidad con medios tecnológicos económicos. Por otro lado, las simulaciones computacionales son de creciente calidad, lo que permite la colaboración con grupos experimentales, aportando explicaciones a los resultados, como así también proponiendo nuevas ideas.

Por lo tanto, los sistemas de tamaño nanométrico representan un campo en el que la metodología *in silico*⁵ posee oportunidades únicas. Debido al pequeño tamaño de los sistemas en estudio, en muchos casos, es posible simular en la computadora sistemas idénticos en tamaño a los sistemas experimentales, haciendo posible hermanar teoría y experimento a un nivel inusitado.

⁵ *In silico* es una expresión que significa “hecho por computadora”. La frase está acuñada a partir de las frases *in vivo* e *in vitro* del latín, las cuales son comúnmente usadas en biología, y se refieren a experimentos hechos dentro y fuera organismos vivos, respectivamente. La expresión *in silico* se ha aplicado desde el principio sólo a las simulaciones computacionales que modelaban procesos naturales o de laboratorio, y no hace referencia a cálculos genéricos realizados por una computadora.

No obstante, la principal limitación del enfoque computacional consiste en que, a pesar del mencionado poder de cómputo con el que contamos en la actualidad, en realidad este “poder” es aún insignificante si intentáramos resolver, por ejemplo, la ecuación de Schrödinger para un sistema tan simple como una gota de agua. En efecto, existe una relación de compromiso entre el grado de rigor en la descripción y el número de partículas involucradas. Esto conlleva a que, en el campo de la física-química computacional, exista una amplia variedad de métodos que van desde cálculos rigurosos *ab-initio* para sistemas relativamente pequeños de pocos átomos, hasta métodos semiempíricos y de dinámica molecular, que son aplicables a sistemas de muchos átomos, valiéndose de simplificaciones en su descripción.

1.3. Nanopartículas

Como su nombre lo indica, el término nanopartícula (NP) hace referencia a una agrupación de átomos o moléculas que dan lugar a una partícula con dimensiones nanométricas. Dependiendo de qué átomos se agrupen, se pueden originar diferentes tipos de NPs. Así, por ejemplo, puede haber NPs de Oro (AuNPs) o plata (AgNPs), o NPs magnéticas si están formadas por átomos de Co o Fe (CoNPs y FeNPs respectivamente)⁶.

Mientras que una partícula de dimensiones micrométricas presenta propiedades de material masivo, las NPs, debido a su pequeño tamaño, hacen que la relación *superficie/volumen* sea muy elevada y por lo tanto que estas estructuras tengan propiedades características y esencialmente distintas respecto del material masivo (Ver Figura 1.3). Así, las propiedades físicas muestran una fuerte dependencia con el tamaño, la geometría, la distancia entre las partículas, y con la naturaleza de la capa orgánica estabilizadora.

1.3.1. Clusters metálicos

Cuando el tamaño de las NPs es reducido a una escala comparable a la longitud de onda de Fermi (aproximadamente de 0.5 nm para Au), la estructura de banda electrónica

⁶Como se dijo, existe gran variedad de nanopartículas, no solo metálicas, por lo que el término es aplicable para todo tipo de partículas con dimensiones nanométricas, excepto para moléculas.

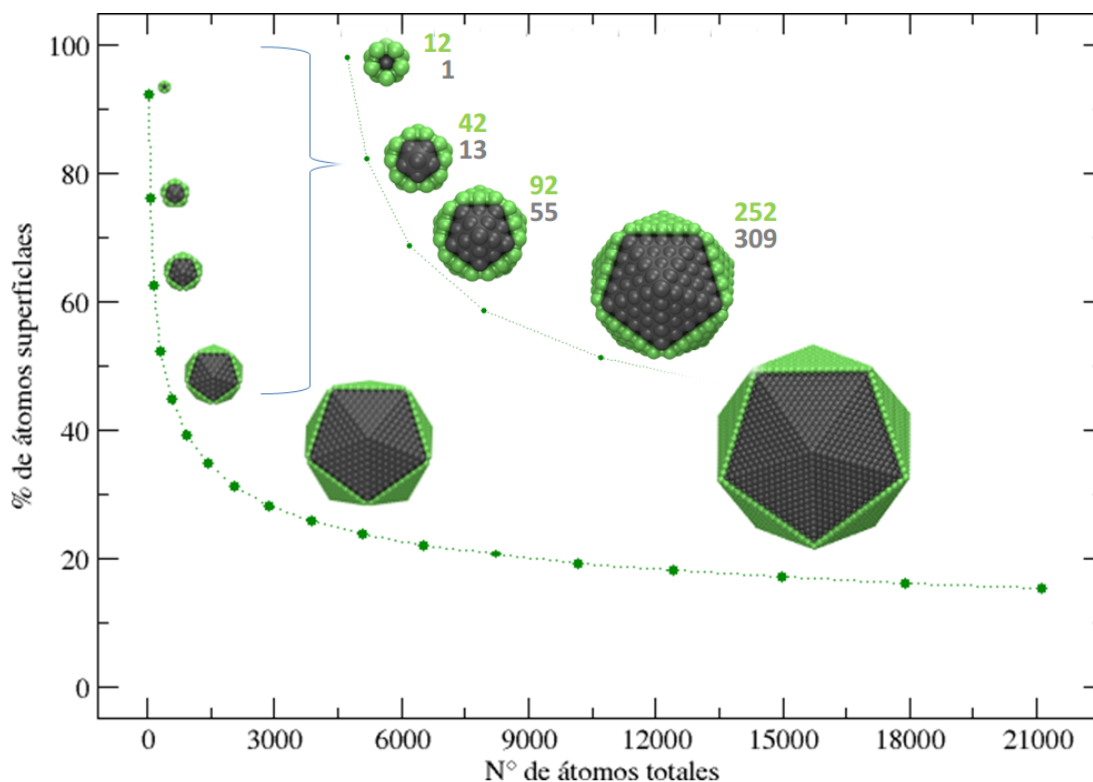


FIGURA 1.3: Relación porcentual de átomos de superficie en función de la cantidad de átomos totales: se muestra que a medida que el tamaño de la partícula llega a valores comparables con el radio atómico, un gran porcentaje del total de átomos del material queda en la superficie. En verde, los átomos de la superficie. En gris, los átomos internos de la NP.

evoluciona a niveles discretos, permitiendo interacciones con la luz a través de transiciones entre diferentes niveles de energía. Esto le brinda a estos nanomateriales la propiedad de fotoluminiscencia. En general, estas pequeñas partículas se comportan de forma similar a especies moleculares y son llamadas clusters (NCs) en la literatura. Debido a la longitud de onda de Fermi y la alta densidad de estados electrónicos para el Au, la fotoluminiscencia de los AuNCs es altamente sensible al tamaño del mismo. Se ha demostrado que para diámetros menores que 1.2 nm (aproximadamente 55 átomos o menos), el cluster exhibe características de fotoluminiscencia similares a una molécula. Por otro lado, cuando el cluster alcanza un diámetro superior a 2.2 nm (309 átomos o más), comienza a mostrar un máximo de absorción a 520 nm (primero como un hombro, y luego un máximo conforme aumenta el tamaño) correspondiente a la absorción por resonancia del plasmón superficial (SPR).

Entonces AuNC hace referencia a las especies moleculares que contienen unos pocos a varios cientos de átomos de Au, con sus dimensiones por debajo de un tamaño crítico

donde la cuantización de energía electrónica es relevante para la comprensión de sus propiedades. De acuerdo con un análisis basado en el modelo de electrones libres, el tamaño crítico para Au es de aproximadamente 2 nm . Teniendo esto en cuenta, resulta sencillo comprender por qué el Au es considerado como un excelente ejemplo de un nanomaterial multifuncional cuyas propiedades pueden ser realmente diseñadas manipulando el tamaño, la forma y/o su estructura.

1.4. Nanopartículas pasivadas con moléculas orgánicas

Además de sus propiedades intrínsecas, debido a su pequeño tamaño, las NPs y NCs pueden convertirse en diminutos dispositivos capaces de realizar otras funciones, como transportar un medicamento específico por el torrente sanguíneo sin obstruirlo. Para lograr esto, las NPs deben ser el soporte de capas de moléculas que confieran una funcionalidad adicional a las mismas. Así, por ejemplo, se han estudiado NPs cuyo interior está formado por Co, seguido de una capa intermedia de SiO_2 que aporta estabilidad frente a la oxidación del Co, y una capa externa de Au. El tamaño final es de unos pocos nm , y esta estructura laminar hace que tenga un núcleo magnético que posibilite su traslado mediante un campo magnético, y una superficie de Au que facilite la adsorción de moléculas orgánicas o biológicas para diferentes aplicaciones.

Las NPs pasivadas consisten en un *core* (carozo) de átomos metálicos y una *shell* (coraza) de moléculas adsorbidas sobre la superficie metálica (ver figura 1.4). Estos ligandos poseen un grupo atómico mediante el cual se enlazan a los átomos metálicos con alguna interacción específica.

Existen varios métodos para sintetizar NPs metálicas [14–16]. Debido a que las propiedades de estos materiales dependen de su forma y su tamaño, se desea siempre contar con métodos de síntesis que permitan obtener una muestra con baja dispersión de tamaños y morfologías. Además, como las NPs tienden a agregarse para reducir su energía superficial, para evitar la coalescencia y mantenerlas dispersas, deben ser pasivadas. En la mayoría de los casos, son pasivadas por la adsorción de moléculas orgánicas sobre su superficie. Así también, la pasivación frente al proceso de coalescencia permite controlar el tamaño y forma de las NPs sintetizadas químicamente.

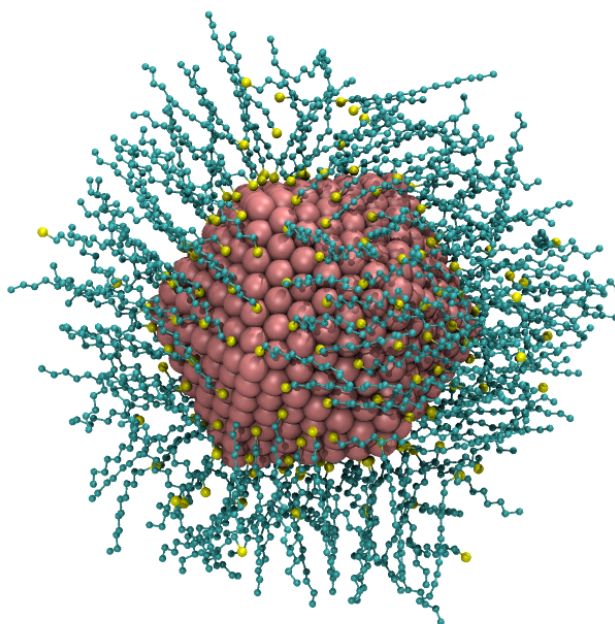


FIGURA 1.4: NP de Au pasivada con moléculas orgánicas. En rosa, los átomos de Au que forman la NP. En amarillo, el grupo cabeza que interacciona de manera específica con la superficie metálica. En celeste, las cadenas alquílicas

Por otra parte, la adsorción de algún compuesto orgánico específico sirve como agente pasivante frente a procesos reactivos del metal con el medio. El componente orgánico es el que se encuentra expuesto directamente al ambiente. En consecuencia, muchas de las propiedades que presentan las NPs dependerán del pasivante orgánico, como la capacidad de mantenerse dispersas y su reactividad química.

1.5. Monocapas autoensambladas

En general, las monocapas auto-ensambladas (Por sus siglas en inglés: SAM) son ensamblajes orgánicos formados por la adsorción sobre una superficie líquida o sólida de constituyentes moleculares desde una solución o fase gaseosa, en arreglos regulares ⁷. Estas unidades moleculares se organizan espontáneamente, formando una estructura

⁷Los pescadores solían arrojar aceite en el mar para poder ver más fácilmente los peces bajo el agua. Sorprendentemente, casi inmediatamente se calmaban las olas en un área de varios metros cuadrados convirtiendo la superficie del agua en un suave espejo. Una sola cucharada de unos 2 ml del aceite (ácido oleico) distribuida sobre 0.2 hectáreas correspondía a un espesor de la capa orgánica de aproximadamente 2 nm. Es decir que el espesor del aceite en el agua era de una sola capa molecular. ¡Bastaba una sola capa de moléculas para cambiar radicalmente las propiedades del agua del puerto!. Esto se trataba de una Monocapa Autoensamblada (SAM) de ácido oleico sobre la superficie del agua.

secundaria, generalmente muy ordenada y por lo tanto con menos grados de libertad. Las superficies metálicas tienden a adsorber moléculas orgánicas, funcionando como sustrato para la formación de la SAM. Esto es debido a que los adsorbatos disminuyen la tensión superficial del metal.

Las moléculas que se adsorben sobre la superficie del metal pueden ser caracterizadas por tres componentes principales:

- Un grupo cabeza que posee afinidad por el sustrato metálico, y que se une al mismo por un enlace covalente (quimisorción) o se fisisorben (fisisorción) sobre el mismo.
- Un grupo espaciador, la cual genera una interfase entre el metal y el medio ambiente al cual se encuentra expuesto el material.
- Un grupo terminal que está en contacto directo con el medio ambiente y es el que generalmente le brinda alguna funcionalidad definida a la SAM.

En la figura 1.5 se muestra el esquema general y los componentes principales de una SAM.

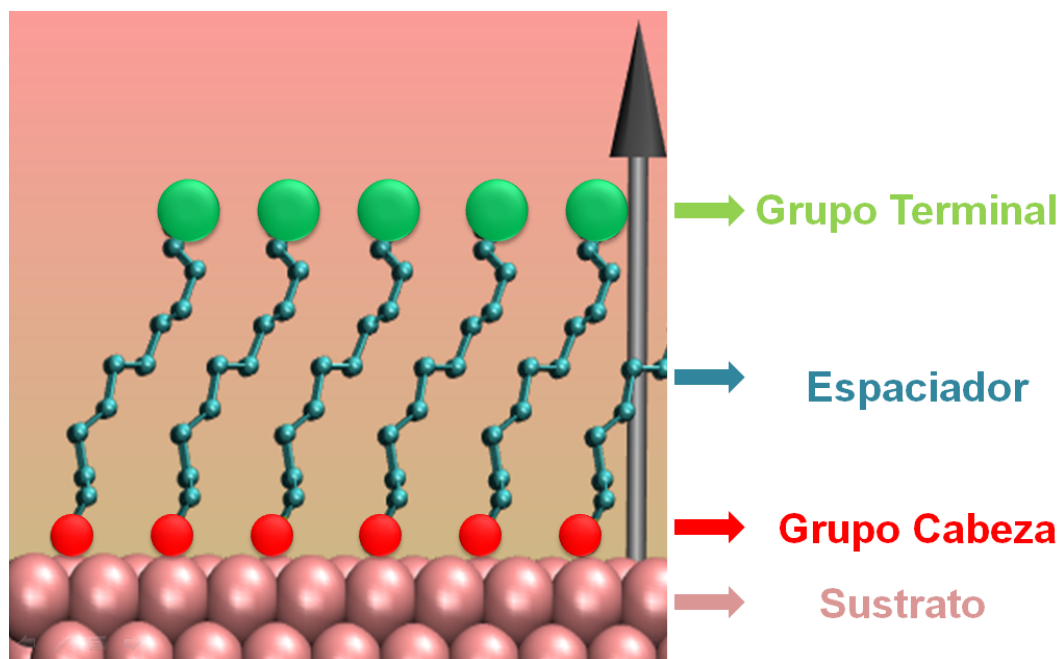


FIGURA 1.5: Esquema de una Monocapa Autoensamblada. Generalmente para cadenas hidrocarbonadas, se obtienen ángulos de 30° respecto de la normal a la superficie.

El grupo cabeza determina la intensidad de la interacción entre la molécula y la superficie metálica. Mientras más fuerte sea esta interacción con el sustrato, más estable

será la SAM. La interacción intermolecular es a través de fuerzas de dispersión, tipo Van der Waals. Aunque estas son fuerzas débiles, cuando el grupo espaciador aumenta su tamaño, estas pueden llegar a ser determinantes en la estabilidad de la SAM. Además, si las moléculas tienen una estructura que permite que estas fuerzas dispersivas sean intensas, la SAM estará densamente empaquetada.

Las SAMs más estudiadas son las de alcanotioles sobre Au. Esto es debido a su fácil preparación en el laboratorio, a su elevada estabilidad a causa de la alta afinidad que presenta el átomo de S con el Au, y sus vastas aplicaciones tecnológicas.

Las SAMs que poseen grupos terminales como COOH, NH₂ o OH son ampliamente utilizadas como punto de partida en procesos de síntesis superficial, donde diversos reactivos son incorporados en fases consecutivas. Y así, mediante un control preciso de la reactividad, obtenido gracias a los grupos funcionales involucrados, se van construyendo, paso a paso, diversas nanoestructuras con infinidad de aplicaciones.

1.6. Objetivos Planteados

Nuestro trabajo se fundamenta en la hipótesis de que es posible la comprensión y/o predicción de los fenómenos que involucran a los sistemas de dimensiones nanométricas a partir de las ecuaciones fundamentales de la física. Esto implica la existencia de un Hamiltoniano del sistema que describa la interacción entre sus constituyentes y un formalismo Mecano-Estadístico que conecta este Hamiltoniano con propiedades Dinámicas y/o Termodinámicas del mismo. Esto requiere del empleo de diversas técnicas de simulación, por lo que la posibilidad de utilizar software propio y/o con acceso al código fuente para el desarrollo e implementación de métodos de simulación es una ventaja. Por este motivo, el trabajo realizado presentó dos facetas: la simulación computacional, por una parte, y el desarrollo, implementación y uso de programas *ad-hoc*, por otra. En estas direcciones se avanzó aportando a nuestro objetivo general, y afrontando también nuestros objetivos específicos, relacionados con el estudio de propiedades térmicas de nanopartículas metálicas, bimetálicas y el estudio de la formación de nanopartículas protegidas con agentes surfactantes orgánicos.

Nuestro objetivo general está destinado al esclarecimiento de los mecanismos fundamentales involucrados en los procesos de nanoestructuración y al estudio de diversas

propiedades de NPs resultantes de dichos procesos. En términos generales, el objetivo es: “Predecir las propiedades de sistemas nanoscópicos a partir de simulaciones computacionales de dinámica molecular y Monte Carlo desde una descripción clásica del sistema”.

Asimismo, gran parte del trabajo desarrollado en esta Tesis está basado en la creación de modelos físico-matemáticos para representar las diversas interfases metal-molécula en la nanoescala. Estos modelos son desarrollados con una semántica coherente y unificada que permite su posterior programado e incorporación en programas de simulaciones de dinámica molecular.

Capítulo 2

Marco Teórico

Los resultados obtenidos en la presente Tesis Doctoral están soportados en el estudio del movimiento de partículas bajo la acción de diferentes campos de fuerza. El movimiento resulta del cambio temporal de las posiciones de las partículas, y es la mecánica quien brinda los conceptos y herramientas fundamentales para su estudio.

La mecánica abarca un conjunto amplio de disciplinas, y es posible diferenciarlas en cuanto al tamaño y velocidad de los cuerpos en estudio. Tal es el caso de las mecánicas clásica, cuántica y relativista. Cuando sea posible despreciar los efectos relativistas, el movimiento de una partícula queda correctamente descrito mediante la mecánica clásica¹. Por otra parte el movimiento a nivel atómico es inherente a la mecánica cuántica. Aún así, si se consideran movimientos con una longitud de onda de *De Broglie* $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ suficientemente pequeña, **podrán tratarse clásicamente** con muy buena precisión. Suficientemente pequeña siempre será respecto de alguna longitud característica; en nuestro caso las longitudes de enlace. Lo dicho hasta aquí puede ser descrito en términos del principio de incertidumbre de Heisenberg:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.1)$$

Si consideramos que la máxima variación que podemos asociar a p es igual a $\sqrt{2mE_c}$ (energía cinética E_c), entonces: $\Delta p = h/\lambda$. Así también, si consideramos que la máxima variación

¹ La dinámica clásica de Newton, sólo se cumple en los sistemas de referencia inerciales (que se mueven a velocidad constante) y sólo es aplicable a cuerpos cuya velocidad es considerablemente menor que la velocidad de la luz. Cuando la velocidad del cuerpo se va aproximando a los 300.000 km/s aparecen una serie de fenómenos denominados efectos relativistas.

es el valor de una longitud de enlace l_o , entonces: $\Delta x = l_o$. Reemplazando estos valores en la inecuación 2.1 y reordenando, tenemos:

$$l_o \geq \frac{\lambda}{2\pi} \quad (2.2)$$

Entonces la inecuación 2.2 indica que para que se pueda describir clásicamente un sistema a una temperatura particular, se debe ser capaz de considerar una partícula del sistema localizada dentro de una cierta distancia mínima típica. El concepto de temperatura se involucra, asumiendo que el valor de energía cinética asociado es del orden de $k_B T$.

En la tabla 2 se muestra los valores de $\lambda/2\pi$ para el átomo de H y el grupo CH_3 . El valor de $\lambda/2\pi$ asociado al átomo de H es del orden que la longitud de enlace C–H. Es decir, la naturaleza cuántica de este enlace será evidente. En cambio, CH_3 al ser una partícula 15 veces más masiva que H, la longitud de onda asociada es pequeña comparada con un enlace molecular.

Enlace	Longitud de Enlace Å	$\frac{\lambda}{2\pi}$ (100K) Å	$\frac{\lambda}{2\pi}$ (300K) Å	$\frac{\lambda}{2\pi}$ (500K) Å
C–H	1.09	0.49	0.28	0.22
C– CH_3	1.59	0.13	0.06	0.05

2.1. ¿Cómo se define el estado mecánico de un sistema clásico?

Consideremos el movimiento de un sistema de una única partícula como el de la figura 2.1. Si el principio de Heisenberg es de importancia despreciable, la especificación mecánica del sistema vendrá dada por el valor de la coordenada q y de su correspondiente cantidad de movimiento p ². Podemos suponer que el movimiento descrito es armónico simple, de esta manera q y p en función del tiempo toman la forma:

$$\begin{aligned} q(t) &= A \cos(\omega t + \delta) \\ p(t) &= -m\omega A \sin(\omega t + \delta) \end{aligned} \quad (2.3)$$

²Si q representa una coordenada cartesiana, en ausencia de campos magnéticos, la cantidad de movimiento p será igual al producto de la masa m por la velocidad v .

Dado que la construcción del sistema mecánico es arbitrario; podemos elegir una masa $m = 1$ y un resorte tal que $w = \pi/5$. Además, elegimos las condiciones iniciales tal que $q(t = 0) = 2$ y $p(t = 0) = 0$. Así $q(t)$ y $p(t)$ vienen dado por:

$$\begin{aligned} q(t) &= 2\cos\left(\frac{\pi}{5}t\right) \\ p(t) &= -\frac{2\pi}{5}\text{sen}\left(\frac{\pi}{5}t\right) \end{aligned} \tag{2.4}$$

Podemos prescindir del parámetro t , y pensar en una representación en el espacio formado por todos los valores posibles (q, p) . Este recibe el nombre de Espacio de las Fases. En este caso, la ecuación que describe la relación entre (q, p) es:

$$\left(\frac{1}{2}q\right)^2 + \left(\frac{5}{2\pi}p\right)^2 = 1 \tag{2.5}$$

Como el estado dinámico del sistema evoluciona en el tiempo, el par ordenado (q, p) genera una trayectoria en el espacio de las fases. Así cada punto en este espacio determina unívocamente el estado dinámico del sistema.

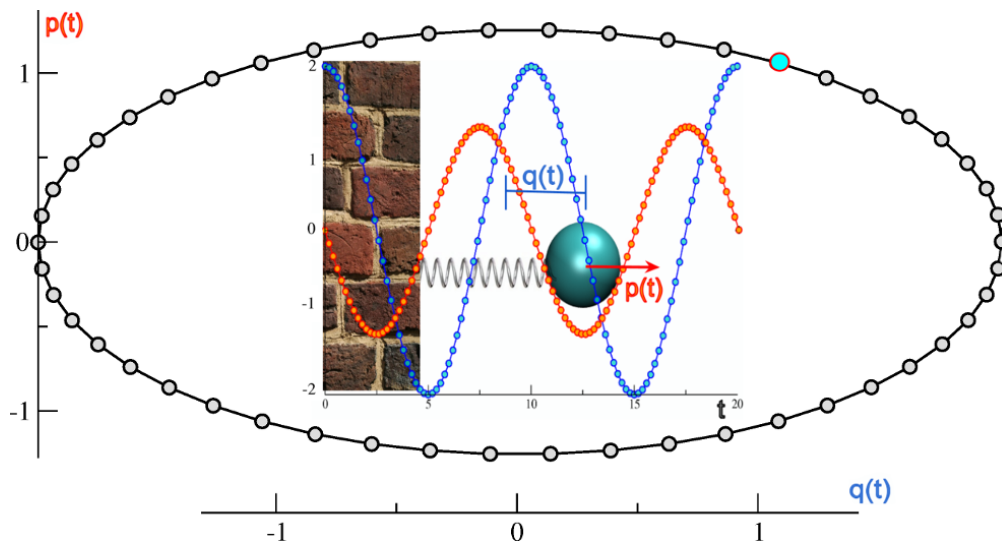


FIGURA 2.1: La composición de imágenes muestra en el centro el sistema mecánico: una masa m unidad mediante un resorte a una pared de “masa infinita”. Se muestra también la evolución temporal de la coordenada q y la cantidad de movimiento p en azul y naranja, respectivamente. En la periferia, en negro-gris, se muestra la trayectoria del sistema en el espacio de las fases. El punto rojo-celeste representa un estado mecánico del sistema en un determinado instante de tiempo t .

De forma general, para un sistema clásico conformado por N partículas, su estado microscópico estará determinado por las coordenadas \vec{q}_i y los momentos \vec{p}_i de cada una de las N partículas en un instante de tiempo t . El estado del sistema estará unívocamente determinado en cualquier otro instante posterior, o anterior. Para tal sistema, habrá $6N$ variables, y así cada estado estará caracterizado por un *punto en el espacio de las fases*. Es decir, un punto $6N$ dimensional: $(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N)$. Genéricamente, dicho estado o punto en el espacio de las fases puede denotarse $\Gamma(t)$. Usualmente, las $3N$ coordenadas no serán independientes unas de otras, de esta manera existe un número mínimo de coordenadas independientes con las que se puede representar los grados de libertad del sistema.

Mayor información y detalle puede ser obtenida en los libros de [17], A.R. Leach [18] y M. P. Allen [19].

2.2. Dinámica Molecular Clásica

Las bases teóricas de la dinámica molecular se encuentran soportadas en las leyes de movimiento de Newton y en los resultados producidos por Euler, Lagrange y Hamilton en el campo de la matemática analítica. La forma más simple de dinámica molecular es la de partículas puntuales e incluye poco más que la segunda ley de Newton. Para tratar objetos rígidos (indeformables), se requiere el uso de las ecuaciones de Euler. Para tratar objetos con grados internos de libertad y sujetos a restricciones estructurales (deformables), las formulaciones de Lagrange o Hamilton pueden facilitar la incorporación de tales restricciones geométricas en las ecuaciones de movimiento.

2.2.1. Mecánica Newtoniana

La formulación newtoniana de la mecánica se realiza sobre un espacio euclídeo tridimensional. Se admite la existencia de un tiempo universal compartido por todos los observadores y asume que las partículas siguen trayectorias trazables bien definidas ³. Esta formulación ocurre en el campo de la mecánica vectorial, por lo que la posición de una partícula es con respecto a un punto fijo en el espacio (sistema de referencia inercial), y se denota con el vector \vec{r} . En forma general, \vec{r} es una función del tiempo t . La variación

³Estos supuestos fueron refutados por las mecánicas relativista y cuántica, respectivamente.

“instantánea” de $\vec{r}(t)$ por unidad de tiempo, es un vector siempre tangente a la trayectoria denotada, velocidad instantánea $\vec{v}(t)$, y se define como:

$$\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \quad (2.6)$$

Así también, esta formulación hace uso de la aceleración $\vec{a}(t)$, la cual es definida como la variación “instantánea” de $\vec{v}(t)$ respecto de la unidad de tiempo.

$$\vec{a}(t) = \frac{d\vec{v}(t)}{dt} \quad (2.7)$$

Debido a que $\vec{v}(t)$ es la derivada de $\vec{r}(t)$ respecto del tiempo, $\vec{a}(t)$ es la derivada segunda de $\vec{r}(t)$ respecto del tiempo.

$$\vec{a}(t) = \frac{d^2\vec{r}(t)}{d^2t} \quad (2.8)$$

El segundo principio de Newton relaciona la masa m y la aceleración $\vec{a}(t)$ de una partícula con una magnitud vectorial que se denomina fuerza $\vec{F}(t)$. Esta relación indica que la aceleración $\vec{a}(t)$ que adquiere una partícula es directamente proporcional a la fuerza $\vec{F}(t)$ aplicada sobre el mismo. La constante de proporcionalidad es la masa m del cuerpo.

$$\vec{F}(t) = m\vec{a}(t) = m \frac{d^2\vec{r}(t)}{d^2t} = m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{d(m\vec{v}(t))}{dt} = \frac{d\vec{p}(t)}{dt} \quad (2.9)$$

donde el vector $\vec{p}(t) = m\vec{v}(t)$ define la cantidad de movimiento lineal de la partícula de masa m y velocidad $\vec{v}(t)$.

La expresión que define la fuerza \vec{F} se obtiene de consideraciones de las circunstancias de las partículas. Es decir, considerando cuáles son los tipos de interacciones entre las partículas. Es por esto que la mecánica vectorial de Newton se caracteriza por la presencia de varias leyes de fuerzas (Ver Figura 2.2), y es a partir de éstas que se puede determinar el movimiento. Estas fuerzas podrán ser de contacto, fuerzas de campos y fuerzas convectivas. En la presente tesis doctoral, las fuerzas que describen a las interacciones entre las partículas que componen los sistemas bajo estudio, quedarán definidas como el gradiente negativo de la energía potencial.

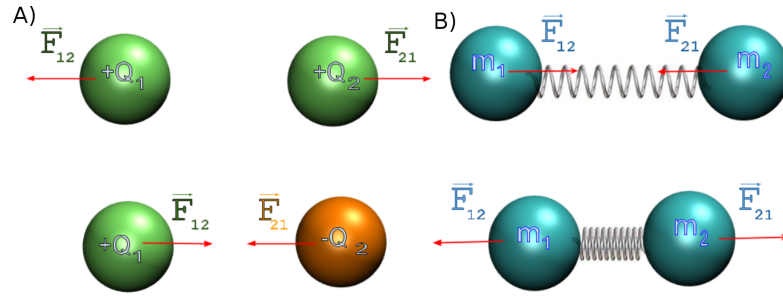


FIGURA 2.2: A) Partículas con carga: su interacción esta descrita por la ley de Coulomb. B) Partículas conectadas mediante un resorte: una descripción apropiada es mediante la ley de Hooke. Se muestra el par acción-reacción para cada una de las interacciones.

Entender la fuerza como la causa del cambio de movimiento y la proporcionalidad entre la fuerza aplicada y el cambio de la cantidad de movimiento de un cuerpo es la esencia de la segunda ley de Newton.

La tercera ley de Newton da una indicación particular sobre \vec{F} : si una partícula A ejerce una fuerza \vec{F}_{12} sobre otra partícula B (acción), entonces B ejerce una fuerza \vec{F}_{21} (reacción) de igual magnitud y sentido opuesto sobre A (Ver Figura 2.2).

2.2.2. Mecánica Analítica

Siempre que se estudie el movimiento de partículas en un espacio euclídeo tridimensional, y consideremos sistemas de coordenadas inerciales, la mecánica analítica y la mecánica vectorial de Newton serán equivalentes. No obstante, la mecánica analítica es una formulación más abstracta y general que la mecánica de Newton. Esto permite trabajar con sistemas de referencia inerciales o no-inerciales de igual manera.

Este formalismo, además, permite el uso de coordenadas generalizadas. Éstas son un conjunto cualquiera de variables numéricas con las que se puede definir de manera unívoca la configuración de un sistema mecánico de finitos grados de libertad. Son coordenadas generalizadas, ya que se refieren al sistema como un todo y no individualmente a cada una de sus N partículas, por lo que generalmente, son un conjunto de $n \leq 3N$ coordenadas \vec{q}_i . Pueden ser de variada naturaleza y por lo tanto tener diferentes unidades o ser adimensionales, incluso carecer de significado físico. La única exigencia es que puedan describir completamente el estado mecánico para cualquier instante de tiempo, ser finitas,

continuas y doblemente diferenciables. Los momentos asociados a estas coordenadas generalizadas reciben el nombre de momentos conjugados generalizados \vec{p} .

Por otro lado, este tipo de coordenadas posee la ventaja de que es posible englobar en su elección las ligaduras del sistema. Este aspecto es de suma importancia, ya que en ciertas ocasiones no es posible establecer de forma explícita todas las fuerzas que actúan sobre el sistema. Estas fuerzas surgen como una consecuencia de las restricciones impuestas a la trayectoria, por lo que se las denomina *fuerzas de ligadura*. Estas surgen naturalmente en las formulaciones de Lagrange o Hamilton.

La formulación lagrangiana y la hamiltoniana de la mecánica analítica son en esencia similares. Sin embargo, mientras las ecuaciones de movimiento de la mecánica lagrangiana son de segundo orden, las hamiltonianas son de primero, lo que permite integrarlas fácilmente con los métodos de integración convencionales.

Las ecuaciones diferenciales de primer orden de Hamilton tienen la forma:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{q}_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{\partial \vec{p}_i} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})}{\partial \vec{q}_i}\end{aligned}\tag{2.10}$$

Donde $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})$ es el hamiltoniano del sistema, y $(\vec{q}_i, \vec{p}_i)_{i=1,2,\dots,n}$ son los pares de coordenadas y momentos conjugados, respectivamente. Entonces, la evolución temporal del estado $\Gamma(t)$ está dado por la ecuación 2.10.

Siempre y cuando el sistema esté aislado, $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})$ no dependerá en forma explícita del tiempo y el sistema será conservativo. Por lo tanto, $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})$ es una cantidad conservada del movimiento y su valor es igual a la energía total del sistema:

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = E.\tag{2.11}$$

De esta manera, $\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})$ puede ser escrito como la suma de las energías cinética y potencial escrito en términos de las coordenadas y momentos conjugados. Generalmente, el término de energía cinética K dependerá de los momentos, mientras que la energía

potencial V depende de las coordenadas.

$$\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p}) = K(\vec{p}) + V(\vec{q}) \quad (2.12)$$

La ecuación 2.11 define una hiper-superficie $2n$ dimensional en el espacio de las fases. Cada uno de los puntos en este espacio, constituyen los micro-estados accesibles del sistema compatibles con el macro-estado definido por la energía total E . La sucesión temporal de estos microestados generan una trayectoria sobre esta hiper-superficie de energía constante. Dado que las trayectorias en mecánica clásica están determinadas unívocamente por las condiciones iniciales, las trayectorias en el espacio de las fases nunca se cruzan o bien son cerradas (Ver Figura 2.1).

2.2.2.1. Principio de Hamilton

El principio argumenta la idea de que la naturaleza actúa siempre de tal forma que determinadas cantidades de importancia resulten siempre minimizadas cuando tiene lugar un proceso físico. Antes de Hamilton, ya se habían establecidos principios de la misma índole. Para nombrar sólo algunos:

“El principio del camino más corto”, de Heron de Alejandría (Siglo II d.C). Este explicaba correctamente la igualdad de los ángulos de incidencia y reflexión de un rayo luminoso en una superficie espejada.

“El principio del tiempo mínimo”, de Fermat (1657). No sólo conduce a la ley correcta de reflexión, sino también a la ley de refracción de Snell.

Para finales del siglo XVII, Newton y Leibniz iniciaban el desarrollo del cálculo variacional. En 1760, Lagrange retoma el concepto de *mínima acción* de Maupertuis, dotándolo de una base matemática sólida. Este es un principio fundamental, que permite el paso de la mecánica clásica a la óptica y a la mecánica cuántica, pero es menos general que el principio de Hamilton, y puede ser deducido desde este.

El principio de Hamilton puede formularse como sigue:

De todas las trayectorias posibles (compatibles con las ligaduras), que puede seguir un sistema dinámico de coordenadas generalizadas q_1, q_2, \dots, q_n para desplazarse de un

punto a otro en un intervalo de tiempo determinado, la trayectoria real es aquella que hace mínima la integral de la diferencia entre las energías cinética y potencial.

Como ya dijimos, la energía cinética de una partícula expresada en un sistema de coordenadas rectangulares fijo es sólo función de las velocidades \dot{q}_i (o equivalentemente de los momentos p_i). Cuando la partícula se mueva en un campo de fuerza conservativo, la energía potencial podrá expresarse como función de las coordenadas q_i .

Si, por definición, la diferencia de estas cantidades es

$$\begin{aligned} L &\equiv T - V \\ &= L(q_i, \dot{q}_i) \end{aligned} \tag{2.13}$$

el principio de Hamilton afirma que todo sistema viene caracterizado por una función de estado: *el Lagrangiano del sistema*, mas brevemente, $L(q, \dot{q})$ (ec. 2.13), tal que el movimiento del sistema cumple:

- En $t = t_1, t = t_2$ se encuentra en las configuraciones $\vec{q}(t_1)$ y $\vec{q}(t_2)$.
- El funcional,

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i) dt, \tag{2.14}$$

es un extremo para la trayectoria real del sistema entre todas las trayectorias posibles entre los puntos $\vec{q}(t_1)$ y $\vec{q}(t_2)$, ver figura 2.3.

Sea $\delta q(t)$ la variación infinitesimal del camino respecto a la trayectoria real del sistema, tal que $\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0$,

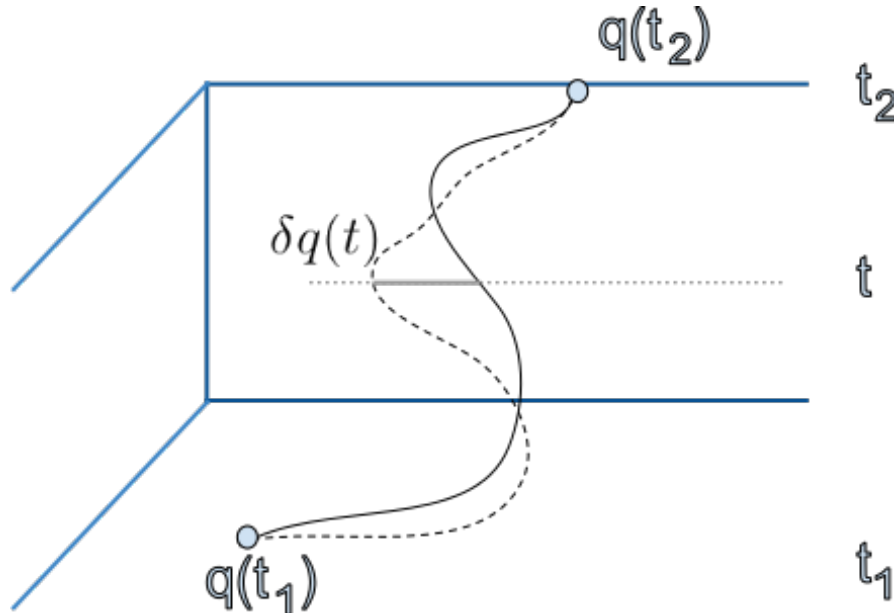


FIGURA 2.3: La trayectoria real del sistema se indica mediante línea continua. La línea discontinua indica una no real.

$$\begin{aligned}
 \delta S &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right\} dt = \int_{t_1}^{t_2} \sum_\alpha \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \frac{d}{dt} \delta q_i}_{\text{Integración por partes}} \right\} dt \\
 &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_\alpha \frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i dt + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i dt \\
 &= \int_{t_1}^{t_2} \sum_i \left\{ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} \right\} \delta q_i dt = 0
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

En la expresión 2.15 hemos tenido en cuenta que $d\delta q_i(t)/dt = \delta \dot{q}_i$. Dado que los $\delta q_i(t)$ son arbitrarios, es la expresión dentro de las llaves la que se debe anular para cada una de las coordenadas q_i ,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \tag{2.16}$$

Las ecuaciones 2.16 son las ecuaciones de Lagrange y relaciona aceleraciones, velocidades y coordenadas. Estas ecuaciones han de constituir una descripción adecuada de la dinámica de las partículas, por lo que deben ser equivalentes a las ecuaciones que resulten de las fórmulas de Newton. No obstante, la esencia de cada una de las formulaciones es diferente. El punto clave de la dinámica newtoniana es que la aceleración viene determinada por la fuerza, siendo una fuerza cualquier causa eficiente que puede cambiar el estado de

movimiento de una partícula. Esto es: un *efecto* definido está indefectiblemente asociado a una *causa*. En cambio, según el principio fundamental de Hamilton, puede suponerse que el movimiento de un cuerpo resulta de la tendencia de la naturaleza de hacer mínima la *acción* (ec. 2.14). Mas aún, el principio de Hamilton es aplicable a una amplia gama de fenómenos físicos con los que generalmente no se relacionan las ecuaciones de Newton.

2.3. Termodinámica Estadística

En la sección anterior se mostró la teoría básica que sustenta a la dinámica molecular, la que permite resolver las ecuaciones de movimiento del sistema para obtener un conjunto de coordenadas y momentos (velocidades) en función del tiempo. Es decir, cómo generar una trayectoria en el espacio de las fases. En esta sección se muestra cómo transformar esta información en propiedades observables. Así, la Termodinámica Estadística hace de puente entre el mundo microscópico y el macroscópico.

Empecemos suponiendo que realizamos una medida experimental de la temperatura del agua contenida en una botella. La temperatura de la masa del agua es la observable de interés T_{obs} , y es medible con un termómetro de bulbo. Considerando que el proceso de medición demanda un tiempo determinado t_{obs} , en definitiva se miden propiedades promediadas sobre el tiempo que dura la medición. Dependiendo de la técnica de medición, t_{obs} podrá variar desde microsegundos a segundos, pero claramente, la medición nunca se realiza en forma instantánea. Matemáticamente, el resultado de la medición puede ser expresado como un promedio temporal $\langle T \rangle_{temporal}$.

$$T_{obs} = \langle T \rangle_{temporal} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_{t_o}^{t_{obs}+t_o} T(\Gamma(t)) dt \quad (2.17)$$

donde $\Gamma(t)$ es un punto en el espacio de las fases y $T(\Gamma(t))$ es el valor *instantáneo* del observable *temperatura* ⁴.

⁴El observable Temperatura es un parámetro termodinámico, y como tal, formalmente se define como un promedio de ensamble. El valor instantáneo de la temperatura hace referencia a una definición mecánica, arbitraria pero conveniente, ya se elije de forma tal que el promedio temporal sobre un periodo infinito de tiempo coincida con el valor dado por la definición termodinámica. No será generalmente posible encontrar una definición mecánica instantánea a análoga para todas las variables termodinámicas. Un ejemplo de esto es la entropía, la cual necesariamente requiere de una colección de estados.

El sistema de interés es la masa de agua contenida en la botella, entonces el espacio de las fases es el espacio multidimensional formado por todas las posiciones y momentos de las moléculas de H_2O ($\sim 10^{23}$). Por lo tanto, es un espacio multidimensional e imposible de describir analíticamente. Durante el proceso de medida, algunas de estas moléculas colisionan con la superficie del bulbo, lo que va a producir una medida indirecta de la temperatura por la dilatación o contracción del fluido termométrico contenido. El observable indicado por el termómetro corresponde aproximadamente al valor de la temperatura del sistema. Sin embargo, este valor se aproxima más a la medida de la temperatura del subsistema formado por las moléculas que colisionaron con el bulbo (eliminación de Γ en el tiempo). Las posiciones y momentos de este subconjunto de moléculas es lo que se considera un “punto” $\Gamma(t)$ del espacio de las fases, y que ciertamente sigue siendo un conjunto bastante amplio de posiciones y momentos. Como consideramos que la medida toma un tiempo finito, es coherente pensar que solo una fracción del total de moléculas colisionan con el bulbo. Si consideramos este subsistema, como una pequeñísima fracción, por decir algo: 0,000001 % del total, seguimos hablando de $\sim 10^{19}$ moléculas.

En una simulación de dinámica molecular resulta imposible contemplar esta cantidad de partículas. Habitualmente se trabaja con cantidades de $\sim 10^3$ a $\sim 10^5$. Además, por lo general, las ecuaciones de movimiento se resuelven en la escala de los nanosegundos, lo que genera un $\Gamma(t)$ que parece “deficiente”.

Debido a que las ecuaciones de movimiento se resuelven por métodos de diferencias finitas, resulta adecuado utilizar la versión discreta de la ecuación 2.17. Se reemplaza el tiempo por la variable discreta t_i y n es la cantidad de datos recolectados en la simulación. (Ecuación 2.18)

$$T_{obs} = \langle T \rangle_{temporal} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T(\Gamma(t_i)) \quad (2.18)$$

Pese a que la ecuación anterior es una buena aproximación a un promedio temporal, con dinámica molecular parece imposible calcular un observable de esta manera debido a la descripción incompleta de $\Gamma(t)$.

Entonces: *¿Cómo relacionar el espacio de las fases con las propiedades termodinámicas, si se tiene la incapacidad de describir analíticamente este espacio?*

Fue obra de Gibbs dar respuesta a este interrogante, introduciendo una “simplificación”: el concepto de *ensamble*. Él construye este ensamble como una colección de puntos Γ del espacio de las fases que se distribuyen de acuerdo a una densidad de probabilidad $\rho(\Gamma)$. Lo interesante y útil es que $\rho(\Gamma)$ queda definida completamente con sólo tres parámetros del sistema. Por ejemplo, en un ensamble con energía total (E), volumen (V) y número de partículas (N) constantes, los estados accesibles se distribuyen según una densidad de probabilidad $\rho_{NVE}(\Gamma)$. En general la función densidad de probabilidad depende del tiempo, pero en el equilibrio, la dependencia es eliminada, dando origen a un estado de conservación de densidad de probabilidad. Lo anterior quiere decir que en el equilibrio ningún punto Γ es eliminado en el tiempo y el mecanismo de cómo esto ocurre es el siguiente: imaginemos un conjunto de moléculas (un sistema) que se encuentra en un punto Γ_2 y que se desplaza hasta un punto Γ_3 debido al movimiento molecular (vibración, rotación, difusión). Es aquí que otro conjunto de moléculas (otro sistema) que se encontraba en un punto Γ_1 se debe desplazar exactamente hasta el punto Γ_2 de modo que la densidad de probabilidad sea conservada. En el equilibrio se puede imaginar que cada sistema eventualmente visitará todos los puntos Γ_k del espacio de las fases. A esto se denomina **ergodicidad**. La conclusión es que el tiempo pierde relevancia en el equilibrio, lo que es conceptualmente consistente con que el tiempo no es una variable termodinámica. Así, el promedio temporal del observable puede ser reemplazado por un promedio de la propiedad en el ensamble, sin importar el momento en que sea observado.

$$T_{obs} = \langle T \rangle_{ensamble} = \sum \rho(\Gamma)T(\Gamma) \quad (2.19)$$

Las propiedades de equilibrio de un sistema no deben depender de las condiciones iniciales. Si tal dependencia de todas formas es observada en una simulación, existen dos posibilidades. Una de ellas es que el sistema simulado realmente se comporta de forma no ergódica; este es el caso de materiales con fases vítreas. La otra es que el sistema es ergódico, pero el muestreo del espacio de las fases no es adecuada, es decir, no se ha alcanzado un estado de densidad de probabilidad independiente del tiempo.

2.3.1. ¿Cómo se construye el promedio de ensamble mediante una dinámica molecular?

La figura 2.4 muestra la evolución de diferentes contribuciones de la energía (cinética, potencial y total) en función del tiempo para un sistema con dinámica molecular. En ésta, los vínculos mecánicos son: volumen, número de partículas y energía total constante.

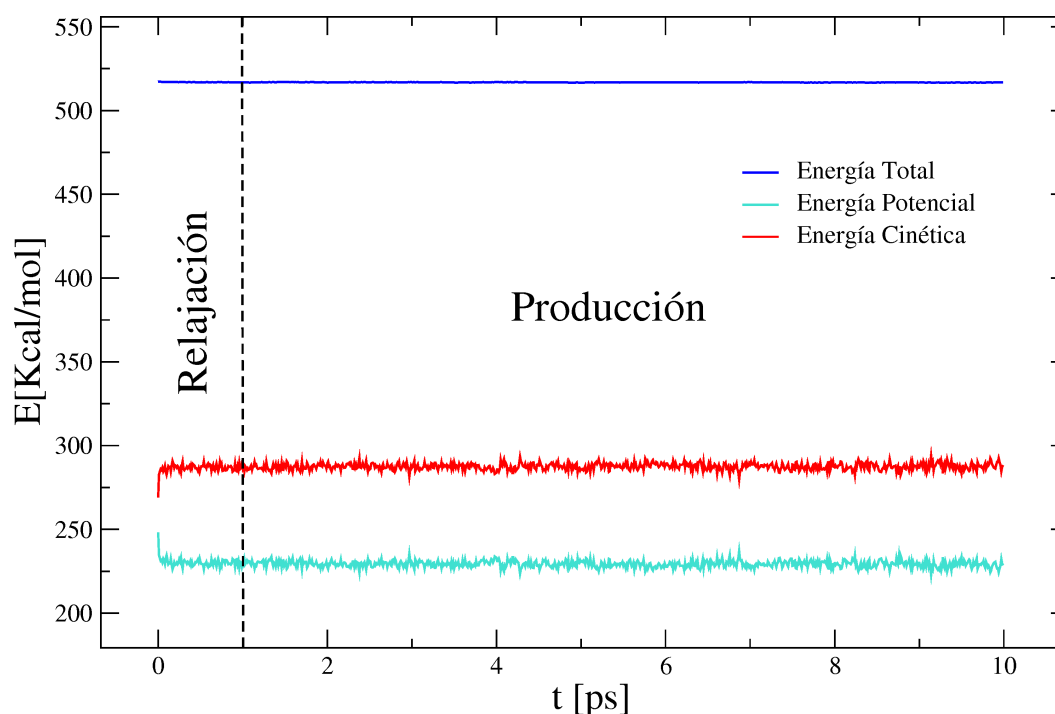


FIGURA 2.4: Período de equilibración y producción para una simulación de propano.

Se pueden distinguir dos etapas: evolución hacia el equilibrio y equilibrio, comúnmente denominadas “etapa de relajación” y “etapa de producción”, respectivamente.

Etapa de relajación. Corresponde a la evolución del sistema desde una configuración inicial (en este caso: configuración aleatoria de posiciones y distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann a 100K) hasta que las propiedades mecánicas se estabilizan. Este es un periodo en que el sistema está fuera del equilibrio.

Etapa de producción. Las propiedades mecánicas se han estabilizado, lo que supone que el sistema recorre varios puntos Γ_k del espacio de las fases cuya densidad de probabilidad es independiente del tiempo. Si se supone que en la etapa de producción el sistema es ergódico, entonces con la evolución temporal en el espacio de las fases, se puede construir un ensamble como se indica en la imagen 2.5.

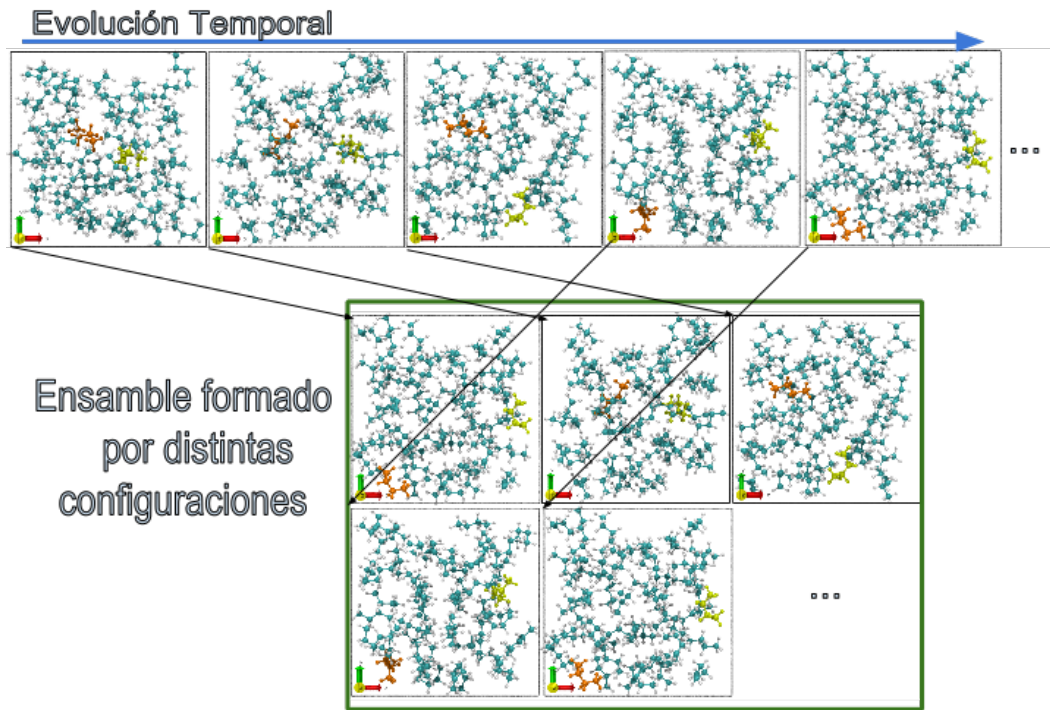


FIGURA 2.5: Construcción de un ensemble por medio de una simulación de dinámica molecular en la etapa de producción.

El tiempo requerido para que un sistema recorra completamente el espacio de las fases tiende a infinito. No obstante, uno puede asumir que, en un tiempo finito el sistema recorre fracciones equivalentes de puntos Γ_k . De esta forma, la densidad de probabilidad obtenida será *uniforme*⁵. Si la cantidad total de puntos visitados es n , el promedio de ensemble se calcula como sigue:

$$T_{obs} = \langle T \rangle_{ensemble} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n T(\Gamma(t_i)) \quad (2.20)$$

Donde $T(t_i)$ es el valor de la “temperatura instantánea” en el paso de integración i .

Una definición de la temperatura en un sistema clásico de muchos cuerpos hace uso de la equipartición de la energía sobre todos los grados de libertad que aparecen cuadráticamente en el $\mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})$ del sistema. Para la energía cinética promedio por grado de libertad, se tiene:

⁵Principio de igual probabilidad a priori: en un ensemble que represente a un sistema aislado, todos los micro-estados son igualmente probables.

$$\frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.21)$$

y la temperatura puede ser calculada como:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B n_f} \quad (2.22)$$

En la ecuación, n_f es el número de grados de libertad del sistema. Las fluctuaciones relativas en la temperatura son del orden de $n_f^{-1/2}$, por lo que para un sistema de $N=1000$ partículas podemos esperar fluctuaciones estadísticas de la temperatura del 5 – 10 %. Para tener una estimación precisa de la temperatura, se debe promediar sobre muchas simulaciones.

2.3.2. Ensamblen en Mecánica Estadística

Las trayectorias en el espacio de las fases, generadas en dinámica molecular, son el producto de resolver las ecuaciones de la mecánica clásica, ya sea en la descripción newtoniana o hamiltoniana. Ambas son un fiel reflejo de la naturaleza por lo expuesto hasta ahora. Desde una perspectiva mas amplia, podría pensarse a la dinámica molecular como un algoritmo para generar trayectorias en el espacio de las fases, pero satisfaciendo otros vínculos macroscópicos: por ejemplo, **temperatura constante**. Es aquí que se hace necesario modificar las ecuaciones de movimiento de la dinámica molecular convencional. De todas formas, debe quedar claro que la trayectoria que esta dinámica genera no tiene sentido físico, y que el enfoque se debe a que trae aparejadas conveniencias de cómputo para generar estados de equilibrio termodinámicos particulares. Sin embargo, las desviaciones de los movimientos con respecto a las ecuaciones de Newton son de hecho extremadamente pequeñas.

En términos de la mecánica estadística, la dinámica molecular produce promedios sobre **ensambles microcanónicos** donde volumen (V), número de partículas (N) y energía total (E) son constantes (**NVE**). Por otro lado, los experimentos a temperatura constante corresponden al **ensamble canónico (NVT)**. Si la medición experimental es a presión constante, es el **ensamble isobárico-isotérmico (NPT)** el relevante.

En este punto conviene hacer énfasis en que, para sistemas de cientos a miles de átomos (*pocos átomos*), las propiedades deben simularse en el ensamble natural en que se produce el experimento para tener una correcta descripción de las fluctuaciones estadísticas del sistema [20]. Es decir, si bien lejos de los puntos críticos las fluctuaciones térmicas pueden ser pequeñas, para sistemas nanoscópicos esto no siempre es así. Las fluctuaciones de las cantidades macroscópicas no controladas pueden llegar a ser lo suficientemente grandes como para impedir cálculos precisos.

Todas las propiedades termodinámicas tienen fluctuaciones que se deben al movimiento molecular. Cuando se construye un ensamble mediante dinámica molecular, cada sistema tiene una energía (por ejemplo, potencial) que puede variar respecto del valor medio de ensamble. Esta desviación respecto al valor medio es la fluctuación de la energía en el colectivo. Estadísticamente puede ser cuantificada por medio de la varianza, denotada como $\langle \delta S^2 \rangle$, si hablamos de la propiedad S .

La mecánica estadística relaciona las fluctuaciones de las energías de un sistema con propiedades termodinámicas, en particular es de interés la capacidad calorífica a volumen constante C_v en el ensamble canónico

$$\langle \delta E^2 \rangle = k_B T^2 C_v \quad (2.23)$$

y la fluctuaciones de la energía cinética

$$\langle \delta K^2 \rangle = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \quad (2.24)$$

Para el microcanónico, las fluctuaciones de energía cinética y potencial son idénticas y se relacionan con la capacidad calorífica mediante

$$\langle \delta V^2 \rangle_{NVT} = \langle \delta K^2 \rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \left(1 - \frac{3Nk_b}{2C_v} \right) \quad (2.25)$$

Este tipo de relaciones entre una función respuesta y la desviación cuadrática media de cierta cantidad es un caso especial del teorema de fluctuación–disipación. Su uso en dinámica molecular ofrece la clara ventaja que, mediante una sola corrida de simulación, podemos obtener inmediatamente la función de respuesta deseada. Un método alternativo

para obtener, por ejemplo, el calor específico, sería simular el sistema a varias temperaturas diferentes y graficar la energía total respecto de la temperatura. Así, su derivada respecto de T genera el valor de C_v para cada temperatura.

Capítulo 3

Modelado y simulación computacional

En este capítulo haremos un repaso de las herramientas de modelado y simulación computacional que se utilizarán en el transcurso de la presente Tesis. Se hace énfasis en la manera en que estas técnicas se aplican al estudio de propiedades estructurales y dinámicas de nanopartículas metálicas, bimetálicas y pasivadas con moléculas. Para algunas técnicas, incluso, se muestra como se aplican sobre algún tipo de “modelo sencillo”; esto es, con el objetivo de extraer algunas conclusiones generales sobre la técnica.

Para referencias generales, mayor información y detalle, se recomienda revisar los libros de D. Frenkel [17], A.R. Leach [18] y M. P. Allen [19].

3.1. Generalidades sobre modelado y simulación computacional

Una buena parte de la actividad científica consiste en plantear modelos matemáticos para describir algún sistema físico-químico, y obtener predicciones que puedan ser eventualmente contrastadas con experimentos. El modelado en mecánica estadística, mediante una especificación completa del estado microscópico del sistema, idealmente nos lleva de manera directa a un conjunto de propiedades macroscópicas de interés. Esto se denomina solución exacta o analítica. No obstante, son pocos los sistemas no triviales

que pueden ser resueltos de esta manera. Ejemplos de esto son el modelo de Gas Ideal [Maxwell-Boltzmann], el gas de Tonks 1D [Tonks 1936], el modelo de Ising 2D [Onsager 1944] o el Cristal de Einstein [Einstein 1907].

Aunque en la construcción del modelo se realicen drásticas simplificaciones con respecto al fenómeno real, muchos de los modelos resultantes serán complejos desde el punto de vista matemático y requerirán posteriores aproximaciones y un tratamiento numérico para poder ser resueltos y obtener resultados. Por ejemplo, el modelo de Tonks 1D consiste en un gas de esferas rígidas que sólo interactúan cuando colisionan (*Modelo*). En una dimensión, este problema corresponde a ordenar N barras rígidas de longitud a en un intervalo de longitud L . El caso 1D es resoluble analíticamente y lleva a una ecuación de estado similar a la ecuación de estado del gas ideal, pero con una corrección por el volumen excluido. Para mayores dimensiones, el problema no posee solución exacta.

Mientras que la termodinámica del modelo 1D es totalmente regular y no presenta transición de fase, se ha conjeturado que en 2D este modelo presenta una singularidad para algún valor de $\frac{L}{N} > a$ (*Predicción teórica*). Las simulaciones computacionales han demostrado esta conjetura (*Comparación de Teoría y Modelo*). Por otra parte, las simulaciones pueden servir para verificar la validez del modelo en sí, comparando los resultados numéricos de la simulación con los experimentos (*Comparación Modelo y Experimentos*). La figura 3.1 generaliza lo expuesto hasta aquí.

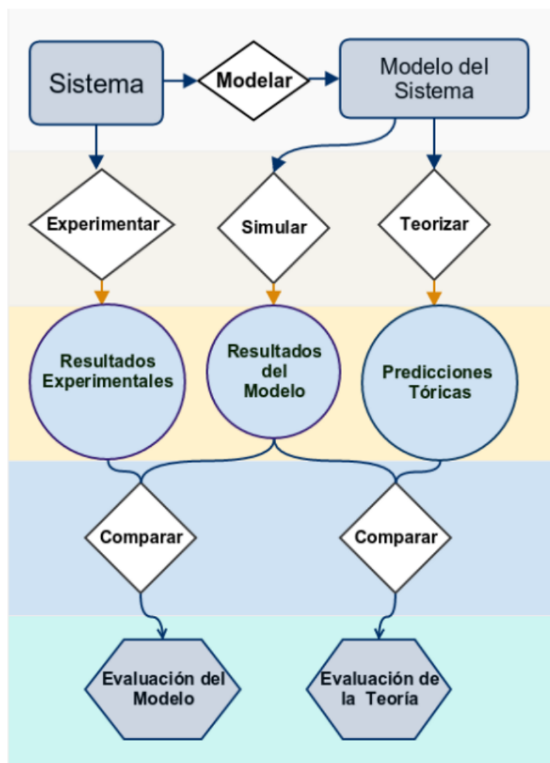


FIGURA 3.1: Relación entre el sistema de interés y el modelado. Conexión entre el experimento, la simulación computacional y la teoría.

Cuando nos referimos a simulación, hablamos en general de un experimento que se realiza sobre un modelo. Y en particular, cuando hablamos de modelado, hacemos referencia al modelado molecular. Este último consta de tres elementos esenciales:

El primero es la **configuración del sistema**. Su tamaño y forma vendrá dado por la disposición espacial que adopten las partículas que lo componen. Estas partículas representan los átomos y moléculas ¹.

El segundo es la **energía potencial**. Cuando la energía potencial se grafica en función de los parámetros geométricos que la definen (distancias, ángulos, ordenes de enlace, etc) se genera una *hyper*-superficie. Esto es lo que se denomina “superficie de energía potencial” (SEP). El nivel de teoría utilizado en la descripción de la energía asociada al sistema estará en estrecha relación con las preguntas que se pretendan responder.

Además, el modelo debe permitir calcular la forma en que la energía varía conforme las posiciones de los átomos se modifiquen. Por esto, el tercer elemento, es el **algoritmo**

¹De aquí en adelante, nombraremos “partícula” a toda aquella identidad que no posea estructura interna. De esta manera, una molécula no será llamada partícula, a menos que se aclare lo contrario.

con el cual se genera la variación de las posiciones relativas de los átomos. En la figura 3.2 se representan estos tres elementos.

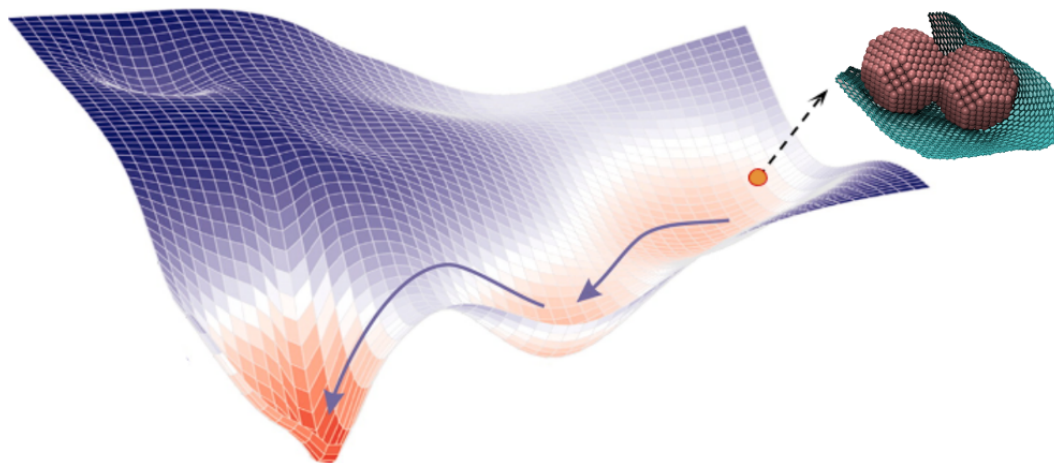


FIGURA 3.2: Los tres elementos que constituyen el modelo. La SEP, una determinada configuración y el algoritmo que permite el muestreo de la SEP.

3.2. Configuración Inicial

Como fue mencionado anteriormente, una etapa fundamental en el modelado molecular consiste en obtener las coordenadas iniciales para todos los átomos del sistema. Por ejemplo, con el fin de ejecutar una simulación simple, que consiste de 500 átomos con una densidad tal que el sistema se comporte como un gas, necesitamos las posiciones de las partículas dentro de una caja de dimensiones adecuadas. El volumen de la caja deberá ser tal que la relación $\frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$ dé cuenta de la densidad real del sistema. Al mismo tiempo, se deberán evitar las configuraciones que superpongan partículas o se encuentren a distancias realmente muy cortas. Este tipo de configuraciones poseen una energía muy elevada, lo que podría provocar una falla numérica. Para este sistema, podemos obtener una adecuada configuración inicial simplemente generando un arreglo cristalino con una red cúbica centrada en las caras. También, se podría generar una distribución pseudo-aleatoria de posiciones, dentro de la caja. La calificación de pseudo-aleatoria surge, al prohibir ciertas posiciones, debido a que otras partículas fueron creadas en ella. En la práctica, se deberá asegurar que la partícula $n + 1$, sea generada en una posición tal que se encuentre a una distancia segura, respecto de las restantes n partículas previamente creadas. En la figura 3.3 se muestran las dos configuraciones iniciales descriptas.

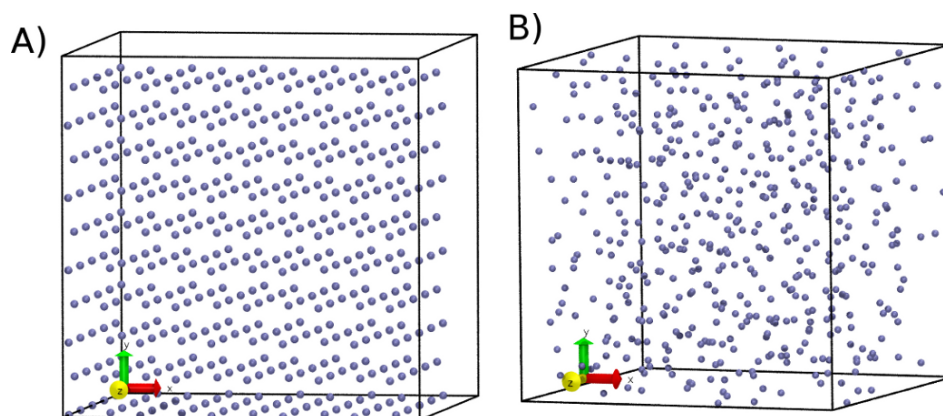


FIGURA 3.3: Configuración inicial para modelar un sistema mono-atómico en estado gaseoso. A) Arreglo cristalino fcc (red cúbica centrada en las caras). B) Configuración pseudo-aleatoria.

Conforme la complejidad del sistema a modelar se incrementa, se vuelve necesario recurrir a técnicas un poco más sofisticadas para obtener una “buena” configuración inicial. Además, si estos sistemas complejos tuvieran dinámicas fuertemente no ergódicas, implicaría que su configuración no cambie significativamente durante su evolución temporal. Es por esto que una adecuada construcción de la configuración inicial suele ser determinante en el resultado obtenido.

En el transcurso de esta Tesis, se trabajó mayormente con sistemas que poseen una interfaz metal-ligando, ya sean NPs-moléculas o superficies-moléculas. Para estos sistemas, la disposición espacial de sus constituyentes es muy importante, por lo que la ingeniería para construirlas es una tarea para nada menor. A continuación se muestra uno de los procesos utilizados para la construcción de una configuración inicial, en el que una NP de Au es recubierta por moléculas de octanotiolato.

En cuanto a las NPs de Au se refiere, como ya hemos comentado en el Capítulo 1, éstas poseen variadas estructuras. Por ejemplo, pueden ser arreglos poliédricos (sólidos platónicos, arquimedianos, etc.), esféricos o amorfos. Además, la configuración más estable para cientos o miles de átomos puede no corresponder a la red cristalina que posee el metal en estado masivo. Esto requiere de la construcción de las partículas mediante el uso de los vectores correspondientes. No se hará una descripción detallada de cómo se construyen estas estructuras, pero sí debe quedar claro que se pueden presentar en diversas configuraciones, y muchas de sus propiedades dependerán de ello. La figura 3.4 muestra las variadas formas que pueden tener estas partículas.

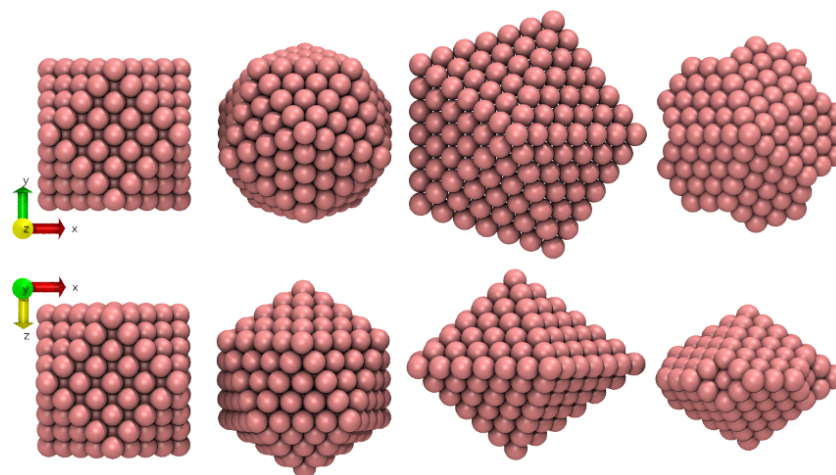


FIGURA 3.4: En la figura se muestran algunas de las variadas estructuras que pueden presentar las NPs metálicas. En este caso, se presentan cuatro estructuras para NPs de Au de tamaños similares. La vista inferior, corresponde a una rotación de 90° respecto del eje x. De izquierda a derecha se puede observar: cuboctaedro (309 átomos de Au), icosaedro (309 Au), decaedro (287 Au), decaedro de Marks (262 Au).

Las NPs se forman como resultado de la nucleación de los átomos metálicos generados a través de la reducción de iones metálicos en solución. La concentración de los átomos metálicos (o especies de crecimiento) aumenta con el tiempo, formando eventualmente una solución sobresaturada. Cuando la sobresaturación alcanza un valor crítico, los átomos comienzan a nuclear formando racimos (tales como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.).

Es conocido que la energía superficial (γ) es crucial para entender y predecir la morfología de los metales nobles. Dicha energía superficial, que se define como el exceso de energía libre por unidad de superficie de una cara cristalográfica particular, determina en gran medida el facetado y crecimiento de cristales de las partículas a escala nanométrica. En general aquellas caras cristalinas que minimizan el valor de γ predominan sobre las demás, así que, por lo general las caras cristalinas de bajo índice son las más estables: $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110)$. Sin embargo, a medida que las NPs se hacen más pequeñas, su estructura se transforma en decaédrica o icosaédrica, observándose en esta última exclusivamente planos cristalinos (111). La forma decaédrica aparecería en NPs más pequeñas que 2,5 nm, mientras que la icosaédrica estaría presente en NPs menores que 1,6 nm.

Las dos caras cristalinas más estables desde el punto de vista energético son la (111), que presenta una red hexagonal, y la (100), de estructura cuadrada. En particular, el plano (111) es el más importante en relación al estudio de SAMs de tioles. Es la cara

cristalina más estable y tiene la mayor densidad atómica y por ello las SAMs de tioles sobre esta cara serán las que presenten el mayor empaquetamiento posible.

Para recubrir las NPs de Au con las moléculas se hace uso del código de PACKMOL² [21, 22]. Mediante el mismo se puede crear una configuración inicial que representa a la estructura general de una NP pasivada con tioles. Las moléculas son dispuestas en regiones definidas del espacio, mientras que al mismo tiempo minimiza las fuerzas de repulsión inter-atómicas. De esta manera, se evita comenzar la simulación de una posición muy alejada del equilibrio.

A continuación se muestra el código utilizado y las estructuras necesarias para construir la configuración inicial³:

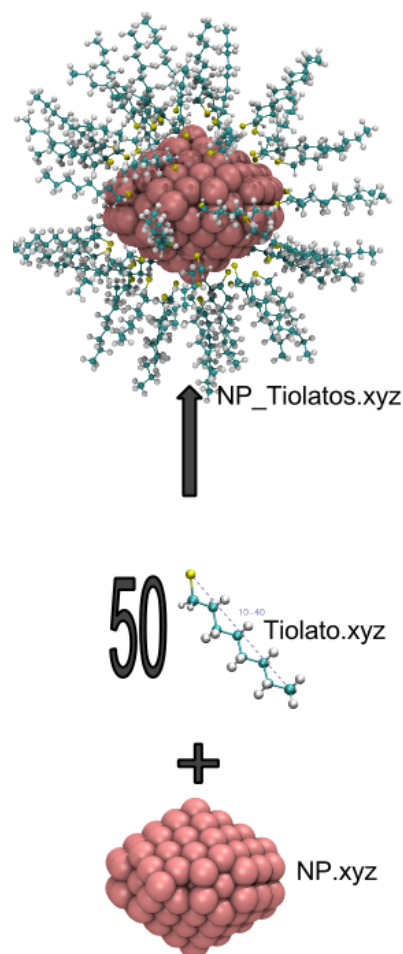
² El código PACKMOL es de distribución gratuita y puede ser descargado desde el siguiente enlace: <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol/>

³ Si quisiera generar esta estructura, haciendo [click aquí](#), será dirigido a los archivos y programas necesarios mencionados en la figura.

```

1  tolerance 3.0
2  discscale 1.5
3  seed 6329
4  output NP_Tiolatos.xyz
5  filetype xyz
6
7  structure NP.xyz
8  number 1
9  centerofmass
10 fixed 0. 0. 0. 0. 0. 0.
11 end structure
12
13 structure Tiolato.xyz
14 number 50
15 atoms 1
16 radii 3.
17 inside sphere 0. 0. 0. 10.5
18 outside sphere 0. 0. 0. 7.0
19 end atoms
20 atoms 7
21 radii 2.
22 inside sphere 0. 0. 0. 35.
23 outside sphere 0. 0. 0. 15.
24 end atoms
25 end structure
26

```



En la figura se muestra una NP de 147 átomos de Au, una molécula de octanotiolato, y la configuración de la NP recubierta. Mediante el código, situamos el centro de masas de la NP de Au en la posición (0,0,0). Luego, el átomo de S (*atoms 1*) es dispuesto en una región del espacio cercano a la superficie de la NP. Asimismo, el último átomo de C (*atoms 7*) de cada molécula es dispuesto en una zona alejada de la superficie.

3.2.1. Velocidad Inicial

En un gas ideal encerrado en un recipiente, el movimiento de las moléculas es completamente azaroso, es decir, todas las direcciones del espacio son igualmente probables. Pero, no es posible que todas las velocidades v de las moléculas sean igualmente probables, ya

que hay una relación lineal entre el valor cuadrático medio de la velocidad y la temperatura absoluta del gas ideal. En el equilibrio, las velocidades de las partículas se distribuyen según la función de Maxwell-Boltzman, definida para una temperatura dada. Así es que, generalmente, las velocidades iniciales se especifican asignándoles a cada partícula una componente de velocidad, (v_x, v_y, v_z) escogida al azar de una distribución de Boltzmann (ec. 3.1; fig. 3.5).

$$g(v_q, T) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_q^2}{2k_B T}} \quad q=x,y,z \quad (3.1)$$

Es habitual expresar la función anterior en forma adimensional utilizando una temperatura arbitraria T_c . Así, la función 3.1 se puede expresar como:

$$g(v_q, T) = \left[\frac{m}{2\pi k_B T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{v_q}{\sqrt{\frac{2k_B T_c}{m}}} \right)^2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} \right] \quad (3.2)$$

donde $\frac{T}{T_c}$ y $\frac{v_q}{\sqrt{\frac{2k_B T_c}{m}}}$ son valores de temperatura y velocidad reducidas (adimensionales). Generalmente, este valor de T_c viene dado por algún valor característico del sistema o en función de los parámetros que definen el potencial. Para un gas de Lennard-Jones, $T_c = \frac{\epsilon}{k_B}$, donde ϵ es uno de los parámetros del potencial.

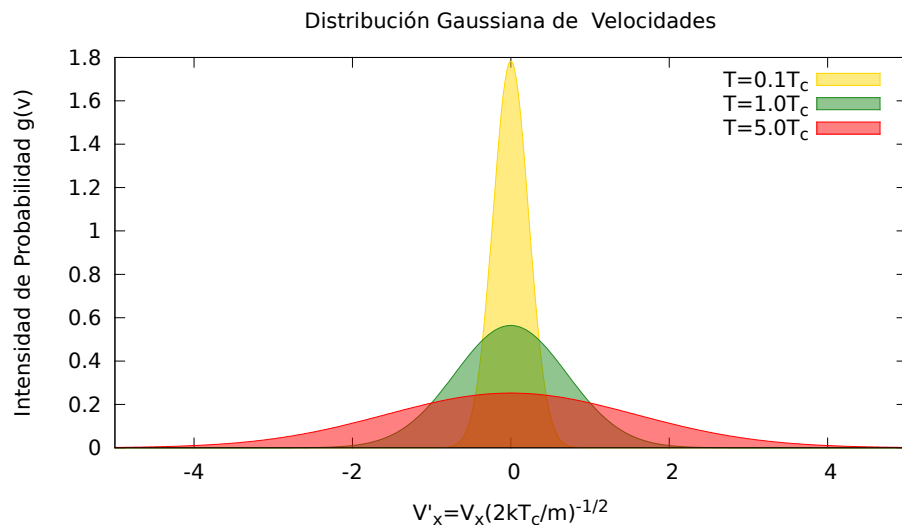


FIGURA 3.5: Distribución de una componente de velocidad, para un gas de Lennard-Jones a diferentes temperaturas reducidas.

Como $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, integrando sobre todas las direcciones posibles, se tiene la distribución de equilibrio de Maxwell-Boltzman (ec. 3.3; fig. 3.6).

$$f(v, T) = 4\pi v^2 \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (3.3)$$

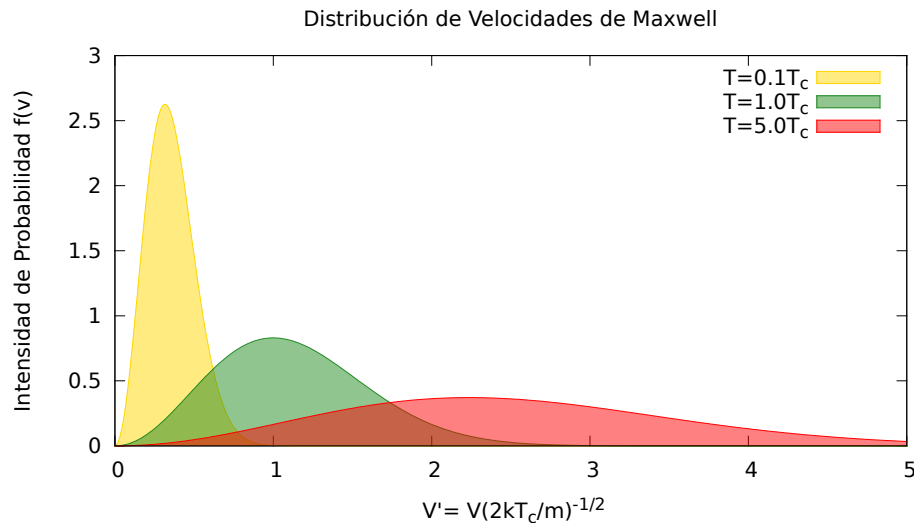


FIGURA 3.6: Distribución del modulo de las velocidades reducidas para un gas de Lennard-Jones a diferentes temperaturas reducidas.

Generalmente, la distribución inicial de velocidades se genera haciendo que el valor medio de las componentes sea cero

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0 \quad (3.4)$$

De esta manera, el valor de la velocidad cuadrática media, toma el valor dado por la ecuación 3.5.

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (3.5)$$

La imagen 3.7 muestra una representación de probabilidades (histogramas) para la velocidad v y las componentes v_x, v_y, v_z , para un gas de Lennard-Jones representado en la figura 3.3. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, las componentes de la velocidad se distribuyen según una distribución normal de Boltzmann, mientras que la velocidad se distribuye según Maxwell-Boltzmann.

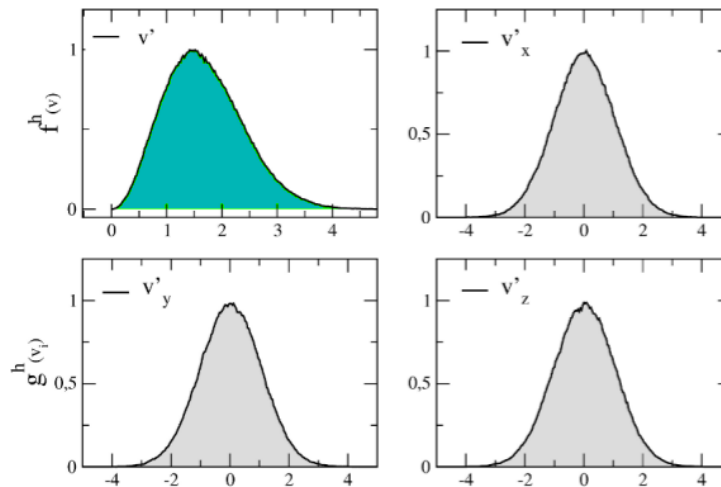


FIGURA 3.7: Distribución de velocidades a diferentes temperatura para un gas de Lennard-Jones a $T=1.1T_c$

3.2.2. Potencial Interatómico

Un punto muy importante en dinámica molecular y simulaciones en general es la elección del potencial interatómico del sistema. Es decir, los potenciales empleados deben ser consistentes con los fenómenos a simular. Si lo que se busca es sólo probar ciertos aspectos de un modelo teórico, lo mejor será emplear un potencial lo más simple posible que reproduzca la esencia de ese modelo. Diferente es la situación si lo que se desea es simular materiales reales: entonces el potencial deberá contener el máximo de información posible, de modo que pueda reproducir los resultados no sólo cualitativamente, sino también cuantitativamente.

Sin duda, el mejor método para obtener las fuerzas que actúan sobre los átomos es por medio de la mecánica cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un sistema de N partículas interactuantes. De hecho, ya se han desarrollado métodos para realizar esta tarea desde primeros principios, como el método de Car–Parrinello, que combina dinámica molecular con DFT (teoría del funcional de la densidad) [23]. Asimismo, mientras que las fluctuaciones de las posiciones relativas de los núcleos atómicos son del orden de los fs , los movimientos electrónicos corresponden a tiempos del orden as . Así, se puede aproximar que para el tiempo que toma generar una variación de las coordenadas nucleares, las fluctuaciones electrónicas se habrán estabilizado (Born-Oppenheimer). De todos modos, el costo computacional es elevado, pudiendo realizarse en la actualidad simulaciones de sistemas compuestos por decenas a algunos cientos de partículas.

Si se quiere ir más allá (miles de partículas), se debe establecer un compromiso entre la calidad del potencial y las posibilidades de cálculo. Esto es lo que mantiene viva la vigencia de los llamados potenciales empíricos y la búsqueda de nuevos métodos para mejorarlos. En general, estos potenciales se expresan en función de una serie de parámetros que se calibran ajustando los resultados obtenidos a valores experimentales o cálculos de estructura electrónica. Resumiendo lo dicho hasta aquí, en mecánica clásica, las fluctuaciones electrónicas son despreciadas (promediadas en el tiempo), y como resultado se obtienen potenciales efectivos que dependen exclusivamente de las coordenadas nucleares.

Bajo esta aproximación, en general, la energía potencial de un sistema de N átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los núcleos de los átomos, de la distancia entre dos de ellos, de la posición relativa entre tres átomos y demás parámetros que puedan representar el sistema:

$$U = \sum_{i=1}^N u_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N u_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.6)$$

El primer término u_1 representa las interacciones de un cuerpo con un potencial externo. u_2 representa las interacciones de dos cuerpos o de pares, u_3 , interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. El término de dos cuerpos, u_2 , sólo depende del módulo de la distancia inter-atómica $r_{ij} = |r_i - r_j|$. Los términos sucesivos $u_3(r_i, r_j, r_k)$, $u_4(r_i, r_j, r_k, r_l)$, \dots son interacciones de muchos cuerpos. Estos términos toman en cuenta los efectos sobre un átomo causados por tener más de un átomo alrededor de él. Por ejemplo, el término de tres cuerpos $u_3(r_i, r_j, r_k)$ es de mucha importancia en el caso de sólidos covalentes y moléculas, debido a los enlaces direccionales que ellos poseen (angularidad).

En dinámica molecular, las ligaduras del sistema son empleadas en forma explícita, es decir, no se utilizan para eliminar las coordenadas dependientes, sino que se efectúa la descripción del sistema con la totalidad de las coordenadas. Estas ligaduras ⁴ serán parámetros de los cuales dependerá el potencial de interacción elegido. Se propone una forma funcional en la que las partículas, al interactuar, ejerzan fuerza una sobre las otras. Estas formas funcionales propuestas para las interacciones surgen del gradiente de la energía potencial elegida para describir tal interacción. Lo que debe quedar claro es que

⁴Ligaduras Holónomas son las que pueden ser expresadas en función de las coordenadas y del tiempo. Estas ligaduras permiten eliminar grados de libertad del sistema.

en la implementación de la dinámica molecular, las fuerzas de interacción no surgen como consecuencia de una ligadura expresada en términos de Lagrange, sino, mas bien, el valor de la fuerza surge de una forma funcional propuesta *ad-hoc*.

3.2.2.1. Potencial para moléculas

Respecto de lo expuesto anteriormente, OPLS (*Optimized Potentials for Liquid Simulations*) es un campo de fuerza genérico, aplicable a una amplia variedad de moléculas orgánicas para describir su estructura y energía [24]. La energía potencial se define como una suma de cinco términos:

$$\begin{aligned}
 E = & \overbrace{\sum_{\text{pares}} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4 \sum_{\text{pares}} \epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)}^{\text{INTER Molecular}} \\
 & + \overbrace{\sum_{\text{enlaces}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{ángulos}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2}_{\text{INTRA Molecular}} \\
 & + \sum_{\text{torsiones}} \frac{V_1^i}{2} [1 + \cos(\phi_i)] + \frac{V_2^i}{2} [1 + \cos(2\phi_i)] \\
 & + \frac{V_3^i}{2} [1 + \cos(3\phi_i)]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Una característica distintiva de los parámetros que definen el potencial es que fueron optimizados para adaptarse a las propiedades experimentales de líquidos, tales como la densidad y el calor de vaporización, además de perfiles de energía de torsión en fase gaseosa.

Las interacciones *inter*-moleculares (interacciones de no enlace) son descritas por potenciales de Coulomb y Lennard-Jones (Van der Waals). Las *intra*-moleculares son descritas por funciones cuadráticas para enlaces (2 cuerpos) y ángulos (3 cuerpos), y una sumatoria de funciones armónicas para la energía de torsión (4 cuerpos) (Ver figura 3.8).

El arreglo tridimensional de una molécula es una de las características mas importantes, ya que de ella dependerán sus propiedades físico-químicas. Este tipo de campos de fuerza, a pesar de su sencillez, resulta realmente muy preciso en describir la estructura molecular.

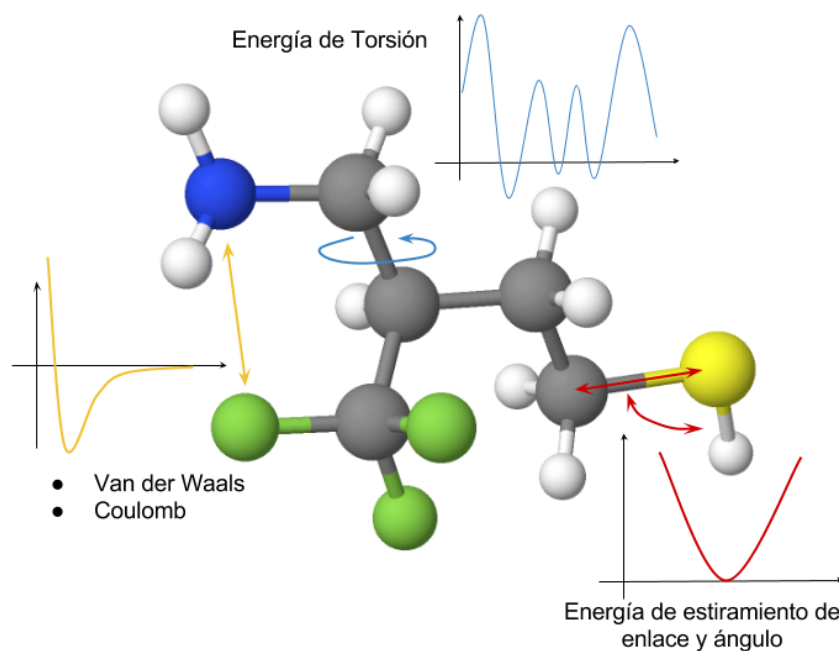


FIGURA 3.8: Representación de los términos utilizados para la descripción de la estructura y energía para una molécula.

3.2.2.2. Potencial para metales

Los campos de fuerza presentados en la sección anterior dependen de la posibilidad de definir y conocer las conexiones interatómicas. Generalmente, esto resulta intuitivo en el caso de moléculas, pero no así en el de los metales, dada la naturaleza deslocalizada del enlace metálico. Entonces, los potenciales mencionados hasta aquí no son aplicables, ya que no es posible describir correctamente las propiedades estructurales y elásticas, y simultáneamente describir la energía de cohesión y la formación de vacancias o defectos.

Por otro lado, el uso de potenciales de a pares (Lennard-Jones o Morse) está justificado cuando las nubes electrónicas están localizadas en los átomos individuales. Así es que este último, es una buena aproximación para simular gases raros, ya que las nubes electrónicas no se solapan y las interacciones son del tipo dispersivas. Debido a que el enlace metálico no puede ser descrito como densidades electrónicas localizadas, resulta necesario elegir potenciales que contengan una contribución de muchos cuerpos a la energía.

En este sentido, tanto Daw y Baskes [25] como Finnis y Sinclair [26] propusieron, para la simulación de metales, una forma de potencial más avanzado que los simples potenciales aditivos de pares. La metodología introducida por ellos se conoce como *método del átomo embebido* (EAM). Las bases del método EAM se fundamentan en la teoría del funcional

de la densidad. Esta teoría presupone que la energía total de un sistema es un funcional de la densidad electrónica solamente. Bajo esta idea inicial, Daw y Baskes aceptaron que la energía de cohesión de un átomo puede calcularse como la suma de la energía electrostática asociada a su propia densidad electrónica más la contribución debida a la densidad electrónica de los átomos vecinos en la posición del átomo, considerada como constante en la región que envuelve al átomo. De esta manera, tenemos, por un lado, la contribución electrostática repulsiva asociada a la interacción de los núcleos atómicos, y por otro, la contribución energética debida al embebimiento del átomo en la densidad electrónica del entorno.

Según esto, el potencial de interacción consta de dos partes: una interacción aditiva de pares entre los átomos, y un término de muchos cuerpos que depende de la densidad local en el punto en el que cada átomo esté localizado. Así, el potencial EAM se escribe formalmente como:

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\bar{\rho}_i) \right] \quad (3.8)$$

donde la función $V_{ij}(r_{ij})$ es la función potencial aditiva de pares que representa la repulsión entre los núcleos (y electrones internos); ρ_i es la densidad atómica total, y $F_i(\rho_i)$ es la denominada función de embebimiento del átomo en la densidad electrónica del entorno. La densidad atómica se aproxima como la superposición de las densidades atómicas individuales:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(r_{ij}) \quad (3.9)$$

donde ρ_j^α es la densidad aportada por el átomo j , de identidad α .

Este término de muchos cuerpos, que da un carácter de enlace metálico al potencial, significa que un átomo puede compensar una pérdida de **coordinación** reduciendo las distancias interatómicas con sus vecinos. Esto hace posible describir procesos de relajación y reconstrucción superficiales.

Las funciones de embebimiento y de repulsión de pares pueden ser obtenidas sólo en forma aproximada. Cálculos de primeros principios y datos empíricos de materiales

masivos han sido utilizados para generarlas en forma analítica. La aproximación de segundos momentos de la ecuación 3.8 para la energía total puede ser escrita como:

$$E_{total} = \epsilon \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right] \quad (3.10)$$

donde ϵ es un parámetro de dimensiones de energía, c es un parámetro adimensional y $V(r_{ij})$ es reescrito sin dimensiones. La raíz cuadrada del término de muchos cuerpos es una característica de la aproximación de muchos cuerpos y ρ_i ahora es expresada como una suma de potenciales de pares asociados con el sitio i

$$\rho_i = \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (3.11)$$

Es interesante notar que ningún tipo de dependencia direccional es incluida en la aproximación de segundos momentos, ya que ρ_i depende sólo de las distancias r_{ij} , que son escrita como la sumatoria de funciones del tipo $\phi(r_{ij})$.

Sutton y Chen [27] propusieron funciones sencillas para el proceso de parametrización de $V(r)$ y $\phi(r)$

$$\begin{aligned} V(r) &= \left(\frac{1}{r}\right)^n \\ \phi(r) &= \left(\frac{1}{r}\right)^m \end{aligned} \quad (3.12)$$

donde m y n son enteros positivos con $n > m$. Por ejemplo, para Au y Pt, ($n = 10, m = 8$), para Ag y Rh ($n = 12; m = 6$), y para Ni y Cu ($n = 9; m = 6$). Los resultados son genéricos dentro de un grupo dado (n, m), y extrapolar los resultados a otros miembros del mismo grupo sólo requiere reescalar los parámetros ϵ y α .

Una alternativa al potencial de Sutton y Chen es el potencial de Gupta [28]. Este último, también se basa en la aproximación de segundos momentos, pero propone funciones exponenciales para la parametrización. Para este campo de fuerza, la energía potencial del sistema depende de las distancias relativas r_{ij} entre los átomos metálicos, y se escribe como una suma sobre las contribuciones individuales de cada átomo i

$$E = \sum_{i=1}^{N_{atom}} E_i \quad (3.13)$$

La energía por átomo es escrita como una suma de dos contribuciones, una atractiva E_i^B y otra repulsiva E_i^R

$$E_i = E_i^R + E_i^B \quad (3.14)$$

donde

$$E_i^R = \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} A_{ij} e^{-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)}$$

$$E_i^B = - \left\{ \sum_{j, r_{ij} \leq r_c} \xi_{ij}^2 e^{-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

La fuerza sobre el átomo i es dada por la suma de la derivada negativa de la energía potencial con respecto de distancias inter-atómicas entre el átomo i y un átomo k , donde $r_{ik} \leq r_c$.

$$F_i = - \frac{dE_i}{dr_{ik}} = \sum_{k \neq i} \frac{d\phi_{ik}}{dr_{ik}} - \psi_{ik} \frac{d\psi_{ik}}{dr_{ik}} S(i) \quad (3.16)$$

donde

$$S(i) = \frac{1}{\sum_{j \neq i} \psi_{ij}^2}$$

y las funciones ϕ_{ij} ; ψ_{ij} ; $d\phi_{ik}/dr_{ik}$; $d\psi_{ik}/dr_{ik}$ están dadas por

$$\phi_{ij} = A_{ij} e^{-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)} \quad ; \quad \psi_{ij} = \xi_{ij} e^{-q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} - 1 \right)}$$

$$\frac{d\phi_{ik}}{dr_{ik}} = \phi_{ik} \frac{-p_{ik}}{r_{0ik}} \quad ; \quad \frac{d\psi_{ik}}{dr_{ik}} = \psi_{ik} \frac{-q_{ik}}{r_{0ik}}$$

Los parámetros p_{ij} , q_{ij} , A_{ij} , ξ_{ij} , r_{0ij} dependen de las especies atómicas. Por lo tanto, p_{ij} puede ser: p_{AA} , p_{BB} o p_{AB} ; y lo mismo para los demás parámetros. Aquí, r_c representa una distancia de corte apropiada, así la suma tiene contribuciones de los vecinos j del

átomo i que están dentro de una distancia menor o igual que r_c . Esto es, para interacciones homonucleares, es decir del tipo AA o BB, r_c es igual a la distancia a segundos vecinos respecto de una red cristalina fcc $\sqrt{2}r_{0ij}$ (r_{0ij} representa la distancia a primeros vecinos). Para interacciones heteronucleares, como las AB, la distancia de corte es el promedio aritmético ($r_{0AB} = 0,5(r_{0AA} + r_{0BB})$).

El potencial es entonces llevado suavemente al valor cero, a una distancia igual a la distancia de terceros vecinos $\sqrt{3}r_{0ij}$. Esto se realiza mediante una función polinómica, de forma tal que se asegure la continuidad del potencial y de sus derivadas primera y segunda.

El reemplazo es aplicado a cada uno de los términos del potencial.

Considerando el término E_i^R para $r_c \leq r_{ij} \leq r_{ext}$, reemplazamos la expresión de la ecuación 3.15 por el siguiente polinomio $p_1(r_{ij})$:

$$E_i^R = p_1(r_{ij}) = pr_5(r_{ij} - r_{ext})^5 + pr_4(r_{ij} - r_{ext})^4 + pr_3(r_{ij} - r_{ext})^3 \quad (3.17)$$

donde los coeficientes pr_5, pr_4, pr_3 se eligen de forma tal que empalmen con E_i^R y su primera y segunda derivadas para $r_{ij} = r_c$.

De la misma manera, para el término E_i^{band} de la ecuación 3.15, utilizamos el polinomio $p_2(r_{ij})$:

$$-E_i^B = p_2(r_{ij}) = pb_5(r_{ij} - r_{ext})^5 + pb_4(r_{ij} - r_{ext})^4 + pb_3(r_{ij} - r_{ext})^3 \quad (3.18)$$

donde los coeficientes pb_5, pb_4, pb_3 se eligen con el mismo objetivo que los coeficientes pr_5, pr_4, pr_3 .

$$ab = \frac{-\xi e^{-q\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{(r_{ext} - r_c)^3} \quad bb = -(q/r_0)\xi \frac{e^{-q\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{(r_{ext} - r_c)^2} \quad cb = -(q/r_0)^2 \xi \frac{e^{-q\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{r_{ext} - r_c} \quad (3.19)$$

	Au-Au	Co-Co	Au-Co
A/eV	0.210	0.189	0.141
ξ/ev	1.818	1.907	1.614
p	10.350	8.800	10.660
q	4.178	2.960	3.113
r_0	2.880	2.500	2.690
pr_5	-8.475×10^{-3}	-2.680×10^{-2}	-0.222
pr_4	-1.148×10^{-2}	-4.017×10^{-2}	-1.196
pr_3	-6.925×10^{-3}	-2.369×10^{-2}	-1.808
pb_5	-2.339	-7.450	-169.517
pb_4	-3.426	-13.054	-968.153
pb_3	-1.452	-6.395	-1491.062

TABLA 3.1: Parámetros del Potencial de Gupta para las interacciones: Au-Au, Co-Co, y Au-Co; y los coeficientes de la función de corte.

$$pb_5 = \frac{12ab - 6bb + cb}{2(r_{ext} - r_c)^2} \quad pb_4 = \frac{15ab - 7bb + cb}{r_{ext} - r_c} \quad pb_3 = \frac{20ab - 8bb + cb}{2} \quad (3.20)$$

$$ar = \frac{-Ae^{-p\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{(r_{ext} - r_c)^3} \quad br = -(p/r_0)A \frac{e^{-p\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{(r_{ext} - r_c)^2} \quad cr = -(p/r_0)^2 A \frac{e^{-p\left(\frac{r_c}{r_0}-1\right)}}{r_{ext} - r_c} \quad (3.21)$$

$$pr_5 = \frac{12ar - 6br + cr}{2(r_{ext} - r_c)^2} \quad pr_4 = \frac{15ar - 7br + cr}{r_{ext} - r_c} \quad pr_3 = \frac{20ar - 8br + cr}{2} \quad (3.22)$$

Originalmente, el potencial de Gupta fue parametrizado a partir de medidas experimentales para reproducir propiedades mecánicas de metales en su estado masivo. Luego, han habido parametrizaciones del mismo a partir de cálculos de DFT, para el estudio de propiedades de NPs. Desde entonces, han sido ampliamente utilizados para estudiar propiedades mecánicas de NPs y BNPs. Los parámetros utilizados, en la presente Tesis, para las duplas Co-Co, Au-Au, y Co-Au se presentan en la tabla 3.1.

3.2.2.3. Potencial para la interfaz metal-molécula

En el caso de las monocapas sobre sustratos metálicos, el potencial de interacción entre el grupo cabeza y los átomos superficiales tiene un rol muy importante en la localización,

orientación y movilidad de las moléculas adsorbidas. Es por esto que se invierten muchos esfuerzos en encontrar potenciales confiables para simular la adsorción. Muchos potenciales clásicos han sido desarrollados, parametrizados a partir de datos proporcionados por cálculos *ab initio* o experimentales, y utilizados para simular, especialmente, la formación de SAMs de alcanotioles sobre sustratos de Au.

En 1989, Hautman y Klein [29] simularon una monocapa de hexadecanotiol sobre un sustrato Au plano, y sin descripción atomística. La interacción S-Au fue representada con un potencial de la forma:

$$U(z) = \frac{C_{12}}{(z - z_0)^{12}} - \frac{C_3}{(z - z_0)^3} \quad (3.23)$$

donde C_i son los coeficientes de dispersión, z es la distancia perpendicular a la superficie y z_0 es la distancia de equilibrio.

Esta forma funcional 12-3⁵ se emplea para representar interacciones átomo-superficie, en las cuales sólo cuenta la altura del átomo respecto del sustrato. Adicionalmente, se agrega un potencial armónico para restringir el ángulo Au-S-C en la superficie. Los estudios son principalmente sobre conformaciones moleculares, ángulos de torsión y ordenamiento de la monocapa.

Posteriormente, Mahaffy *et al.* [30] realizaron un estudio de la difusión de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}$ (Butanotiolato) sobre una superficie de Au(111). En este trabajo, la interacción S-Au se representó con un potencial de Morse:

$$U(r) = D_e [\exp(2\alpha(r_e - r)) - 2 \exp(\alpha(r_e - r))] \quad (3.24)$$

donde r es la distancia real del enlace S-Au, $r_e = 2,65 \text{ \AA}$ es la distancia S-Au de equilibrio, $D_e = 0,38 \text{ eV}$ es la profundidad del pozo de energía potencial a la distancia de equilibrio y $\alpha = 1,47 \text{ \AA}^{-1}$ es un parámetro de anarmonicidad del enlace.

Los parámetros de este potencial fueron ajustados para reproducir la energía de adsorción de CH_3S (metanotiolato) sobre una superficie plana de Au(111) (1,91 eV fue el valor considerado por estos autores), obtenida experimentalmente con la técnica de desorción por temperatura programada (TPD) [31], y los datos teóricos disponibles en ese momento de sitio de adsorción (*hollow*), longitud de enlace y constante de fuerza

⁵Es llamado así por ser una ley de potencia de exponentes 12 y 3.

vibracional [32]. Esta parametrización no distingue entre ambos sitios *hollow* (fcc y hcp), sino que los considera esencialmente degenerados. La superficie de Au se relajó utilizando el potencial de medio efectivo corregido por Dinámica Molecular/Monte Carlo (MD/MC-CEM) [33]. Este potencial de Morse ha sido muy utilizado en la literatura [34–36], con distintas parametrizaciones.

Las primeras simulaciones de nanopartículas de Au recubiertas con alcanotioles deben ser atribuidas a Luedtke y Landman [37, 38], quienes estudiaron los aspectos estructurales, dinámicos y termodinámicos de estos sistemas utilizando dinámica molecular. En sus trabajos, los autores se focalizaron en dos sistemas: Au₁₄₀ y Au₁₂₈₉. Encontraron que en las formas pasivadas Au₁₄₀(C₁₂H₂₅S)₆₂ y Au₁₂₈₉(C₁₂H₂₅S)₂₅₈ los tiolatos se adsorben sobre las facetas cristalinas (111) y (100) de la nanopartícula para formar monocapas compactas. Estas SAMs sobre clusters presentan mayor densidad que las monocapas formadas sobre superficies planas de Au. En sus estudios, los átomos metálicos se mantuvieron fijos durante las simulaciones. Por lo tanto, la información estructural dinámica de las nanopartículas durante y después del proceso de pasivación no está disponible. Esta información es muy importante, sobre todo si se tiene en cuenta la fuerza del enlace S-Au, que compite con las fuerzas entre los átomos metálicos. En las simulaciones, la interacción del grupo cabeza con los átomos de Au se representó con un potencial de Morse, con parámetros similares a los reportados por Mahaffy [30]: $r_e = 2,9 \text{ \AA}$, $D_e = 0,4 \text{ eV}$ y $\alpha = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$.

Otra aproximación utilizada para la simulación de alcanotiolatos sobre superficies planas de Au se basa en el ajuste de una función periódica a partir de datos obtenidos con técnicas de cálculo *ab initio* [39–41]. Primero se obtienen las energías, distancias y ángulos de adsorción de metanotiolato sobre los distintos sitios de una superficie de Au(111), y luego se ajustan funciones de Morse para cada una de las posiciones superficiales calculadas. Con estos datos, se construye una superficie de energía potencial, ajustando los parámetros de la función periódica:

$$U = a_0 + a_1 \sum_{i=1}^3 \cos(k_i \cdot x) + a_2 \sum_{i=1}^3 \sin(k_i \cdot x) + a_3 \sum_{i=1}^3 \cos(2k_i \cdot x) + a_4 \sum_{i=1}^3 \sin(2k_i \cdot x) + a_5 \sum_{i=1}^3 \cos(3k_i \cdot x) \quad (3.25)$$

donde a_i son las constantes ajustadas, x es la posición del grupo tiolato y:

$$k_1 = k_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), k_2 = k_0 \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), k_3 = k_0(0, -1) \quad (3.26)$$

donde $k_0 = 4\pi/\sqrt{3}a$, y a es la distancia interatómica en Au masivo (2,884 Å).

Estos potenciales de tipo “caja de huevo” reproducen la adsorción de alcanotioles sobre superficies planas y fijas de Au(111), y el sitio de adsorción predicho es el *hollow* tri-coordinado. También logran reproducir las superestructuras hexagonales en condiciones de alto cubrimiento.

Para estudiar la ruptura de una SAM de alcanotioles sobre Au(111) cuando el sistema es bombardeado con átomos de Ar de alta energía, Liu y colaboradores [42] desarrollaron una forma funcional modificada del potencial de Morse (ec. 3.27), en la cual, básicamente, los parámetros dependen de la distancia entre el grupo tiolato y la superficie metálica.

$$U(r_{AuS}, D_e(r_y^\perp)) = D_e(r_y^\perp) f_c(r_{AuS}, r'_{max}(r_y^\perp)) \times \left\{ e^{2\alpha(r_e - r_{AuS})} - 2e^{\alpha(r_e - r_{AuS})} \right\} \quad (3.27)$$

En esta aproximación, la profundidad del pozo de energía potencial es una función de la distancia perpendicular del S a la superficie:

$$D_e(r_y^\perp) = \gamma + \beta \cos \left[\pi \frac{r_y^\perp - r_{max}}{r_{min} - r_{max}} \right] \quad (3.28)$$

donde $r_{min} \leq r_y^\perp \leq r_{max}$. Los valores de γ y β se eligen de manera que el par S-Au tenga carácter de adsorbato con $D_e = 0,365$ eV cuando S está sobre la superficie, y que tenga carácter gaseoso con $D_e = 2,59$ eV cuando la molécula haya sido expulsada por el bombardeo. La razón de tal modificación es que el valor apropiado de $D_e = 0,365$ eV para la interacción Au-S en la superficie es demasiado pequeña para describir el carácter de enlace molecular Au-S en la fase gaseosa [30, 43]. Este razonamiento, indica que la energía de interacción debería ser función de la coordinación.

El potencial es llevado a cero suavemente con una función de corte para largas distancias:

$$f_c(r_{AuS}, r'_{max}(r_y^\perp)) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\pi \frac{r_{AuS} - r'_{min}}{r'_{max}(r_y^\perp) - r'_{min}} \right] \quad (3.29)$$

r'_{max} cambia con respecto a r_y^\perp según:

$$r'_{max}(r_y^\perp) = 4,70 + 1,30 \cos \left[\frac{\pi(r_y^\perp - r_{min})}{r_{max} - r_{min}} \right] \quad (3.30)$$

Para reproducir las fuerzas repulsivas a distancias cortas, se empalmó el potencial de Morse con un potencial de Molière de la forma:

$$U(r_{AuS}) = -\frac{1}{A} e^{Ar_{SAu}+B} + C \quad (3.31)$$

Con este potencial, los autores realizaron análisis de los fragmentos producidos cuando los átomos de Ar impactan contra la SAM. La necesidad de modificar el potencial surge por la diferencia del carácter del enlace S-Au cuando el átomo de Au se encuentra formando parte de la superficie, o en fase gaseosa, como un pequeño cluster metal-molécula.

Hasta ese momento, todas las simulaciones clásicas de sustratos de Au pasivados con alcanotioles se limitaban a sistemas en los cuales la superficie metálica era plana (con o sin descripción atomística), o a nanopartículas en las cuales los átomos de Au se mantenían fijos. Sin embargo, cálculos *ab initio* muestran que, debido a la fuerte interacción con el grupo tiolato, los clusters de Au son perturbados por la adsorción de las moléculas [44]. Esto sugiere que las simulaciones con potenciales clásicos deberían incluir la dinámica del sustrato.

Zachariah y colaboradores [45] reportaron un estudio de Dinámica Molecular sobre la estabilidad mecánica y térmica de nanopartículas de Au de unos 50Å de diámetro pasivadas con alcanotioles, en una aproximación en la que todos los átomos son móviles. Los potenciales utilizados para representar las interacciones son una combinación de un potencial de Morse de pares para el enlace S-Au, y el Método del Átomo Embebido (EAM) para la representación del enlace metálico.

Los resultados que ellos obtuvieron muestran que la superficie de las nanopartículas se vuelve altamente corrugada por la adsorción de las moléculas. Además, cuando la temperatura se eleva, las moléculas de alcanotiol atraviesan la superficie, y quedan incluidas dentro del corazón metálico, a temperaturas mucho menores que las de fusión de los NCs sin pasivar, dando como resultado situaciones poco realistas. El motivo por el cual se observan estas sobrecoordinaciones del átomo de S se debe a que los potenciales aditivos

de a pares representan cada enlace de manera independiente, sin considerar el entorno químico de las especies. Por lo tanto, mientras mayor sea el número de enlaces formados, más negativa será la energía potencial total del sistema. En el caso de superficies planas inmóviles (111), el sitio de adsorción reproducido con la utilización de estos potenciales será el de máxima coordinación: *hollow* tri-coordinado. Si se le da al sustrato libertad para moverse, el sistema intentará adquirir configuraciones que impliquen una mayor cantidad de enlaces. Si dicho sustrato metálico es de baja dimensionalidad (nanopartículas o alambres), las interacciones entre los átomos de Au no serán tan cohesivas como las que existen en las superficies masivas. Así, los átomos metálicos podrían migrar para generar mayor cantidad de enlaces Au-S. Como consecuencia, el uso de potenciales de pares para la interacción S-Au con sustratos no fijos lleva a situaciones no reales, con corrugaciones exageradas y átomos sobrecoordinados.

Los potenciales de simetría esférica han sido ampliamente utilizados en físico-química computacional. Tal es el caso del potencial de Lennard-Jones o Morse, por ejemplo en el estudio de coloides. Esto se debe a que, a una determinada escala, la estructura superficial de la partícula coloidal puede considerarse isotrópica sin introducir una sobresimplificación. De esta manera, las interacciones relevantes dependen únicamente de la distancia relativa entre las partículas. Sin embargo, en otros sistemas, las heterogeneidades presentes en la superficie hacen que las interacciones adquieran un marcado carácter anisotrópico. Así es que éstas no pueden ser promediadas en un potencial efectivo de simetría esférica. Es decir, las interacciones dependerán del entorno químico concreto en el cual se produzca dicha interacción. En otras palabras, el entorno tendrá implicancias significativas en la extensión de la interacción.

3.3. Algoritmos de evolución

Estos algoritmos son los que proporcionan la estructura matemática que permite la exploración del espacio de las configuraciones, o más generalmente de las fases, con algún objetivo determinado. Los objetivos pueden ser:

- Generar una trayectoria en función del tiempo en el espacio de las fases, para obtener propiedades dinámicas o termodinámicas.

- Generar un muestreo en el espacio de las configuraciones, para obtener propiedades termodinámicas.
- Encontrar la configuración que minimiza “localmente” la energía del sistema.
- Encontrar la configuración que minimiza “globalmente” la energía del sistema.

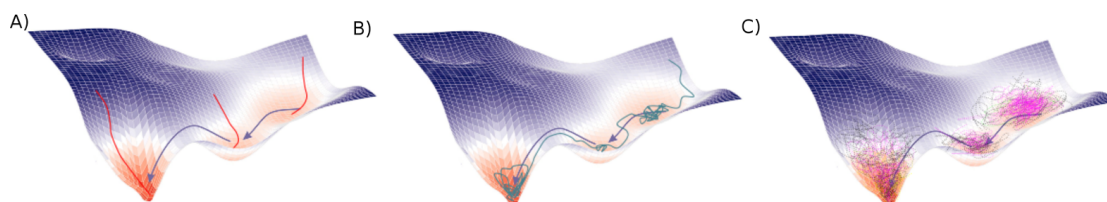


FIGURA 3.9: A) Algoritmo de minimización local, B) Dinámica Molecular, C) Muestreo Estocástico.

3.3.1. Dinámica Molecular

La mecánica se encuentra inmediatamente con un problema: es imposible resolver analíticamente las ecuaciones de movimiento de un sistema compuesto por más de dos partículas. Este impedimento fundamental es “conocido como el problema de muchos cuerpos” (¡donde decir 3 es ya decir mucho!). Por lo tanto, una ventaja fundamental de usar códigos para ser ejecutados en computadora es la posibilidad de tratar sistemas que no pueden resolverse analíticamente.

De forma general, los resultados numéricos estarán en consonancia con la intuición desarrollada para estudiar modelos solubles analíticamente, y su mayor importancia será la de aportar valores cuantitativos. Habría que decir también que, en algunos casos, los resultados numéricos contribuyen al desarrollo de nuestra intuición y será esencial para el entendimiento del sistema.

Una introducción simple al mecanismo mediante el cual funciona una Dinámica Molecular la puede ofrecer un pseudo código de *Fortran90*. Consideremos el más simple posible, con el objetivo de remarcar las partes esenciales.

```
1 program DM           !Programa de dinamica molecular
2 use datos
3 call configuracion_inicial(r)
4   call velocidad_inicial(p)
5   t=0.0_d0
6   do while(t<tmax)  !Hacer mientras se cumpla que t<tmax
7     call fuerzas(r,p,f,e)
8     call evolucion(dt,r,p,f)
9     t=t+dt
10  enddo
11     call propiedades
12 end program DM
```

El pseudo código, secuencialmente debe realizar lo siguiente:

1. Usar o leer datos y parámetros que especifiquen las condiciones de la dinámica molecular. Generalmente, estos son cantidad de partículas, paso de tiempo, campo de fuerza, temperatura, volumen, entre otros.
2. Seleccionar o construir una configuración inicial.
3. Asignar a cada partícula una velocidad inicial.
4. Evaluar la fuerza sobre cada partícula.
5. Integrar las ecuaciones de Newton para generar un nuevo conjunto de posiciones y velocidades.
6. Las etapas 4 y 5 se repiten hasta que se ha computado la evolución del sistema durante el tiempo requerido (tmax).
7. Por último, utilizar la información de las trayectorias para calcular propiedades de ensamble (“promedio”) del sistema.

Entonces, la simulación computacional con dinámica molecular (DM) nos brinda la evolución del modelo (no del sistema mecánico real) a través del tiempo. Además, puesto que se consideran las velocidades de las partículas, también se puede calcular la energía cinética del sistema. Esta es una característica distintiva de la DM respecto de otros métodos.

3.3.2. Algoritmos de integración

El motor principal del programa de DM es su algoritmo de integración el cual es requerido para resolver, en el tiempo, las ecuaciones de movimiento. Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton (o, equivalentemente, las de Hamilton). Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas, donde el paso de tiempo es discreto (Δt).

Existen varias características deseables que un algoritmo de integración de ecuaciones de movimiento debe cumplir:

- **Debe permitir un paso de integración temporal relativamente grande.** En general, el tiempo total de simulación debe ser mucho mayor que los tiempos típicos en el sistema a simular. Además, los pasos de tiempo deberán ser al menos 10 veces menores que el período del modo vibracional de mayor frecuencia del sistema.
- **Debe ser numéricamente estable.** Es decir, los errores numéricos introducidos por la precisión finita no se deberán amplificar en el cálculo numérico.
- **Ser rápidos y requerir poca memoria.** Esta característica se encuentra relacionada con la cantidad de evaluaciones de las fuerzas en un instante de tiempo t . Para un sistema de N partículas, evaluar en forma directa las fuerzas ejercidas entre pares de partículas, requiere del orden de (N^2) operaciones.
- **Debe satisfacer las leyes de conservación de energía y momentos.**
- **Debe reproducir las trayectorias clásicas con buena precisión.** Aún así, debido a la naturaleza de las interacciones inter-atómicas, las trayectorias en el espacio de las fases suelen ser caóticas. Es decir, una perturbación infinitesimal se desarrollará en forma exponencial, por lo que con una descripción de precisión moderada de las trayectorias será suficiente.

Uno de los más utilizados en dinámica molecular es el "Velocity-Verlet" [46, 47]. La ecuación para la posición es:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t^2 + \vartheta(\Delta t^3) \quad (3.32)$$

y para la velocidad:

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \Delta t^2 \quad (3.33)$$

Estas ecuaciones se deben resolver en simultáneo para las N partículas que forman el sistema. En estas ecuaciones, $\vec{a}(t)$ es la aceleración sobre una partícula determinada. Esta es calculada como la fuerza total que actúa sobre la misma y dividiendo por su masa ($\frac{\vec{F}}{m}$).

Al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para un sistema aislado, la simulación computacional con dinámica molecular reproduce de manera natural el ensamble microcanónico. Es decir, éste produce configuraciones en el espacio de las fases, de tal modo que la energía total, el número de partículas y el volumen resultan constantes. Para un algoritmo de precisión infinita, la energía total tendría fluctuación nula.

En los casos en que se necesiten computar propiedades a temperatura constante, existen formas de modificar las ecuaciones de movimiento para producir tales condiciones. Pero en contraste con lo anterior, las trayectorias ya no representarán soluciones de las ecuaciones de Newton. Generalmente se utilizan *termostatos* para este tipo de dinámicas moleculares. Por termostato debe entenderse un algoritmo que produce fluctuación de la energía total del sistema para mantener la temperatura constante.

Antes de considerar diferentes algoritmos para realizar DM a temperatura constante, conviene indicar cuáles son los elementos que se tienen en cuenta al hablar de temperatura constante. Desde el punto de vista de la mecánica estadística, no hay ambigüedad: podemos imponer una temperatura dada a un sistema, poniendo a éste en contacto térmico con un reservorio infinito de energía (Baño Térmico). Bajo estas condiciones, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado particular de energía es dado por la distribución de Boltzmann, y para un sistema clásico, la distribución de velocidades es la correspondiente a la función de Maxwell-Boltzmann (Ver ec. 3.3).

En particular, existe una relación simple entre la temperatura del baño térmico y la energía cinética por partícula:

$$m\langle v_\alpha^2 \rangle = 3k_B T \quad (3.34)$$

donde m es la masa de la partícula, v_α es una componente de la velocidad. Esta relación, a menudo, es utilizada para calcular la temperatura en una simulación de DM, donde la energía total es constante. Sin embargo, la condición de temperatura constante no es equivalente a la condición de que la energía cinética por partícula sea constante. Para aclarar esto, consideremos la varianza relativa de la energía cinética por partícula de un sistema en contacto con un baño térmico. La varianza en la energía cinética de una partícula dada está relacionada con el segundo y el cuarto momento de la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Para el segundo y el cuarto momento, tenemos:

$$\langle v^2 \rangle = \int g(v, T) v^2 dv = \frac{3k_B T}{m} \quad (3.35)$$

$$\langle v^4 \rangle = \int g(v, T) v^4 dv = 15 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2$$

La varianza relativa de la velocidad cuadrática media de una partícula es:

$$\frac{\sigma_{v^2}^2}{\langle v^2 \rangle^2} \equiv \frac{\langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2}{\langle v^2 \rangle^2} = \frac{15 \left(\frac{k_B T}{m} \right)^2 - \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^2}{\left(\frac{3k_B T}{m} \right)^2} = \frac{2}{3} \quad (3.36)$$

Si consideramos la energía cinética por partícula como una medida de la temperatura instantánea, entonces encontraríamos que, en un ensamble canónico, esta temperatura (denotada por T_c) fluctúa. Su varianza relativa es:

$$\begin{aligned}
 \frac{\sigma_{T_c}^2}{\langle T_c \rangle_{NVT}^2} &\equiv \frac{\langle T_c^2 \rangle_{NVT} - \langle T_c \rangle_{NVT}^2}{\langle T_c \rangle_{NVT}^2} \\
 &= \frac{[m^4 (N \langle v^4 \rangle + N(N-1) \langle v^2 \rangle^2)] - [m^2 N \langle v^2 \rangle]^2}{[m^2 N \langle v^2 \rangle]^2} \\
 &= \frac{N \langle v^4 \rangle + N(N-1) \langle v^2 \rangle^2 - N^2 \langle v^2 \rangle^2}{N^2 \langle v^2 \rangle^2} \tag{3.37} \\
 &= \frac{N \langle v^4 \rangle - N \langle v^2 \rangle^2}{N^2 \langle v^2 \rangle^2} \\
 &= \frac{\langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2}{N \langle v^2 \rangle^2} = \frac{2}{3N}
 \end{aligned}$$

Es así que, de hecho, para un ensamble de un sistema finito, la temperatura cinética instantánea T_c fluctúa. Es más, si fuéramos a mantener la energía cinética media por partícula rigurosamente constante, como se realiza en los métodos de dinámica isocinética o en los métodos de escaleo de velocidades, entonces no estaríamos simulando el verdadero ensamble a temperatura constante. En la práctica, la diferencia entre los algoritmos isocinéticos y canónicos es casi imperceptible. Pero, en general, pueden aparecer problemas si las simulaciones isocinéticas son usadas para medir propiedades de equilibrio que son sensibles a las fluctuaciones.

3.3.2.1. Termostato de Berendsen

En general, se pueden identificar dos tipos de termostatos: los locales y los globales. Mientras los últimos actúan sobre todas las partículas del sistema, la acción de los primeros se realiza sobre un subconjunto de éstas.

Berendsen es un ejemplo de termostato global. El mismo funciona aplicando un factor de escaleo a las velocidades de todas las partículas del sistema, de acuerdo con la temperatura de referencia T_{ref} . El sistema es acoplado a un reservorio de energía infinita, de tal forma que el intercambio energético mantiene constante la temperatura. El grado de acoplamiento con el reservorio está dado por el parámetro λ del termostato.

La implementación de este algoritmo es sencillo y puede ser utilizado en conjunto con el algoritmo "Velocity-Verlet", reescalando las velocidades en cada paso de integración de las ecuaciones de Newton.

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{ref}}{T(t')} - 1 \right)} \quad (3.38)$$

$$\vec{v}_i(t') = \lambda \vec{v}_i(t') \quad (3.39)$$

El factor de escaleo λ queda definido mediante la constante de tiempo τ . El valor mínimo que puede tomar τ es Δt , y éste corresponde al caso de mayor acoplamiento con el reservorio de energía. En el caso límite en el que $\tau \rightarrow \infty$, el sistema queda desacoplado del reservorio, por lo que se reproduce el ensamble microcanónico. Este termostato logra mantener la temperatura constante, pero la fluctuación de la energía no corresponde al ensamble canónico. Se trata más bien de un algoritmo en el cual la energía cinética es la que se mantiene constante.

3.3.2.2. Termostato de Andersen

Este es un ejemplo de termostato local [48], e igualmente que el método de Berendsen, éste puede ser utilizado con el algoritmo "Velocity-Verlet". Esto se debe a que este algoritmo también está basado en la modificación de las velocidades. Pero no se produce un escaleo, sino que, más bien, se asigna a cada partícula una velocidad que proviene de la distribución de equilibrio de Maxwell-Boltzmann. Este pseudocódigo muestra cómo puede ser incorporado en un código de dinámica molecular:

```

1  !Termostato de Andersen : dt [fs] ; fcol [1/fs] ; T[K]
2  kT = boltzmann * T
3  rate = dt*fcol/N**(2/3)      ! prob. escaleo por particula [0,1]
4  do i = 1, N                  ! Ciclo sobre las N particulas.
5      trial = random ()        ! Dist. aleatoria unif. [0,1]
6      if(trial < rate) then
7          speed = sqrt(kT/masa(i)) ! Define Dist. Maxwell-Boltzmann
8          do j = 1, 3
9              v(j,i) = speed * normal () ! Selec. velocidad desde Dist. Maxwell-
              Boltzman
10         end do
11     end if
12 end do
13

```

Por ejemplo, para un $\Delta t = 1fs$ y un factor de colisión $fcol = 0,25$, la probabilidad de seleccionar una partícula para asignar una nueva velocidad es $rate = 0,017$, si el sistema consta de 55 partículas. Al igual que el caso anterior, el factor de acoplamiento con el termostato es una situación de compromiso entre mantener la temperatura constante y no generar una disrupción de la dinámica (ver figura 3.10).

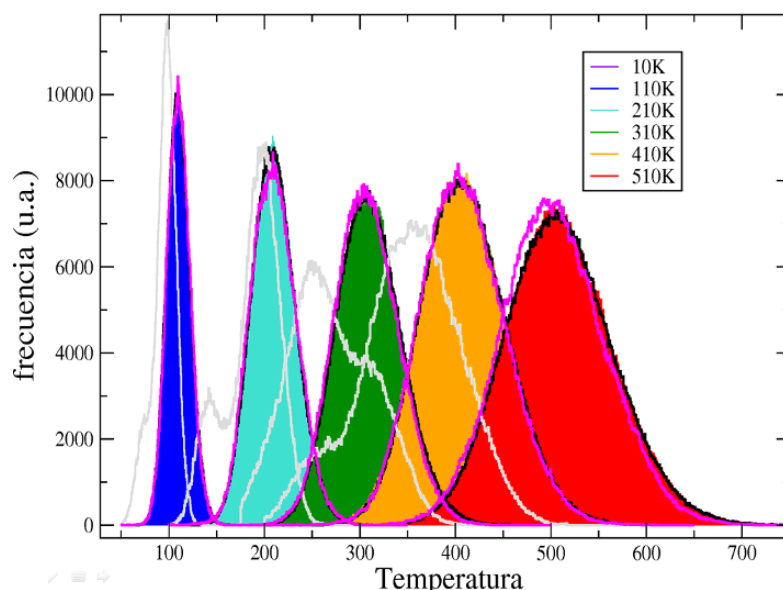


FIGURA 3.10: Histogramas de temperatura obtenidos para un sistema de 55 átomos para diferentes valores de $fcol[fs^{-1}]$. En color: $fcol = 0,70$, Negro $fcol = 0,05$, Rosa $fcol = 0,01$, Gris $fcol = 0,0001$

Este termostato, además de mantener la temperatura constante, produce fluctuaciones de la energía que pertenecen al ensamble canónico (NVT). Por lo tanto, se puede generar un ensamble canónico a partir de las trayectorias de la dinámica molecular.

3.3.2.3. Dinámicas de Langevin

La dinámica de Langevin permite describir la física del movimiento browniano. Este fenómeno corresponde al movimiento aleatorio observado en una partícula microscópica, que se encuentra inmersa en un fluido de partículas significativamente más livianas y a una cierta temperatura. La velocidad de la partícula de mayor masa varía de forma aleatoria como consecuencia de las colisiones con las partículas ligeras. Sin embargo, si se aumenta la resolución temporal de la observación, este comportamiento aleatorio es en realidad el desplazamiento neto después de muchas variaciones pequeñas en la velocidad de la partícula. De esta manera, este fenómeno puede llegar a ser un proceso de Markov, dependiendo de la escala de tiempo impuesta por la observación experimental. Esto ocurre, en general, con todos los procesos de Markov naturales, puesto que la característica markoviana sólo se cumple de forma aproximada cuando los tiempo de observación son mayores que el tiempo de autocorrelación del movimiento microscópico. Esta es, precisamente, la escala temporal del movimiento mesoscópico. La ecuación que permite describir el movimiento browniano en su evolución es la ecuación de Langevin

$$m \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \vec{F}_d(t) + \vec{F}_v(t) + \vec{F}_r(t) \quad (3.40)$$

donde

$$\begin{aligned} \vec{F}_d(t) &= -\nabla V(r) \\ \vec{F}_v(t) &= -\gamma \vec{v}(t) \\ \vec{F}_r(t) &= \vec{F}_r(t) \end{aligned} \quad (3.41)$$

$\vec{F}_d(t)$ es la una fuerza determinista que depende del potencial de interacción entre las partículas masivas. $\vec{F}_r(t)$ es una fuerza aleatoria que representa las colisiones con las partículas ligeras y $\vec{F}_v(t)$ representa una fuerza de rozamiento o fuerza viscosa (función de la velocidad). Entonces, estas ecuaciones permiten simular un objeto inmerso en un medio

continuo ("solvente implícito") con el cual interactúa de manera estocástica, mediante una combinación de fuerzas aleatorias y de fricción.

Un algoritmo para resolver la ecuación 3.40, es el método de Ermak [49, 50]. En esta aproximación, las ecuaciones de movimiento se integran sobre un tiempo Δt , durante el cual se asume que las fuerzas que provienen de un gradiente de un potencial, se mantienen aproximadamente constantes. El algoritmo puede ser escrito como sigue:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + c_1 \Delta t \dot{\vec{r}}(t) + c_2 \Delta t^2 \ddot{\vec{r}}(t) + \mathbf{a} \\ \dot{\vec{r}}(t + \Delta t) &= c_0 \dot{\vec{r}}(t - \Delta t) + (c_1 - c_2) \Delta t \ddot{\vec{r}}(t) + c_2 \Delta t \ddot{\vec{r}}(t + \Delta t) + \mathbf{b}\end{aligned}\quad (3.42)$$

donde \mathbf{a} y \mathbf{b} son variables aleatorias con una densidad de probabilidad gaussiana bidimensional con la forma:

$$P(a_i, b_i) = \frac{(1 - c_{ab}^2)^{-\frac{1}{2}}}{2\pi\sigma_a\sigma_b} \exp \left[\frac{2c_{ab} \left(\frac{a_i}{\sigma_a} \frac{b_i}{\sigma_b} \right) - \left(\frac{a_i}{\sigma_a} \right)^2 - \left(\frac{b_i}{\sigma_b} \right)^2}{2(1 - c_{ab}^2)} \right]$$

$$\begin{aligned}\sigma_a^2 &= \frac{k_b T}{m} \frac{\Delta t}{\gamma} \left(2 - \frac{3 - 4c_0 + c_0^2}{\gamma \Delta t} \right) \\ \sigma_b^2 &= \frac{k_b T}{m} (1 - c_0^2) \\ c_{ab} &= \frac{k_b T}{m} \frac{(1 - c_0)^2}{\gamma \sigma_a \sigma_b}\end{aligned}\quad (3.43)$$

Los coeficientes, en estas ecuaciones, son:

$$\begin{aligned}c_0 &= \exp(-\gamma \Delta t) \\ c_1 &= (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_0) \\ c_2 &= (\gamma \Delta t)^{-1} (1 - c_1)\end{aligned}\quad (3.44)$$

y son dependientes del coeficiente de fricción γ de la ecuación 3.41. La correlación entre las variables aleatorias y la fricción permite que la ecuación de Langevin cumpla con el teorema de fluctuación-disipación. Otros esquemas han sido propuestos para mejorar la estabilidad del algoritmo cuando $\gamma \rightarrow \infty$. Este método es utilizado para generar trayectorias en el espacio de las fases a temperatura constante, aunque no reproduce

exactamente un colectivo canónico. Por otro parte, este tipo de dinámicas no conservan el momento lineal total y angular. Para algunas aplicaciones, esto puede significar un inconveniente.

3.3.3. Método de Monte Carlo

Este método es usado para generar configuraciones independientes en el espacio de fases. A diferencia de la dinámica molecular, es de carácter probabilístico o estocástico, por lo que hace uso intensivo de un generador de números aleatorios en su funcionamiento.

Para comprender el algoritmo, conviene mostrar el problema que es capaz de resolver, para luego explicarlo con un grado mayor de detalle. Supongamos que deseamos calcular una cierta propiedad \mathcal{A} de un sistema en el ensamble canónico. Según la mecánica estadística, el valor promedio de ensamble $\langle A \rangle_{NVT}$ está dado por:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \exp[-\beta \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\int \exp[-\beta \mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \quad (3.45)$$

Como la parte de energía cinética del Hamiltoniano depende cuadráticamente de los momentos \vec{p}^N , estos grados de libertad se pueden integrar analíticamente, quedando sólo una integral que depende de las coordenadas \vec{r}^N .

$$\langle A \rangle_{\text{Config.}} = \int \mathcal{A}(\vec{r}^N) \mathcal{Z}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (3.46)$$

donde

$$\mathcal{Z}(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)]}{\int \exp[-\beta \mathcal{U}(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N} \quad (3.47)$$

Nuestro problema, entonces, se reduce a lo siguiente: dada la energía potencial $\mathcal{U}(\vec{r}^N)$, calcular la función de probabilidad $\mathcal{Z}(\vec{r}^N)$ y luego hacer la integral. Para ello podríamos utilizar un método tradicional de cuadraturas. Sin embargo, como se trata de una integral de $3N$ dimensiones, resulta prohibitivo. Por ejemplo, supongamos una discretización bastante modesta de sólo 10 puntos por dimensión; para un sistema de $N = 9$ partículas, se deben realizar 10^{27} evaluaciones del potencial. Si estimamos $1ps$ por cada una, el tiempo de cómputo total sería de 32 millones de años; ¡Más de dos veces la edad del universo!.

Una alternativa a esto es hacer la integral por el método de Montecarlo. Supongamos que, por algún procedimiento, podemos generar aleatoriamente puntos en el espacio de configuraciones de acuerdo a la distribución de probabilidades $\mathcal{Z}(\vec{r}^N)$. Esto significa que, en promedio, el número de puntos n_i generados por unidad de volumen alrededor del punto \vec{r}_i^N es igual a $\mathcal{L}\mathcal{Z}(\vec{r}_i^N)$, donde \mathcal{L} es el número total de puntos generados. Por lo tanto, el promedio sobre configuraciones se puede calcular como sigue:

$$\langle A \rangle_{\text{Config.}} = \frac{1}{\mathcal{L}} \sum_{i=1}^{\mathcal{L}} n_i \mathcal{A}(\vec{r}_i^N) \quad (3.48)$$

Como $\mathcal{Z}(\vec{r}^N)$ es proporcional al factor de Boltzmann $\exp[-\beta\mathcal{U}(\vec{r}^N)]$, las configuraciones que tienen baja energía contribuirán significativamente, mientras que las de alta energía tendrán un peso estadístico relativo bajo. Por lo tanto, resulta clave idear un método que mayoritariamente genere puntos que tengan aporte significativo al valor medio. Esto es lo que se denomina "muestreo de importancia". Un procedimiento tal es, precisamente, lo que resolvió Metropolis. La heurística del algoritmo puede ser comprendida como sigue:

Consideremos la transición entre estados \vec{r}_a^N y \vec{r}_b^N , donde la probabilidad de que el sistema esté en el estado \vec{r}_a^N es ρ_a y en el estado \vec{r}_b^N es ρ_b . En el equilibrio, se cumple la condición del balance detallado o principio de reversibilidad microscópica, que indica que la probabilidad de transición $\vec{r}_a^N \rightarrow \vec{r}_b^N$ es igual a la probabilidad de transición en el sentido inverso. Esto se puede escribir como sigue:

$$\mathcal{W}_{ab}\rho_b = \mathcal{W}_{ba}\rho_a \quad (3.49)$$

donde \mathcal{W}_{ba} es la probabilidad de que ocurra la transición $\vec{r}_a^N \rightarrow \vec{r}_b^N$ y \mathcal{W}_{ab} es la probabilidad de que ocurra la transición $\vec{r}_b^N \rightarrow \vec{r}_a^N$.

Por otro lado, en el equilibrio, la probabilidad de encontrar al sistema en el estado \vec{r}_a^N es proporcional a $\exp(-\beta E_a)$. Equivalentemente, para el estado \vec{r}_b^N , la probabilidad es proporcional $\exp(-\beta E_b)$. Luego, la probabilidad relativa de los dos estados depende de la diferencia de energía potencial entre ambos y de la temperatura:

$$\frac{\rho_b}{\rho_a} = \exp(-\beta\Delta E_{ba}) \quad (3.50)$$

Reemplazando 3.50 en 3.49, tenemos:

$$\frac{W_{ba}}{W_{ab}} = \exp(-\beta\Delta E_{ba}) \quad (3.51)$$

De esta manera, observamos que la probabilidad de transición entre dos estados posibles también está controlada por el factor de Boltzmann. Esto nos da la clave de cómo escoger las configuraciones para tener siempre un peso estadístico relativo alto. Si al ir del estado \vec{r}_a^N al estado \vec{r}_b^N , el cambio de energía ΔE_{ba} es negativo, entonces la probabilidad W_{ba} vale 1 ("aceptamos la movida"). En el caso de que ΔE_{ba} sea menor que 1, entonces, la probabilidad de transición W_{ba} es $\exp(-\beta\Delta E_{ba})$. Como el cambio de energía es positivo, "aceptaremos la movida", pero con una probabilidad $W_{ba} < 1$. Aquellas transiciones de estados que involucren un cambio de energía grande y positivo, probablemente serán rechazadas.

En la práctica, si tenemos un sistema de N partículas sometido a una temperatura T , el algoritmo de Metropolis se implementa como se indica en el diagrama de la figura 3.11.

La secuencia de configuraciones generadas por el algoritmo de Metropolis puede ser entendida como los sucesivos puntos visitados por un caminante que se mueve azarosamente por todo el espacio de las configuraciones. Mientras más larga la caminata, la probabilidad de ocurrencia de los puntos que ésta conecta, se aproxima más estrechamente a la distribución de probabilidad canónica $\mathcal{Z}(\vec{r}^N)$. Por lo tanto, mediante este algoritmo, se genera, luego de $N \rightarrow \infty$ pasos, una distribución de probabilidades estacionaria, permitiendo muestrear el sistema en equilibrio termodinámico. Además, se favorecen las configuraciones visitando aquellas que mayor aporte realizan al valor de expectación de la variable que se desee determinar.

3.3.3.1. Monte Carlo multicanónico (MCm)

Esta técnica realiza el muestreo conformacional del sistema a través de un método de Monte Carlo híbrido, en el cual la movida de prueba se realiza con dinámica molecular, en

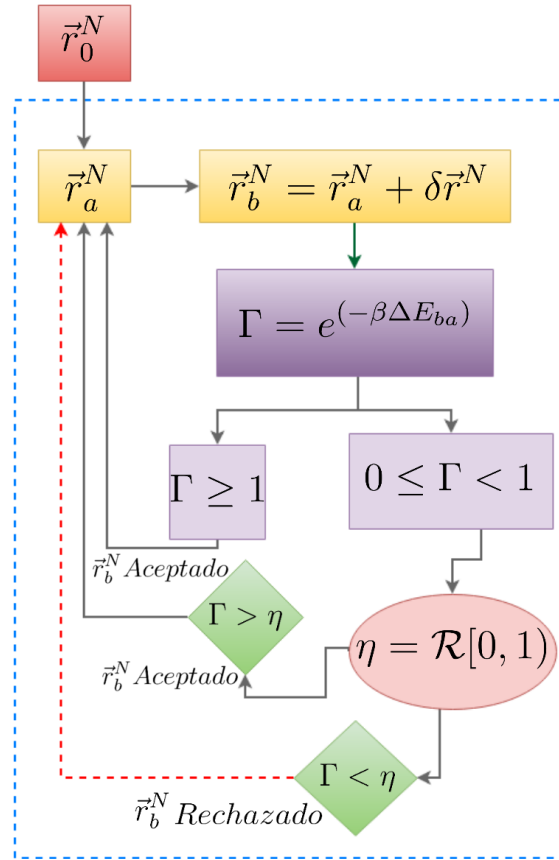


FIGURA 3.11: Diagrama de Flujo del algoritmo de Metropolis.

un ensemble sin sentido físico, el cual adopta, en vez del peso dado por la distribución de Boltzmann, uno artificial que asegura el máximo número de iteraciones entre los estados de menor y mayor energía por unidad de tiempo computacional [51, 52].

En el método multicanónico se construye un peso estadístico que es proporcional a la recíproca de la densidad de estados del sistema. Esto permite el muestreo de cada nivel de energía con la misma frecuencia, adquiriendo estructuras que contribuyen a las propiedades del sistema a diferentes temperaturas. Debido a que la densidad de estados no es conocida al inicio, los pesos se determinan mediante un proceso iterativo. Comenzando desde una primera iteración en la cual el muestreo se lleva a cabo en el ensemble Canónico a alta temperatura para asegurar la superación de las barreras energéticas más relevantes de la SEP, de esta forma se construye un histograma de energías. Este histograma contiene información sobre la densidad de estados en el intervalo de energía visitado, y por esta razón puede ser utilizado para construir un potencial para realizar la siguiente iteración. Durante la nueva iteración, el sistema muestrea niveles energéticos explorados durante la primera iteración con frecuencia constante, y visita niveles no explorados previamente. El

nuevo histograma contiene entonces información de la densidad de estados en un intervalo de energía más amplio. Dicho intervalo aumenta a medida que avanzan las iteraciones, alcanzando, idealmente, el mínimo global del sistema, a $T=0K$.

El conocimiento de la conformación del sistema en todo el intervalo de temperatura permite el cálculo de propiedades en función de la misma, a través de un procedimiento de repesado apropiado. En este caso pueden identificarse las temperaturas asociadas con la transición de fase del sistema.

3.4. Optimización de geometría

El objetivo de estas técnicas es optimizar la geometría del sistema, de acuerdo a una función de costo. En particular, dicha función es la energía potencial y se intenta obtener la geometría que hace mínimo su valor. Estos métodos de optimización se pueden clasificar en dos grandes bloques, distinguiendo por un lado los métodos de búsqueda local y, por otro, las denominadas técnicas de optimización global. El objetivo general de este último tipo de algoritmos es encontrar una buena aproximación al valor óptimo de una función en un espacio de búsqueda grande. A este valor se lo denomina "óptimo global", aunque claramente es putativo, puesto que es imposible conocer el valor óptimo.

En problemas de optimización, generalmente se recurre a algoritmos que brindan buenos tiempos de ejecución y soluciones óptimas. Pero cuando no existe una solución óptima bajo las restricciones dadas, o cuando no existe del todo, como es el caso de optimización global, se recurre a las heurísticas. Una heurística se trata de un algoritmo que, por ejemplo, normalmente encuentra buenas soluciones, aunque no hay pruebas de que la solución sea la óptima, que no exista una mejor o sea arbitrariamente errónea en algunos casos.

Los métodos de minimización local obtienen la mejor solución posible en las inmediaciones del punto inicial, atribuyéndoseles una fuerte dependencia del punto de arranque del algoritmo (configuración de partida). La mayor parte de los métodos locales utilizan la información del gradiente de la función de costo, requieren el cálculo de derivadas y, en definitiva, imponen sobre el espacio de búsqueda condiciones de continuidad y diferenciabilidad, por lo general, difíciles de garantizar.

Por el contrario, los métodos globales no hacen uso de la topología local de la SEP, por lo que no imponen demasiadas restricciones a la misma. Pero, al no utilizar la topología local de la SEP, generalmente se hace lenta su convergencia al resultado óptimo. Existen métodos que hacen uso de la topología local de la SEP, para aumentar la eficiencia de exploración. Un ejemplo es el algoritmo de salto de cuenca (*Basing-hopping*) que detallamos mas adelante.

A continuación se presentan los métodos empleados en esta Tesis.

3.4.1. Minimizaciones locales de energía

La mayoría de los procedimientos de minimización local son algoritmos iterativos, los cuales generan una secuencia de valores x_n que, en última instancia, convergen en el valor de x^* que minimiza a la función $f(x)$. Suponiendo que tenemos un valor de x_n , querríamos que el próximo valor que estimemos x_{n+1} cumpla la condición $f(x_{n+1}) \leq f(x_n)$. Estos métodos son de naturaleza determinista, puesto que la configuración óptima, queda absolutamente determinada por la configuración inicial.

Dentro de estos algoritmos se encuentran los llamados "métodos de minimización Newton", que se caracterizan por generar una aproximación cuadrática de $f(x)$ para puntos cercanos a x_n , utilizando una expansión de Taylor de segundo grado:

$$f(x + \Delta x) \approx f(x) + \Delta x^T \nabla f(x) + \frac{1}{2} \Delta x^T (\nabla^2 f(x)) \Delta x \quad (3.52)$$

donde $\nabla f(x)$ y $\nabla^2 f(x)$ son el gradiente y el Hessiano de f en el punto x_n . Esta aproximación es válida en el límite en que $\Delta x \rightarrow 0$. El algoritmo iterativo debe producir una secuencia de aproximaciones cuadráticas h_n ,

$$h_n(\Delta x) = f(x_n) + \Delta x^T \vec{\mathbf{g}}_n + \frac{1}{2} \Delta x^T \mathbf{H}_n \Delta x \quad (3.53)$$

donde $\vec{\mathbf{g}}_n$ y \mathbf{H}_n son el gradiente y el Hessiano de f en el punto x_n . Se quiere elegir un valor de Δx que minimize esta aproximación cuadrática (local) de f en x_n . Diferenciando la ecuación 3.53 respecto de Δx , conduce a:

$$\frac{\partial h_n(\Delta x)}{\partial \Delta x} = \vec{\mathbf{g}}_n + \mathbf{H}_n \Delta x \quad (3.54)$$

Igualando a cero la ecuación 3.54 y resolviendo para Δx :

$$\Delta x = -\mathbf{H}_n^{-1} \vec{\mathbf{g}}_n \quad (3.55)$$

Así $-\mathbf{H}_n^{-1} \vec{\mathbf{g}}_n$ es una dirección en la que, si movemos a x_n , se obtiene que $f(x_{n+1}) \leq f(x_n)$. En la práctica, el valor de x_{n+1} se elige como sigue:

$$x_{n+1} = x_n - \alpha \mathbf{H}_n^{-1} \vec{\mathbf{g}}_n \quad (3.56)$$

Aquí α es la longitud del "paso", tal que $f(x_{n+1})$ sea suficientemente menor que $f(x_n)$. En la práctica, el valor de α se va reduciendo hasta que la función llegue al mínimo.

Si la función tiene N variables, la matriz \mathbf{H}_n tiene N^2 elementos. Si N es grande, el tiempo necesario para calcular toda la matriz de forma exacta y calcular su inversa; puede ser computacionalmente prohibitivo. Es por esto que se busca una aproximación.

3.4.1.1. Algoritmo L-BFGS

Se trata de un método de minimización "quasi Newton", el cual se enfoca en la minimización local de funciones suaves de varias variables (sin restricciones), cuya forma analítica de la función y su gradiente son conocidos. Es un algoritmo muy eficiente y particularmente útil cuando el número de variables es grande. Esto se debe a que utiliza mucha menos memoria que otros algoritmos para el mismo problema, ya que no calcula explícitamente la matriz \mathbf{H}_n , sino que aproxima su inversa utilizando vectores gradientes sucesivos [53].

También pueden ser utilizados en el proceso de parametrización de energía potencial, en el cual se realiza una minimización del valor de una función de costo respecto de los parámetros que la definen. En el capítulo 6, se hará uso extensivo de este algoritmo en el proceso de construcción y parametrización de la función de energía potencial, que describe la interacción metal-molécula.

3.4.2. Optimizaciones globales de energía

Cuándo la función de costo (generalmente la energía potencial) tiene un gran número de mínimos locales, encontrar un óptimo local puede resultar en una tarea no demasiado compleja, usando los métodos clásicos de optimización local detallamos anteriormente. Pero, en estos caso encontrar el mínimo global es una tarea de mayor complejidad, pues los métodos analíticos no se pueden utilizar en la gran mayoría de los casos y las estrategias numéricas traen consigo un número grande de problemas.

3.4.2.1. Templado Simulado

Este método es una heurística para problemas de optimización global de energía, el cual imita en un nivel computacional el proceso físico a seguir, para obtener sólidos con configuraciones de energía mínima [54]. Como su nombre sugiere, una característica distintiva de este método es la variación de la temperatura.

El algoritmo comienza con un valor de T muy alto, que va decreciendo en cada iteración siguiendo un protocolo arbitrario, es decir, un protocolo que puede ser diferente para cada problema, pero que siempre debe terminar con $T = 0$. De esta manera, el sistema, inicialmente, podrá explorar extensivamente el espacio de las configuraciones, incluso las zonas de configuraciones de alta energía, para centrarse luego en regiones con estados de energía baja y, finalmente, cambiar sólo a estados con energías menores que la inicial, hasta alcanzar un mínimo.

La probabilidad de hacer una transición a un nuevo estado viene dada por el algoritmo de Metrópolis (Figura 3.11). Como ya hemos dicho, este depende tanto de la diferencia de energía entre los dos estados como del parámetro T . Es importante remarcar que la condición de que el sistema pase siempre a un estado de menor energía, no es en absoluto necesaria para el éxito del método. Cuando el cambio de energía es positivo, la probabilidad de transición relativa será siempre distinta de cero. Es decir, el sistema puede pasar a un estado de mayor energía ("peor solución") que el estado actual. Esta propiedad impide que el sistema se quede atrapado en un mínimo local. A medida que la temperatura tiende al mínimo, la probabilidad de transición a un estado de mayor energía tiende asintóticamente a cero, y, en el límite, el algoritmo estrictamente solo acepta cambios a estados de menor energía.

Debido a esta propiedad, la temperatura juega un papel muy importante en el control de la evolución del sistema. A temperaturas altas, el sistema tenderá a dar saltos grandes de energía entre los estados, mientras que a temperaturas más bajas, los cambios en energía serán menores. Así, en cada iteración, el algoritmo tiende a encontrar estados con menor energía total. Hay muchas maneras de disminuir la temperatura, siendo la más usual la exponencial, donde T disminuye por un factor < 1 en cada paso.

Este algoritmo también es susceptible de ser aplicado bajo un esquema de computo de dinámica molecular. En este esquema, la temperatura del sistema es controlada mediante la aplicación de un termostato.

3.4.2.2. Algoritmo de Basin-Hopping

Basin-Hopping (BH) [55–57] es una técnica de optimización global de naturaleza estocástica, cuyo algoritmo puede ser entendido como una combinación de otros dos métodos: un minimizador local (del tipo l-bfgs), acoplado a un Monte Carlo. Durante una optimización con este método, el muestreo en el espacio de configuraciones se realiza al igual que como fue planteado en el esquema dado por la figura 3.11. Es decir, desde una configuración inicial I , se genera una configuración de prueba T . Esta nueva configuración se acepta con una probabilidad relativa dada por el algoritmo de Metropolis. Generalmente, la configuración de prueba es muy diferente respecto de la que le dio origen. Naturalmente, esto podría llevar a obtener una muy baja probabilidad de aceptación de la misma. Pero, la potencia de este método radica en que el algoritmo de Metropolis es evaluado en los valores del mínimo de energía de la SEP. Estos valores de energía se obtienen a partir de minimizaciones locales de energía. Entonces, básicamente, se trata de una exploración de Monte Carlo en una SEP modificada. Pero esta transformación es muy conveniente, puesto que reduce considerablemente la cantidad de mínimos, permitiendo una exploración extensiva de la SEP.

3.5. Visualización y análisis de los resultados

Para visualizar los resultados de las simulaciones se ha empleado VMD (*Visual Molecular Dynamics*) [58], un programa que puede utilizarse para animar y analizar la trayectoria de una simulación de dinámica molecular.

Es de código abierto y además consta de extensiones al lenguaje TCL, lo que permite escribir rutinas propias para el análisis molecular. Por otra parte, las simulaciones se han llevado a cabo utilizando códigos propios y códigos libres (escritos en TCL), en los cuales es posible incluir características esenciales para el estudio planteado en la presente Tesis.

Hacia el final de la investigación, se pudieron unificar muchas de las herramientas desarrolladas en un software de modelado molecular TINKER, el cual es un paquete completo y general de dinámica molecular. TINKER tiene la capacidad de utilizar cualquiera de los diversos conjuntos de parámetros comunes, como OPLS (OPLS-UA, OPLS-AA), AMBER, CHARMM, entre otros. A partir de esta Tesis, el código de dinámica molecular ahora cuenta con la implementación del potencial Gupta para sistemas metálicos y bimetálicos, con la particularidad de que este se encuentra paralelizado con características OpenMP. Además, cuenta con el potencial desarrollado durante la presente Tesis para la descripción del enlace S-Au.

3.5.1. Propiedades estáticas

Una clase de propiedades observables son las funciones que caracterizan la estructura del sistema. Las propiedades estructurales estáticas de un sistema se pueden describir a través de la **función de distribución de pares**, $g(r)$. Esta cantidad se puede evaluar como el cociente entre la densidad promedio de partículas alrededor de una partícula dada, a una cierta distancia r , y el valor que le correspondería a un gas ideal en dicha posición:

$$g(r) = \frac{\langle n(r, r + \Delta r) \rangle V}{4\pi r^2 \Delta r N} \quad (3.57)$$

donde $n(r, r + \Delta r)$ indica el número de partículas j que existen entre r y $r + \Delta r$, teniendo como origen una determinada partícula i (sin incluir i esta entre 0 y Δr). La función de distribución de pares es proporcional a la probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia $r + \Delta r$. Siempre y cuando el potencial pueda ser expresado como una suma sobre pares, $g(r)$ puede ser directamente relacionada con propiedades termodinámicas como la energía libre mediante el Teorema de Trabajo Reversible.

$$W(r) = -k_B T \ln(g(r)) \quad (3.58)$$

donde $W(r)$ es el trabajo reversible para un proceso en el cual dos partículas son traídas desde una separación infinita hasta una distancia relativa igual a r . Si el proceso ocurre en el ensamble canónico (NVT), $W(r)$ es igual a la variación de energía libre de Helmholtz.

Una variación de la función $g(r)$ es la $RDF(r)$, por sus siglas en inglés (*Radial Distribution Function*), la cual tiene en cuenta la distribución de materia respecto del centro de masas del sistema.

$$RDF(r) = \frac{1}{dr} \sum_{k=1} \delta(kdr - r_i) \quad (3.59)$$

donde k es el número de incrementos (dr) en la distancia r , mediada desde el centro de masas de la NP de Au, y r_i es la distancia del i -ésimo átomo al centro de masas de la NP.

3.5.2. Propiedades dinámicas

Además de las propiedades de equilibrio de un sistema, se presentan otras propiedades, tales como el coeficiente de difusión o conductividad térmica, que caracterizan su comportamiento fuera del equilibrio. Para calcular este tipo de propiedades sin recurrir a la teoría cinética se pueden utilizar las funciones de autocorrelación, que dan una medida del tiempo que tardan en disiparse las fluctuaciones espontáneas del sistema.

El movimiento vibro-difusional de las moléculas se puede estudiar mediante funciones de autocorrelación temporal de velocidades (ACV). Esta queda definida por la ecuación 3.65. En el caso de átomos o moléculas con gran movilidad, el comportamiento de ACV es suave y prácticamente exponencial durante largo tiempo, donde las colisiones provocan que las partículas vayan perdiendo la memoria de su velocidad inicial. Un aumento de densidad reduce la movilidad molecular, favoreciendo la probabilidad de choques en los que la velocidad de las moléculas cambia de sentido. Esto se manifiesta en ACV con la presencia de zonas negativas.

Una de las ventajas de DM con respecto a MC u otras técnicas de simulación reside en que ofrece la posibilidad de calcular propiedades dinámicas. En MC no hay una dinámica genuina y por lo tanto no se pueden obtener directamente propiedades que dependen de la evolución temporal del sistema. DM permite calcular éstas en forma

directa. Las propiedades dinámicas generalmente se obtienen a partir de las funciones de correlación temporal. Estas son muy importantes en simulación computacional, pues están directamente relacionadas con los coeficientes de transporte.

3.5.3. RMSD y RMSF

RMSD se define como la raíz cuadrada de la distancia cuadrática media (*root mean-square-average distance*) entre los átomos de dos configuraciones superpuestas de manera óptima (\vec{S}_i y \vec{S}_j) y calculado como un mínimo sobre todas las rotaciones y traslaciones de las estructuras que están en comparación (Ver ec. 3.60).

$$RMSD(\vec{S}_i, \vec{S}_j) = \min_{rot, trans} \left(\frac{1}{N_a} \sum_{k=1}^{N_a} \|\vec{r}_{ik} - \vec{r}_{jk}\|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.60)$$

Es decir, las configuraciones son llevadas a un marco de referencia común, mediante rotaciones y traslaciones, de forma tal que el valor de RMSD sea el mínimo posible (Ver figura 3.12).

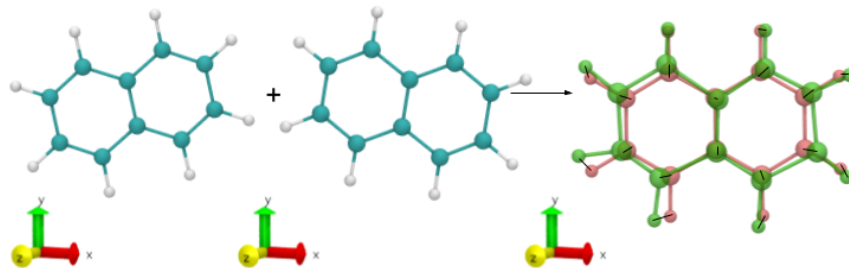


FIGURA 3.12: RMSD

Para capturar las propiedades de una distribución de configuraciones, se debería calcular el promedio teniendo en cuenta las N_s estructuras en el ensamble (Ver ec. 3.61).

$$\langle RMSD^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2}{N_s(N_s - 1)} \sum_{i=1}^{N_s-1} \sum_{j>i}^{N_s} RMSD^2(\vec{S}_i, \vec{S}_j)} \quad (3.61)$$

Se debe notar que, aunque no es relevante cual sea la configuración tomada como referencia, ésta debe ser la misma para alinear todas las configuraciones del ensamble.

Por otro lado, RMSF se define como la raíz cuadrada de la distancia cuadrática entre la posición de un átomo y su valor posición promedio sobre el conjunto de estructuras (*root mean-square-distance fluctuation*) (Ver ec. 3.62).

$$\text{RMSF}_k = \sqrt{\frac{1}{N_s} \sum_{i=1}^{N_s} \|\vec{r}_{ik} - \langle \vec{r} \rangle_k\|^2} \quad (3.62)$$

donde $\langle \vec{r} \rangle_k$ es la posición promedio del átomo k sobre las N_s estructuras. La figura 3.13 ejemplifica la metodología para calcular RMSF.

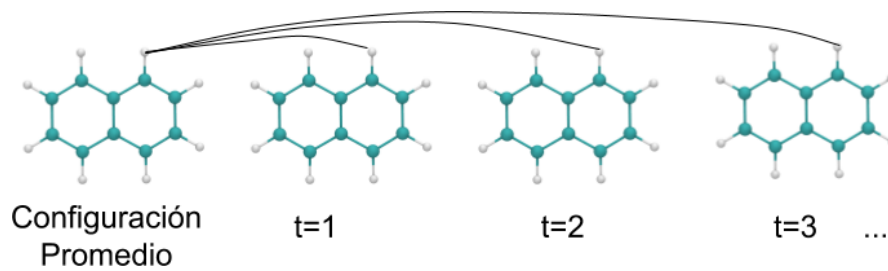


FIGURA 3.13: RMSF

Luego se puede obtener un valor cuadrático medio sobre un conjunto parcial o total de los átomos que forman el sistema, como sigue:

$$\langle \text{RMSF}^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{1}{N_a} \sum_{k=1}^{N_a} \text{RMSF}_k^2} \quad (3.63)$$

RMSF es un criterio comúnmente utilizado para determinar la transición de fusión. El análisis es usado bajo la siguiente línea de razonamiento. A temperaturas menores que la que corresponde a la transición sólido-líquido, las fluctuaciones de las posiciones respecto de su valor medio son relativamente pequeñas, porque los átomos sólo pueden tener movimientos de vibración en fase sólida. Sin embargo, a temperaturas superiores que la crítica, los átomos poseen movimientos difusivos y las fluctuaciones de las posiciones respecto de su valor medio fluctúan, considerablemente, mucho más. Por lo que la magnitud relativa de RMSF puede ser usado como un criterio para determinar el punto de fusión de materiales.

3.5.4. Espectro de densidad de modos vibracionales

La función de densidad de modos vibracionales $S(\nu)$ es definida como la distribución de los modos normales de vibración de un sistema [59]. Esta función puede ser obtenida desde la transformada de Fourier de la función de auto correlación de velocidades $C(t)$ 3.64.

$$S(\nu) = \frac{2}{k_B T} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_{-\tau}^{\tau} C(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \quad (3.64)$$

donde $C(t)$ se define como sigue:

$$C(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} v_j^k(t' + t) v_j^k(t') dt' \quad (3.65)$$

Así es que, para un sistema mecánico clásico, la densidad de estados vibracionales es directamente proporcional a la transformada de Fourier temporal de la función de auto correlación de velocidades, la cual puede ser fácilmente calculada desde la trayectoria del sistema en el espacio de las fases, durante una simulación de dinámica molecular. Incluso, se puede hacer una implementación *On the-fly* ⁶.

Por otro lado, el Teorema de Parseval demuestra que el número de modos, es decir, la intensidad de vibración efectiva $S(\nu)$, de un sistema a la frecuencia ν puede ser calculada como la suma de las contribuciones de todos los átomos en el sistema 3.66.

$$S(\nu) = \frac{2}{k_B T} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^3 m_j s_j^k(\nu) \quad (3.66)$$

donde m_j es la masa del átomo j , T es la temperatura y k_B la constante de Boltzmann.

La densidad espectral $s_j^k(\nu)$ del átomo j en la k -ésima coordenada es determinada desde el cuadrado de la transformada de Fourier de las velocidades como sigue:

$$s_j^k(\nu) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \left| \int_{-\tau}^{\tau} v_j^k(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \right|^2 \quad (3.67)$$

⁶*On the-fly* significa que una propiedad es posible de ser calculada *al vuelo*, es decir, a medida que transcurre la simulación

Este teorema proporciona un método elegante para calcular densidades de estados vibracionales locales, ya sea para un único átomo o grupos de átomos. Por ejemplo, es posible descomponer $S(\nu)$ de todo el sistema, en las contribuciones parciales dada por grupos los grupos grupos de átomos N_A y N_B

$$VDoS(\nu) = \frac{2}{k_B T} \sum_i^{N_A} \sum_k^3 m_j S_j^k(\nu) + \frac{2}{k_B T} \sum_i^{N_B} \sum_k^3 m_j S_j^k(\nu) \quad (3.68)$$

El valor de $S(\nu)$ representa la densidad de modos normales a la frecuencia ν . La integración de $S(\nu)$ sobre las frecuencias positivas da como resultado el número total de grados de libertad del sistema. Aunque, para el caso de nanopartículas, es importante hacer una discusión sobre los grados de libertad del sistema.

En ausencia de fuerzas estocásticas y de fricción, algunos grados de libertad no están acoplados con los grados de libertad internos del sistema. Es decir, estos grados de libertad no intercambian energía cinética entre si. Los grados de libertad externos corresponden a la traslación del centro de masas y la rotación del cuerpo rígido. Debido a que la energía cinética asociada con estos grados de libertad puede tomar cualquier valor (constante) determinado por las velocidades iniciales, estas deben sustraerse para así poder computar el valor de la temperatura interna. Consecuentemente, el número de grados de libertad internos es:

$$N_g = 3N - N_k - N_r \quad (3.69)$$

Para un sólido rígido se puede definir la velocidad angular $w_{cm} = \frac{d\theta}{dt}$ respecto de un eje que pasa por la posición del centro de masas \vec{r}_{cm} (CM), donde θ es el ángulo de giro. Si \vec{e} es un versor paralelo al eje de giro, entonces $\vec{w}_{cm} = w_{cm}\vec{e}$.

Una vez dada la velocidad angular \vec{w}_{cm} , las velocidades para cada partícula del sólido rígido puede calcularse de acuerdo a la expresión:

$$\dot{\vec{r}}_i = \dot{\vec{r}}_{cm} + \vec{w}_{cm} \times (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm}) \quad (3.70)$$

Donde \vec{r}_{cm} es el vector posición del centro de masas (CM), y $\dot{\vec{r}}_{cm}$ su velocidad de traslación.

Así, la velocidad de cada partícula respecto de la velocidad del centro de masas es:

$$\dot{\vec{r}}_i' = \dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{cm} \quad (3.71)$$

Por otra parte, para un sólido rígido se tiene que el vector \vec{w}_{cm} cumple con la ecuación:

$$\vec{L}_{cm} = \mathbf{I}\vec{w}_{cm} \quad (3.72)$$

donde:

$$\vec{L}_{cm} = \sum_{i=1}^N m_i \vec{r}_i' \times \dot{\vec{r}}_i' \quad (3.73)$$

y

$$\mathbf{I} = \sum_{i=1}^N m_i (\vec{r}_i' \otimes \vec{r}_i') \quad (3.74)$$

donde $\vec{a} \otimes \vec{b}$ denota el tensor con los elementos μ, ν $a_\mu b_\nu$, así la ecuación 3.74 para las coordenadas respecto del CM, toma la forma:

$$\mathbf{I} = \sum_i^N m_i \begin{pmatrix} |\vec{r}_i'| - x_i^2 & x_i y_i & x_i z_i \\ y_i x_i & |\vec{r}_i'| - y_i^2 & y_i z_i \\ z_i x_i & z_i y_i & |\vec{r}_i'| - z_i^2 \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

\vec{L}_{cm} e \mathbf{I} son el momento angular y el tensor de inercia respecto del CM respectivamente (ec. 3.73 y 3.75)

Por lo que la expresión 3.76 es idénticamente cero, para un sólido rígido.

$$\dot{\vec{r}}_i^{vd} = \dot{\vec{r}}_i - \dot{\vec{r}}_{cm} - I_{cm}^{-1}(\vec{r}) \vec{L}_{cm} \times (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm}) \quad (3.76)$$

Si bien para un sólido blando, la velocidad angular no se puede definir como $\vec{w}_{cm} \hat{e} = \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{cm} \hat{e}$, se define en forma implícita la cantidad

$$\vec{L}_{cm}(t) = \mathbf{I}\vec{w}^* \quad (3.77)$$

donde \vec{w}^* es la velocidad angular del cuerpo blando respecto del CM. Como las ecuaciones 3.72 y 3.77 son análogas, \vec{w}^* corresponde a la velocidad angular de un cuerpo rígido. Sin embargo, como la ecuación 3.77 es postulada, implica que estamos asociando a cada instante de tiempo t la velocidad angular de un cuerpo rígido con la configuración y momento angular del cuerpo blando en ese instante.

Como dijimos anteriormente, para un ensamble NVE, los grados de libertad internos y externos no intercambian energía, por lo que se puede asociar una energía cinética arbitraria a estos modos externos. Si se desea asociar un valor igual a cero, en la práctica se sustrae de la distribución inicial (t_0) de velocidades utilizando la expresión 3.76, lo que asegura que el momento lineal y angular de las velocidades internas se mantienen igual a cero para todo tiempo posterior 3.78.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{r}}_i^{vd} &= 0 \\ \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{r}}_i \times \dot{\vec{r}}_i^{vd} &= 0 \end{aligned} \quad (3.78)$$

donde $\dot{\vec{r}}_i^{vd}$ es la velocidad interna de cada partícula, definida por la ecuación 3.76. En las dinámicas a temperatura constante, en las que se implementan fuerzas de naturaleza estocástica o de fricción, los grados de traslación y rotación se acoplan con los grados internos. De todos modos, este esquema es aplicable para tratar por separado el movimiento de traslación y rotación del objeto (externos) de los movimientos de vibración-difusión (internos), pero las ecuaciones 3.78 son estrictamente válidas para un instante de tiempo t ⁷.

Por lo tanto, la ecuación 3.67, es computada con las velocidades internas $\dot{\vec{r}}_i^{vd}$ 3.79, para que los movimientos difusivos sean debido a la traslación de un átomo o grupo de átomos sobre otros, y no a la traslación o rotación del sistema como un todo.

$$S_j^k(\nu) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left| \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{r}_j^{k,vd}(t) e^{-i2\pi\nu t} dt \right|^2 \quad (3.79)$$

⁷Para mayor información al respecto se recomienda al lector, los artículos [60, 61]

3.6. Error estadístico

La estimación de las propiedades termodinámicas usando el método de MC está sujeta a incertidumbres estadísticas debido a su carácter probabilístico. Sin embargo, no podemos usar como estimación del error la desviación estándar de dicha magnitud evaluada durante la simulación, ya que configuraciones próximas están correlacionadas. Esto resulta incluso más evidente en el caso de DM. En general, una forma de estimar dicho error es evaluando la magnitud en intervalos de pasos de MC (o periodos de tiempo en DM) en los que las configuraciones estén prácticamente descorrelacionados. Este número de pasos es del orden del número de pasos de equilibración.

Una alternativa al procedimiento anterior, fue propuesta por Flyvbjerg y Petersen [62]. Como resultado de una simulación de MC o DM, se obtiene un registro de valores. Por ejemplo, consideremos la energía potencial. Supongamos que se dispone de un set de datos obtenidos de la simulación E_1, E_2, \dots, E_n con un promedio μ y varianza S_o . Si los n datos estuvieran descorrelacionados, podríamos usar las fórmulas corrientes para calcular la varianza estadística.

Los datos son transformados a nuevas variables como sigue

$$\begin{aligned} E_i^* &= \frac{1}{2}(E_{2i-1} + E_{2i}) \\ n^* &= \frac{1}{2}n \end{aligned} \tag{3.80}$$

Las nuevas variables tienen un valor medio $\mu^* = \mu$ y varianza S_o^* . Las transformaciones se repiten recursivamente calculando cada vez nuevos valores de n^* y de S_o^* , hasta que no queda suficiente cantidad de valores para calcular la varianza. Con ellos se genera una tabla de datos compuesta por el *número de transformaciones* y la cantidad $S_o^*/(n^* - 1)$.

La cantidad $S_o^*/(n^* - 1)$ comienza a aumentar a medida que las transformaciones son realizadas. Conforme los valores medios comienzan a descorrelacionarse, es posible observar un plató o punto estacionario para esta cantidad.

Por lo tanto, el mínimo valor de n^* para el cual se obtiene un plató de la cantidad, es una medida de la “ineficiencia” estadística. Es decir, brinda una idea de cuántos datos son realmente independientes del total.

Resumiendo, el método consiste en agrupar los datos de una simulación en bloques, y realizar sobre ellos promedios parciales de las magnitudes de interés. Si el número de datos en cada bloque es suficientemente grande, puede demostrarse que los promedios parciales son estadísticamente independientes, de manera que podemos estimar el valor termodinámico como la media de las medias de bloque, con un error estimado como la desviación estándar de los promedios sobre los bloques.

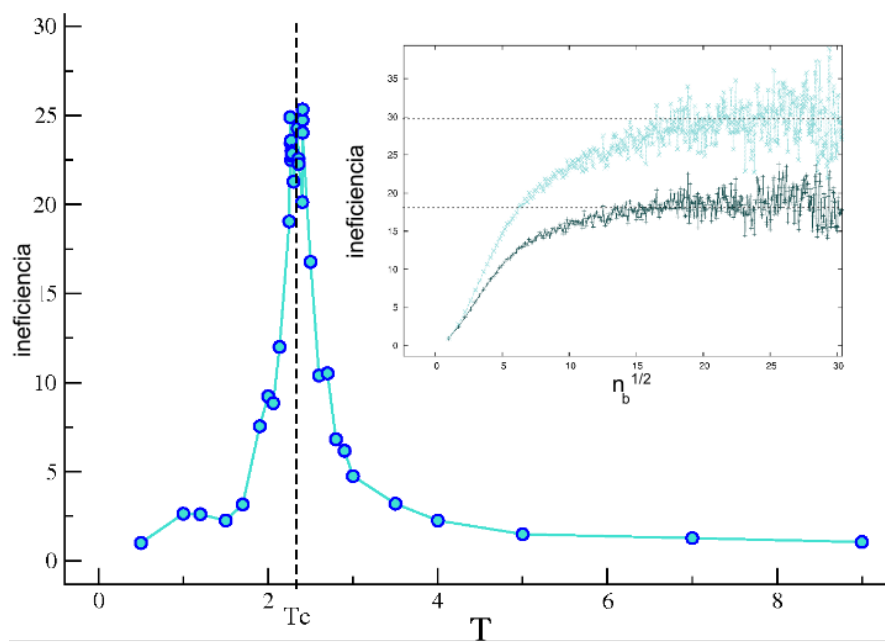


FIGURA 3.14: Ineficiencia Estadística

Un ejemplo se muestra en la figura 3.14 para un modelo reticular de Ising (Monte Carlo). Es notable como la ineficiencia estadística posee un drástico aumento en las zonas de temperaturas críticas. Es decir, cuando el sistema evoluciona hacia un nuevo estado, parece razonable pensar que las variables del sistema estén mucho más correlacionadas entre sí.

A la temperatura donde el sistema está evolucionando, se puede pensar que mecanismos de transición más cooperativos, pueden presentar ineficiencias estadísticas mayores.

Este fenómeno fue observado también en dinámicas moleculares en la coalescencia de clusters metálicos de Au y Co [63]. En este trabajo, los autores implementaron el algoritmo de Flyvbjerg *On the fly* [62], de modo de generar un algoritmo de Dinámica Molecular Acelerada (Hyperdinámica). La heurística consiste en modificar la SEP cuando el sistema no está evolucionando, con el objetivo de mejorar el muestreo del espacio de

las fases. Y cuando el sistema esta evolucionando, lo haga en la superficie de energía potencial *verdadera*.

Capítulo 4

Propiedades Térmicas de Nanopartículas Metálicas y Bimetálicas de Au y Co

El capítulo comienza con una introducción hacia los campos relevantes en los que se aplica el estudio de nanopartículas metálicas y bimetalicas. Luego prosigue con una discusión sobre el concepto de fase y transiciones de fase para materiales de dimensiones nanométricas, en la que abordamos generalmente el tema de la estabilidad termodinámica y especialmente el papel que tiene la temperatura en las estructuras y fases estables de nanopartículas metálicas y bimetalicas compuestas de dos materiales con propiedades bien diferentes: Au y Co. Por supuesto, la estabilidad cinética puede prevalecer sobre la estabilidad térmica, por lo que muchas investigaciones en nanociencia apuntan específicamente a producir partículas que están bastante lejos de su forma más estable, pero cuya estructura permanece inalterada en escalas de tiempo lo suficientemente largas como para permitir la utilización de las mismas. Aunque la estabilidad cinética puede ser suficiente para algunas aplicaciones, es importante caracterizar la termodinámica de equilibrio de las nanopartículas y su sensibilidad a los cambios en las condiciones externas, en este caso la *temperatura*.

Específicamente, se investiga el desempeño de varias técnicas de simulación, a saber: dinámica molecular canónica, Monte Carlo canónico y el método de Monte Carlo optimizado (multicanónico) para estudiar transiciones de fase que involucran la fusión

de nanopartículas de aleaciones Co/Au y se comparan con aquellas compuestas del material puro del mismo tamaño. Además se realiza un análisis del mecanismo de fusión dependiente del sistema, para las NPs de Au, Co y $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ a nivel de las trayectorias atómicas.

4.1. Nanopartículas metálicas y bimetálicas de Au y Co

En los últimos años el estudio de nanopartículas ha sido el foco de varias áreas de investigación, tales como catálisis, física del estado sólido, química-física, biomedicina y óptica, por mencionar sólo algunas [64–66]. Es conocido que la fuerte absorción óptica y la difracción de las nanopartículas metálicas se debe a la resonancia del plasmón superficial [67–69] y que el uso de NPs con configuración *core-shell* aumenta enormemente las posibilidades de un uso práctico de la extinción resonante. Como un caso especial, las NPs con un *core* magnético (por ejemplo, Co, Ni, Fe) excitable por exposición a un campo magnético, recubierto por una *shell* de un material biocompatible y funcionalizable (por ejemplo Au o Ag) pueden presentar propiedades promisorias en este campo [70–78].

En particular, las NPs que contienen cobalto son químicamente reactivas y ferromagnéticas. El agregado de Au a las nanopartículas de Co previamente formadas, genera estructuras de tipo *core-shell*, con un *core* de Co cubierto por la *shell* de Au, como ha sido reportado por Mayoral et. al. [79]. Esta distribución espacial de los elementos, se debe a que por un lado estos metales se mezclan muy débilmente en fase masiva, y por otro lado, porque el Au posee la menor energía superficial, por lo que tiende a estar sobre la superficie para minimizar la energía total del sistema. En estas estructuras *core-shell*, el metal menos reactivo y más biocompatible (Au) está en contacto con el medio externo, mientras que el Co mantiene sus propiedades magnéticas. Es interesante remarcar que en estas estructuras, la *shell* de Au provee una plataforma para la modificación superficial y funcionalización (por ejemplo, por adsorción de Ácido Desoxirribonucleico (ADN) tiolado o proteínas), combinando propiedades magnéticas, biocompatibilidad y propiedades ópticas en un mismo sistema material [80].

4.2. Transiciones de fase en la nanoescala

Si bien es cierto que los conceptos de fases y transiciones de fase se encuadran en la termodinámica, y por lo tanto se refieren estrictamente al límite *macroscópico*, se puede poner en consideración si la terminología es apropiada en sistemas de tamaño finito como las nanopartículas metálicas compuestas de uno o más elementos. Para sistemas metálicos y en el contexto de materia condensada, tanto el estado sólido como líquido se podrían definir razonablemente desde una perspectiva atómica, ya que las partículas (átomos) estarán localizadas alrededor de sus posiciones de equilibrio en el “estado sólido”, o alternativamente, libres para moverse y difundir en un volumen limitado en el “estado líquido“. Sin embargo, estas definiciones intuitivas ocultan algunas dificultades sutiles y específicas de la naturaleza finita de las nanopartículas. Por lo tanto, es necesario revisar algunos de los aspectos característicos de las transiciones de fase, o más apropiadamente los cambios de fase en sistemas pequeños. Estos conceptos son relevantes para las transiciones convencionales de primer orden tales como las transiciones sólido-líquido o de orden-desorden que también están presentes en las nanopartículas bimetálicas cuando se producen transiciones en el ordenamiento de los distintos elementos químicos que constituyen la nanopartícula [81, 82].

La termodinámica y la *nano*-termodinámica difieren en varios aspectos, y desde un punto de vista fundamental, los ensambles estadísticos no son equivalentes en un sistema finito, y más generalmente para sistemas cuyas dimensiones se hacen comparables al rango de la interacción [83]. Se han sugerido otras diferencias fundamentales entre la termodinámica macroscópica y de tamaño finito, como la posible violación de la segunda ley de la Termodinámica para escalas temporales limitadas ¹, e incluso algunas manifestaciones contraintuitivas con la posible presencia de capacidades caloríficas negativas (microcanónicas) [84, 85].

Con las limitaciones anteriormente mencionadas, resulta conceptualmente más sencillo utilizar la formulación *estadística de la termodinámica*, la cual es siempre válida y proporciona una conexión entre la superficie de energía potencial, definida a nivel atómico (posiciones y momentos), y las propiedades térmicas globales a través de la función de partición del sistema (Z) en un dado ensamble. Así, la aparición de transiciones de fase,

¹2° Principio de la Termodinámica: “La cantidad de entropía del universo tiende a incrementarse en el tiempo“. Aún pudiéndose formular de diversas maneras, todas llevan a la explicación del concepto de irreversibilidad y al de entropía.

cuando se varía un parámetro termodinámico (temperatura, presión, etc), será evidenciado como una singularidad en Z . Tales singularidades no ocurren en sistemas finitos porque la función de partición es siempre analítica para todos los valores posibles del parámetro termodinámico. La manifestación más común de una transición de fase de primer orden, en un sistema *macroscópico*, es un salto repentino en la curva calórica, definido como calor latente (ver figura 4.1).

Varios estudios experimentales y teóricos han identificado tres consecuencias principales de una disminución del tamaño, (*a tamaños nanométricos*), del sistema en su curva calórica. Estas son:

- **1** La transición de fase permanece pero se desplaza, usualmente, a una temperatura más baja como resultado de que los átomos superficiales están menos coordinados y menos ligados que los átomos interiores.
- **2** La transición ya no es repentina, sino que se vuelve suave y se produce en un rango de temperatura. Esto se debe a que la función de partición se hace analítica para cualquier variación de los parámetros termodinámicos y las fluctuaciones escalan con el número de partículas (N) de acuerdo a $\frac{1}{\sqrt{N}}$.
- **3** El exceso de energía libre de superficie comienza a hacerse comparable a la energía de la red cristalina, resultando en una menor estabilidad relativa respecto del estado masivo. Por esto, el calor latente asociado con la transición es también más bajo.

La primera predicción de estas observaciones fenomenológicas fue realizada por Pawlow en el caso de la transición de fusión, quien mostró la importancia que tiene la energía de superficie en la modificación de las propiedades termodinámicas, respecto de los materiales masivos [87]. Al combinar la ecuación de Gibbs-Thomson para el equilibrio de fase con la ecuación de Laplace para la tensión superficial, varios autores han propuesto modelos capilares para la transición en partículas mesoscópicas de geometría perfectamente esféricas ² que relacionan esencialmente la temperatura de transición sólido-líquido (T_m) para una partícula de radio R con la temperatura de transición para el estado masivo T_B como se indica en la ecuación 4.1.

²Partícula mesoscópica: hace referencia a que debido a su tamaño, se puede interpretar sus propiedades sin tener que incluir el comportamiento de los átomos individuales

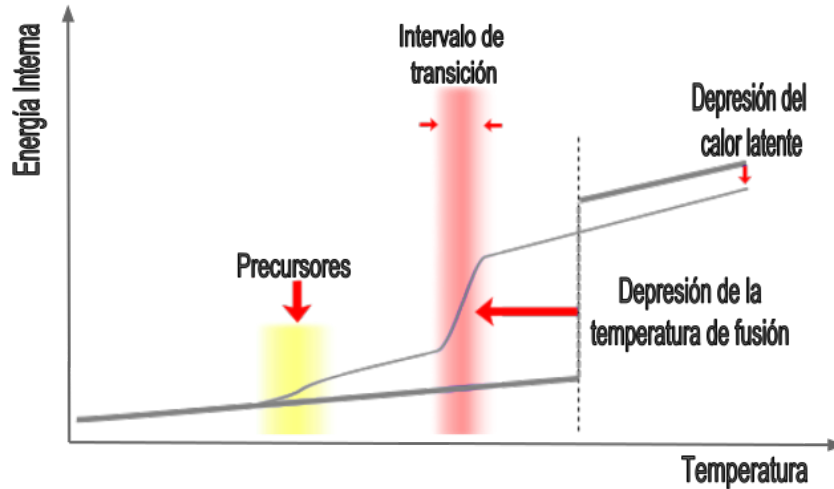


FIGURA 4.1: Curva calórica esquemática de una nanopartícula que sufre una transición de fase de primer orden de tamaño finito. Sólo la parte no ideal de la energía interna se muestra como una función de la temperatura. El límite macroscópico se representa como las dos líneas gruesas separadas por la línea vertical discontinua marcando la temperatura de transición. Las diversas flechas en color rojo ilustran los principales cambios que ocurren en los sistemas de tamaño finito. Figura adaptada de [86]

$$\frac{T_m}{T_B} = 1 - \frac{A}{R} \quad (4.1)$$

donde R es el radio de la NP y A es un parámetro constante que depende de las propiedades del material, como las tensiones superficiales de las diversas interfases, el calor latente de la transición en el límite macroscópico y las densidades de las fases sólida y líquida. Además, la proporcionalidad inversa y lineal con R expresa la importante contribución de la energía de superficie E_S (la cual depende aproximadamente con una ley $E_S \sim N^{\frac{2}{3}}$) respecto de la energía de la red cristalina E_B (la cual escala como $E_B \sim N$), a la energía total del sistema la cual puede ser expresada como $E_B + E_S \sim N(1 + \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}}) = N(1 + \frac{1}{R})$ [88].

Uno de los primeros intentos de verificar esta predicción fue realizada con partículas de Au depositadas sobre un sustrato de carbono amorfo usando microscopía de barrido electrónico (SEM) para detectar la T_m a través de cambios en el patrón de difracción [89]. Los resultados muestran que T_m desciende desde el valor de $T_B = 1336K$ hasta $T_m = 300K$ para NPs de 20Å de diámetro. El cambio en el patrón de difracción posibilita que el proceso de fusión sea estudiado en NPs relativamente grandes y soportados sobre una superficie, con buen acuerdo respecto de la dependencia del tamaño planteado

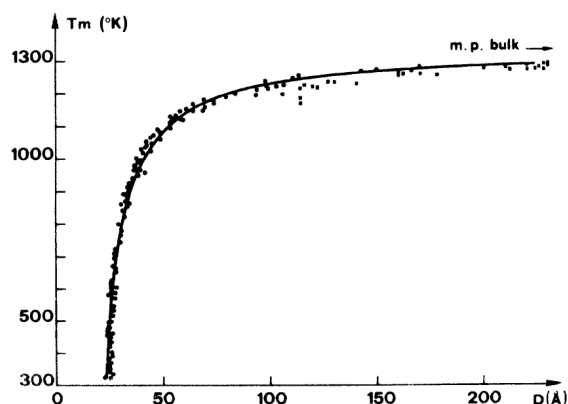


FIGURA 4.2: Temperatura de fusión de NPs de Au. D es el diámetro de la partícula. Los datos en puntos son los resultados experimentales y la línea es un ajuste a la expresión fenomenológica 4.1. Imagen extraída de [93]

en la ecuación 4.1 (Ver figura 4.2). Este fenómeno fue probado tanto teórica como experimentalmente para muchos otros metales [90–92].

Por otra parte, en experimentos que utilizan métodos calorimétricos, se encontraron variaciones bastante irregulares de T_m para pequeños nanoclusters (NCs) de 50 a 350 átomos de *Na* (*no depositados sobre un sustrato*) [94, 95]. Estos estudios muestran que la tendencia de T_m no es monótona decreciente, sino que muestra una dependencia compleja con el tamaño de las NPs. Además, se encuentran fuertes correlaciones entre la geometría y las características del comportamiento térmico de NCs. Geometrías ordenadas generalmente exhiben un intervalo de transición más acotado. Sin embargo, se espera que NCs con estructuras amorfas exhiban un intervalo de transición bastante más prolongado [96]. En NPs bimetálicas, además existen otras variables, tales como efectos químicos y estructurales que modifican el comportamiento térmico de las mismas. Mientras que los efectos químicos se relacionan con las diferencias de energía de enlace que pueden establecerse entre los átomos de los dos elementos, los efectos estructurales, por ejemplo, se relacionan con el estrés mecánico como consecuencia de los diferentes volúmenes atómicos. En estos sistemas bimetálicos, las posibilidades son prácticamente infinitas debido a que no sólo es posible la combinación de diferentes materiales, sino que la composición, geometría y disposición (existencia de homotops) de los átomos determina las propiedades particulares que tendrá cada sistema. El término homotops, acuñado por Jellinek et.al [97] (“igual topografía o geometría”), define las formas estables de un NC de estequiometría y tamaño fijo, los cuales, más allá de pequeños efectos de relajación, poseen la misma geometría, pero difieren en la distribución de los tipos de átomos.

Desde el punto de vista experimental, la *nano*-calorimetría explora los cambios producidos en diversas propiedades físicas o químicas, en respuesta a un cambio de la temperatura. Para NPs depositadas sobre un sustrato, las técnicas de difracción o la microscopía de alta resolución proporcionan una visión directa del ordenamiento cristalino y químico dentro de la partícula. También se pueden probar cambios térmicos fuertes como la fusión mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Si las partículas tienen distribuciones estrechas de tamaño y composición, se puede evaluar la información global sobre el diagrama de fases. Al mismo tiempo, las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) *in-situ* pueden usarse para detectar los cambios de fase en NPs individuales [98]. Para NPs producidas en fase gaseosa, la energía se puede estimar basándose en la propensión de las nanopartículas a la disociación, lo que conduce a una determinación bastante completa de las curvas calóricas [85]. Además, las técnicas de espectrometría de masas posibilitan que las mediciones en la fase gaseosa pueden llevarse a cabo en tamaños y composiciones bien definidos, incluso a veces en partículas individuales (atrapadas) [99]. Debe mencionarse que la descripción de la perspectiva experimental no pretende en ningún modo ser exhaustiva, sino que sólo sirve para ilustrar que es posible la medición de estos fenómenos en la nanoescala y mostrar la diversidad de técnicas empleadas actualmente.

En cuanto a los métodos computacionales para abordar el estudio de la termodinámica de NPs principalmente pueden agruparse en dos categorías. Por un lado, tenemos las perspectivas basadas en la termodinámica clásica, las cuales combinan modelos macroscópicos con correcciones de tamaño finito para energías superficiales. Los enfoques más refinados, dentro de esta perspectiva, requieren términos y parámetros adicionales tales como energías de interacción en función de las fracciones molares o dependencias de la tensión superficial más realistas con la composición, estimaciones de las energías interfaciales, entre otros. Por lo expuesto hasta aquí, se evidencia que las predicciones de la disminución de la temperatura de transición mediante los modelos capilares tiene necesariamente algunas limitaciones, por lo que en general se adopta un enfoque más atomístico para el estudio de tales propiedades.

La segunda perspectiva se basa en las simulaciones computacionales con detalle atomístico. Este enfoque resulta ser complementario al método clásico, ya que proporciona detalles a nivel atómico y no emplea supuestos macroscópicos. Sin embargo, es cierto que requiere de un conocimiento *a priori* de las interacciones y de un muestreo estadístico de las propiedades como función de la temperatura. Si bien las energías de interacción pueden

ser obtenidas con mucha precisión, a partir de cálculos de estructura electrónica (en general desde DFT), éstos resultan extremadamente costosos, teniendo en cuenta la necesidad de realizar un muestreo estadístico de los estados accesibles para una dada temperatura. Un enfoque bastante difundido, en la comunidad científica, utiliza potenciales empíricos analíticos, típicamente parametrizados conforme a propiedades del material masivo, pero a veces refinados usando datos que corresponden a NPs. Así, el equilibrio termodinámico se simula utilizando métodos de dinámica molecular (DM) o Monte Carlo (MC), a partir de los cuales se pueden calcular una gran variedad de propiedades y parámetros de orden, cuyas variaciones deben estar relacionadas con cambios en los observables termodinámicos. Además, dentro de esta perspectiva computacional, la DM brinda la ventaja de poder realizar un análisis en detalle y en tiempo “real”, del proceso de fusión a nivel de las trayectorias atómicas. Es decir, la estructura atómica y las contribuciones energéticas pueden ser extraídas durante la simulación (en simultáneo) en función del tiempo.

Una gran diversidad de simulaciones han demostrado que el aumento de la temperatura puede generar complejas transformaciones estructurales en las nanoaleaciones antes de que se complete la fusión [100]. Por ejemplo, durante el calentamiento puede ocurrir un proceso conocido como fusión superficial y segregación antes de que se complete la fusión de la NP, mostrando la existencia de un complejo comportamiento térmico para estos sistemas.

4.2.1. Curvas calóricas y capacidad calorífica

Las gráficas que relacionan la energía interna (E) con la temperatura (T), se las conoce en la literatura como **curvas calóricas**, y su derivada respecto a la (T) proporciona la **capacidad calorífica** (ver figura 4.3). Para fases completamente sólidas o líquidas, la curva calórica es una función monótona creciente con la temperatura, mientras que para la región de coexistencia por lo general presentan un cambio drástico en relación con el calor latente.

La capacidad calorífica específica a volumen constante (C_V), se define como:

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T} \quad (4.2)$$

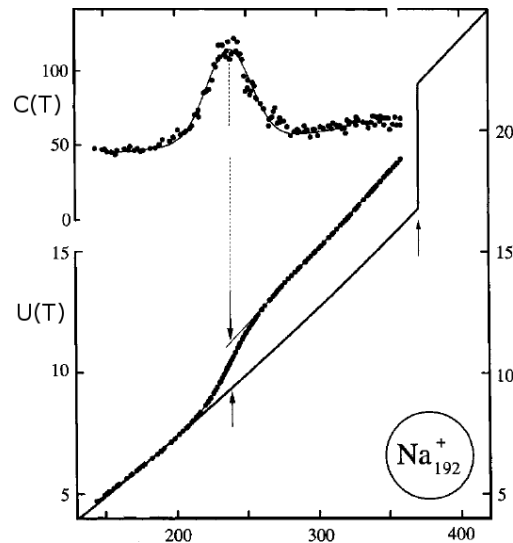


FIGURA 4.3: Capacidad calorífica $C(T)$ y su integral, la curva calórica $U(T)$, para un *cluster* de sodio cargado positivamente, conteniendo exactamente 192 átomos. Los puntos sólidos, muestran los resultados experimentales. Desde el máximo de $C(T)$ se determina el punto de fusión T_m , y desde la altura del escalón en la curva calórica se obtiene el calor latente de fusión, que es la energía necesaria para romper la red cristalina en el punto de fusión [102].

donde E es la energía potencial, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. El punto de fusión corresponde a la temperatura en la cual se presenta el máximo en la gráfica de la capacidad calorífica en función de la temperatura (Ver figura 4.3). Como hemos dicho anteriormente, en el límite macroscópico, estas curvas son útiles para detectar la ocurrencia de transiciones de fase de primer orden, las cuales implican un salto repentino en la energía. Este salto se localiza a la temperatura de fusión, por lo que usualmente nos referimos al *punto de fusión*. Sin embargo, a escala nanoscópica, resulta apropiado hablar de un rango de temperatura de fusión. Para NPs, y en especial los NCs, las transiciones de fases generalmente no se encuentran caracterizadas por cambios abruptos de la energía como función de la temperatura. Por el contrario, la fusión ocurre dentro de un intervalo finito de temperatura, aunque el ancho del intervalo se vuelve más pequeño a medida que las partículas aumentan en tamaño [101] y además, presenta variaciones irregulares en función de todas las variables que hemos dicho hasta el momento.

4.3. Objetivos

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento de NPs metálicas puras y aleadas frente al aumento de la temperatura, utilizando las técnicas de: *dinámica*

molecular y Monte Carlo en los ensambles canónico y multicanónico. En particular, se analizan los cambios configuracionales, dinámicos y energéticos de los sistemas durante el proceso de transición de fase sólido-líquido, y detectarán los intervalos de temperaturas al cual se lleva a cabo la fusión de nanopartículas. Por último, se pretende comparar las distintas técnicas de simulación, y realizar un análisis detallado del mecanismo mediante el cual ocurre la transición de fase.

4.4. Construcción de las NPs de Au, Co y mixtas

La propiedad más básica de un NC es su estructura. El conocimiento de la configuración atómica de mínima energía es un prerequisite para la correcta determinación de sus propiedades térmicas.

Partiendo desde átomos en fase gaseosa, generados aleatoriamente sin estructura específica, se minimizó la energía de los sistemas mediante el método de “basin-hopping”. La energía de las interacciones de los átomos metálicos (Au-Au, Co-Co y Au-Co) fueron representadas a través de la aproximación de enlace fuerte *Tight-Binding* de segundos momentos (TB-SMA) con el potencial de Gupta (Ver ecuación 3.15) [28]. Los parámetros utilizados para Co-Co, Au-Au, y Co-Au se presentan en la tabla 3.1.

La estructura de mínima energía estará determinada por una competencia entre varios efectos, tales como la fuerza de enlace relativa de las especies atómicas involucradas, su diferencia de tamaño y energía de superficie, o la minimización del estrés energético asociado con el desplazamiento de sus posiciones atómicas de sus distancias interatómicas óptimas. Todos estos factores, determinarán las preferencias de segregación o mezclado de las partículas, como así también la estructura geométrica de los NCs, una vez concluido el procedimiento de optimización de energía.

Para el caso de partículas bimetálicas de Au y Co, se obtuvieron conformaciones de tipo *core-shell* (con un *core* de Co rodeado de una *shell* de Au) en los tres casos estudiados: $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$, $\text{Co}_{19}\text{Au}_{52}$ y $\text{Co}_{39}\text{Au}_{77}$. Esto se debe a la baja miscibilidad de estos elementos, y a que el elemento de mayor energía de cohesión (Co), queda rodeado del elemento de menor energía de superficie (Au). Se seleccionaron estas composiciones luego de optimizar varias aleaciones Co_xAu_y con número variable de átomos de ambos metales, debido a su alta simetría y baja energía potencial relativa.

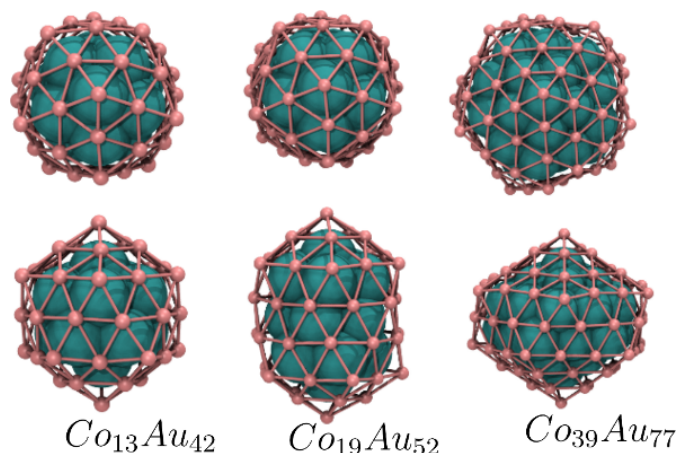


FIGURA 4.4: De izquierda a derecha se muestran las conformaciones correspondientes al mínimo global *putativo* de energía para las NPs bimetálicas $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$, $\text{Co}_{19}\text{Au}_{52}$ y $\text{Co}_{39}\text{Au}_{77}$, respectivamente. Para cada NP se muestra una vista superior y lateral para mejor visualización de las estructuras. En color rosa y celestes se muestran los átomos de Au y Co respectivamente. Así es que, definimos mínimo global *putativo* para atribuir, a estas estructuras encontradas, por error excusable, una calidad que no tiene con absoluta certeza.

La nanopartícula más pequeña posee geometría de un icosaedro perfecto (Simetría I_h). En el caso de $\text{Co}_{19}\text{Au}_{52}$, la estructura es un icosaedro doble: dos icosaedros de 55 átomos, pero que comparten varios átomos. El NC $\text{Co}_{39}\text{Au}_{77}$ es también de la familia icosaédrica, pero en este caso el *core* de Co es un fragmento de un icosaedro de 55 átomos distorsionado de manera tal que no posee simetría de reflexión (no tiene plano de reflexión) pero conserva un eje de rotación de simetría pentagonal. Por lo tanto, es una estructura de simetría puntual C_{5v} (ver figura 4.5). La estabilidad de estas configuraciones es muy interesante desde un punto de vista tecnológico, debido a que sugiere la efectividad de la presencia de oro como posible agente pasivante del *core* magnético.

Como se puede observar en la figura 4.4, las conformaciones de menor energía de las NPs de Au puras son estructuras no icosaédricas, a diferencia de lo que ocurre en el caso de Co puro. En particular, la estructura de menor energía de Au_{55} no presenta una estructura cristalina que pueda representarse con algún grupo de alta simetría³, mientras que las dos partículas mayores (Au_{147} y Au_{309}) presentan estructuras con un eje de simetría de rotación pentagonal (*5-fold*) semejantes a Decaedros de Marks incompletos.

Las estructuras icosaédricas no son especialmente estables para NCs de un único material debido al estrés de enlace asociado con dicha geometría, pero sí son especialmente

³La estructura de mínimo global encontrado para Au_{55} pertenece a un grupo puntual de muy baja simetría C_1

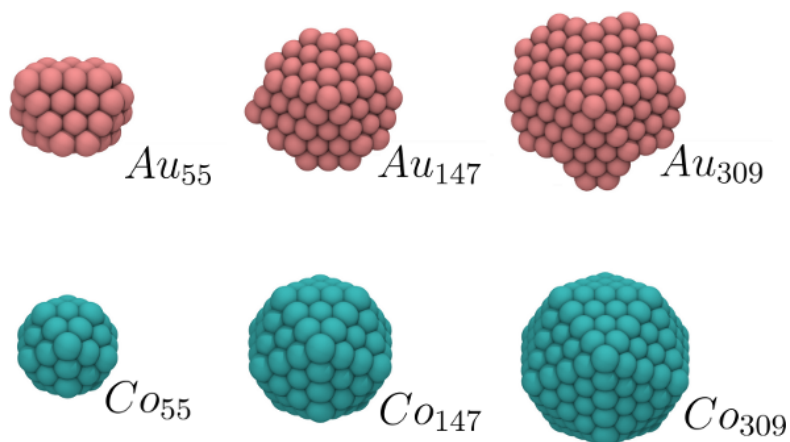


FIGURA 4.5: Conformaciones correspondientes al mínimo global *putativo* de energía para las NPs puras, tanto de Au como Co. En color rosa y celestes se muestran los átomos de Au y Co respectivamente. Inserto en la figura se muestra el elemento y el número de átomos que forman la NP. Los tamaños de éstas partículas se corresponden con un diámetro aproximado de 1.2 a 2.2nm.

estables para las mezclas de elementos en la que se presente una considerable diferencia de tamaño y menor tensión superficial de la especie con mayor radio atómico. Para NCs bimetalicos con las características mencionadas, la correlación entre número de coordinación y distancia de enlace óptima (la cual es una consecuencia del carácter *many-body* de las interacciones metálicas) favorece el empaquetamiento en estructuras icosaedricas. Cuando la diferencia de tamaños y/o la diferencia de energía de superficie es pequeña, no se favorece el ordenamiento en estructuras icosaédricas, por el contrario puede favorecerse un mezclado parcial de las especies atómicas respecto de la formación de un NC *core-shell* perfecto.

4.5. Construcción y análisis de las curvas calóricas

Las curvas calóricas de los sistemas presentados hasta aquí fueron calculadas con las técnicas de dinámica molecular (DMc), Monte Carlo (MCc) y Monte Carlo híbrido (MCm) en el ensamble multicanónico.

En lo que respecta a la técnica de DMc en el ensamble canónico, las curvas calóricas se construyeron aplicando una rampa lineal de temperatura, comenzando desde 1 K y aumentando la misma a una tasa de $1,00 \text{ K}\cdot\text{ns}^{-1}$. Para cada temperatura, se deja relajar el sistema, hasta alcanzar una distribución de probabilidad de estados estacionaria canónica con la cual se construye el colectivo canónico a cada temperatura. En cada paso

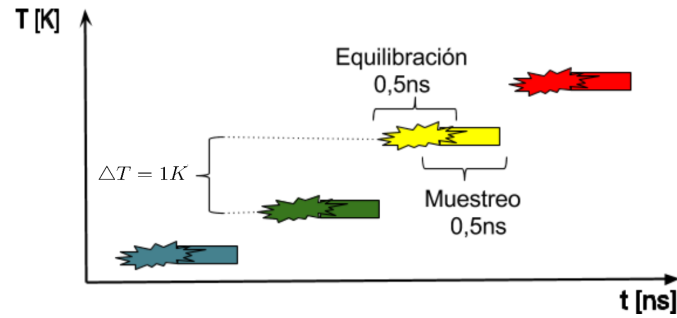


FIGURA 4.6: Representación del esquema aplicado para generar una rampa de temperatura

de calentamiento, la mitad del intervalo fue considerada como etapa de equilibración, y durante la otra mitad se tomaron los promedios de las magnitudes de interés (ver figura 4.6). Cada curva calórica que se muestra, es un promedio de, al menos, diez simulaciones equivalentes del mismo sistema, para obtener una correcta representación estadística. Se consideró que esta velocidad de calentamiento permite al sistema equilibrarse antes de aumentar nuevamente la temperatura; sin embargo, se utilizaron también velocidades menores en algunos casos para estudiar la convergencia de los resultados, tomando como referencia, los resultados obtenidos por la técnica MCM debido al muestreo extendido del espacio de las fases que posibilita el método. Además, se varió la velocidad de calentamiento desde $1,00K \cdot ns^{-1}$ hasta $0,01K \cdot ns^{-1}$ en el caso de Au_{147} , y desde $1,00$ hasta $0,10K \cdot ns^{-1}$ para el Au_{309} , de manera de poder estudiar la convergencia de los resultados conforme el muestreo se hace más exhaustivo.

Para integrar las ecuaciones de movimiento se utilizó el algoritmo *velocity Verlet* con un paso de tiempo de $5 fs$. Dada las frecuencias típicas de vibración de estos materiales, este paso de tiempo da una excelente conservación de la energía en los integradores estándar NVE, por lo que el mismo intervalo de tiempo fue utilizado en las simulaciones de NVT ⁴.

Para el control de temperatura se utilizó el termostato de Andersen, el cual permite la construcción de un ensamble canónico. La frecuencia de acoplamiento con el reservorio de energía fue de $5 \times 10^{-4} fs^{-1}$. Este método posee la ventaja de que se puede observar temporalmente la evolución de la NP a medida que se aumenta la temperatura.

⁴Villarreal y col. muestran que para simulaciones de DM en el ensamble NVT, los pasos de tiempo pueden ser mayores, incluso en un factor de 5, siempre que la temperatura este por debajo de los $\approx 1000K$ [103].

Por otro lado, el algoritmo de Monte Carlo canónico *off-lattice* utiliza desplazamientos aleatorios de las posiciones atómica como método de movida para la exploración del espacio de configuraciones. Los átomos pueden ocupar cualquier región del espacio, y la restricción está dada por la probabilidad de transición entre los estados inicial y final según el algoritmo de Metrópolis [104]. El número de partículas es constante durante la simulación, y la temperatura se incrementa desde 1×10^{-4} hasta 1000 K en 500 etapas de 30.000 pasos de Monte Carlo cada una (2K/30.000 pasos por átomo). Esto permite al sistema la exploración del espacio de configuraciones a diferentes temperaturas, obteniendo la energía potencial promedio de ensamble en cada etapa de calentamiento. Cada curva calórica obtenida es el promedio de diez simulaciones independientes, y todas comienzan desde la estructura correspondiente al mínimo global obtenido con el algoritmo de *basin-hopping*.

En el caso de las simulaciones llevadas a cabo en el ensamble multicanónico (MCm), el número de pasos por proceso necesarias para completar las curvas calóricas, varió de 90 millones para las NPs más pequeñas a 250 millones para las más grandes. Dado que un paso de MCm corresponde, en nuestro algoritmo de Monte Carlo híbrido, a un paso de dinámica molecular, la carga computacional dada en términos de pasos MC coincide con la dada en términos del número de evaluación de la función de energía potencial. A diferencia de las dos técnicas anteriores, el punto inicial es una simulación canónica a alta temperatura, donde los átomos metálicos se encuentran en fase gaseosa.

En la Figura 4.7 se superponen los resultados obtenidos con MCm al estudio de muestreo en MDc. Cuando se disminuye la velocidad de calentamiento del sistema estudiado con la técnica de DMc se observa que la curva calórica se asemeja cada vez más a la obtenida con MCm, en la cual el muestreo es más preciso en la zona de transición; es decir, los resultados de DMc mejoran cuando se amplía el muestreo a cada temperatura. Sin embargo, el tiempo computacional aumenta de manera importante, por lo que hace imposible obtener simulaciones de una duración razonable utilizando velocidades de calentamiento muy bajas.

Luego de realizado éste análisis de convergencia de la técnica DMc, se realizan las curvas calóricas con los tres métodos de simulación. Las curvas calóricas para estos sistemas se muestran en la Figura 4.8. Del análisis de éstas curvas calóricas, se desprende que a medida que la temperatura aumenta, la energía potencial del sistema también lo

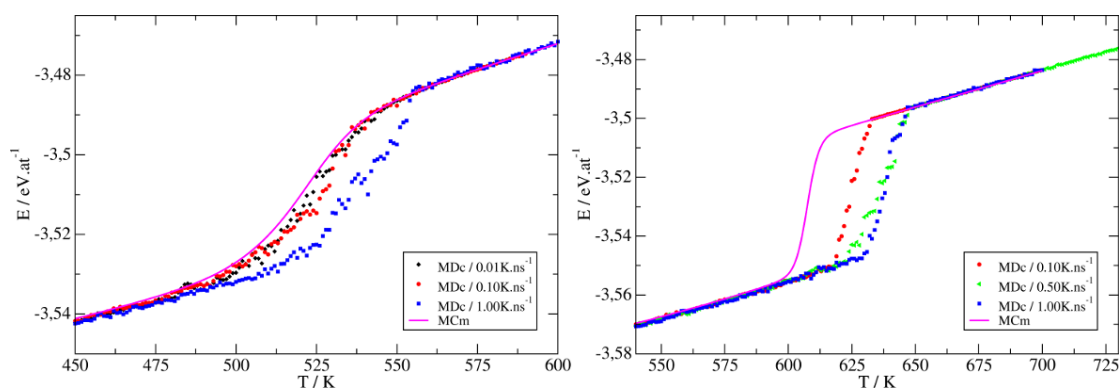


FIGURA 4.7: Curvas calóricas realizadas para Au_{147} (izquierda) y Au_{309} (derecha) con DMc a diferentes velocidades de calentamiento, y con MCm.

hace, con lo cual se alcanzan configuraciones cada vez más *alejadas* de la configuración inicial. En un dado intervalo de temperatura, el cual depende del sistema que se está estudiando, la energía vibracional es lo suficientemente grande como para que ocurra un cambio de fase. En las curvas calóricas, esto se observa como un aumento *abrupto* de la energía potencial durante un intervalo relativamente pequeño de temperatura. Este cambio de fase es más evidente a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta. Cabe destacar que, para sistemas muy pequeños, como es el caso de las nanopartículas de 55 átomos, a veces no es posible observar el cambio de fase directamente desde la curva calórica, debido a que el cambio en la energía potencial es muy sutil. Como puede observarse en la figura, las NPs pequeñas se funden gradualmente a lo largo de un intervalo de temperatura muy amplio, sin rasgos abruptos apreciables en las curvas calóricas y por lo tanto con un calor latente insignificamente pequeño. A medida que aumenta el tamaño de las NPs, la posición del intervalo de fusión se encuentra a temperaturas más altas, con un aumento del calor latente en la transición de fusión.

Este efecto no ocurre en las NPs bimetálicas Co(core)-Au(shell) donde un cambio marcado en la energía potencial ocurre en inmediaciones de la transición. Es interesante destacar que la NP más pequeña ($\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$) funde a temperatura más alta que las dos mayores estudiadas ($\text{Co}_{19}\text{Au}_{52}$ y $\text{Co}_{39}\text{Au}_{77}$). Incluso el intervalo de fusión se encuentra significativamente por encima de los intervalos de las NPs de igual tamaño pero compuestas de los materiales puros (Co y Au) y no en temperaturas intermedias, como uno podría presuponer del límite macroscópico. Este hecho probablemente se debe a la estabilidad particular que la geometría "mágica" de esta composición y este tamaño específico le otorga al sistema.

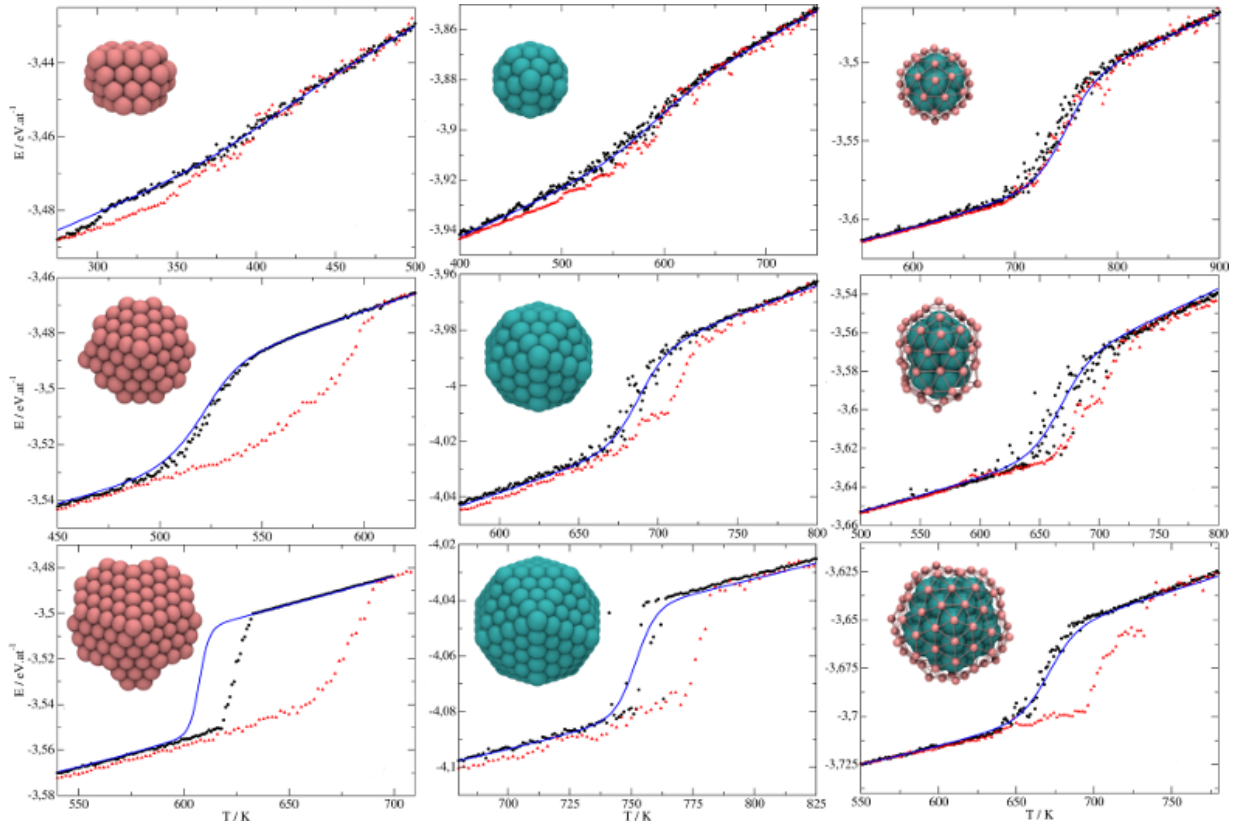


FIGURA 4.8: Curvas calóricas realizadas para Au (izquierda), Co (medio) y Au/Co (derecha). En negro se muestran los resultados obtenidos con DMC, en rojo, con MCc y en azul, con MCM.

Este resultado es sorprendente, y presenta diferencias significativas con respecto a estudios reportados previamente en la literatura. Simulaciones anteriores con otros sistemas similares (AgCu, AgNi, AuCu) mostraron que el dopaje de una NP con geometría icosaédrica con una única impureza central puede incrementar significativamente la temperatura de fusión, incluso para NPs relativamente grandes. Mottet *y col.* [105] demostraron que corrimientos importantes hacia temperaturas mayores ocurren cuando se coloca un único átomo de Ni o Cu en el sitio central de un icosaedro de Ag para tamaños de hasta 561 átomos. Este efecto se atribuye a la tensión de estrés liberada al incorporarse un átomo más pequeño en el sitio de mayor compresión del icosaedro (el sitio central).

En el caso de icosaedros de CuAu se ha observado un efecto análogo en simulaciones de Monte Carlo canónico realizadas por Cheng *y col.* [106]. Estos estudios demostraron que el dopaje de icosaedros de Au₅₅ con un sólo átomo de Cu puede aumentar el punto de fusión significativamente más de 150 K, y que la temperatura de transición de fase del cluster tri-shell de Cu₁₂Au₄₃ se encuentra 280K más arriba que la del icosaedro puro de Au. Sin embargo, la temperatura de fusión de Cu₅₅ es de 780K, indicando que la

temperatura de fusión de $\text{Cu}_{12}\text{Au}_{43}$ está en el medio de los materiales puros, como se podría especular *a-priori*.

Por último, para $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_7$ y $\text{Ag}_{27}\text{Ni}_7$, simulaciones de dinámica molecular canónica han mostrado temperaturas de fusión que son más altas que las de las NPs puras de alta simetría de tamaños similares [107]. Por otro lado, los clusters puros del mismo tamaño tienen baja simetría y esto podría ser la causa del bajo punto de fusión.

En resumen, el caso de $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ que hemos encontrado en el presente trabajo de tesis es de especial importancia debido a que es una nanoaleación de alta simetría que funde a temperaturas mayores que los NCs del material más cohesivo (Co) que posee el mismo tamaño y el mismo tipo de simetría puntual.

Las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo logran capturar el intervalo de fusión en los diferentes sistemas estudiados. En términos generales, se observa un buen acuerdo entre las mismas, en particular en las regiones anteriores y posteriores al intervalo de fusión.

En el caso del MCm se observa un salto más pronunciado en las curvas calóricas, y el mismo aparece a temperaturas menores. Por construcción, éste método es capaz de realizar muchas transiciones a través del punto de fusión durante la simulación. Esto permite un muestreo exhaustivo de las configuraciones en la SEP permitiendo el mismo grado de ergodicidad en todos los niveles de energía. Por otro lado, la ergodicidad en la DMc y el MCc es alcanzada idealmente con un muestreo infinito, que nunca sucede durante la simulación.

Es importante destacar que en los tres métodos utilizados la energía del sistema a bajas temperaturas es exactamente la misma, incluso en el caso de Monte Carlo multicanónico, en el cual el punto inicial es una simulación canónica a alta temperatura (por encima del punto de fusión) mientras que, en el caso de las otras dos técnicas el punto inicial es la estructura de mínima energía obtenida con el algoritmo de basin-hopping. Por lo tanto, una capacidad extra del procedimiento de Monte Carlo multicanónico es que no es necesario conocer previamente la estructura de mínima energía para calcular propiedades termodinámicas, debido a que éstas surgen como resultado en el proceso iterativo.

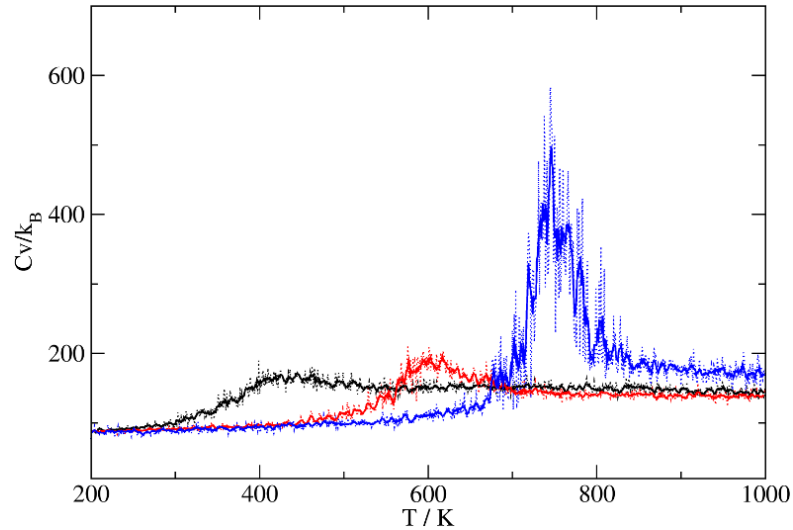


FIGURA 4.9: Capacidades caloríficas calculadas para Au_{55} (negro), Co_{55} (rojo) y $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ (azul).

4.5.1. Análisis del mecanismo de fusión dependiente del sistema, para las NPs $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ (Ih5), respecto de Co_{55} y Au_{55}

En la figura 4.9 se muestran las curvas de capacidad calorífica (C_V/k_B) en función de la temperatura (T) para los tres clusters de 55 átomos (Au_{55} , Co_{55} y $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$). Como puede observarse, el cluster bimetalico, además de fundir a una temperatura superior que los puros, posee una capacidad calorífica significativamente mayor.

En fase masiva, ambos materiales (Au y Co) presentan una marcada diferencia en las temperaturas de fusión: 1336K en el caso de Au y 1768K en el caso de Co, lo cual hace más interesante el estudio de las propiedades térmicas de sus nanoaleaciones.

Si uno asume que la hipótesis ergódica se cumple para el sistema bajo estudio, el promedio en el tiempo de ciertas propiedades pueden obtenerse como promedios sobre el espacio de las fases. Esto proporciona indicios de que podría existir un mecanismo (dinámico) subyacente en el proceso de transformación sólido-líquido.

Identificar y clasificar los mecanismos dinámicos que ocurren a medida que aumenta la temperatura del sistema, sería de gran utilidad para comprender el proceso de fusión de nanoparticulas bimetalicas. A partir de esta hipótesis se comenzó con el estudio de propiedades dinámicas.

Por lo tanto, de existir un mecanismo, el mismo debería verse reflejado en alguna propiedad dinámica del sistema, dependiente de la temperatura. La densidad de estados

vibracionales es una propiedad que se puede obtener directamente de la trayectoria de las partículas del sistema, y está relacionada con las colisiones entre partículas, mediante la función de autocorrelación de velocidades.

Aguado y col. [108] también observan un aumento en las temperaturas de fusión de NP metálicas de estructura core-shell, aunque, no tan marcadas como la que obtenemos en el presente sistema (Co y Au), aunque también debe distinguirse que el punto de fusión de las partículas core-shell no era más alto que los puntos de fusión de las partículas compuestas de los materiales puros del mismo tamaño. De todos modos, los autores ya advertían que la baja superposición entre los VDoS(ν) de los átomos de *core* y *shell* podría ser una de las razones para mejorar la estabilidad térmica. En ese sentido Aguado y col. argumentaron que en el mecanismo de fusión se generan átomos flotantes en la superficie (provenientes de capas interiores) los que actuarían como precursores del proceso de fusión. Concluyen finalmente que el mecanismo debería ser general y aplicable a otras nanopartículas metálicas.

Basados en estos antecedentes, realizamos el análisis de la densidad de estados vibracionales ($VDoS(\nu)$) para nuestro sistema Co-Au de manera de comprender los mecanismos dinámicos que tienen lugar durante el proceso de fusión.

La figura 4.10 muestra la función $VDoS(\nu)$ para los NCs Au₅₅ y Co₅₅ a $T = 200\text{K}$. Ambos espectros muestran un comportamiento del tipo sólido, caracterizado por ausencia de densidad de estados a frecuencia cero (no hay modos difusivos internos). Como Au₅₅ en su configuración de mínimo global no presenta una estructura de alta simetría, el VDoS no presenta frecuencias distinguibles, como es esperado para estructuras del tipo amorfa [109].

Un comportamiento diferente es observado en el caso del NC de Co₅₅, donde los modos vibracionales son claramente distinguibles. La descomposición de VDoS, en las contribuciones de los átomos internos *core* y los de superficie *shell*, muestra que comparten las mismas frecuencias características (ver figura 4.10 central).

En la figura 4.10 (panel superior) se muestra la función VDoS para el NC bimetálico Co₁₃Au₄₂. Como puede observarse, los modos normales de vibración a frecuencias altas, corresponden principalmente a átomos de Co en el *core*, mientras que los modos de baja frecuencia corresponden a los átomos de Au en la *shell*. El porcentaje de frecuencias

Cálculo del factor de acoplamiento				
Sistema	$\int_0^\infty S_{Shell}(\nu)^2 d\nu$	$\int_0^\infty S_{Core}(\nu)^2 d\nu$	$\int_0^\infty S_{Shell}(\nu)S_{Core}(\nu)d\nu$	f
Au₄₅Au₁₀	144,34	3,59	19,66	0.86
Co₄₂Co₁₃	118,69	6,06	18,12	0.68
Au₄₂Co₁₃	218,50	10,42	9,37	0.19

TABLA 4.1: Factor de acoplamiento f definido según ecuación 4.3

compartidas es significativamente menor que en el caso de Co₅₅. En este sentido, el hecho de que los modos normales a altas frecuencia se desacoplen de los modos normales de los átomos de Au, hace que la transferencia de momento colisional de los átomos del *core* hacía los de la *shell* se vea desfavorecida. Esto disminuye la posibilidad de una colisión efectiva, para producir átomos de Au *flotantes*, los cuales según postula Aguado y col. [108] sería los que actúan como precursores del proceso de fusión de NCs. Estamos planteando aquí entonces la posibilidad de que la fase segregada (Au) esté cinéticamente estabilizada.

Mientras las configuraciones intermedias que conecten el estado *sólido* con el *líquido*, compartan similares características estructurales, las barreras de energía de activación no se verían notablemente incrementadas. Para que el sistema Co₁₃Au₄₂ en su estado completamente segregado, sufra una transición al estado líquido, necesariamente implica que pase por estados metaestables en los que se observan átomos de Co subcoordinados. Claramente, estos estados, representan estados de alta energía.

De manera de cuantificar la superposición entre los VDoS(ν) de los átomos de *core* y *shell*, definimos un factor de acoplamiento f definido según 4.3:

$$f = \frac{\int_0^\infty S_{Shell}(\nu)S_{Core}(\nu)d\nu}{\sqrt{\int_0^\infty S_{Shell}(\nu)^2 d\nu \int_0^\infty S_{Core}(\nu)^2 d\nu}} \quad (4.3)$$

los resultados de f para los tres sistemas se presentan en las tabla: 4.1

Como puede observarse en la tabla, el factor de acoplamiento f es cercano a 1 para los sistemas puros y por otro lado se aproxima a 0 para el sistema core-shell bimetalico, por lo que resulta consistente con un mecanismo de colisión.

En NPs de un único metal, la estructura icosaédrica acumula una tensión de enlace en los átomos de superficie, el cual desestabiliza la estructura, independientemente de los números de coordinación elevados obtenidos por ser una estructura compacta. Por el

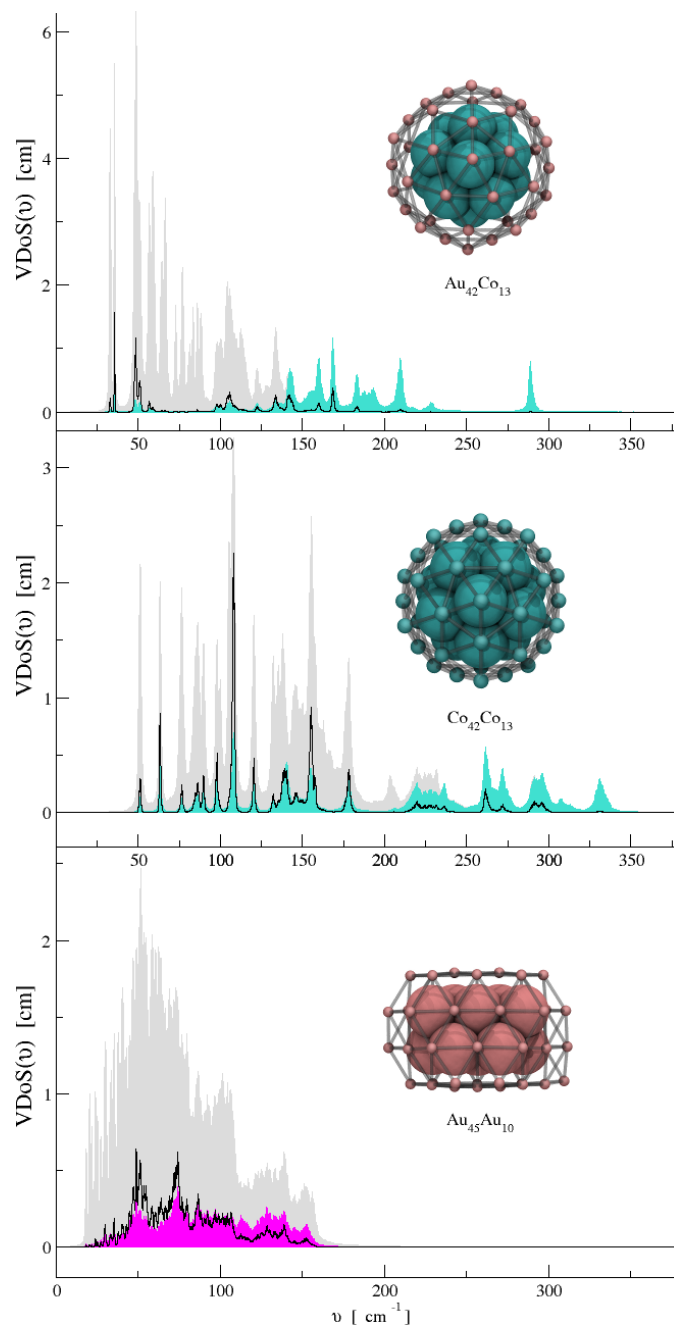


FIGURA 4.10: Densidad de estados vibracionales ($VDoS(\nu)$) para NCs de 55 átomos. Panel (superior): $Co_{13}Au_{42}$, (central) Co_{55} , (inferior): Au_{55}

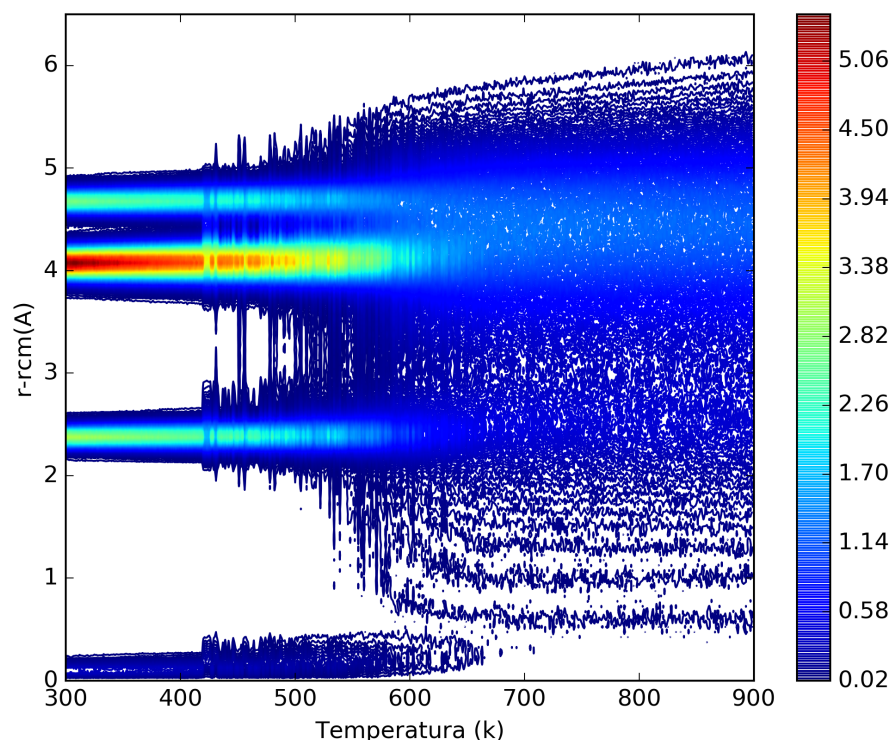


FIGURA 4.11: RDF a distintas temperaturas para el sistema Co_{55} . Los cuatro máximos característicos de la estructura $Ih5$ son conservados hasta la temperatura de 650K.

contrario, en una NP bimetálica con suficiente diferencia de tamaño entre los componentes, y con una energía de superficie inferior para el componente con mayor radio atómico, las especies atómicas con la distancia interatómica de equilibrio más corta y/o tensión superficial más alta pueden formar el core de la estructura con estructura icosaédrica con poca o ninguna tensión acumulada.

Con el objetivo de profundizar en el conocimiento del proceso atómico que tiene lugar durante la transición de fase, se calcularon las funciones de distribución radial (RDF) en función de la temperatura para los sistemas Co_{55} , Au_{55} y $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$, las mismas han sido graficadas de manera de observar su evolución “dinámica” a medida que se aumenta la temperatura del sistema. Como puede observar en la figura 4.11 la RDF para NCs de Co_{55} muestra claramente movilidad de átomos provenientes de diferentes capas, este proceso se evidencia a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión del mismo (aprox. 600 K). En el la RDF puede observarse que luego de los 400 K comienza un proceso dinámico de movimiento atómico que se incrementa acorde se acerca a la temperatura de fusión.

Un análisis más detallado de la RDF para Co_{55} se muestra en la figura 4.12. A la izquierda de la figura se muestra cómo han sido seleccionados los átomos de Co (de acuerdo a tu posición radial respecto al centro). Posteriormente la RDF es graficada para esos grupos de átomos a la derecha de la figura 4.12. Claramente se observa como los átomos de las distintas capas se mueven pro todo el NC, por ejemplo el átomo central del icosaedro (panel inferior) se ve como se mueve a la segunda, tercera capa y luego regresa al centro, hasta finalmente perder toda correlación, éste último proceso se ve como un continuo en la RDF.

El mismo análisis fue realizado para el sistema $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ y el gráfico detallado de la RDF se muestra en la figura 4.13. Una clara diferencia puede apreciarse respecto al sistema puro (Co_{55}). En este caso el movimiento dinámico, previo a la región de transición de fase, no está claramente definido. por el contrario y como se postulaba en el análisis previo realizado en base a las VDoS, el bajo acoplamiento vibracional entre los átomos del interior y los de la superficie, hace que sea inevitable la formación de pares hueco-átomos flotantes como se muestra en las imágenes insertas de la figura 4.13. Estos estados de pre-fusión que hemos detectado en base a éste análisis detallado nos permite comprender claramente las diferencias obtenidas entre ambos sistemas.

Por lo tanto, debido a que ambos sistemas (Co_{55} y $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$) presenten la misma simetría, la única propiedad que podría explicar la formación de los pares hueco-átomos flotantes es la diferencia de tamaños (radios atómicos) de los átomos de Au y Co.

4.6. Conclusiones

Cuando un sistema es sometido a una rampa lineal de temperatura, es posible observar transiciones de fase, como por ejemplo la transición sólido-líquido (fusión).

Las curvas calóricas se obtienen graficando la energía potencial en función de la temperatura. Cuando se estudian sistemas masivos, la fusión puede detectarse en estas curvas como un salto repentino de la energía a la temperatura de la transición. A medida que el sistema adquiere dimensiones nanoscópicas, este salto se suaviza, y es más apropiado hablar de un intervalo de fusión más que de un punto. Cuando el sistema es demasiado pequeño, puede resultar difícil detectar la transición de fase a partir de ésta gráfica.

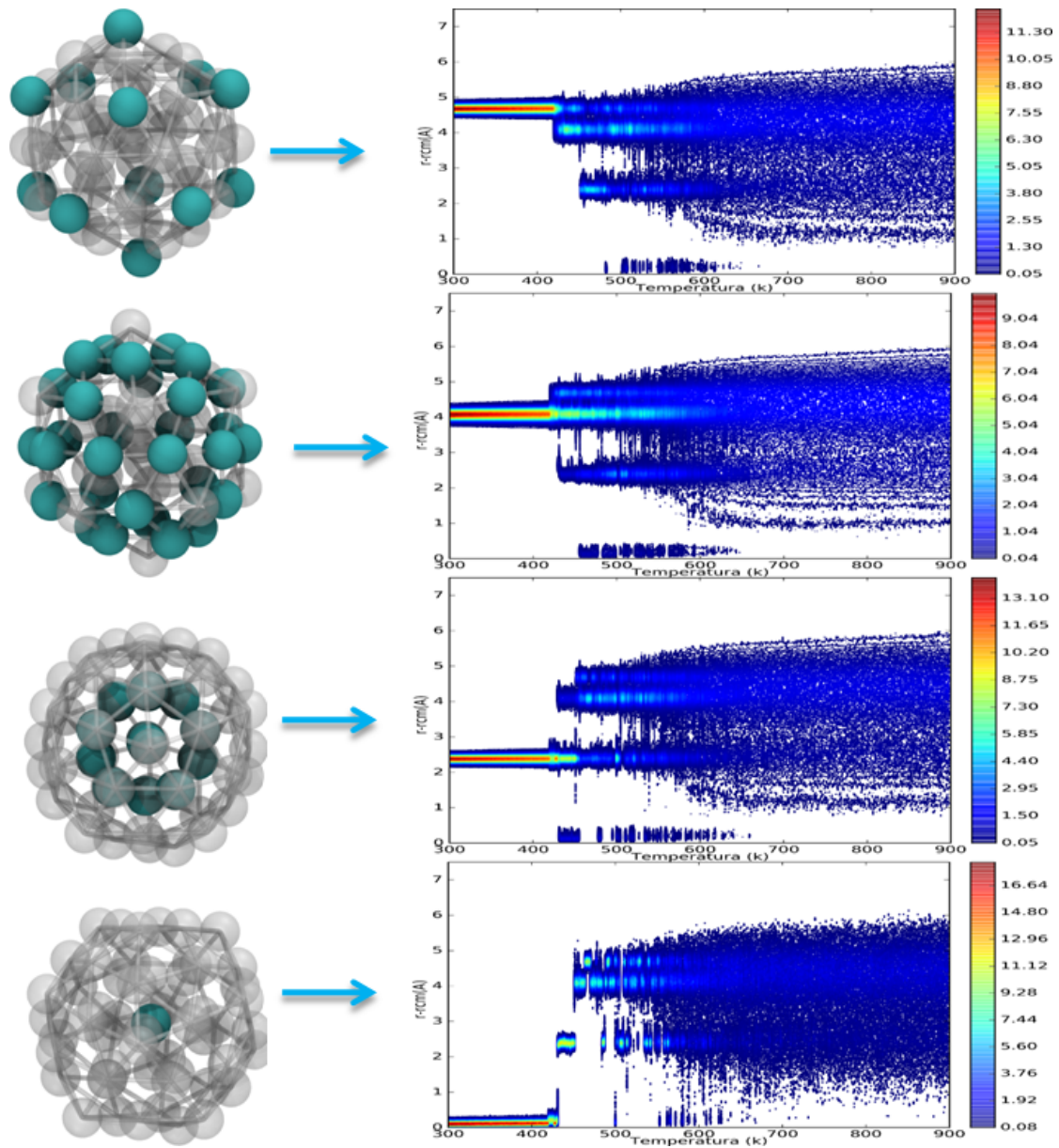


FIGURA 4.12: RDF a distintas temperaturas para el sistema Co_{55} . Cada uno de los cuatro gráficos corresponden a los átomos que inicialmente se encuentran en una de las capas atómicas de la estructura. Estas átomos son señaladas en color celeste, y los demás en color blanco transparente para comprender a que capa de átomos se hacer referencia, respecto de la estructura total.

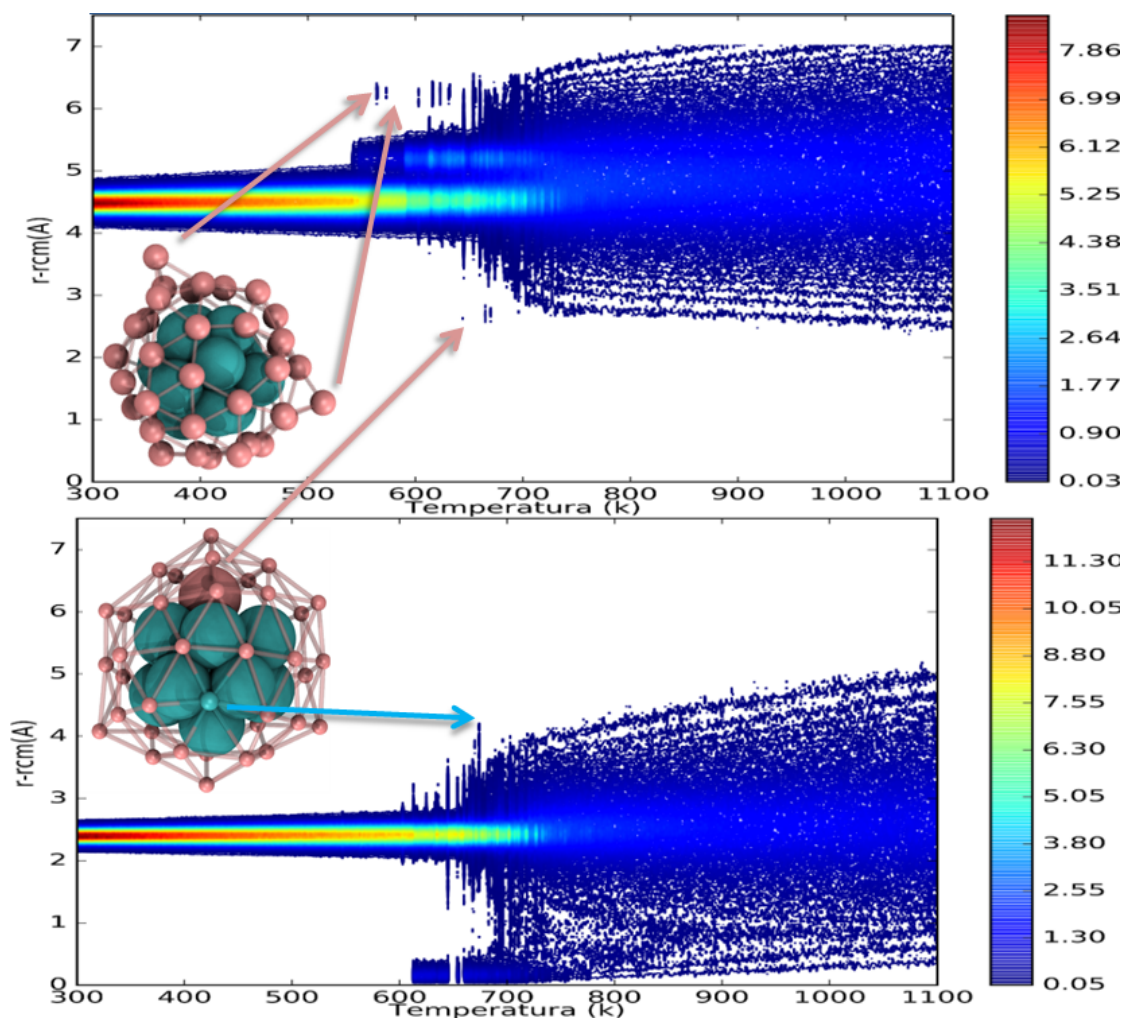


FIGURA 4.13: RDF a distintas temperaturas para el sistema $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$. El RDF superior es construido con los átomos de Au, mientras que el inferior con los átomos de Co. Las imágenes insertadas muestra configuraciones en la que se generan estructuras *homotopos* y átomos flotantes.

La derivada de la energía potencial respecto de la temperatura permite obtener la capacidad calorífica a volumen constante. Para sistemas finitos, la gráfica de esta magnitud presenta un máximo en el punto de transición, y otorga un medio adicional para determinar la temperatura de fusión de los sistemas.

En el presente capítulo se estudió la fusión de nanopartículas metálicas puras y aleadas de Au y Co de diferentes tamaños, utilizando la técnica de dinámica molecular canónica. El método demostró ser confiable y de bajo costo computacional. Para algunos sistemas, se estudió la mejora en la detección de la temperatura de transición cuando se amplía el muestreo en el espacio de las fases, es decir, disminuyendo la velocidad de calentamiento.

En el caso de las NPs puras, se observó que la temperatura de fusión disminuye a medida que el tamaño de la NP decrece, lo cual es esperable para sistemas nanoscópicos.

Un análisis particular merece la NP de $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$, la cual funde a temperatura mayor que las NPs puras de los materiales que la componen; esto es sorprendente cuando se la compara, en particular, con Co_{55} , que está compuesta del material más cohesivo y posee la misma estructura de alta simetría a bajas temperaturas. Además, $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ funde a temperatura más alta que las partículas de mayor tamaño $\text{Co}_{19}\text{Au}_{52}$ y $\text{Co}_{39}\text{Au}_{77}$ las cuales presentan también estructura y composiciones de muy baja energía. Esto denota una alta estabilidad del sistema $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$.

Por otro lado, los resultados obtenidos con la técnica de dinámica molecular canónica se pueden comparar con los obtenidos con otras dos técnicas: Monte Carlo canónico y Monte Carlo multicanónico. En el caso de DMc y MCc, es necesario conocer la configuración inicial de mínima energía. En las etapas iniciales de las curvas calóricas, el muestreo es altamente limitado por la baja temperatura, la cual confina la exploración de la superficie de energía potencial (SEP) en regiones pequeñas del espacio de configuraciones, alrededor del mínimo inicial. Si la SEP posee una gran cantidad de mínimos y la simulación comienza desde una estructura de mínimo local particular, será difícil remontar las barreras de energía de activación para alcanzar un mínimo diferente. Si la estructura de mínima energía es conocida, el muestreo es correcto en el límite de baja temperatura, y por lo tanto se obtiene un buen desempeño en las regiones por debajo del intervalo de fusión. En la zona de la transición sólido-líquido es necesario un muestreo exhaustivo si se utilizan las técnicas DMc o MCc, especialmente cuando el sistema es grande; esto implica velocidades bajas de calentamiento en el caso de DMc, o el estudio del rendimiento de los tipos de movida en el caso de MCc. Los resultados obtenidos dependen fuertemente de la calidad del muestreo.

Si la SEP está dominada por un único mínimo de energía, el muestreo es mucho más simple y pueden utilizarse velocidades de calentamiento un poco más altas. Para una SEP con varios mínimos, si se parte de una configuración que no corresponde al mínimo de energía, el muestreo en la zona de la transición puede ser correcto de todos modos, debido a que el sistema se puede re-arreglar a configuraciones de menor energía durante el calentamiento. Sin embargo, esto no es siempre así, y es recomendable comenzar la simulación desde el mínimo global.

MCm tiene la ventaja principal de que comienza desde un estado de alta temperatura, y por lo tanto no es necesario conocer la estructura de mínima energía. El muestreo con esta técnica es más amplio debido a la modificación del perfil de probabilidad y el repesado subsecuente de los estados en el ensamble. Los resultados en la región de fusión son más precisos y menos “ruidosos”. Por otro lado, los cálculos realizados con esta metodología implican mayores recursos computacionales. Además, MCm falla algunas veces en encontrar la configuración de mínima energía si el número de iteraciones no es suficiente. Es difícil decidir el número correcto de iteraciones, sobre todo si no se conoce la estructura de mínimo global a la que se debe arribar.

El estudio de la fusión de nanopartículas es complejo, y por lo tanto es muy útil y recomendable el uso y comparación de diferentes técnicas computacionales. En algunos casos, una exploración previa de la SEP con alguna técnica de minimización global podría ser necesaria. En el caso de DMc y MCc es necesario realizar una minimización global para comenzar desde la configuración correcta. En el caso de MCm, la minimización global se recomienda como referencia para decidir si el muestreo a bajas temperaturas es suficiente.

Por otra parte, si bien la densidad de estados vibracionales de las NPs puede ser una huella dactilar de su estructura geométrica, también resulta de gran utilidad para determinar sus propiedades térmicas a baja temperatura, y a partir de allí puede utilizarse para realizar un análisis cualitativo del mecanismo de fusión subyacente.

Finalmente un análisis detallado de las funciones de distribución radial en combinación con los resultados obtenidos con las funciones de densidad de estados vibracionales no permitieron diferenciar y comprender con detalle los mecanismos de fusión de NPs pura y core-shell.

Capítulo 5

Nanopartículas de Au recubiertas con moléculas orgánicas

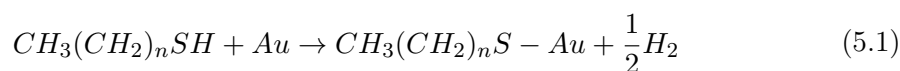
El presente capítulo inicia con una descripción de los procesos físicos y químicos que se desarrollan en la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) de moléculas orgánicas sobre superficies de oro. Luego continúa con una breve descripción de los métodos de síntesis de NPs de Au, y con la descripción de la interfaz metal-ligando para Au-S y Au-NH₂. En el cuerpo de capítulo se desarrolla un estudio de dinámica molecular, sobre el efecto que producen en la estructura cristalina y morfología de NPs de Au, la adsorción de moléculas orgánicas simples utilizadas como ligandos pasivantes. En particular, nos centramos en NPs recubiertas con alcanotiolatos (RS) y alquilaminas (RNH₂) debido a que estos dos grupos funcionales presentan adsorción sobre superficies de Au bien diferenciadas. Las interacciones atómicas entre los átomos de Au y los grupos terminales de los ligandos (S y NH₂) fueron representadas por medio del potencial desarrollado en nuestro grupo de investigación. Este potencial, originalmente creado para describir la interfaz Au-S [110–112], ha sido reparametrizado para describir la interfaz Au-NH₂ durante el presente trabajo de tesis. Las simulaciones que son presentadas en este capítulo, proporcionan una observación directa de la estructura de las NPs de Au pasivadas con alquilaminas y alcanotiolatos. También se discute el grado de cubrimiento enriquecido de las NPs en relación con las superficies planas. Por último se discuten las limitaciones del potencial, para discutir en el siguiente capítulo, un nuevo formalismo para corregir las deficiencias del mismo y ampliar su rango aplicabilidad a otros ensambles termodinámicos.

5.1. Proceso de autoensamblado de moléculas sobre superficies metálicas

Las SAMs sobre superficies metálicas pueden ser obtenidas desde fase gaseosa o desde soluciones de diversos precursores. Generalmente, éstos son tioles (RSH) o disulfuros (RSSR), siendo R, generalmente, un grupo alquílico o aromático.

La preparación de las SAMs desde fase vapor, permite una dosificación muy controlada del material que llega a la superficie, debiéndose trabajar en condiciones de ultra alto vacío. Por otra parte, la preparación de SAMs desde soluciones constituye un método muy utilizado, y se caracteriza por su simpleza y bajo costo económico. Brevemente, en este método el sustrato metálico se sumerge durante un lapso de tiempo determinado en una solución de alguno de los precursores antes mencionados. En este procedimiento, ciertos parámetros tales como, tiempo de incubación, solvente y concentración de la solución juegan un rol fundamental en la estructura y las propiedades de la SAM obtenida.

La quimisorción de alcanotioles (RSH, con R-alquilo) sobre la superficie de Au implica la formación de un enlace covalente Au–S y la consecuente pérdida del átomo de hidrógeno del grupo SH [113–116]. El destino del átomo de H todavía no ha sido determinado con exactitud, si bien existen evidencias experimentales (mediante espectroscopias IR, Raman y XPS, entre otras) de la escisión de la unión S–H. En ese sentido, la presencia de H/H₂ todavía es motivo de controversia en la comunidad científica y una revisión reciente realizada por el grupo del Dr. Salvarezza discute el estado de avances de esta problemática [117]. En general, se asume que la generación de estas SAMs en vacío procede a través de la siguiente reacción química:



Por otro lado, en el caso de SAMs de tioles preparados en solución, existe otra posibilidad, además de la mencionada anteriormente: la oxidación de los átomos de H a H₂O debido a la presencia de un oxidante en el medio de reacción (tal como el O₂). Si bien no se conocen muchos detalles acerca del mecanismo involucrado en la reacción (5.1), en general se acepta que las especies que se adsorben son especies tiolato RS [118, 119].

En cuanto al mecanismo de formación de SAMs de alcanotioles, los primeros estudios experimentales fueron realizados por Poirier y Pylant [120]. El trabajo, consistía en la deposición en fase gaseosa de RSH de distinto largo de cadenas hidrocarbonadas y diferentes grupos terminales. A través de la correlación entre la cantidad de adsorbato dosificado y las imágenes STM en tiempo real, los autores pudieron establecer que este proceso involucra al menos dos etapas:

1. Nucleación y crecimiento de una fase diluida. Desde el análisis de las imágenes STM dedujeron que dicha fase estaba formada por moléculas en una configuración donde las cadenas hidrocarbonadas se encuentran paralelas a la superficie del sustrato (Figura 5.1 II).
2. Durante el primer estadio de la formación de la SAM, los RSH se fisisorben [121, 122] sobre la superficie de Au (Figura 5.1 I) para luego adsorberse a la superficie del sustrato a través del átomo de S, en un proceso que tiene lugar en al menos unos minutos [122]. Además, existe una transición de orientación, en la que las moléculas quimisorbidas adoptan una configuración *vertical*, pudiéndose empaquetar densamente (Figura 5.1 III y IV).

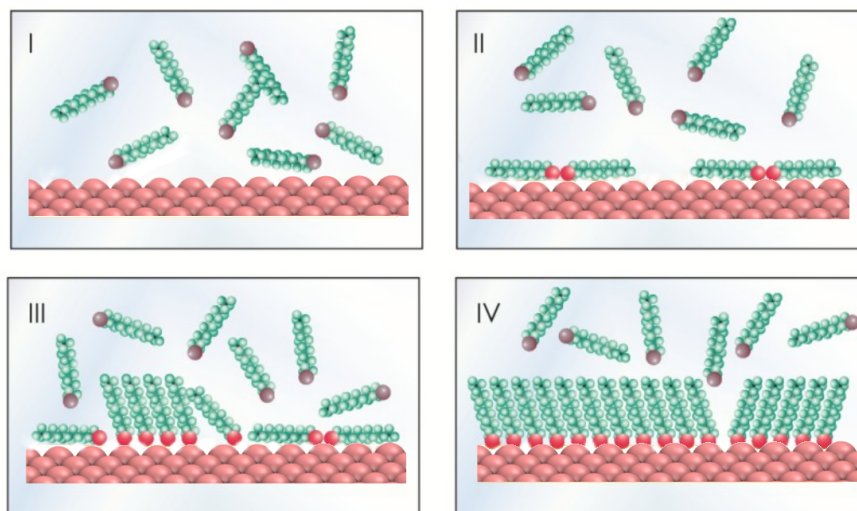
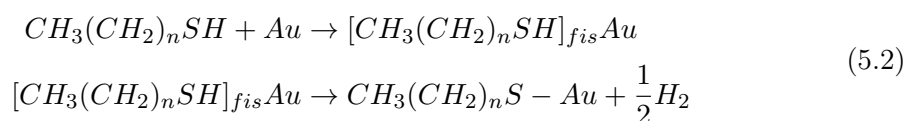


FIGURA 5.1: Esquema del proceso de autoensamblado de SAMs de alcanotioles sobre Au(111): (I) fisisorción, (II) formación de la fase diluida, (III) nucleación y crecimiento de la fase compacta (IV) SAM completa

Cálculos recientes avalan este mecanismo de formación de SAMs [123]. De acuerdo con esto último, para tener en cuenta la etapa de fisisorción, la ecuación química 5.1 debe ser reescrita como sigue



Por otro lado, a la hora de estudiar este tipo de sistemas, otros factores a considerar son; por un lado el largo de cadena del RSH, como así también el grupo terminal. Cada metileno $-CH_2-$ adicional aumenta la magnitud de las fuerzas de dispersión intermoleculares, lo que favorece el empaquetamiento compacto. Por otra parte, la influencia del grupo terminal en el grado de orden dependerá de si ocurre o no una estabilización inherente a la funcionalidad química (repulsiones electrostáticas y formación de puentes de hidrógeno) o bien si existe algún impedimento estérico debido a su tamaño [124–126].

Las SAMs orgánicas, generalmente, se forman espontáneamente sobre NPs de Au, las cuales controlan su crecimiento y estabilidad, como así también, les confieren funcionalidades adicionales. Por otra parte, cualquier revestimiento de la superficie metálica producirá un cambio en la energía del sistema con consecuencias estructurales imprevistas, pero que pueden ser estudiadas de manera eficiente mediante simulaciones computacionales.

5.1.1. Síntesis de NPs de Au

Las rutas sintéticas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos en función del procedimiento empleado: métodos húmedos (químicos) y métodos secos (físicos). La generación de NPs de Au mediante métodos físicos, generalmente se trata de métodos de vaporización o de ablación mediante láser, aunque luego de su producción las partículas generadas son estabilizadas por un agente surfactante [127] o depositadas sobre una superficie. Los métodos químicos más habituales implican la reducción de una sal de oro en solución acuosa (en general ácido tetracloroáurico, $HAuCl_4$) en presencia de un agente reductor y un ligando que actúa como agente estabilizante y que confiere a las NPs las propiedades que se desean obtener. El empleo de rutas químicas ha resultado ser mucho más versátil debido a que con éstas se pueden obtener NPs con menor grado de dispersión de tamaño y con la posibilidad de modificar las propiedades físicas y químicas. Ciertamente, las síntesis químicas permiten incorporar una amplia gama de ligandos (moléculas) estabilizadores, que no sólo permiten controlar el tamaño sino también, impiden la coalescencia de las nanopartículas. Además estos ligandos permiten que los

productos puedan ser dispersados de manera controlada en su entorno, ya sea en fase líquida o sobre soportes sólidos.

La importancia de controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas radica en que las propiedades de los sistemas de tamaño nanoscópico dependen sensiblemente de dichas características. Por ejemplo, los espectros ópticos de las nanopartículas pasivadas más pequeñas está dominado por transiciones electrónicas discretas entre niveles ocupados y desocupados en vez de ser consecuencia de excitaciones colectivas. Por lo tanto, su comportamiento varía desde el de las nanopartículas de mayor tamaño hacia el de los complejos inorgánicos, a medida que disminuye su tamaño [128].

El método de Brust-Schiffrin [129] permite sintetizar, de manera sencilla, NPs térmicamente estables, no reactivas en aire [130], de tamaño controlado (entre 1,5 y 5,2 nm de diámetro) y de baja dispersión de tamaños. Además, las NPs sintetizadas se pueden dispersar en un medio orgánico y luego ser funcionalizadas.

La reacción de síntesis se lleva a cabo en un sistema de dos fases. En esta técnica, AuCl_4^- (tetracloroaurato(III)) es transferido a la fase de tolueno (anticoagulante) utilizando bromuro de tetraoctilamonio (BTOA) como agente estabilizante y de transferencia de fase, y borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Se sabe que BTOA es un estabilizante débil para los nanocristales de Au, y de este modo, las NPs pueden crecer con la adición de más agente reductor, y este crecimiento dependerá de la relación BTOA/Au y de la velocidad de adición de NaBH_4 [131]. Para prevenir el agregado, otro agente estabilizante es añadido al medio: alcanotioles (RSH), los cuales se enlazan fuertemente a la superficie y mantienen a las NPs pasivadas en una dispersión coloidal con un tamaño definido por largos periodos tiempo [132]. El tamaño es controlado mediante el ajuste de la relación tiol/oro [133]. Mientras mayor sea la relación, más pequeños serán los tamaños promedio obtenidos. Por otro lado, la mono dispersión puede mejorarse por el agregado rápido de agente reductor y enfriamiento. Además, se obtienen pequeños diámetros cuando la reacción se detiene inmediatamente después de la reducción, o al agregar ligandos voluminosos [130].

El método de Brust-Schiffrin fue extendido a otros ligandos que contienen azufre, como xantatos, di- y tri-tioles y disulfuros [134–136]. De todos modos, ninguno es tan buen estabilizante como lo son los tioles. Todos estos desarrollos abrieron la puerta a la síntesis de nanopartículas de Au con diferentes grupos funcionales [137–140].

Para la síntesis de NPs de metales nobles recubiertas con tioles solubles en agua, se emplea el método de Brust-Schiffrin de una fase [141]. Este método, consiste en la reducción de AuCl_4^- en un medio polar (agua/metanol, acetona, tetrahidrofurano (THF)) en presencia de tioles hidrofílicos. En el caso de NPs de oro, este método de síntesis comienza con la disolución del AuCl_4^- y el tiol en el solvente a utilizar. En esta etapa, el tiol produce la reducción de las especies de Au(III) a Au(I), formándose especies oligoméricas de tiolato de Au(I). Posteriormente, se agrega el NaBH_4 para formar las NPs mediante la reducción del Au(I) a Au metálico. Bajo ciertas condiciones puede ocurrir una reducción incompleta de estas especies poliméricas debido a que las mismas son muy estables en medios polares, como ocurre en la síntesis de NPs de Au pasivadas con ácido tiomálico. De este modo, las partículas metálicas pueden estar recubiertas con estas especies poliméricas del tipo $[\text{Au(I)-SR}]$ [142, 143].

Recientemente otro método de síntesis fue propuesto [144], en el cual es posible obtener NPs de oro no funcionalizadas en solución acuosa, con una distribución de tamaños prácticamente mono dispersa, de alrededor de 3 a 5 nm. En éste método, el AuCl_4^- es reducido con NaBH_4 . Posteriormente, las NPs de oro obtenidas son cubiertas con dodecanotiol y transferidas a hexano por agitación de una mezcla de agua, hexano y acetona. Todos los subproductos permanecen en la fase agua/acetona, mientras que las NPs pasivadas quedan en la fase orgánica, haciendo innecesario el lavado posterior a la síntesis. Por evaporación del tolueno, estas NPs pasivadas (auto ensambladas) son depositadas en algún sustrato. La pregunta entonces es: *¿cómo se modifica la estructura atómica de las NPs metálicas por la adsorción de ligandos?*.

5.2. Interfaz S-Au

El oro metálico es fácil de obtener y es bastante inerte. No reacciona con el oxígeno atmosférico ni con la mayoría de los agentes químicos, y no se oxida por debajo de su punto de fusión [145]. Por otro lado, el enlace S-Au posee un fuerte carácter covalente, y los tiolatos sobre este metal tienen una elevada energía de adsorción.

Los sustratos de Au cubiertos con alcanotioles han sido sistemas intensamente estudiados, tanto experimentalmente como teóricamente. Uno de los temas que ha generado

discusión en los últimos años es la geometría y energía de enlace de alcanotiolatos sobre superficies de Au.

5.3. Modelos de interfaz S-Au en SAMs de alcanotiolatos sobre superficies de Au

Desde los comienzos del estudio de las SAMs de tiolatos, se han desarrollado numerosos modelos para describir la estructura y termodinámica de la interfaz Au-S. Los modelos originales o clásicos, consideraban la presencia de adsorbatos sobre la superficie del metal sin reconstruir. Luego, la concepción que se tenía de la interfaz Au-S comenzó a cambiar con la aparición de evidencias experimentales cada vez más sofisticadas y precisas. Los estudios teóricos y experimentales comenzaron a señalar que la estructura de dicha interfaz estaba en realidad formada por complejos *tiolato/adátomo de Au*, los cuales se enlazaban a átomos de Au superficiales. Estos modelos, implican una considerable reconstrucción de la superficie de Au y despiertan aún hoy gran interés, en particular debido a la posibilidad de que exista un denominador común entre la química de las superficies extendidas de Au y aquella presente en nanoclusters y nanopartículas de Au pasivadas con tioles [117]. A continuación se describen los diferentes modelos considerados en la literatura para describir esta compleja interfaz.

5.3.1. Modelo Clásico

En la década de los '80, los primeros resultados experimentales mostraron que los alcanotioles y disulfuros se adsorben sobre superficies perfectas de Au para formar monocapas autoensambladas (SAMs) [146–148]. Este autoensamblado implica la formación espontánea de unidades nanométricas en una estructura secundaria construida a partir de bloques simples [146]. La estructura superficial de estos sistemas se consideraba como una monocapa organizada sobre la superficie de Au(111) sin reconstruir, es decir, que las moléculas de RS se enlazaban a los átomos de Au superficiales, a través de un enlace covalente. Desde los primeros experimentos realizados en torno a estos sistemas, medidas de difracción electrónica [148] e imágenes de Microscopia de Efecto Túnel (STM) [149], mostraron un arreglo hexagonal de las moléculas adsorbidas sobre el sustrato, y se propuso como sitio de adsorción el *hollow* tri-coordinado (Ver figura 5.2 (Modelo Clásico)).

Por otra parte, las simulaciones computacionales comenzaron a volcarse sobre estos tópicos, y ya para los años 90 se publicaban los primeros cálculos *ab initio* de alcanotioles adsorbidos sobre superficies de Au. Así también, comenzaban a desarrollarse los primeros potenciales semi-empíricos para representar la fuerte interacción S–Au. Por ejemplo, Hautman y Klein simularon una SAM de alcanotioles sobre una superficie plana de Au sin descripción atómica [29].

5.3.2. Modelo RS–Au

En este modelo las unidades interfaciales están formadas por el enlace de un tiolato (a través del átomo de S) a un *adátomo* de Au. El enlace es tal que la molécula RS se sitúa en la posición *top* con respecto al adátomo, mientras que este último ocupa un sitio *bridge* o *hollow*. La primera mención a este tipo de estructuras se hizo sobre la base de experimentos de SAMs de alcanotioles de distinto largo de cadena (metanotiol a octadecanotiol) con el máximo cubrimiento esperado (0,33) utilizando técnicas de ondas estacionarias de rayos-X de incidencia normal (NIXSW, Normal Incident X-ray Standing Waves) [150] (Ver figura 5.2 (Modelo RS–Au)).

5.3.3. Modelo RS–Au–SR

La interfaz S–Au puede ser descrita en términos de complejos formados por dos tiolatos unidos a cada lado de un *adátomo* de Au. En este caso el *adátomo* ocupa un sitio *bridge* de la superficie subyacente y, consecuentemente, los átomos de S están exactamente encima de átomos de Au superficiales, es decir en posición *top* con respecto al sustrato [151] (Ver figura 5.2 (Modelo RS–Au–SR)).

Tanto los cálculos teóricos como algunos estudios experimentales, principalmente en SAMs de alcanotiolatos de cadena corta y con bajo cubrimiento ($< 0,33$), parecen indicar que el modelo RS–Au–SR es el que mejor describe la interfaz S–Au. En particular, se ha observado que el gasto energético involucrado en el proceso de generación de *adátomos* es mucho menor para el modelo RS–Au–SR que para el modelo RS–Au [152, 153]. Así, para una SAM con cubrimiento máximo (0,33) sería necesario un cubrimiento de *adátomos* de $\approx 0,17$ para formar complejos de tipo RS–Au–SR, mientras que para el modelo RS–Au sería necesario uno de $\approx 0,33$. En relación con esto, la estructura

interfacial RS–Au–SR genera sistemas con mayor estabilidad termodinámica respecto a la RS–Au. Por último, el modelo RS–Au–SR es capaz de proveer una visión unificada de la interfaz S–Au en superficies planas y nanoclusters de oro [154, 155].

No obstante, el modelo RS–Au–SR parece explicar satisfactoriamente gran parte de la evidencia experimental, a partir del mismo no es posible describir todas las redes que adoptan las SAMs a cubrimiento máximo (0, 33). Por ejemplo, aún no ha sido posible obtener la red $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ (hecho experimental para cadenas largas $n > 10$) a partir de este tipo de complejos, dado que ésta presenta una alta simetría: los RS ocupan posiciones equivalentes y configuraciones espaciales iguales, una disposición incompatible con la presencia de complejos del tipo RS–Au–SR. Es por esto que se ha sugerido que en la interfaz de SAMs de octadecanotiol (las cuales presentan una red $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$) se forman complejos del tipo RS–Au [156]. Basados en las observaciones experimentales y teóricas, y a pesar de los numerosos modelos de interfaz S–Au y de los mecanismos de interconversión de redes propuestos, aún hoy la interfaz de las SAMs de alcanotiolatos no pueden ser descriptas mediante un único modelo.

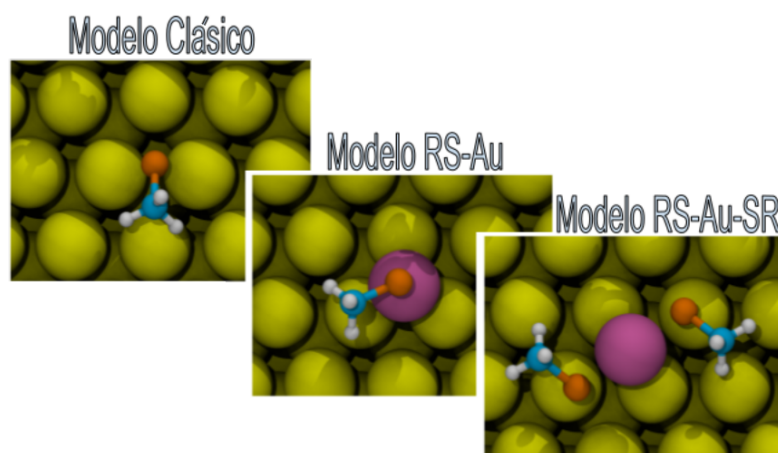


FIGURA 5.2: Vistas superiores de CH_3S sobre superficies de Au(111). Carbono, hidrógeno y átomos de azufre son de color, blanco, celeste, y naranja, respectivamente, mientras que la superficie de oro y ad-átomos son de color amarillo y violeta, respectivamente. Esquemas de los modelos de interfaz más estables, mostrando la posición de los complejos $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}$ en el modelo RS-Au-SR y RS-Au. Para su comparación también se muestra la posición del CH_3S para el modelo clásico

5.4. Interfaz RNH_2-Au

Aunque los estudios de formación de SAMs de agentes pasivantes distintos de alcanotioles sobre Au son escasos, se sabe que las aminas actúan como protectores débiles sobre

las superficies de oro planas [157, 158]. Incluso, medidas de DSC (*differential scanning calorimetry*) sobre NPs de Au indican que la interacción Au–NH₂R es mucho más débil que la interacción Au–SR [159]. Sin embargo, las SAMs se forman desde la fase gaseosa y son estables, al menos en períodos de algunas horas y en una variedad de medios en fase vapor, aunque son removidas fácilmente con solventes polares [157].

Otros estudios muestran que las NPs de oro pasivadas con alquilaminas, preparadas por un método similar al de Brust [129] son casi tan estables como las pasivadas con alcanotioles. Por otro lado, se indica que la estabilidad es cinética, más que termodinámica [160]. Estudios realizados con cálculos *ab initio* de NPs de Au muy pequeñas interaccionando con aminas muestran que la energía de enlace de las moléculas con estos clusters de pocos átomos sería casi tan fuerte como la interacción de los tioles con dicho metal [161]. La estabilidad de estas monocapas hace posible la síntesis de NPs con baja dispersión de tamaños, y permite el ensamblado de las mismas con un alto nivel de orden [162].

Debido a que el enlace Au–NH₂ es mucho más débil que el enlace Au–S [158], se espera que de haber un efecto sobre la estructura cristalina, este sea considerablemente menor. La ventaja de este hecho es que la morfología de la NP puede ser conservada luego de la pasivación con estos ligandos. Sabiendo que muchas propiedades (estructurales y ópticas) dependen, entre otros factores, de la forma de los sistemas, la conservación de la morfología reduce las probabilidades de modificación de dichas propiedades [163].

Otra razón para utilizar aminas como agentes protectores es que el grupo amino está presente en una gran parte de las moléculas biológicas, como los aminoácidos y el ADN. Las nanopartículas de oro podrían utilizarse para transportar estas moléculas a través del cuerpo humano, y debido a que el enlace es débil, podrían ser fácilmente desorbidas una vez alcanzado el *target* [164].

Por otro lado, existen varios estudios sobre el uso de alquilaminas como dispositivos en electrónica molecular [139, 165]. Realizando numerosas medidas de fuerza de estiramiento y de conductancia de una molécula entre dos electrodos metálicos, pueden construirse histogramas, según la técnica desarrollada por Tao [166]. Estos histogramas presentan máximos en los valores correspondientes a múltiplos de la conductancia de una única molécula. En el caso de los histogramas que resultan de la medición con aminas los valores de conductancia están bien definidos para moléculas individuales, y las fuerzas de ruptura

de los enlaces son mucho menores que cuando la molécula empleada es un tiol. Esto se atribuye al hecho de que el enlace Au–NH₂ sería a través de la deslocalización del par de electrones del nitrógeno, con lo cual el enlace sería más débil e insensible a la estructura local del contacto [165].

5.5. Modelos de interfaz RNH₂–Au en SAMs de alquilaminas sobre superficies de Au

Venkataraman y colaboradores [165] determinaron el sitio de adsorción de aminas sobre sustratos de oro bajo el formalismo de la Teoría del Funcional Densidad (DFT). Los resultados indican que las moléculas se adsorben monovalentemente sobre *adátomos* de Au. Esto fue confirmado en un trabajo de Hoft y colaboradores [167], en el cual se analiza la energía de adsorción de aminas de diferente largo de cadena sobre los distintos sitios de una superficie de Au(111). Se encontró que el sitio de adsorción más estable en superficie plana es el monocoordinado *on-top*, mientras que si la superficie presenta defectos, las aminas se adsorben sobre un *adátomo* de Au.

5.6. Objetivos y justificación del potencial de interacción

Desde lo expuesto hasta aquí, se llega a la conclusión de que los defectos que existen en las superficies de oro no pueden ser omitidos al estudiar la adsorción de tiolatos. Desde una perspectiva teórica, los cálculos de DFT (*Density Functional Theory*) están dentro de los métodos más fiables para el estudio de estos sistemas. Esto es debido a que permiten la inclusión explícita de las interacciones electrónicas entre las especies. Sin embargo, debido a la complejidad del sistema y al costo computacional, solo pueden ser considerados pequeños sistemas conformados por cientos de átomos.

Cuando se realiza una búsqueda de estructuras estables, usualmente se realizan minimizaciones locales a 0K. En este caso, los resultados obtenidos dependen fuertemente del conjunto de coordenadas iniciales, e incluso diversos procesos dinámicos podrían no ser tenidos en cuenta. Al simular el proceso de pasivación de NPs con ligandos a temperatura ambiente, es necesario alcanzar tiempos de al menos de ns. Estos periodos de tiempo y tamaños de los sistemas que intentamos considerar, resulta impracticable

de simular la dinámica del sistema a temperatura finita dentro del marco teórico de cálculos de estructura electrónica. Ante esta situación, las simulaciones clásicas son una primera solución, ya que los sistemas de estos tamaños pueden ser manipulados, y los tiempos de simulación que se pueden alcanzar son del orden necesario para apreciar los fenómenos que se producen durante el proceso de pasivación.

Al tener en cuenta las configuraciones de adsorción sobre *adátomos* (Modelo RS-Au) o en conformaciones *staple motif* (Modelo RS-Au-SR), las funciones de energía potencial clásicas de pares utilizadas para representar el enlace S–Au resultan no ser adecuadas, principalmente por dos motivos:

- La adsorción de S sobre defectos genera un enlace de baja coordinación. En el caso de la adsorción de S sobre un *adátomo*, el grupo cabeza genera sólo un enlace covalente con el metal (con el *adátomo* sobre el que se adsorbe). Cuando la adsorción se realiza en una conformación *staple motif*, el S genera dos enlaces covalentes con el metal (uno con el *adátomo* y otro con el átomo de Au superficial). Teniendo en cuenta que los potenciales de pares siempre tienden a generar la mayor cantidad posible de enlaces para disminuir la energía potencial del sistema, el átomo de S indefectiblemente migrará hacia sitios de mayor coordinación, como el *hollow* en superficies $\{100\}$ y $\{111\}$, por más que existan *adátomos*.
- El segundo motivo por el cual el modelo existente no es adecuado está relacionado con el hecho de que, debido a que la presencia y generación de defectos superficiales son muy importantes en el proceso de adsorción de las moléculas, simular una superficie de Au perfecta, lisa e inmóvil (para la cual han sido parametrizadas las funciones de energía potencial) no es realista. Sin embargo, si se relaja el sustrato metálico y en combinación se utilizan los potenciales de pares existentes para S–Au, los átomos de Au tenderán a sobre coordinar al grupo tiolato. La situación es aún más crítica cuando el sistema es de dimensiones nanométricas, como las nanopartículas, donde los átomos poseen mayor movilidad debido a la menor coordinación respecto de aquellos en superficies planas. Además, en estos sistemas, átomos de baja coordinación existen previos al proceso en adsorción, en bordes y esquinas, y los potenciales de pares no pueden reproducir la adsorción de moléculas en estos sitios, porque están parametrizados para simular el proceso sólo sobre superficies planas.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto producido sobre la estructura de NPs de Au de diferentes tamaños, debido a la adsorción de ligandos fuertes (tioatos) y débiles (aminas). Para esto, fue utilizado el potencial empírico desarrollado en el grupo de investigación [110], pero reparametrizado para representar las interacciones Au–NH₂R. El estudio intenta describir la morfología, dinámica y energética de los sistemas antes, durante y después de la pasivación. Además, se comparan los resultados obtenidos con imágenes de HR-STEM (microscopia electrónica de transmisión de barrido de alta resolución) experimentales. Si bien el estudio del proceso de pasivación de NPs de Au se hace bajo un nivel de teoría clásico, esto permite manejar sistemas de tamaño similar a los que se estudian a nivel experimental.

Aparte de los cálculos de DFT, la revisión de la literatura muestra que la mayoría de las simulaciones computacionales realizadas para estudiar la adsorción de alcanotioles en superficies de oro, han sido abordadas usando el potencial de Morse (potencial de pares) [30, 168] o el potencial de Hautman-Klein (12-3) [169–171]. Sin embargo, recientemente se informaron dos nuevos potenciales basados en DFT para las interfaces S–Au [172, 173], ambos que muestran un muy buen acuerdo con los resultados experimentales en superficies planas y NPs de Au, respectivamente. Sin embargo, ninguno de ellos fue parametrizado para enlaces NH₂–Au.

5.7. Desarrollo y parametrización de un potencial de interacción para el enlace NH₂–Au

Con el fin de obtener una descripción atomística de la interfaz S–Au en superficies no-planas, fue desarrollado un potencial de interacción, semiempírico, parametrizado a partir de cálculos de energías obtenidos desde DFT y un potencial de Morse modificado, donde se introduce el orden de enlace como variable [110–112]. Este potencial describe la interacción covalente entre átomos de S y Au, cuya principal característica radica en que posee parámetros variables que dependen del orden de enlace del heteroátomo y de su átomo metálico más cercano. Esto fue llevado a cabo introduciendo una dependencia con el orden de enlace (n_j) sobre los parámetros D_e y r_e del potencial de Morse. El primero tiene en cuenta la energía de interacción (profundidad del pozo del potencial) y el segundo la distancia de enlace de equilibrio.

El potencial tiene la siguiente forma funcional:

$$V_{S-Au}(n_S, n_{Au}, r) = D_e(n_S, n_{Au}) \exp[-\alpha(r - r_e(n_S, n_{Au}))] \{ \exp[-\alpha(r - r_e(n_S, n_{Au}))] - 2 \} \quad (5.3)$$

Donde D_e , α y r_e son funciones que dependen del número de coordinación, ajustados para reproducir tanto el sitio como la energía de adsorción.

Por lo tanto, parte fundamental de este trabajo supone la reparametrización de dicho campo de fuerza, adaptándolo al estudio de la interfaz $\text{NH}_2\text{-Au}$.

Esto implica el siguiente protocolo de trabajo:

5.7.1. Obtención de energías y distancias de equilibrio para los distintos sitios de absorción

Seis sitios de adsorción sobre diferentes sustratos fueron considerados para el proceso de parametrización del potencial, estos son:

- Tres sitios mono-coordinados *On-Top*, sobre superficies cristalinas $\{111\}$, $\{100\}$ y sobre adátomo de Au.
- Un sitio bi-coordinado *Bridge*, sobre una superficie cristalina $\{111\}$.
- Un sitio tri-coordinado *Hollow*, sobre una superficie cristalina $\{111\}$.
- Un sitio tetra-coordinado *Hollow*, sobre una superficie cristalina $\{100\}$.

Con el objetivo de obtener las energías de adsorción y distancias de equilibrio, se utilizó el código DMOL3 [174] utilizando la aproximación de gradientes generalizados (GGA-PW91) para el funcional de correlación e intercambio, potenciales de core efectivo y bases doble- ζ con funciones de polarización, con spin no restringido.

El modelo utilizado, consistió en una molécula de metilamina CH_3NH_2 adsorbida sobre los diferentes sitios citados. En la figura 5.3 se muestran las seis configuraciones utilizadas para el procedimiento de parametrización.

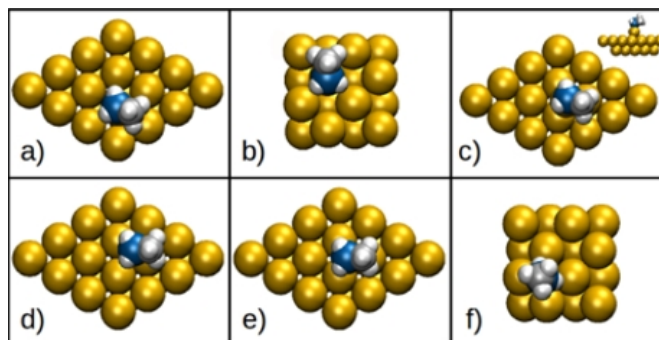


FIGURA 5.3: Sitios de Adsorción considerados para el procedimiento de parametrización: on-top adátomo (A); on-top $\{100\}$ (B); on-top $\{111\}$ (C); bridge $\{111\}$ (D); hollow $\{100\}$ (E); hollow $\{111\}$ (F). Las esferas Azules corresponden a NH_2 , las grises a CH_3 y las amarillas a Au.

Las energías de adsorción para cada sitio son calculadas como sigue:

$$E_{\text{Ads}} = E_{\text{Au-NH}_2} - E_{\text{Au}} - E_{\text{NH}_2} \quad (5.4)$$

donde $E_{\text{Au-NH}_2}$ es la energía del sistema, E_{Au} y E_{NH_2} son las energías del sustrato y la molécula aislados respectivamente. Los valores obtenidos para cada sitio se muestran en la tabla 5.1.

Sitio	E_{Ads}/eV	$r_e/\text{Å}$
<i>On-top(adátomo)</i>	-1,21	2,23
<i>On-top $\{111\}$</i>	-0,54	2,45
<i>On-top $\{100\}$</i>	-0,58	2,38
<i>Bridge $\{111\}$</i>	-0,27	3,23
<i>Hollow $\{111\}$</i>	-0,26	3,41
<i>Hollow $\{100\}$</i>	-0,27	3,58

TABLA 5.1: Configuraciones seleccionadas para el procedimiento de parametrización del potencial amina-oro. Las energías de adsorción en eV, las distancias de equilibrio en Å.

5.7.2. Definición y parametrización de la función orden de enlace

El orden de enlace es una cantidad relacionada con el número de coordinación que un átomo presenta respecto de otro tipo de átomos de interés. Podemos imaginar los siguientes escenarios posibles:

- Cuando un par de átomos están separados por una distancia menor que $C1$, podemos pensar que los átomos están enlazados entre si, por lo que éste enlace aporta en una unidad al orden de enlace de dicho átomo.

- Cuando el par de átomos se encuentran a una distancia mayor que $C2$, se considera que no están unidos y por lo tanto no aporta al orden de enlace.
- En caso intermedio, es decir, cuando la distancia de separación está entre $C1$ y $C2$, la contribución al orden de enlace es parcial.

Esta definición se trata de una construcción arbitraria, por lo que un átomo adsorbido en un dado sitio (ej: On-top) tendrá un orden de enlace definido dependiente de los valores de los parámetros $C1$ y $C2$.

El orden de enlace lo definimos mediante la función 5.5, como una sumatoria sobre pares de átomos:

$$n_j = \sum_{i \neq j} f(r_{ij}) \quad (5.5)$$

donde:

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_{ij} \leq C_1 \\ z(r_{ij}) & \text{si } C_1 < r_{ij} \leq C_2 \\ 0 & \text{si } r_{ij} > C_2 \end{cases} \quad (5.6)$$

con:

$$z(r_{ij}) = \frac{1}{2} - \frac{15}{16} \left[Y(r_{ij}) - \frac{2}{3}Y(r_{ij})^3 + \frac{1}{5}Y(r_{ij})^5 \right] \quad (5.7)$$

con:

$$Y(r_{ij}) = \frac{2r_{ij} - C_2 - C_1}{C_2 - C_1} \quad (5.8)$$

Dado que la función $f(r_{ij})$ crece desde 0 hasta 1, agregar un átomo a una distancia menor que $C1$ adiciona la unidad al orden de enlace, mientras que los átomos de Au que se encuentren a distancias mayores que $C2$ del NH_2 , no contribuyen al orden de enlace del mismo. Tal como se muestra en la figura 5.4, entre los valores $C1$ y $C2$, la función posee una caída con una pendiente que depende de la separación entre los dos radios de corte ($C1$ y $C2$). Dado que la energía de enlace depende esta función, el cálculo de las fuerzas requiere de la derivación de dicha función. Para obtener pendientes suaves, se intentó utilizar valores de $C1$ y $C2$ lo más separados posibles. Sin embargo, depende de la separación de estos valores la obtención de órdenes de enlace distinguibles para cada

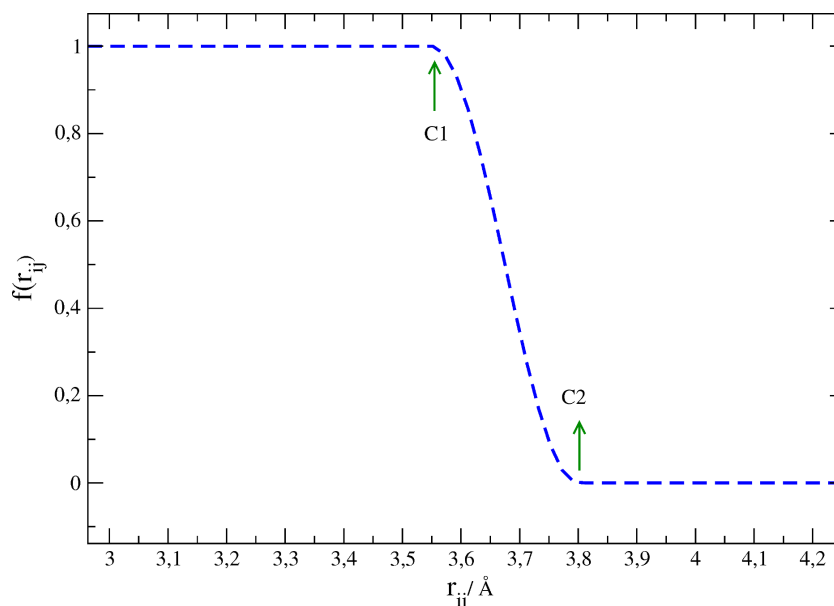


FIGURA 5.4: Función que determina el orden de enlace

configuración. Por lo tanto fue necesario realizar un análisis con distintos posibles valores de radios de corte, para obtener la situación más conveniente. Los valores escogidos fueron $3,55 \text{ \AA}$ para $C1$ y $3,80 \text{ \AA}$ para $C2$. Estos valores proporcionan la menor pendiente en la derivada del orden de enlace, y al mismo tiempo son los que mejor discriminan entre las configuraciones *mono*, *bi*, *tri* y *tetra* coordinadas del heteroátomo (Ver figura 5.5).

Debido a que la selección de los parámetros del potencial se basa en las distinción de las diferentes configuraciones, si los valores de $C1$ y $C2$ se encuentran muy separados no se lograría diferenciar entre las diferentes configuraciones de referencia. Así también, los valores que se obtendrían para los ordenes de enlace serían diferentes a aquellos esperados por intuición química de enlace a primeros vecinos. Por otra parte, valores demasiado cercanos de $C1$ y $C2$, proporcionan una pendiente elevada de la función f , lo que podría llevar a valores numéricos elevados de su derivada, y por lo tanto elevados valores en las fuerzas de interacción.

Además del OE del átomo de N, fue utilizado el OE del átomo de Au más cercano al mismo (Au^*). Esto se realiza para discriminar entre sitios que poseen similar coordinación para el heteroátomo y así utilizar parámetros diferentes de la función de Morse.

La función para calcular el orden de enlace del Au^* es la que se describe en la ecuación 5.6, pero con valores de radio de corte diferentes de los utilizados para el heteroátomo ($C1 = 2,90 \text{ \AA}$; $C2 = 4,06 \text{ \AA}$).

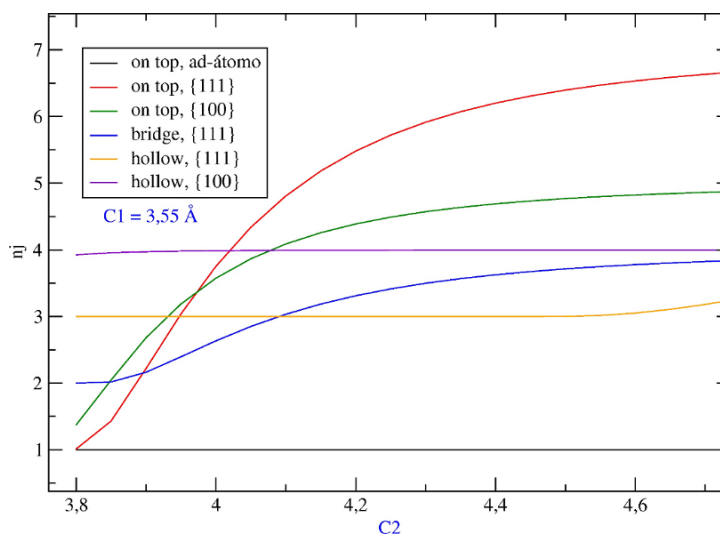


FIGURA 5.5: C1 y C2

Para cada una de las configuraciones que se muestran en la figura 5.3, fue calculado un orden de enlace para el átomo de N y el átomo de Au más cercano. La descripción del sitio, como así también el OE de N y Au* son detallados en la tabla 5.7.4.

Sitio	O.E. NH ₂	O.E. Au
<i>On-top(adátomo)</i>	1,00	3,00
<i>On-top {111}</i>	1,01	9,00
<i>On-top {100}</i>	1,37	8,00
<i>Bridge {111}</i>	2,00	9,00
<i>Hollow {111}</i>	3,00	9,00
<i>Hollow {100}</i>	3,93	8,00

TABLA 5.2: Orden de enlace para NH₂ y Au más cercano, para cada uno de los seis sitios de adsorción considerados.

5.7.3. Parametrización del potencial de Morse para cada sitio de referencia

En cada configuración seleccionada, con la molécula adsorbida a la distancia de equilibrio r_e , el parámetro D_e fue modificado de forma autoconsistente, manteniendo α constante, hasta reproducir la energía de adsorción teórica. Los valores de r_e , D_e α para cada configuración son los informados en la tabla 5.3.

Sitio	D_e	r_e	α
<i>On-top(ad-adátomo)</i>	1,039	2,23	1,47
<i>On-top {111}</i>	0,189	2,45	1,47
<i>On-top {100}</i>	0,231	2,38	1,47
<i>Bridge {111}</i>	0,058	3,23	1,47
<i>Hollow {111}</i>	0,051	3,41	1,47
<i>Hollow {100}</i>	0,049	3,58	1,47

TABLA 5.3: Parámetros de la función de Morse correspondientes a cada una de las configuraciones.

5.7.4. Interpolación de los parámetros

Debido a que se desea poder realizar simulaciones a temperaturas finitas, en donde las moléculas puedan difundir sobre el sustrato, se debe contar con parámetros que varíen en forma continua a medida que la molécula (átomo de N) migre sobre el sustrato. Se propuso, entonces, interpolar los valores de los parámetros entre cada sitio de adsorción de referencia (distinguidos según los órdenes de enlace) para tener funciones continuas, a partir de las cuales se pueda calcular el parámetro para cualquier valor de coordinación.

Una vez obtenidos estos parámetros, se realizaron interpolaciones del tipo esplines cúbicos de la forma:

$$D_e = D_e^i \left[2 \left(\frac{n - n_i}{n_j - n_i} \right)^3 - 3 \left(\frac{n - n_i}{n_j - n_i} \right)^2 + 1 \right] + D_e^j \left[3 \left(\frac{n - n_i}{n_j - n_i} \right)^2 - 2 \left(\frac{n - n_i}{n_j - n_i} \right)^3 \right] \quad (5.9)$$

donde n es el OE real del NH₂, n_i y D_e^i son el OE del NH₂ y el pozo de potencial en el extremo inicial del tramo que se interpola y n_j y D_e^j son los valores en el extremo final de la interpolación (los valores de referencia calculados y tabulados respectivamente en y 5.3).

Así, se obtiene una función definida por tramos:

$$D_e = \begin{cases} D_e^1 & n \leq 1,00 \\ D_e^1 \left[2 \left(\frac{n-n_1}{n_2-n_1} \right)^3 - 3 \left(\frac{n-n_1}{n_2-n_1} \right)^2 + 1 \right] + D_e^2 \left[3 \left(\frac{n-n_1}{n_2-n_1} \right)^2 - 2 \left(\frac{n-n_1}{n_2-n_1} \right)^3 \right] & n_1 < n < n_2 \\ D_e^2 \left[2 \left(\frac{n-n_2}{n_3-n_2} \right)^3 - 3 \left(\frac{n-n_2}{n_3-n_2} \right)^2 + 1 \right] + D_e^3 \left[3 \left(\frac{n-n_2}{n_3-n_2} \right)^2 - 2 \left(\frac{n-n_2}{n_3-n_2} \right)^3 \right] & n_2 < n < n_3 \\ D_e^3 \left[2 \left(\frac{n-n_3}{n_4-n_3} \right)^3 - 3 \left(\frac{n-n_3}{n_4-n_3} \right)^2 + 1 \right] + D_e^4 \left[3 \left(\frac{n-n_3}{n_4-n_3} \right)^2 - 2 \left(\frac{n-n_3}{n_4-n_3} \right)^3 \right] & n_3 < n < n_4 \\ D_e^4 \left[2 \left(\frac{n-n_4}{n_5-n_4} \right)^3 - 3 \left(\frac{n-n_4}{n_5-n_4} \right)^2 + 1 \right] + D_e^5 \left[3 \left(\frac{n-n_4}{n_5-n_4} \right)^2 - 2 \left(\frac{n-n_4}{n_5-n_4} \right)^3 \right] & n_4 < n < n_5 \\ 0 & n \geq 5,00 \end{cases} \quad (5.10)$$

De la misma manera se interpolan los valores de r_e :

$$r_e = r_e^i \left[2 \left(\frac{n-n_i}{n_j-n_i} \right)^3 - 3 \left(\frac{n-n_i}{n_j-n_i} \right)^2 + 1 \right] + r_e^j \left[3 \left(\frac{n-n_i}{n_j-n_i} \right)^2 - 2 \left(\frac{n-n_i}{n_j-n_i} \right)^3 \right] \quad (5.11)$$

Como se mencionó anteriormente, para distinguir la situación de adsorción sobre superficies cristalinas $\{111\}$, $\{100\}$ y con defectos, se tiene en cuenta la coordinación del átomo de Au más cercano a grupo NH₂. Así se obtienen tres curvas diferentes para cada parámetro (D_e y r_e) como se indica en la figura 5.6.

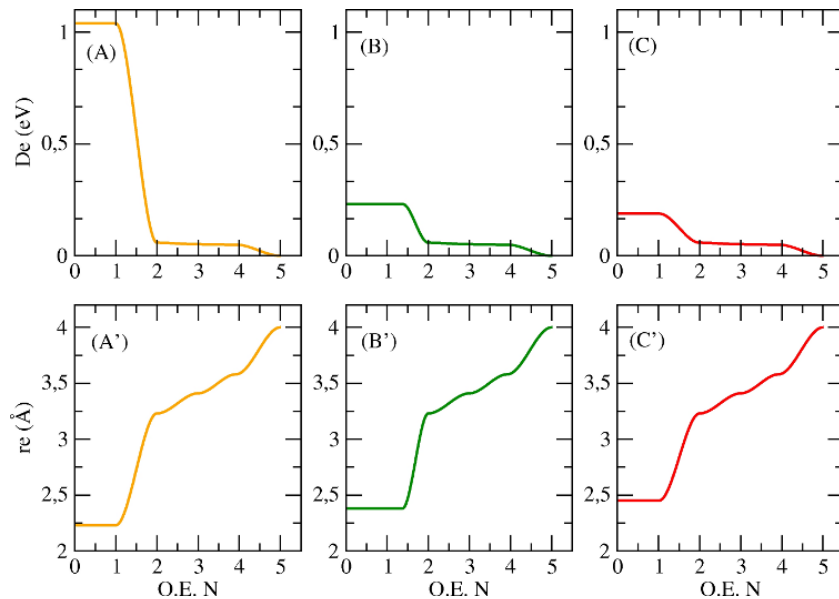


FIGURA 5.6: Interpolaciones de esplines cúbicos para D_e y r_e . Superficie con defectos, (A y A'). Superficie Cristalina $\{100\}$, (B y B'). Superficie Cristalina $\{111\}$, (C y C').

Así, si la coordinación del Au más cercano es menor que 5, se tiene en cuenta las curvas (A) y (A'), si la coordinación está entre 5 y 8.5 se tiene en cuenta las curvas (B) y (B'), y si es mayor que 8.5 se tienen en cuenta las curvas (C) y (C') para el cálculo de los parámetros D_e y r_e según sea el orden de enlace de NH_2 . La figura 5.7 muestra la función potencial de Morse para las 6 configuraciones mencionadas previamente.

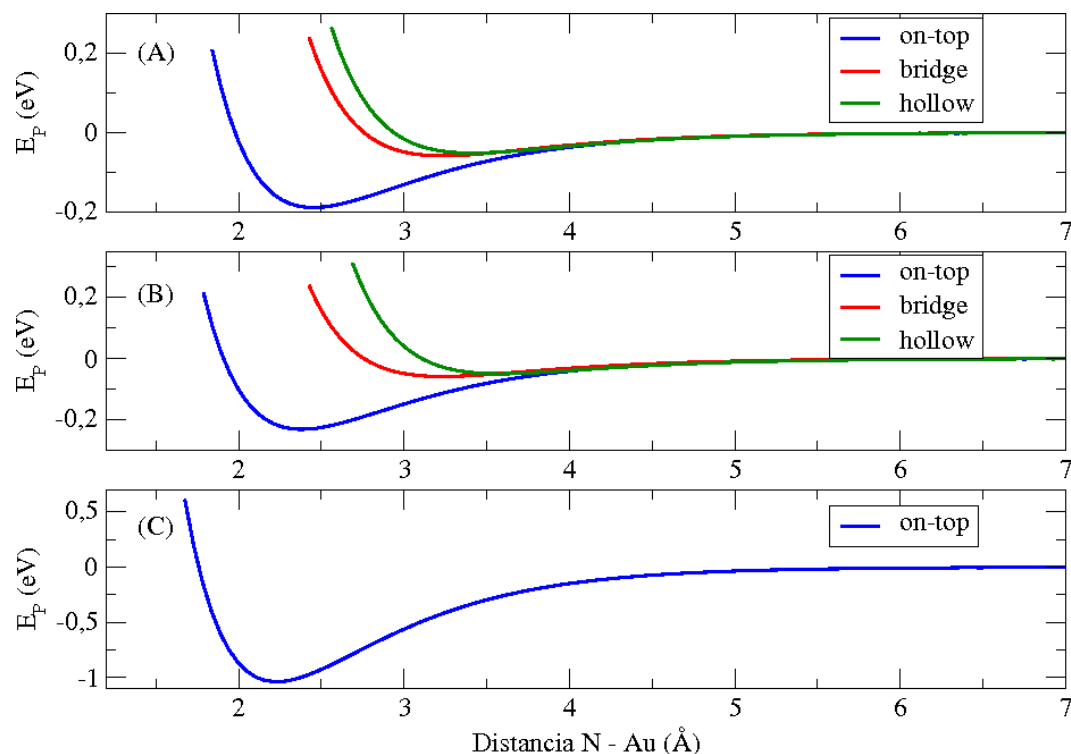


FIGURA 5.7: Curvas de Morse calculadas con los parámetros de la tabla 5.3. Sitios de superficie cristalina $\{111\}$, (A). Sitios de superficie cristalina $\{100\}$, (B). Sitio de superficie con defectos (adátomo) (C).

5.8. Cálculos de energías y geometrías de adsorción

Para validar la parametrización del potencial para el sistema $\text{RNH}_2\text{-Au}$ y comprobar que es capaz de reproducir sitios y energías de adsorción de alquilaminas sobre superficies de oro, se realizaron simulaciones de dinámicas de Langevin de diferentes sistemas.

5.8.1. Sitio de adsorción más probable

Se obtuvo la energía de adsorción de una única molécula de dodecilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) sobre una superficie de Au(111) sin defectos (utilizando condiciones de contorno periódicas

en las direcciones paralelas a la misma). La superficie consiste en 4 capas de 36 átomos de Au cada una en una caja de simulación de dimensiones (14,9909 Å; 17,3099 Å; 200,0000 Å). La primera capa se mantuvo fija, mientras que las 3 restantes son móviles en la simulación. La disposición espacial del sistema corresponde a la molécula colocada a una distancia mayor que la de adsorción teórica (5 Å sobre la cuarta capa de átomos de oro). A partir de esta geometría inicial, se realizó un templado simulado (Sección 3.4.2.1), llevando el sistema hasta 500K mediante la aplicación de una rampa lineal de temperatura, y luego enfriando exponencialmente hasta 0,5K (Figura 5.8).

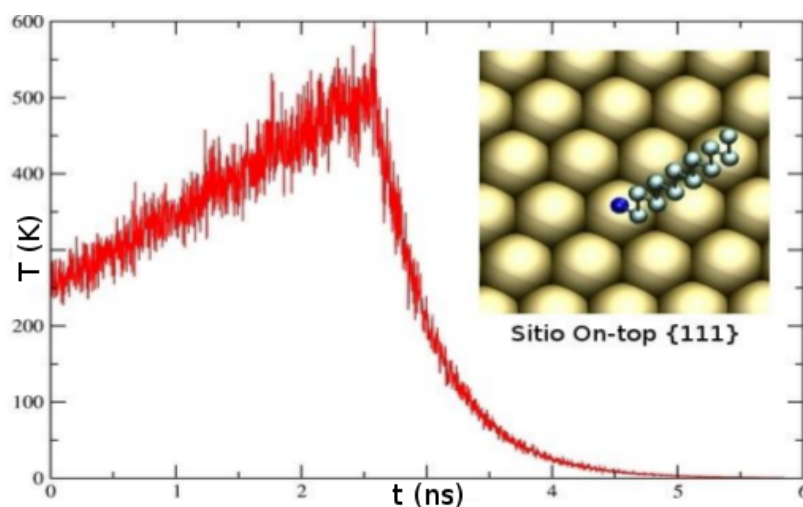


FIGURA 5.8: Esquema de temperatura utilizada en la simulación de optimización de geometría por templado simulado. Adsorción de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ sobre el sitio On-top 111.

El sitio en el cual efectivamente se produce la adsorción luego de la simulación de optimización es el sitio *on-top* monocordinado (Figura 5.8), a una distancia de 2,32 Å del átomo de Au más cercano y la energía de adsorción obtenida es de 0,58 eV.

En este punto es importante remarcar que los potenciales simples de a pares no son capaces de reproducir este sitio de adsorción de baja coordinación ya que, al ser aditivos, tienden a favorecer sitios de mayor coordinación, como los es en este caso el sitio *hollow*. Estos resultados están de acuerdo con los predichos por cálculos de DFT [165, 167].

Es útil mencionar que para la adsorción de una única molécula de dodecanotiolato ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$) sobre una superficie infinita de Au(111), el sitio de adsorción, que predice el potencial (con la correspondiente parametrización para la interacción Au-S), es un sitio *hollow* tri-coordinado. Por comparación, subrayamos que este es un objetivo importante

de todo potencial interatómico, ya que confirma ser transferible a otros sistemas metal-molécula similares sin alterar la forma funcional.

5.8.2. Determinación de grado de cubrimiento sobre superficies planas

Para determinar el grado de cubrimiento máximo, fue colocado un número creciente de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ sobre la superficie $\{111\}$ y posteriormente se realizó una relajación del sistema mediante simulaciones de Dinámica de Langevin en un esquema de templado simulado.

El grado de cubrimiento se define como el cociente entre el número de moléculas adsorbidas y los átomos de Au superficiales (36 en este caso). El grado de cubrimiento máximo es considerado como aquel que proporciona la menor energía de adsorción por molécula adsorbida sobre la superficie metálica. Se obtiene un mínimo de energía para un grado de cubrimiento de 0,333. Este valor de cubrimiento se corresponde con la formación de una estructura de celda unidad $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, una estructura ordenada que implica una disposición hexagonal de los grupos amino (Fig. 5.9). La superestructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ es estable durante la simulación, incluso a altas temperaturas (500K) no se observa desorción de las moléculas. Por otra parte, las inclinaciones de las cadenas alquílicas se extienden a lo largo de la dirección del próximo vecino más cercano. El ángulo que forman las cadenas alquílicas con un vector normal a la superficie es aproximadamente, 30° , como está predicho en la literatura para el caso de alcanotiolatos y alquilaminas sobre esta superficie (ver Ref. [175, 176] y referencias incluidas). Estos resultados han sido ampliamente confirmados por resultados de estudios de difracción [177]. La diferencia principal entre las superficies protegidas con estos dos pasivantes es que, en el caso de las aminas sobre oro, todas las moléculas se adsorben sobre sitios monocoordinados, mientras que los tiolatos se adsorben sobre un sitio tricordinado sobre superficies sin reconstruir o en reconstruidas, formando el complejo *staple-motif*, dependiendo el grado de cubrimiento y la estructura molecular del tiolato [110–112].

Simulaciones similares realizadas sobre superficies cristalinas $\{100\}$, indican que el grado de cubrimiento máximo es de 0,500 *alquilaminas/Audesuperficie* correspondiente con la formación de una estructura de celda unidad $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$, una estructura que implica una disposición cuadrada de los grupos amino (Fig. 5.9). La superestructura $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ es estable durante la simulación, aunque a altas temperaturas (500K), se

observa una tendencia de algunas moléculas a desorberse. En esta estructura las cadenas alquílicas permanecen normales a la superficie metálica (no hay inclinación aparente).

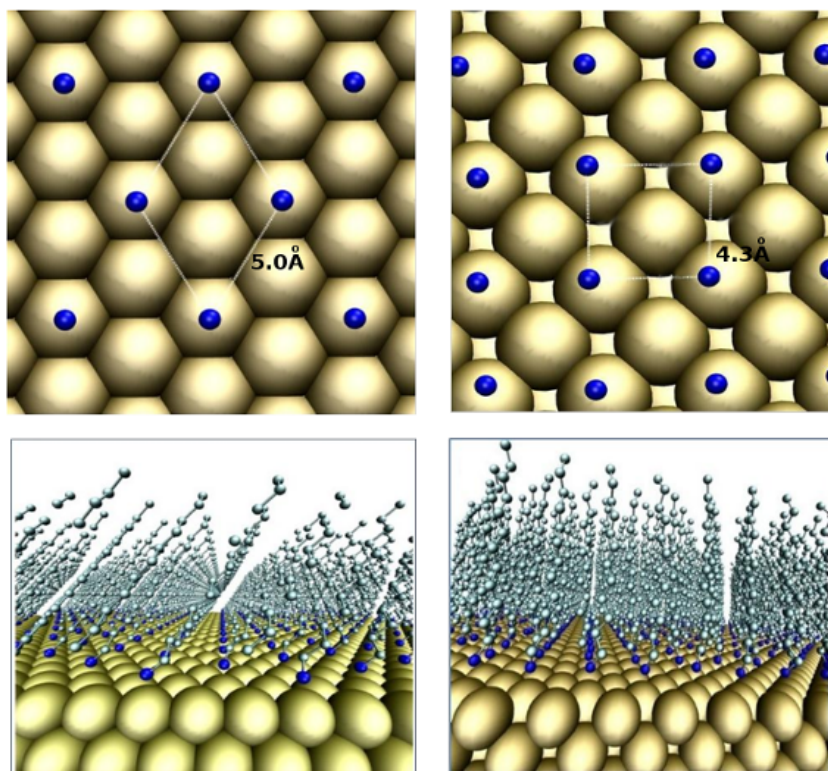


FIGURA 5.9: Izquierda: Estructura molecular $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ correspondiente a una SAM de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ sobre Au (111) con un grado de cubrimiento de 0,33. Derecha) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ sobre Au (100) con un grado de cubrimiento de 0,50, correspondiente a una super-red $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$

Estos resultados sugieren que las estructuras obtenidas dependen significativamente del espaciamiento entre los grupos cabezas (NH_2) dictada por la disposición atómica de los átomos de Au superficiales y las interacciones laterales no enlazantes entre las cadenas alquílicas (Ver modelo 5.10).

Para estos sistemas que tratamos aquí, un modelo adecuado para la representación de las interacciones entre las cadenas alquílicas es el potencial introducido por Lennard-Jones (LJ) (5.12) [178], el cual describe fuerzas de corto alcance, las cuales son interacciones repulsivas por solapamiento (repulsión de Pauli), y fuerzas de largo alcance, es decir, fuerzas de dispersión atractivas, debidas a momentos dipolares temporales que se inducen en una molécula por otras moléculas cercanas.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.12)$$

Aquí σ_{ij} es la distancia de separación entre las partículas, para la cual la energía potencial de interacción es nula, y ϵ_{ij} es el valor de la energía potencial en el mínimo de $V_{LJ}(r_{ij})$. Esto es: $V_{LJ}(r_{eq} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ij}) = -\epsilon_{ij}$, donde r_{eq} es la distancia de equilibrio del par ij .

Los valores de estos parámetros son los que se detallan en la tabla 5.4.

Sitio	$\sigma_{ij}/\text{\AA}$	$r_{eq} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ij}/\text{\AA}$	ϵ_{ij}/eV
CH_x-CH_x	3.905	4,38	0.00512
NH_2-NH_2	3.660	4,11	0.02250

TABLA 5.4: Parámetros de LJ utilizados [29, 179, 180]. CH_x puede ser un grupo $-CH_2-$ o $-CH_3$.

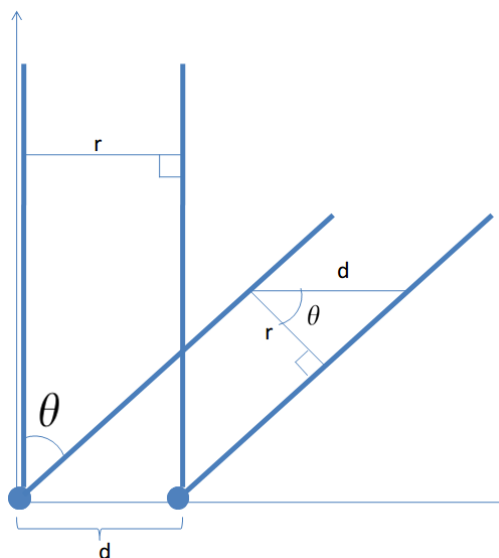


FIGURA 5.10: Modelo de la SAM. d corresponde al espaciamiento entre los grupos cabezas (NH_2) dictada por la disposición atómica de los átomos de Au superficiales y r es la distancia entre las cadenas alquílicas. Desde este simple modelo se desprende que la relación entre r y d es $r = d \times \cos(\theta)$.

El ángulo de inclinación óptimo (θ_{op}) puede ser pensado como aquel que cumple con la siguiente condición:

$$r_{eq} - d \times \cos(\theta_{op}) = 0 \quad (5.13)$$

Para el caso de la estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$, tenemos que $d = 5,00\text{\AA}$ y $r_{eq} = 4,38\text{\AA}$, lo que da un valor de inclinación óptimo de las moléculas respecto de la normal de $\theta_{op} = 28,83^\circ$. Por otro lado, para la estructura $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$, tenemos que $d \approx r_{eq}$, por lo que el ángulo de inclinación es prácticamente cero.

Por último, en estas simulaciones no se observan formación de defectos en la superficie metálica. Estudios de STM muestran que a diferencia de la formación de SAMs basados en alcanotiolatos, la formación de SAMs con alquilaminas no da lugar a desarrollo de fosas en las terrazas de Au, lo que sugiere que la energía de unión de amina a oro es significativamente menor que la de tiolatos [181].

5.9. Adsorción de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ sobre NPs de Au

Con el fin de comparar el efecto de la fuerza de interacción de los ligandos sobre la estructura de las NPs de Au de diferentes tamaños (55,147,309 y 561 átomos; de 1,3-2,8 nm de diámetro efectivo) y estructuras (Icosaédros y Cuboctaedros), los sustratos metálicos se pusieron en contacto con un exceso de moléculas de cada tipo: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, los cuales son pasivantes fuertes y débiles respectivamente. El procedimiento utilizado es detallado a continuación.

5.9.1. Método de Pasivación de las Nanopartículas

La pasivación de las nanopartículas con diferentes moléculas orgánicas se llevó a cabo, generalmente, siguiendo un procedimiento similar, pero con algunas pequeñas diferencias: en una primera instancia, se relaja la estructura de la NP metálica sin pasivar realizando un Templado Simulado o *basin-hopping*, para obtener la morfología de equilibrio del sustrato. Una vez obtenida la configuración de baja energía, se genera una esfera de surfactante de forma radial alrededor del metal, con los grupos cabeza en dirección hacia el oro a una distancia determinada, distribuidas de forma pseudo-aleatoria. Luego, todo el sistema evoluciona mediante simulaciones de dinámica de Langevin (LD) a 300K con un coeficiente de fricción de $\gamma = 50\text{ps}^{-1}$, para producir la adsorción de las NPs de Au.

Las etapas de pasivación (adsorción de las moléculas) se muestra en la figura 5.11.

La gráfica anaranjada muestra la evolución de la energía del sistema para un proceso en el cual se produce la adsorción sobre una estructura fija de la NP (Durante 4ns). Luego, durante los posteriores 4ns se deja relajar todos los átomos del sistema. En cambio, la gráfica gris, muestra la evolución de la energía total para un proceso de pasivación

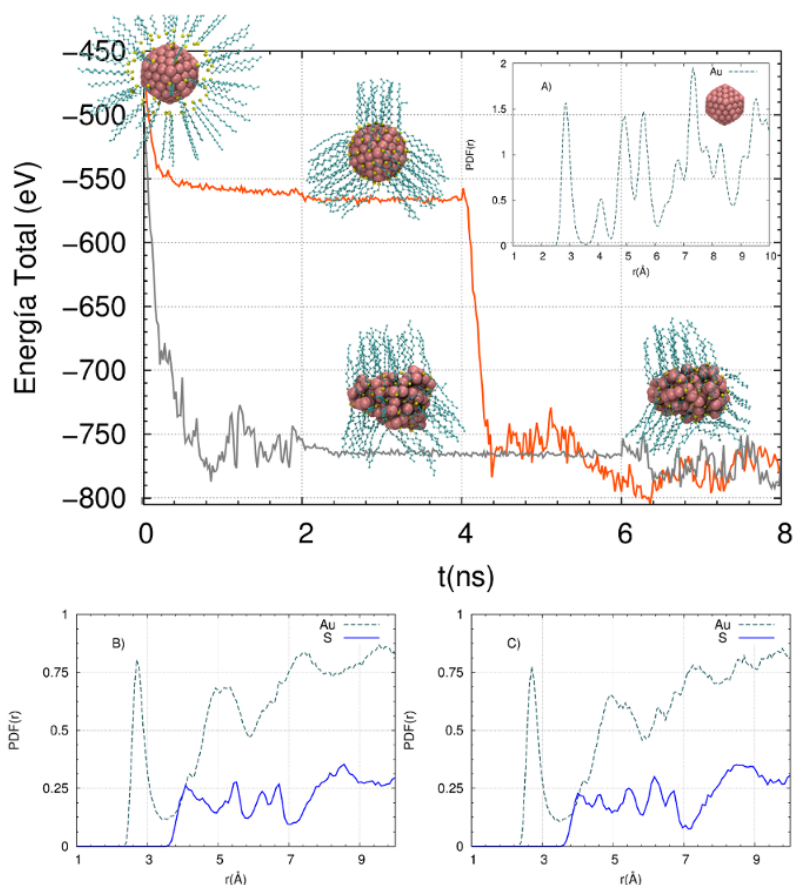


FIGURA 5.11: Métodos de adsorción de moléculas orgánicas sobre NPs de Au. Se muestra la evolución temporal de la energía total y configuraciones del sistema para dos procesos diferentes de pasivación. La figura A, muestra las función $g(r)$ (función de distribución de pares (ec. 3.57)) para la NP antes del proceso de pasivación con tiolatos. Las figuras B) y C), muestran la función $g(r)$ para las estructuras de las NPs obtenidas luego de los diferentes procesos de pasivación.

ligeramente diferente. Desde el comienzo, se deja relajar completamente el sistema, por lo que la adsorción de las moléculas se lleva a cabo sobre una estructura de Au que puede fluctuar ($2ns$). Luego, se fijan las posiciones de la NP, y se dejan relajar sólo las moléculas orgánicas durante ($4ns$). Posteriormente, se deja relajar todo el sistema durante otros $2ns$. Las gráficas B y C de la figura 5.11 no evidencian cambios significativos como función del método de pasivación elegido.

5.9.2. Reestructuración de las NPs de Au tras el proceso de pasivación

Las geometrías de las NPs de Au antes y después de pasivar se muestran en las figuras 5.12 y 5.13, para las estructuras icosaédricas (Au_{55}^{Ico} , Au_{147}^{Ico} , Au_{309}^{Ico} , Au_{561}^{Ico}) y cuboctaédricas (Au_{55}^{fcc} , Au_{147}^{fcc} , Au_{309}^{fcc} , Au_{561}^{fcc}) respectivamente.

A primera vista, la estructura cristalina de las NPs de Au, tanto icosaédricas como cuboctédricas (fcc), pasivadas con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ parece no ser afectada por los ligandos.

Cabe mencionar que la estructura de $\text{Au}_{55}^{\text{fcc}}$ presenta la transición estructural (isomerización) de una fcc a icosaedro incluso con las moléculas adsorbidas 5.13. Debido a que este mecanismo concertado muestra una remarcablemente baja barrera de energía (≈ 0.3 eV) [182], el isómero metaestable $\text{Au}_{55}^{\text{fcc}}$ experimenta la transición al isómero $\text{Au}_{55}^{\text{Ico}}$ por debajo de los 100K [183]. Por esto, durante la simulación se realizó el proceso de adsorción sobre una estructura fija de $\text{Au}_{55}^{\text{fcc}}$, y luego se relajó completamente todo el sistema. Este proceso de isomerización parece insensible al efecto de la adsorción de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$. Un sistema análogo, el $\text{Pt}_{55}^{\text{fcc}}$ cuando interacciona con CH_3NH_2 sufre una isomerización a $\text{Pt}_{55}^{\text{Ico}}$ [184].

En el caso de NPs pasivadas con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$, se produce una fuerte deformación de la geometría, en particular para las NP más pequeñas, en que la estructura cristalina ha prácticamente desaparecido. El enlace $\text{S} - \text{Au}$ tiene una energía de unos -2,20 eV cuando el tiolato se adsorbe sobre un defecto, mientras que el enlace $\text{Au} - \text{Au}$ en la superficie de la NP es de -3,12 eV en los bordes y -3,44 eV en las facetas. Esto genera competencia entre fuerzas paralelas y perpendiculares a la superficie metálica, que produce el alto desorden observado. El desorden es mucho más importante a medida que el diámetro de la NP disminuye. Durante el proceso de pasivado se observa la formación de varios adátomos y complejos $\text{RS}-\text{Au}-\text{SR}$. Sin embargo, debido a que las simulaciones ocurren a temperatura ambiente, existen muchos efectos térmicos, y no puede asignarse una estructura definida [110, 111].

El desorden estructural encontrado en las nanopartículas, una vez que se adsorben las moléculas de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$, está de acuerdo con los resultados de STEM-HAADF [111], que indican que las nanopartículas de oro pasivadas con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ están fuertemente distorsionadas cuando el diámetro NP es menor que 1nm. Para NPs más grandes (diámetro entre 1-4 nm), una inspección más cercana del análisis de las imágenes de STEM revela la existencia de adátomos en la superficie de las NPs. Así también, estructuras amorfas han sido observados en NPs Au_{38} y Au_{147} pasivada con tiolatos, por medio de simulaciones de dinámica molecular *ab-initio* [185, 186].

Con el objetivo de cuantificar la deformación de la estructura metálica, se computó la función de distribución de pares ($g(r)$ ec. 3.57) de los átomos de Au en las NPs de diferentes

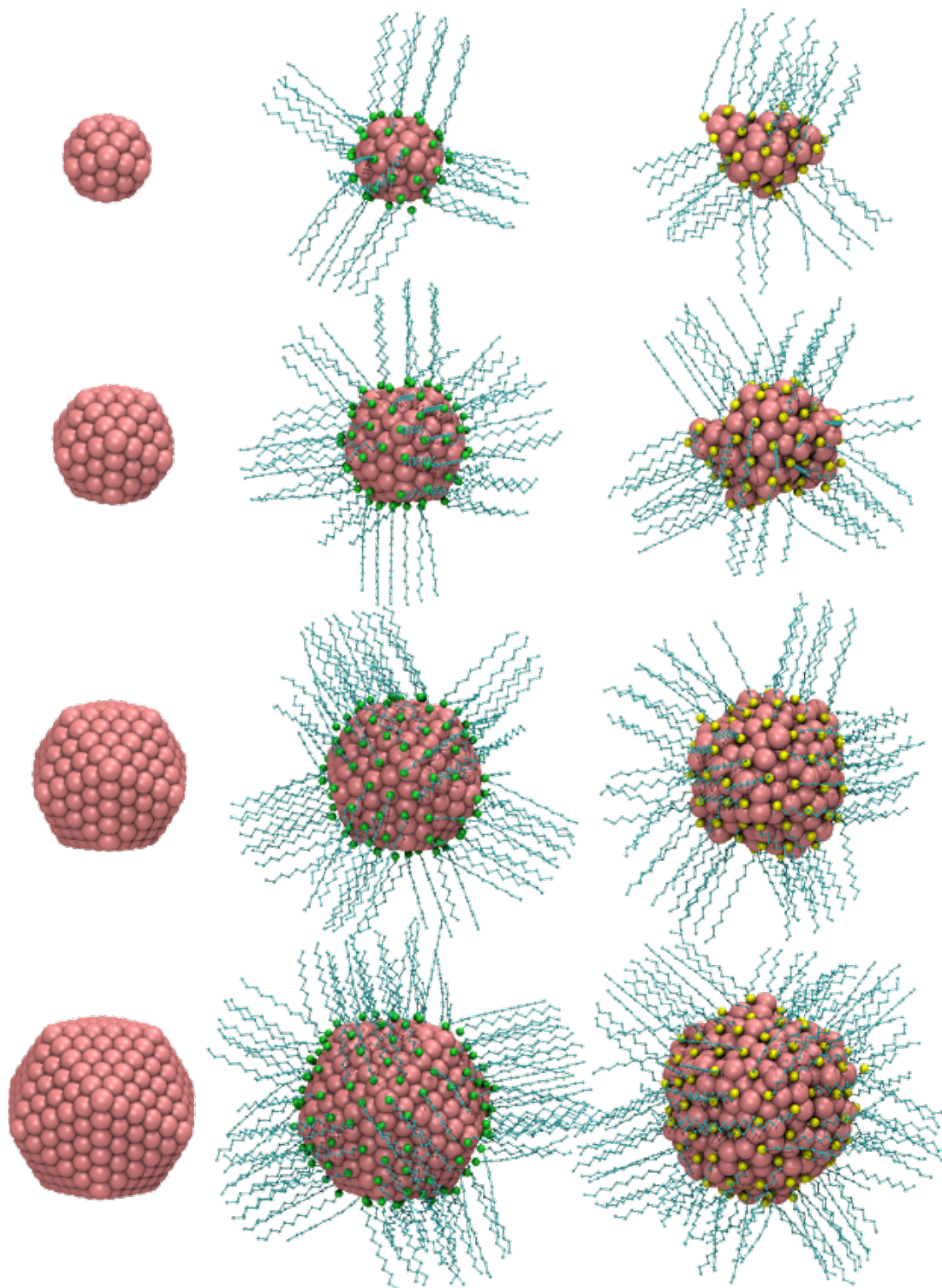


FIGURA 5.12: Configuraciones atómicas tomadas desde las dinámicas de Langevin a 300K. (Izquierda) NPs (Icosaedros) conteniendo $N=55,147,309,561$ átomos de Au, (Centro) NPs pasivadas con dodecilaminas, y (Derecha) NPs pasivadas con dodecanotioles

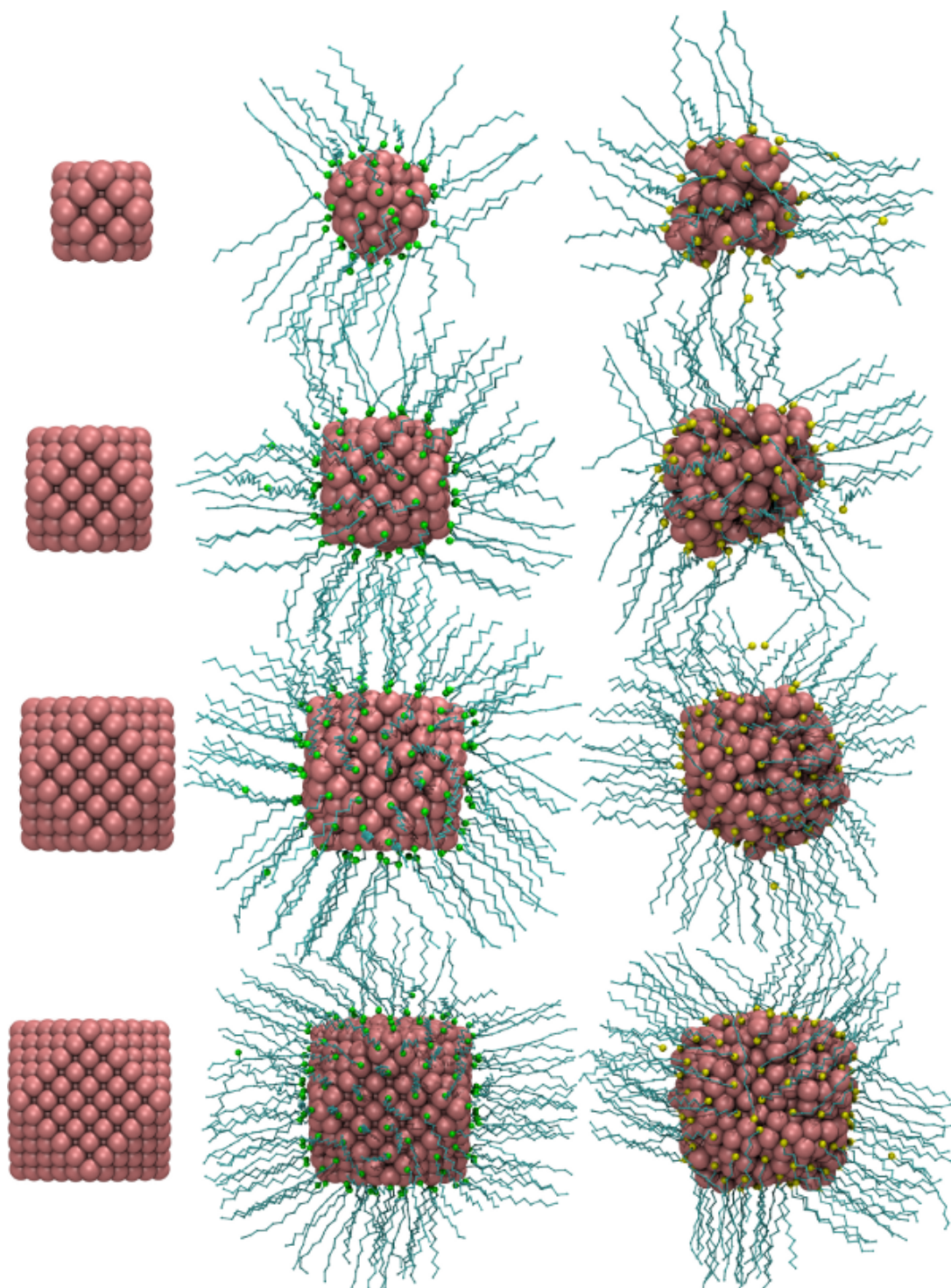


FIGURA 5.13: Configuraciones atómicas tomadas desde las dinámicas de Langevin a 300K. (Izquierda) NPs (Cuboctaedros fcc) conteniendo $N=55,147,309,561$ átomos de Au, (Centro) NPs pasivadas con dodecilaminas, y (Derecha) AuNPs pasivadas con dodecanotioles

tamaños, tanto pasivadas como sin pasivar. La $g(r)$ da la probabilidad de encontrar un par de átomos separados a una dada distancia r , relativa a la probabilidad esperada para una distribución completamente aleatoria a la misma densidad. En la figura 5.14 se muestra la $g(r)$ calculada para los pares de átomos $Au - Au$ de las NPs (Au^{Ico}) desnudas y pasivadas. Como puede verse, en el caso de las NPs aisladas (líneas negras), se evidencia una estructura ordenada, ya que los máximos correspondientes a los primeros, segundos, tercero y cuartos vecinos están bien definidos. Cuando se añaden $CH_3(CH_2)_{11}S$ al sistema, la transformación estructural es evidente (líneas anaranjadas). La probabilidad relativa de encontrar un par de átomos $Au - Au$ a la distancia de segundos y terceros vecinos correspondientes a una estructura cristalina disminuye considerablemente. Estos máximos se hacen difusos y se aproximan al valor de la unidad, evidenciando un estado amorfo. En la zona de distancias de primeros vecinos, se evidencia una contracción del enlace $Au - Au$, debido a que la coordinación de los átomos de Au disminuye. Conforme el tamaño de la NP es menor, más evidente es este efecto.

Por el contrario, la adición de $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ no modifica notablemente la forma de la función de distribución de pares, lo que indica que el sustrato metálico permanece con su disposición original de átomos, es decir, con la misma estructura geométrica.

Con el fin de obtener información sobre la composición estructural y química de los NPs alrededor de su centro de masa (com), utilizamos la función de distribución radial (RDF) 3.59. En la figura 5.16 se muestra lo obtenido con este indicador estructural. En el caso de NPs (Au^{Ico}) pasivadas con $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$, la función RDF presenta tres regiones bien definidas (La NP de Au, los grupos cabeza: NH_2 y las cadenas alquílicas). La estructura interna muestra máximos muy bien resueltos, lo que evidencia la existencia de orden cristalino. Los grupos amino se ubican sobre la superficie de las NPs, actuando como una capa protectora.

El caso de los NP Au protegidos con tiol es algo diferente. Por ejemplo, el RDF de Au_{55} muestra una inter-difusión de los átomos de S y Au en la región interfacial; en adición la estructura Au (línea discontinua) no muestra máximos bien definidos, al contrario que en el caso de las NP protegidas con aminas. Conforme el tamaño de la NP aumenta, se observa una interfaz S-Au más definida; sin embargo en todos los casos, se detecta una porción de átomos de Au (adátomos) en la NP.

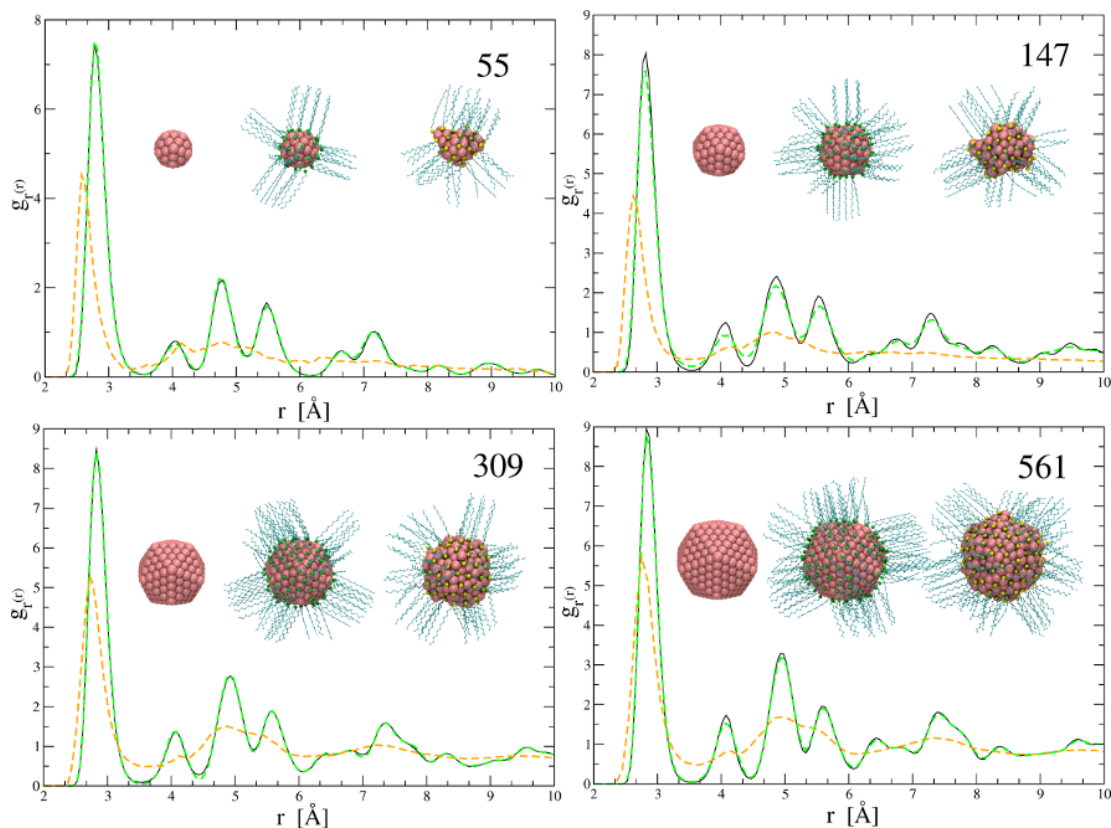


FIGURA 5.14: Función de distribución de pares obtenidas para los pares de átomos Au-Au. (Negro) AuNPs a 300K, (Verde) AuNPs pasivadas con dodecilaminas, (Anaranjado) AuNPs pasivadas con dodecanotioles. El número dentro de cada gráfico corresponde a la cantidad de átomos de Au de la NP.

Para explorar la posibilidad de detectar experimentalmente nuestras conclusiones, realizamos simulaciones de imágenes de HRTEM utilizando las configuraciones atómicas obtenidas después de la pasivación y relajación de los sistemas completos. En la figura 5.17, se muestran las imágenes de HRTEM simuladas para tres tamaños diferentes de NPs (55, 309 y 561 átomos de Au), y en tres condiciones diferentes: sin pasivar, y pasivadas con dodecilaminas y dodecanotiolato.

Las imágenes de HRTEM simuladas de las NPs de Au pasivadas con dodecilamina y sin pasivar son prácticamente indistinguibles unas de otras. Los patrones de difracción de ambas son análogos, mostrando que la simetría *five fold* se sigue manteniendo luego de la adsorción de las aminas. La conservación de la estructura cristalina se observa para los tres tamaños estudiados. Por el contrario, la imagen de HRTEM simulada del cluster Au₅₅ pasivado con dodecanotiol muestra una estructura amorfa. Para la NP₅₆₁, la imagen de HRTEM muestra un núcleo icosaédrico rodeado de una corteza amorfa. Cabe señalar que la presente HRTEM simulada no considera la desorción de tiolato, que en el caso de la

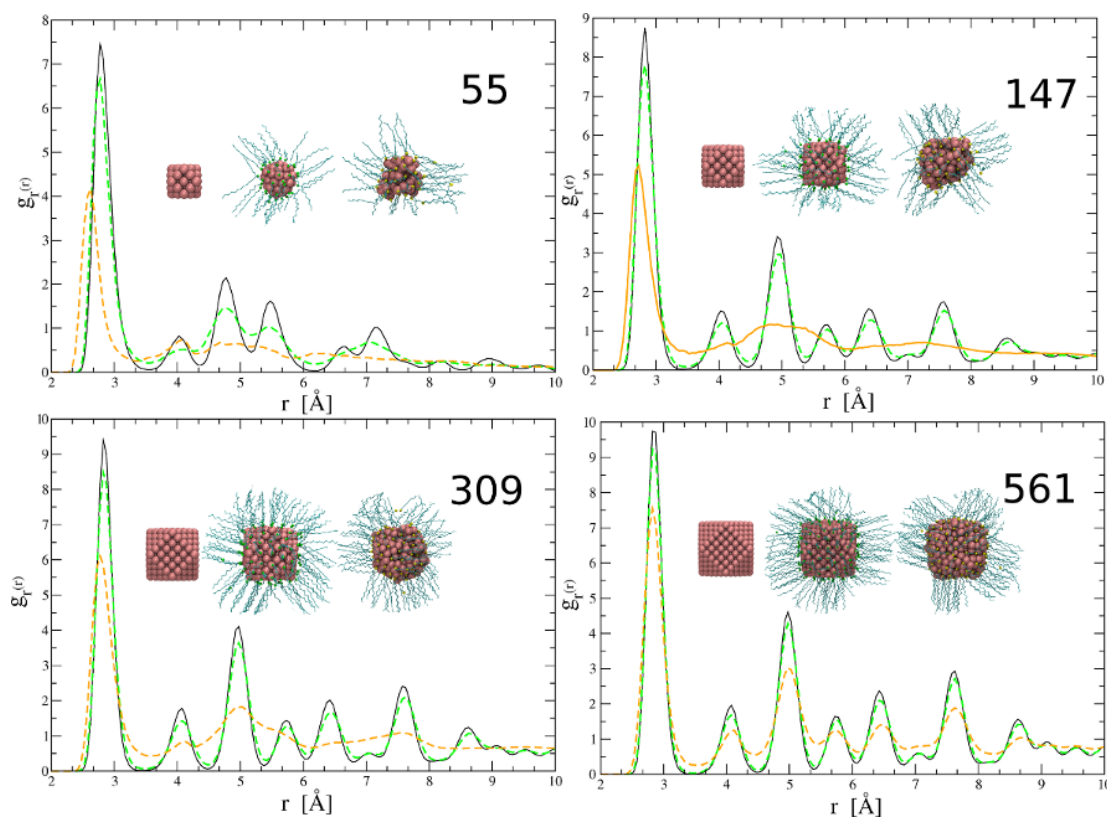


FIGURA 5.15: Función de distribución de pares obtenidas para los pares de átomos Au-Au. (Negro) AuNPs a 300K, (Verde) AuNPs pasivadas con dodecilaminas, (Anaranjado) AuNPs pasivadas con dodecanotioles. El Número dentro de cada gráfico corresponde a la cantidad de átomos de Au de la NP.

imagen HRTEM experimental, posiblemente, puede ocurrir debido a la fuerte interacción con el haz de electrones proveniente de la fuente de emisión del microscopio, el cual es un efecto que merece investigación adicional.

5.9.3. Determinación de grado de cubrimiento máximo sobre NPs de Au

Experimentalmente, utilizando un modelo esférico para las nanopartículas y una superficie específica de adsorción de diferentes tiolatos de $\sim 0,214\text{nm}^2$, el cubrimiento superficial ha sido reportado entre 0,78 y 1,08 [188]. Recientemente, una relación matemática entre el número de tiolatos por átomo de Au en NPs pasivadas [189] muestra como estos sistemas despliegan una interesante relación entre el número de átomos de Au y tiolatos con una ley de escalo de $2/3$. Este escalo por supuesto está relacionado al número de átomos superficiales, considerando la aproximación de nanopartícula esférica. Matemáticamente, la ley es escrita como sigue:

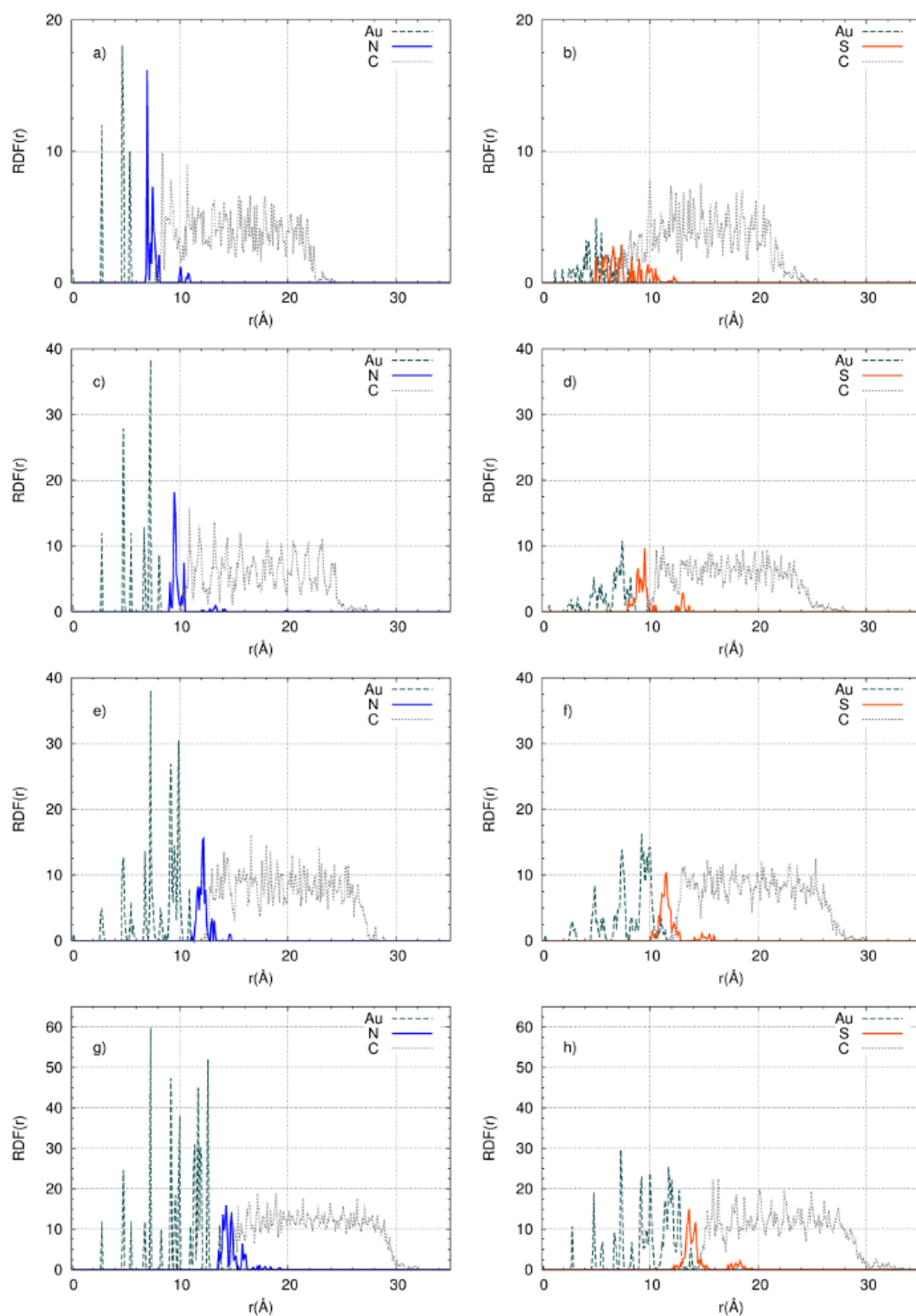


FIGURA 5.16: Función de Distribución Radial para NPs de Au pasivadas con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ (izquierda) y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ (derecha). La configuración inicial de las NPs es icosaédrica, y se consideran los sistemas de (superior a inferior) 55, 147, 309 y 561 átomos de Au respectivamente. En líneas rayadas (oliva): Au, líneas llenas (azul): NH_2 , líneas llenas (anaranjadas): S y líneas punteadas (gris): CH_2 y CH_3 de la cadena alquílica.

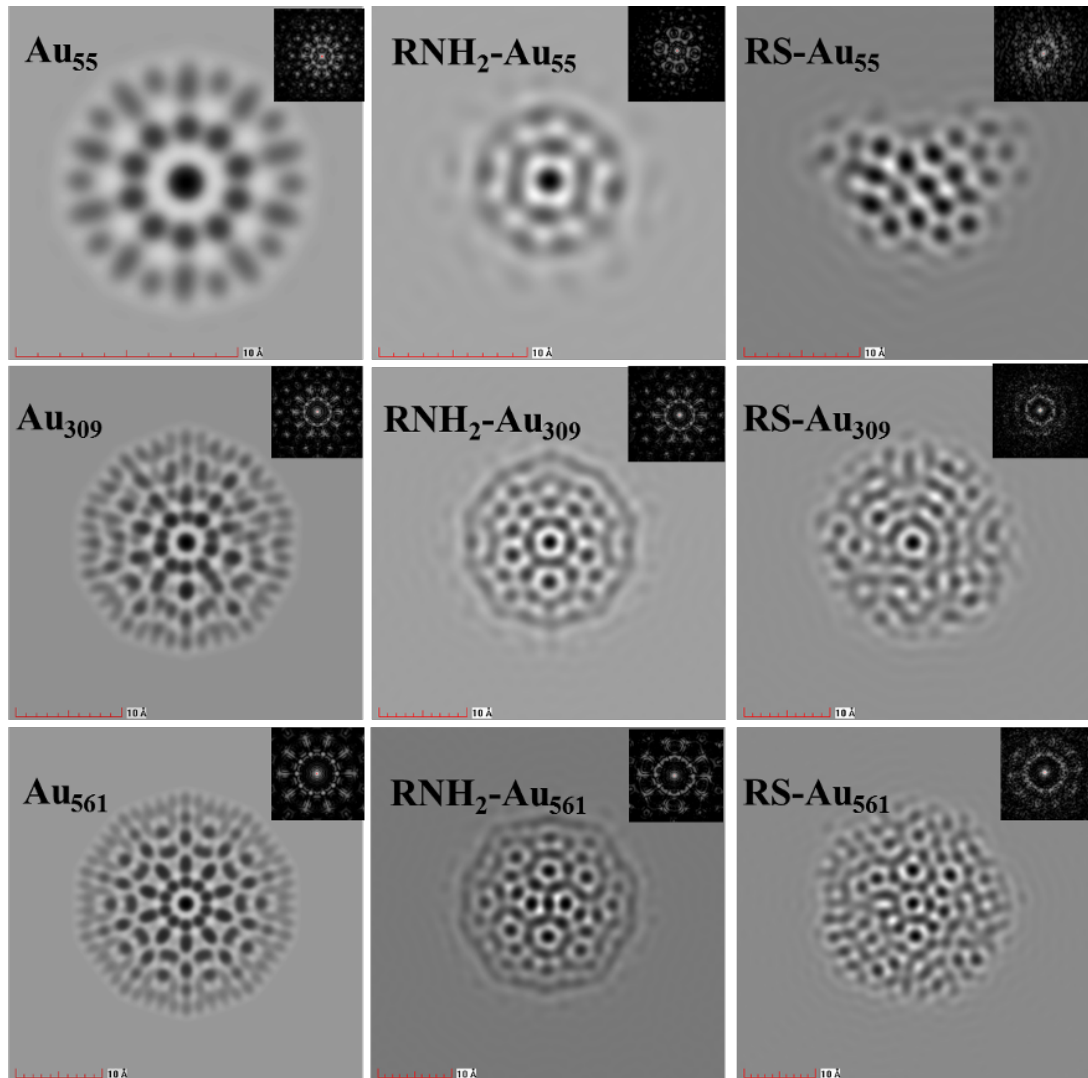


FIGURA 5.17: Imágenes de HRTEM Simuladas. NP de Au sin pasivar (Columna izquierda), NPs pasivadas con dodecanoaminas (Columna Central) y pasivadas con dodecanotiolato (Columna Derecha). De arriba a abajo, los tamaños de las NPs son $N=55, 309$ y 561 átomos de Au. Las inserciones corresponden a los patrones de difracción simulados de cada imagen. Las simulaciones de imagen se realizaron utilizando el método de Cowley y Moodie tal como se aplica en el código SimulaTEM [187]. Todas las imágenes presentadas se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 300KeV , aberración esférica de $0,5\text{ mm}$ y ancho de foco de $3,8\text{ nm}$.

$$N_L = cN^{2/3} \quad (5.14)$$

donde N_L es el número de ligandos totales y N es el número total de átomos de Au. La constante c se encontró por regresión lineal de mínimos cuadrados igual a $1,82 \pm 0,33$ para un conjunto seleccionado de NPs de Au pasivados con tiolatos. Para comparar nuestros resultados con la ley de nanoescala (ec. 5.14) reportada por Dass hemos trazado

N_L en función de $N^{2/3}$ para NPs de Au pasivadas con $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}$ y $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ Au en la figura 5.18.

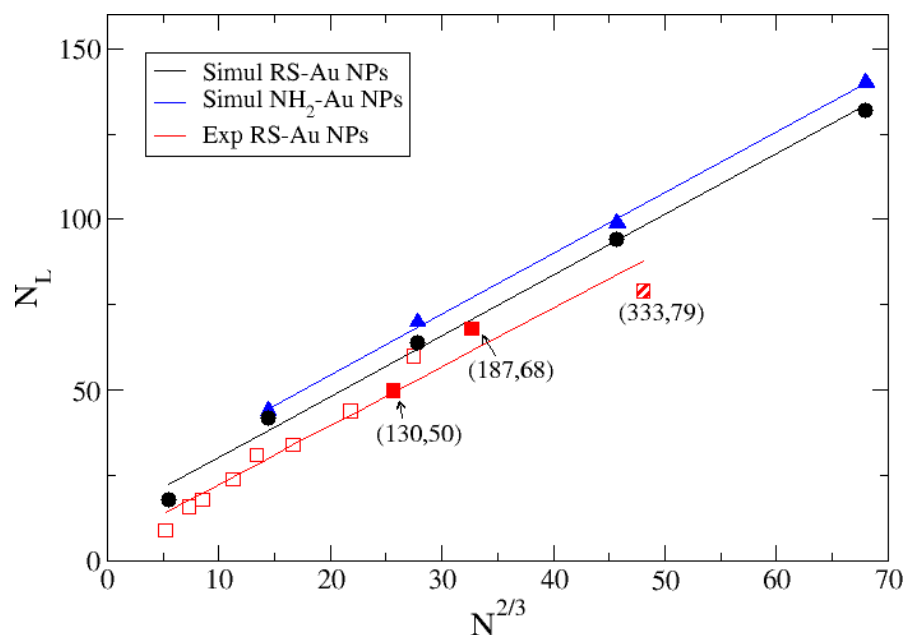


FIGURA 5.18: Número de moléculas directamente adsorbidas sobre AuNPs (Negro: dodecanotiles ; azul: Dodecilaminas) en función del número de átomos superficiales $N^{2/3}$ usando una aproximación esférica de la geometría de las AuNPs.

Como las NPs se ponen en contacto con un exceso de moléculas, algunos de ellas no se adsorben, el resto se considera como el número máximo de ligandos N_L para este tamaño. Los resultados experimentales reportados por Dass [189], y los obtenidos por Negishi et al. [190] para Au 130 (SR) 50 y Au 187 (SR) 68 y por Qian et al. [191] para Au 333 (SR) 79 también se grafican para su comparación.

La constante c se calculó por regresión lineal de mínimos cuadrados, y los valores obtenidos son: 1,68 para NPs RS-Au, 1,77 para NPs NH₂-Au y 1,72 considerando todos los resultados experimentales trazados en la figura. Obsérvese que la diferencia en el valor c de nuestra adaptación de los datos experimentales con respecto a la obtenida por Dass se debe al número de puntos introducidos, es decir, hemos incluido los nuevos resultados reportados en las referencias [190] y [191]. Cabe señalar que nuestra constante c , está en línea con los resultados experimentales (dentro del error experimental) y que el grado de cubrimiento en nanopartículas cuasi-esféricas dependen del radio y la curvatura, como ha sido reportado anteriormente [177, 192]. El límite será el correspondiente a superficies planas en las que se maximizan las interacciones laterales entre cadenas y grupos cabezas.

También hemos considerado el efecto del grado de cubrimiento en la estructura cristalina de las NP de Au, para determinar cómo es que el número de moléculas de ligando afecta a la estructura inicial. Se puede considerar como una competencia entre fuerzas: las interacciones Au-Au laterales contra las interacciones S-Au perpendiculares. El valor de las fuerzas de ambas interacciones es similar (especialmente cuando los tioles se adsorben en defectos superficiales o en sitios de baja coordinación). Cuando se aumenta el número de ligandos, esas interacciones perpendiculares (metal-grupo cabeza) comienzan a ser de mayor relevancia, y el enlace metálico no es capaz de mantener el orden cristalino y característico de la geometría de las nanopartículas desnudas. Cuando la tracción es lo suficientemente fuerte, se crean más defectos, que induce la adsorción en estos sitios favorables, provocando la aparición de más adátomos y así sucesivamente. El resultado es que, a altos cubrimientos se observan distorsiones muy fuertes, pero estas se minimizan cuando se adsorben muy pocas moléculas (Figura 5.19).

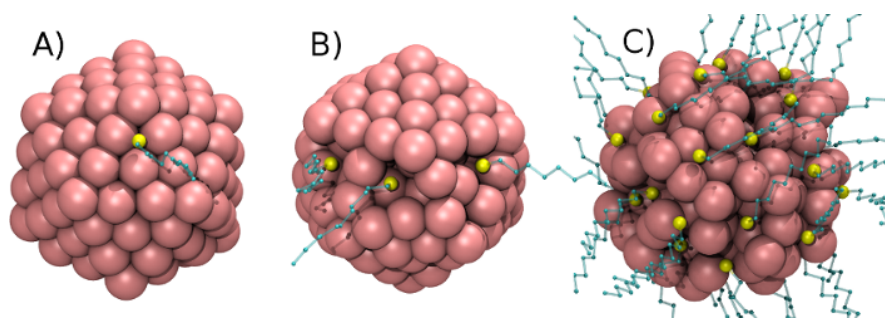


FIGURA 5.19: Efecto del número de ligandos en la estructura cristalina de las NPs de Au

5.10. Limitaciones del potencial

En algoritmos de dinámica molecular es necesario un potencial continuo y derivable. Incluso, en algoritmos que hacen uso de gradientes o la matriz Hessiana es imprescindible que sean doblemente diferenciables.

A continuación se describen una serie de análisis realizados para detectar posibles situaciones en donde la continuidad de las fuerzas se vea afectada. Para ello se selecciona una molécula de n-dodecanotiol y se siguen algunos parámetros durante una dinámica de Langevin de 2ns.

La molécula se adsorbe en un sitio hollow $\{111\}$ (Sitio de Borde; OE (Au)=8 y OE (S)=3) y durante casi todo el tiempo que dura la dinámica, se mantiene adsorbida en

Sitio de Adsorción	OE (S)	OE (Au)	Energía de Adsorción
Hollow {111}	3,00	9,00	-1,17
Hollow {100}	3,98	8,00	-2,19

TABLA 5.5: Situaciones de referencia utilizadas para definir la superficie de energía potencial

este sitio (Ver figura 5.20). Los parámetros que definen el potencial de interacción se ajustan *on-the-fly* de acuerdo a las pequeñas oscilaciones en los ordenes de enlace. Esto se corresponde con una energía de adsorción respecto del cero de energía en el vacío de aproximadamente $-1,2eV$ (Ver figura 5.20), en correspondencia con lo esperado para los ordenes de enlace que definen los sitios de referencia detallados en la tabla (5.5).

Conforme la dinámica transcurre, se produce una distorsión en la estructura local donde esta adsorbida la molécula. Los órdenes de enlace para esta nueva situación de enlace son señalados en el recuadro celeste de línea punteada (Fig. 5.20). Para S y Au*, de 1,00 y $\sim 4,00$ respectivamente. Estos OE intentan describir la adsorción de n-dodecanotiol sobre un adátomo de Au. La energía de adsorción calculada por DFT para este el sitio de referencia es de $-2,17eV$. Este cambio de ordenes de enlace genera un cambio abrupto en la energía potencial del sistema, ya que ellos representa un salto entre las superficies de energía potencial parametrizadas para describir adsorciones sobre superficies cristalinas perfectas y con defectos 5.21.

5.11. Conclusiones

Durante el proceso de pasivación de las nanopartículas, la adsorción de las moléculas se produce a través del enlace de un grupo cabeza, el cual tiene afinidad por el metal, y los átomos metálicos. Según la fuerza con la que interaccionen el ligando y el sustrato, se pueden producir distorsiones estructurales en la superficie, e incluso, en toda la nanopartícula.

Debido a que muchas de las propiedades de los sistemas nanoscópicos dependen de su estructura, es que el estudio de la misma tiene relevancia. Para estudiar la pasivación de nanopartículas de oro se utilizó la técnica de Dinámica de Langevin, haciendo uso del potencial semiempírico desarrollado para describir la interfase Au-S. Los resultados muestran que la adsorción de tiolatos sobre las nanopartículas de oro provoca grandes

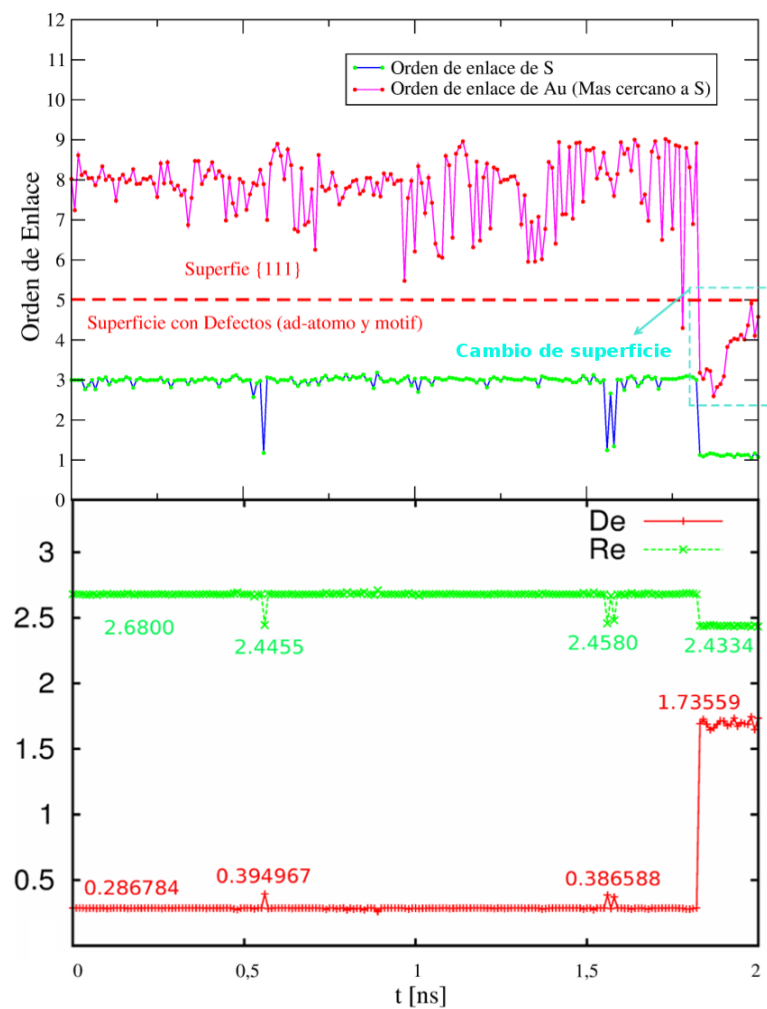


FIGURA 5.20: Panel superior: Orden de enlaces de para el S del n-dodecanotiol y Au*. Panel inferior: parámetros que definen el potencial de interacción, en función de los ordenes de enlace.

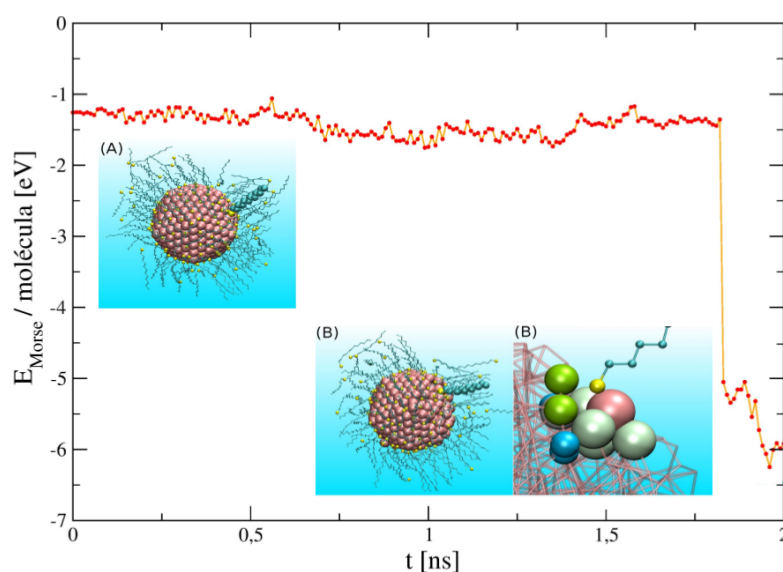


FIGURA 5.21: Energía potencial asociada al enlace S-Au que se sigue durante la dinámica.

distorsiones en la estructura cristalina del metal. Estas deformaciones se atribuyen a que la fuerza del enlace S-Au compite con las interacciones metálicas de cohesión, y son mayores a medida que disminuye el radio de la partícula. Incluso en sistemas muy pequeños las disrupciones de la estructura cristalina se extienden hasta el *core* metálico, y no sólo queda limitada a la superficie. La función de distribución de pares de los átomos de Au muestra que el pico de primeros vecinos se corre hacia distancias menores y se ensancha. Las conformaciones obtenidas fueron comparadas con imágenes de STEM de alta resolución, en las cuales también se observa corrugación superficial y generación de defectos.

El estudio del grado de cubrimiento máximo de nanopartículas de Au de distinta morfología arrojó como resultado que el cociente entre las moléculas adsorbidas y los átomos superficiales disminuye a medida que el tamaño de la partícula aumenta; para sistemas muy pequeños, el grado de cubrimiento es cercano a la unidad, y tiende al valor en superficie plana para NPs grandes. Esto se debe a que, a medida que aumenta el diámetro, disminuye la curvatura, y los efectos estéricos entre las cadenas moleculares limita la adsorción del pasivante. Por otro lado, cuanto mayor es la curvatura, mayor es la proporción de átomos metálicos en bordes y esquinas, lo cual facilita la adsorción de moléculas en estos sitios.

Por otro lado, se estudió el efecto que produce la fuerza de enlace del pasivante con el sustrato metálico. Los tioles son adsorbidos fuertes, y para la comparación se utilizaron aminas, las cuales se fisisorben sobre las superficies perfectas de oro, y actúan como pasivantes débiles.

Se deja constancia del problema de la continuidad y diferenciabilidad del potencial, para ser abordado en el siguiente capítulo.

Capítulo 6

Modelo de la interacción Au - Tiolato

Este capítulo comienza realizando una introducción sobre las características generales de los potenciales de interacción analíticos que incorporan el concepto de muchos cuerpos. A continuación, se presenta el desarrollo de un modelo físico-matemático para describir la interacción de enlaces covalentes metal-moléculas, el cual ha sido parametrizado en particular para el enlace oro-tiolato. Este modelo, se encuentra íntegramente basado en los principales conceptos físicos, configuraciones y cálculos de DFT que condujeron a la primera versión del potencial, pero propone una ampliación de estos conceptos por lo que representa una forma superadora. De esta manera, el potencial presentado en este capítulo, recoge el concepto de orden de enlace y lo incorpora en la formulación de un potencial de características de muchos cuerpos (*many-body*).

6.1. Potenciales de interacción de muchos cuerpos

Es conveniente recordar que un potencial que incorpora el concepto de orden de enlace en su formulación es una clase de potenciales interatómicos empíricos que se utilizan en simulaciones de Monte Carlo o de dinámica molecular clásica. Estos, tienen la ventaja de que pueden describir varios estados de unión diferentes utilizando el mismo conjunto de parámetros, y así, hasta cierto punto, pueden ser capaces de describir reacciones químicas, por ejemplo procesos de adsorción.

Ejemplos de este tipo de potenciales son: el potencial de Tersoff [193], el potencial de EDIP ¹[194], el potencial de Brenner [195], los potenciales de Finnis-Sinclair [26], ReaxFF [196] y los potenciales de enlace fuerte [197]. Los potenciales se desarrollaron, independientemente uno del otro, pero comparten la idea común de que la fuerza de un enlace químico depende del ambiente de unión, incluyendo el número de enlaces y, en algunos casos, ángulos y la longitud del enlace.

En general pueden escribirse en la forma 6.1:

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_{Repulsivo}(r_{ij}) + b_{ijk}V_{Atractivo}(r_{ij}) \quad (6.1)$$

Esto significa que el potencial es escrito como un simple potencial de a pares, el cual depende de la distancia de dos átomos r_{ij} , pero la intensidad de la interacción del enlace se modifica de acuerdo con el ambiente o entorno local del átomo i mediante el término b_{ijk} .

La principal ventaja de estos métodos sobre los potenciales de pares es la capacidad de describir la variación de la fuerza de unión con la coordinación. Así, el carácter *many-body* hace que un átomo, al formar más número de enlaces, cada nuevo enlace generado es más débil que el enlace anterior. En general, el aumento de la coordinación disminuye la fuerza de cada uno de los “enlaces” individuales y aumenta la longitud del “enlace”, y este efecto es el que se intenta modelar por medio de este tipo de potenciales de interacción.

6.2. Desarrollo del nuevo modelo de interacción S-Au

Del capítulo anterior vimos que la energía potencial de interacción depende del número de coordinación de los átomos del grupo cabeza de las moléculas (S, NH₂) como así también de los átomos metálicos involucrados en el enlace. Al final del capítulo se discutió también las limitaciones que tenía dicho potencial, las cuales principalmente se debían al grado de descripción matemática de los procesos de interpolación de funciones y en el acoplamiento entre las diferentes curvas de Morse parametrizadas (ver sección 5.7.4).

¹EDIP corresponde a las siglas en inglés de *Environment-Dependent Interatomic Potential*, es decir: Potencial Interatómico Dependiente del Medio Ambiente

El nuevo formalismo que se propone en este capítulo supone una única superficie bidimensional tal que reproduce todas las funciones de Morse de los sitios de referencia. Es importante recordar que en la versión anterior del potencial, se interpolaban los parámetros (D_e y r_e) mediante splines cúbicos. Para asegurar la continuidad de la SEP respecto del orden de enlace del S, utilizábamos la condición de que la derivada de ($D_e(OE)$ y $r_e(OE)$) sea cero en cada punto de referencia. Esta condición resulta no del todo correcta, ya que lo que debería ser cero en los puntos de equilibrio es el gradiente de la energía potencial. En este sentido, el nuevo formalismo resuelve el problema de las oscilaciones espúreas introducidas por la interpolación de splines cúbicos, las cuales se manifestaban en oscilaciones en la evolución temporal de la energía total del sistema.

La ecuación 6.2 muestra la función matemática propuesta (un polinomio de grado 9) para representar la energía potencial en función del número de coordinación del S (η) y la distancia entre los átomos de S y Au.

$$S(\eta, r) = \sum_{ii=0}^9 a_{ii}(r)\eta^{ii} \quad (6.2)$$

Para determinar las funciones $a_{ii}(r)$ se imponen las siguientes condiciones:

1. Si η tiene el valor de alguno de los sitios de absorción de referencia, $S(\eta, r)$ debe conducir a la correspondiente función de Morse de referencia.
2. La primer y segunda derivada de $S(\eta, r)$ con respecto a η debe ser cero, independientemente de r , para el primer y último valor de referencia de η .
3. La integral del cuadrado de la primera derivada de la $S(\eta, r)$ respecto de η , sobre el rango completo de valores de η , debe ser un mínimo. Esta condición reduce las oscilaciones de la superficie con un perfil regular y pequeños valores del gradiente.

Matemáticamente las condiciones enumeradas anteriormente se detallan a continuación:

Primer y Segunda condición

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{ii=0}^9 a_{ii}(r)\eta_k^{ii} = f_k(r) \\ \sum_{ii=1}^9 ii a_{ii}(r)\eta_1^{ii-1} = 0 \\ \sum_{ii=1}^9 ii a_{ii}(r)\eta_5^{ii-1} = 0 \\ \sum_{ii=2}^9 ii(ii-1)a_{ii}(r)\eta_1^{ii-2} = 0 \\ \sum_{ii=2}^9 ii(ii-1)a_{ii}(r)\eta_5^{ii-2} = 0 \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} f_k(r) = d_k [e^{-\alpha(r-r_k)} - 2] e^{-\alpha(r-r_k)} \\ k = 1, 2, 3, 4, 5 \\ \text{Derivada 1}^\circ \text{ respecto de } \eta \text{ se impone igual} \\ \text{a cero en los extremos } \eta = \eta_1 \text{ y } \eta_5 \\ \text{Derivada 2}^\circ \text{ respecto de } \eta \text{ se impone igual} \\ \text{a cero en los extremos } \eta = \eta_1 \text{ y } \eta_5 \end{array} \right. \quad (6.3)$$

Resolvemos el sistema de ecuaciones planteado en la ecuación 6.3 respecto a a_{ii} ; $ii = 0, 1, 2, \dots, 8$, porque cada a_{ii} se convierte en función de todas las $f_k(r)$ y de $a_9(r)$.

En este punto, tenemos:

$$S(\eta, r) = a_9(r)\eta^9 + \sum_{ii=0}^8 \underbrace{a_{ii}(r, [f_k(r), a_9(r)])}_{a_{ii} \text{ es función de } r, f_k \text{ y } a_9} \eta^{ii} \quad (6.4)$$

Tercer condición

La última condición está inspirada en el principio de Hamilton de mínima acción. Pretendemos que el funcional W tome el valor mínimo para una dada trayectoria que lleve el sistema desde un valor de $\eta = \eta_1$ a un valor de $\eta = \eta_5$, independientemente del valor r . De esta manera, haremos que el funcional W para ir de η_1 a η_5 sea un mínimo

(utilizando como analogía el principio de mínima acción de Hamilton, haríamos que el trabajo sea mínimo).

El funcional W entonces toma la siguiente forma:

$$W = \int_{\eta_1}^{\eta_5} \left(\frac{\partial S(\eta, r)}{\partial \eta} \right)^2 d\eta \quad (6.5)$$

Por lo tanto, se debe encontrar una función $S(\eta, r)$ tal que $W' = 0$, y esta es la décima condición que se impone, la cual fija el valor de $a_9(r)$. Ahora, $a_9(r)$ puede ser incorporado en las funciones a_{ii} , $ii = 0, 1, 2, \dots, 8$. Así es que la dependencia (hasta el momento explícita con $a_9(r)$) se convierte en implícita, y la forma que toma la función para a_{ii} , $ii = 0, 1, 2, \dots, 8, 9$ es:

$$a_{ii}(r) = (a_{1ii}e^{-\alpha r} + a_{2ii}) e^{-\alpha r} \quad (6.6)$$

donde los valores de a_{1ii} y a_{2ii} son parámetros determinadas por única vez, en función de las curvas de Morse $f_k r$ para cada sitio de de referencia (Ver tabla 6.4).

Así, la forma general que resulta para $S(\eta, r)$ es:

$$S(\eta, r) = \sum_{ii=0}^{ii=9} (a_{1ii}e^{-\alpha r} + a_{2ii}) e^{-\alpha r} \eta^{ii} \quad (6.7)$$

6.2.1. Obtención de energías y distancias de equilibrio para los distintos sitios de referencia

Se consideraron seis diferentes sitios de referencia para la adsorción de tiolatos sobre diferentes caras cristalinas de Au con y sin imperfecciones, los mismos se muestran en la figura 6.1.

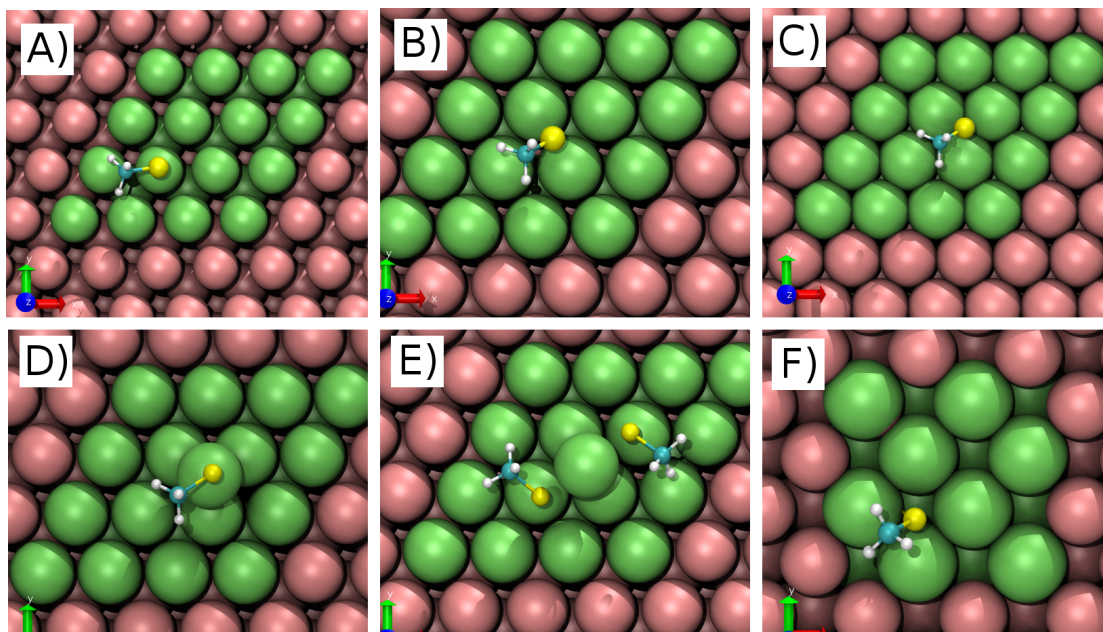


FIGURA 6.1: Sitios de adsorción de CH_3S sobre distintas superficies de Au metálico: Dos sitios mono-coordinados *On-Top*, sobre una superficie cristalina $\{111\}$ (A) y sobre ad-átomo de Au (D). Un sitio bi-coordinado *Bridge*, sobre una superficie cristalina $\{111\}$ (B). Un sitio tri-coordinado *Hollow*, sobre una superficie cristalina $\{111\}$ (C). Un sitio tetra-coordinado *Hollow*, sobre una superficie cristalina $\{100\}$ (F). El paradigmático sitio RS–Au–SR dos tioles RS están unidos al mismo ad-átomo en la superficie metálica (E).

Sitio	$E(eV)$	Re (Å)
Top 111 (Fig.6.1(A))	-1.14	2.43
Bridge 111 (Fig.6.1(B))	-1.15	2.64
Hollow 111 (Fig.6.1(C))	-1.34	2.68
Hollow 100 (Fig.6.1(F))	-2.19	2.81
Ad-Atom (Fig.6.1(D))	-2.17	2.18
Staple-Motif (Fig.6.1(E))	-2.22	2.55

TABLA 6.1: Energías de adsorción y distancias de equilibrio obtenidas mediante cálculos DFT para los sitios de referencia. Estos sitios de referencia, son utilizados para definir la SEP. La energía informada, corresponde a la energía por tiolato.

A partir de cálculos DFT ², se obtuvieron las energías de adsorción y las distancias de equilibrio para las configuraciones de referencia. Para este cálculo se restringió el movimiento de los átomos de S en el plano (x,y) (paralelo a la superficie de Au) permitiéndose únicamente el movimiento en la dirección perpendicular a la superficie (z). En la tabla 6.1 se muestran los valores de energía de adsorción y distancias de equilibrio para los sistemas de referencia.

²Se utilizó para el funcional de correlación e intercambio la Aproximación de Gradientes Generalizados (GGA), en la cual el gradiente de la densidad es incluido en el funcional; este término se incluye para mejorar la descripción de las regiones en las cuales la densidad cambia rápidamente. El funcional utilizado es el desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Se trabajó en la aproximación de potencial de core efectivo y utilizando bases doble- ζ polarizadas, con spin no restringido. El código utilizado fue el DMOL3

$S_{Bella}(\eta, r)$					
Sitio	Energía (eV)	η	ζ	De (eV)	Re (Å)
On-Top	-1.14	1.00	9.00	0.404764	2.43
Bridge	-1.15	2.07	9.00	0.271479	2.64
Hollow (111)	-1.34	3.00	9.00	0.286784	2.68
Hollow (100)	-2.19	3.98	8.00	0.293681	2.81
Cond. Límite	0	5.00	-	0	3.00

TABLA 6.2: Sitios de referencia utilizadas para definir la superficie de energía potencial (Bella)

$S_{Bestia}(\eta, r)$					
Sitio	Energía (eV)	η	ζ	De (eV)	Re (Å)
Top-Ad-Adatom	-2.17	1.00	3.00	1.759618	2.18
Staple Motif	-2.22	2.00	2.00	0.782176	2.55
Hollow (111)	-1.34	3.00	9.00	0.286784	2.68
Hollow (100)	-2.19	3.98	8.00	0.293681	2.81
Cond. Límite	0	5.00	-	0	3.00

TABLA 6.3: Sitios de referencia utilizadas para definir la superficie de energía potencial (Bestia)

Posteriormente, para cada sitio de referencia, se construyen las curvas de Morse mediante el formalismo presentado en el capítulo 5. Cada curva de Morse se distingue por los diferentes números de coordinación del átomo de S. Los mismos fueron calculados utilizando la ecuación 5.5. Los valores de los parámetros de Morse (D_e y R_e) ajustados mediante el procedimiento auto consistente mostrado en el capítulo 5, se muestran en las tablas 6.3 y 6.2. También se informa en dichas tablas el número de coordinación de los átomos de S (η) y Au (ζ) más cercano.

Como se puede observar en la Tablas 6.2 y 6.3, existen configuraciones en las cuales el átomo de azufre posee igual número de coordinación (Ej: sitio *on-top* sobre Au(111) y *on-top* sobre un adátomo). Sin embargo, las energías de adsorción en ambos sitios son muy diferentes. Por lo tanto, estas configuraciones deben ser distinguibles. Para lograr esto, se considera además el número de coordinación del Au que se encuentre más cerca del S en cuestión. Así, cuando la posición de adsorción es *on-top* sobre superficie plana (Au(111)), el ζ del Au que se encuentra exactamente por debajo del S es de nueve, mientras que el ζ del adátomo de Au cuando el S está adsorbido sobre él es igual a tres. De esta manera, teniendo en cuenta ambos parámetros, los sitios son perfectamente distinguibles.

A partir de esta consideración, posteriormente definimos dos SEP las cuales hemos denominado: Bella y Bestia, en clara referencia a las complejidad de la superficie de Au

	SEP (BELLA)		SEP (BESTIA)	
	a_{1ii}	a_{2ii}	b_{1ii}	b_{2ii}
0	-8.417	0.298	-8.254	0.470
1	212.274	-7.686	203.965	-12.355
2	-2274.981	84.387	-2130.545	139.087
3	13543.335	-517.212	12290.263	-877.744
4	-49167.636	1943.445	-43000.680	3412.9311
5	112514.498	-4626.099	94533.307	-8453.743
6	-161947.307	6950.869	-130855.598	13281.208
7	141415.214	-6339.946	110347.376	-12676.125
8	-68165.900	3185.823	-51642.985	6646.408
9	14391.649	-702.691	11784.110	-1563.602

TABLA 6.4: Parámetros determinados para todas las funciones de Morse de los sitios de referencia.

donde se produce la adsorción. En el caso de la SEP Bella, se refiere a una superficie plana sin imperfecciones y/o defectos, con átomos de Au con altos valores de ζ (8 y 9). Por otro lado, Bestia se refiere al caso donde existen ad-átomos, *staple-motif* donde los átomos de Au participantes del enlace presentan ζ más bajo (3 y 2 respectivamente).

6.2.2. Dependencia continua del potencial respecto de la coordinación de los átomos de Au

Es conocido en la literatura que la adsorción de tiolatos sobre NPs de Au produce la formación de sitios de baja coordinación como adátomos, imperfecciones, huecos, etc, sobre la superficie de Au. Como estamos interesados en reproducir correctamente estos procesos, es necesario tener una descripción continua del mismo. Por lo tanto, el modelo debe ser capaz de representar el proceso en el cual un átomo de Au sufra una descoordinación como consecuencia de la adsorción de tiolato.

Por lo tanto, definimos una variable λ que regula la cantidad en que $S_{Bella}(\eta, r)$ y $S_{Bestia}(\eta, r)$ contribuyen al potencial. De esta forma la nueva expresión matemática que describe el potencial S-Au queda expresada de la siguiente forma:

$$\psi^{S-Au_j} = [1 - \Delta(\lambda)]S_{Bella}(\eta, r) + \Delta(\lambda)S_{Bestia}(\eta, r) \quad (6.8)$$

$$S_{Bella}(\eta, r_{S-Au_j}) = \sum_{ii=0}^9 a_{ii}(r)\eta^{ii} \quad S_{Bestia}(\eta, r_{S-Au_j}) = \sum_{ii=0}^9 b_{ii}(r)\eta^{ii}$$

Donde λ es una función continua y derivable respecto de ζ (ecuación 6.9).

$$\lambda = \frac{e^{-\frac{4}{3}(\zeta-6)}}{1 + e^{-\frac{4}{3}(\zeta-6)}} \quad \frac{d\lambda}{d\zeta} = \frac{4}{3}\lambda(\lambda - 1) \quad (6.9)$$

De esta manera, se obtienen dos situaciones límites (asintóticas):

1. $\lambda \approx 0 \rightarrow \psi(\lambda, \eta, r) \approx S_{Bella}(\eta, r)$
2. $\lambda \approx 1 \rightarrow \psi(\lambda, \eta, r) \approx S_{Bestia}(\eta, r)$

En los casos intermedios, ambas superficies contribuyen a la energía potencial con la proporción dada por Δ . Esto representa un avance significativo respecto de la primera versión del potencial, donde ζ había sido considerado como una variable discontinua. La figura 6.2 muestra un representación de las superficies Bestia y Bella y su transformación a medida que variamos λ .

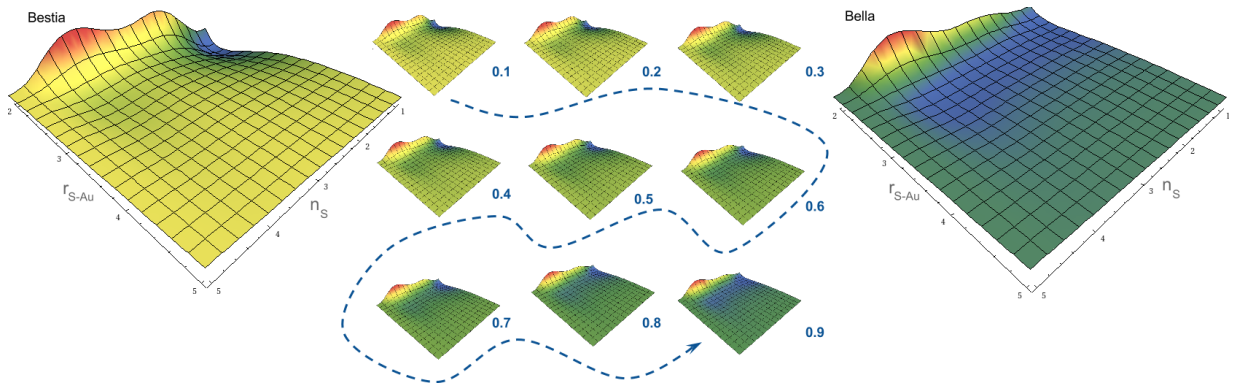


FIGURA 6.2: Variación de la función de energía potencial respecto del parámetro λ .

6.3. Discusión sobre qué átomos metálicos definen el potencial de interacción

En la versión anterior del potencial, la forma en que el átomo de (S) interactúa con los átomos de oro se define por el Au* (átomo de Au más cercano al S)[110–112]. El significado físico que le atribuimos a esta elección es que el Au* es quien mayoritariamente da el tipo de interacción en el sitio de absorción. Pero hay situaciones en la que carece de sentido definir un átomo más cercano, ya que las distancias Au*-S son muy similares.

Incluso, la aproximación de que es el Au^* quien define la superficie de energía potencial trae consigo una discontinuidad en la derivada del número de coordinación de Au^* con respecto a la posición del átomo de S. Bajo esta aproximación, forzosamente se debe imponer que la derivada de ζ con respecto a la posición del átomo de S sea cero (ecuación 6.10):

$$\frac{\partial \zeta}{\partial X_S} = 0 \quad (6.10)$$

Esta condición es verdadera en dos casos:

1. Si la identidad de Au^* no cambia durante la dinámica para un dado S .
2. Si la identidad de Au^* cambia, pero ésta cambia por otro átomo de Au con el mismo valor de ζ

Existe una relación implícita entre S y Au^* , ya que la elección de este último está condicionada por la posición de S respecto de los átomos de Au. Entonces, veremos que existen muchas otras posibilidades en donde la ecuación 6.10 no se cumple, sobre todo si trabajamos con nanopartículas o superficies con defectos. La figura 6.3 muestra una situación en la que la ecuación 6.10 se cumple razonablemente bien (la identidad de Au^* cambia, pero ésta cambia por otro átomo de Au con el mismo valor de ζ). Mientras que la figura 6.4 muestran una situación en la que las condiciones planteadas no se cumplen.

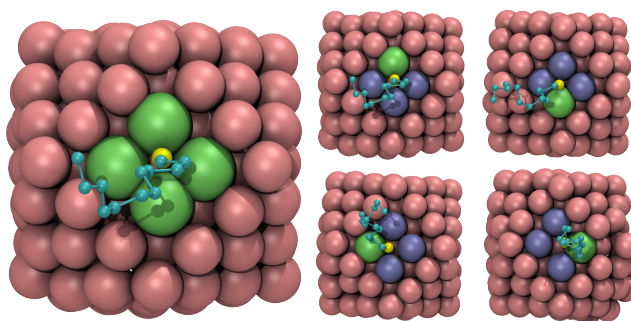


FIGURA 6.3: Sitio donde se cumple con buena aproximación la condición de derivada igual a cero de la ecuación 6.10, dado que si bien la identidad de Au^* cambia conforme cambia la posición del átomo S, ésta cambia por otro átomo de Au^* con el mismo valor de ζ .

De este análisis se llega a la conclusión de que el proceso general de elegir un átomo de Au más cercano al S, para definir a partir de éste la superficie de energía potencial es por

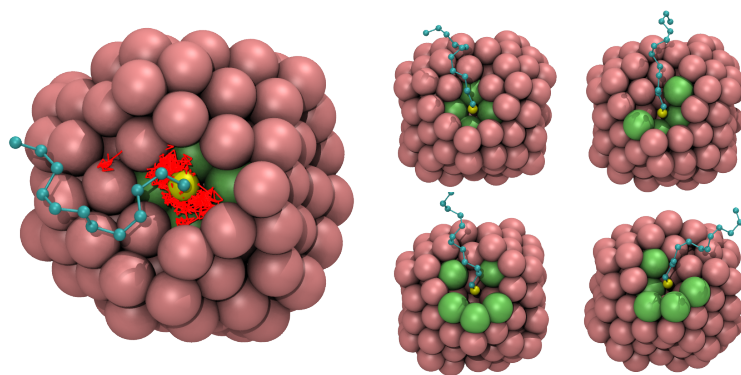


FIGURA 6.4: Sitio donde no se cumple la ecuación 6.10. En este caso, la identidad de Au^* cambia conforme cambia la posición del átomo S, pero se obtiene un valor de ζ apreciablemente diferente de su predecesor. De esta manera, se obtiene un cambio finito en ζ , para un cambio infinitesimal en la posición del átomo de S, produciendo la discontinuidad de esta derivada.

definición *no continuo*. En este punto se hace necesario recurrir a una nueva definición para el potencial, una definición que permita superar esta discontinuidad, y que al mismo tiempo siga manteniendo el carácter de muchos cuerpos.

6.4. Discusión sobre el *entorno* de átomos de Au más cercano al átomo de S

Con el fin de comprobar el papel relativo de los átomos de Au vecinos en la unión del tiolato con la superficie, estudiamos la estructura electrónica del enlace S-Au con cálculos *ab-initio* mediante el formalismo de DFT ³.

La figura 6.5 muestra la configuración de adsorción de metanotiolato sobre Au(111) y destaca los átomos de Au considerados en el análisis de estructura electrónica. El tamaño de los átomos está relacionado con la distancia de S cuando se adsorbe el tiolato (cuanto menor sea el tamaño, mayor será la distancia).

En la figura 6.6 comparamos la densidad de estado proyectada sobre cada átomo de Au (en inglés: Projected Density of States - PDoS) en ausencia y en presencia de

³Para esto, se realizaron cálculos de la teoría del funcional de la densidad con correcciones que contemplan fuerzas de dispersión (DFT-D2) utilizando el programa Quantum Espresso. Para la función de correlación e intercambio se utilizó la Aproximación de Gradiente Conjugado (GGA) en la versión de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE). Especial cuidado se tuvo con los parámetros de grilla de k-points y de corte de energía de ondas planas convergiendo a valores de $(6 \times 6 \times 1)$ con una grilla de Monkhorst y 42 *Ry*, respectivamente. Se realizaron además cálculos con spin, los cuales no arrojaron ninguna diferencia energética con aquellos sin spin, por lo que se procedió a trabajar en ésta última modalidad.

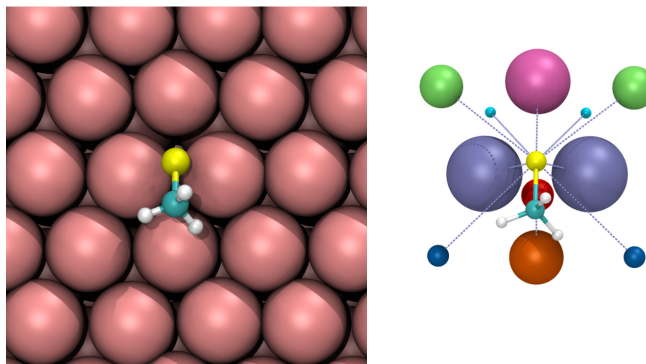


FIGURA 6.5: Configuración de adsorción de metanotiolato sobre Au(111). Púrpura, violeta, verde, naranja y azul representan los átomos de superficie, que son equivalentes en ausencia de tiolato, mientras que, rojo y cian representan átomos sub-superficiales, que también son equivalentes en ausencia de tiolato

tiolato. Las (PDoS) se colorean siguiendo la gama de colores utilizada en la figura 6.5 y se superponen, las PDoS de los átomos de la superficie sin tiolato en líneas continuas negras.

Como era de esperar debido a su equivalencia, en la superficie limpia, los átomos de superficie tienen el mismo PDoS (líneas negras superpuestas a las regiones púrpura, violeta, verde, naranja y azul oscuro); También los átomos sub superficiales tienen el mismo PDoS (líneas negras superpuestas a las regiones roja y cian). Los PDoS de los átomos superficiales y sub superficiales son ligeramente diferentes.

En el caso de adsorción de tiolato, el efecto más grande sobre el PDoS es visible en los átomos de Au más cercanos al S (violeta / marrón), y corresponde a una disminución de la PDoS en la región a 2,0-2,5 eV por debajo de la energía de Fermi, lo que resulta en un cambio global del centro de la banda d hacia la energía más baja. El efecto sobre los otros átomos es visible, pero mucho menor; cualitativamente, podemos argumentar que disminuye con el aumento de la distancia desde el átomo de S.

También es evidente que, incluso para los átomos de Au más cercanos al S, el área bajo la curva PDoS (su integral) hasta la energía de Fermi es la misma en ausencia de tiolato: esto sugiere que no hay una transferencia de carga apreciable bajo la adsorción de tiolato.

Como se muestra en figura 6.6, el enlace está bastante localizado, es decir, no se extiende más allá de segundos o terceros vecinos. Por lo tanto, el potencial a generar deberán contemplar esta característica. En este sentido, proponemos una nueva formulación en la que la energía potencial sea dependiente del entorno local en el cual se forma el enlace.

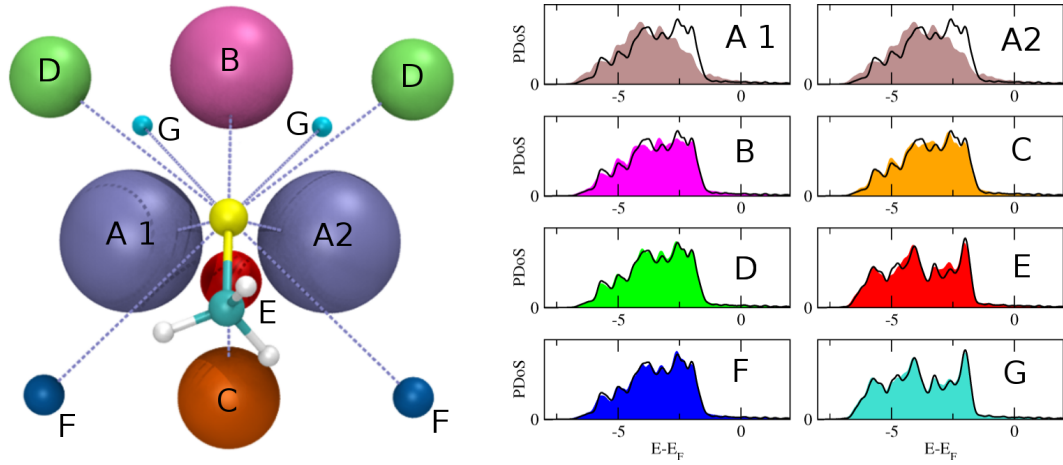


FIGURA 6.6: Densidad de estados electrónicos proyectada sobre los orbitales atómicos 5d de los Au que forman el entorno químico en el cual se produce la adsorción. En este ejemplo, la adsorción es sobre un sitio *bridge*. Para cada átomo se muestra la correspondiente PDoS proyectada sobre los orbitales 5d.

La energía total esa hora calculada como un promedio de $U(S, Au_k)$ pesado por la función $\sigma(r_{s-Au_k})$ según:

$$U_{Total} = \frac{\sum_k U(S, Au_k) \sigma(r_{s-Au_k})}{\sum_k \sigma(r_{s-Au_k})} \quad (6.11)$$

donde la función $\sigma(r_{s-Au_k})$ es la función utilizada para calcular el número de coordinación del S según:

$$\sigma(r_{s-Au_k}) = \frac{1}{2} - \frac{15}{16} Y \left(1 - Y^2 \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{5} Y^2 \right) \right) \quad (6.12)$$

$$Y(r_{s-Au_k}) = \frac{2r_{s-Au_k} - C2 - C1}{C2 - C1}$$

$$\frac{\partial \sigma(r_{s-Au_k})}{\partial r_{s-Au_k}} = -\frac{15}{8(C2 - C1)} (1 - 2Y^2 + Y^4) \quad (6.13)$$

cuya derivada es:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial U_{Total}}{\partial X} &= \frac{\sum_k \left[\frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX} U(S, Au_k) + \sigma(r_k) \frac{\partial U(S, Au_k)}{\partial X} \right] \sum_k \sigma(r_k) - \sum_k \sigma(r_k) \sum_k \frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX} U(S, Au_k)}{(\sum_k \sigma(r_k))^2} \\
&= \frac{\sum_k \left[\frac{\partial \sigma}{\partial r_k} U(S, Au_k) \frac{\partial r_k}{\partial dX} + \sigma(r_k) \frac{\partial U(S, Au_k)}{\partial X} \right]}{\sum_k \sigma(r_k)} - \frac{\sum_k \sigma(r_k) U(S, Au_k)}{\sum_k \sigma(r_k)} \frac{\sum_k \frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX}}{\sum_k \sigma(r_k)} \\
&= \frac{\sum_k \left[\frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX} U(S, Au_k) + \sigma(r_k) \frac{\partial U(S, Au_k)}{\partial X} - U_{Total} \frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX} \right]}{\sum_k \sigma(r_k)} \\
&= \frac{\sum_k \left[\sigma(r_k) \frac{\partial U(S, Au_k)}{\partial X} - [U_{Total} - U(S, Au_k)] \frac{\partial \sigma}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial dX} \right]}{\sum_k \sigma(r_k)}
\end{aligned} \tag{6.14}$$

De la ecuación 6.14 se desprende que la máxima contribución a $\frac{\partial U_{Total}}{\partial X}$ viene dada por el término que aporta el átomo de Au_k más cercano al S. Esto debe a que $U_{Total} - U(S, Au_*) \approx 0$ para el átomo de Au más cercano. De acuerdo a la configuración mostrada en la figura 6.5 estos corresponderían a los átomos color púrpura. Con esta definición, se recupera la idea de que el átomo más cercano sea el que mayor contribución tenga en la definición del potencial de interacción.

Con la incorporación de la función sigma (ec. 6.12), acotamos la construcción del potencial a los átomos de Au del entorno químico del S. De esta manera, el potencial gana en especificidad, respecto del entorno donde se produce el enlace. En este modelo, establecemos un entorno químico que define cual es el potencial de interacción, y este ahora depende tanto de la coordinación de los átomos de oro en ese entorno, y de las distancias.

6.5. Reparametrización del potencial con la nueva descripción de entorno más cercano

El nuevo conjunto de parámetros del potencial fueron obtenidos optimizando una función error dirigida a los sitios de adsorción de referencia. La función error incluye

los valores de energía de adsorción y la suma de los gradientes. Dicha función y su optimización se muestran en la figura 6.7

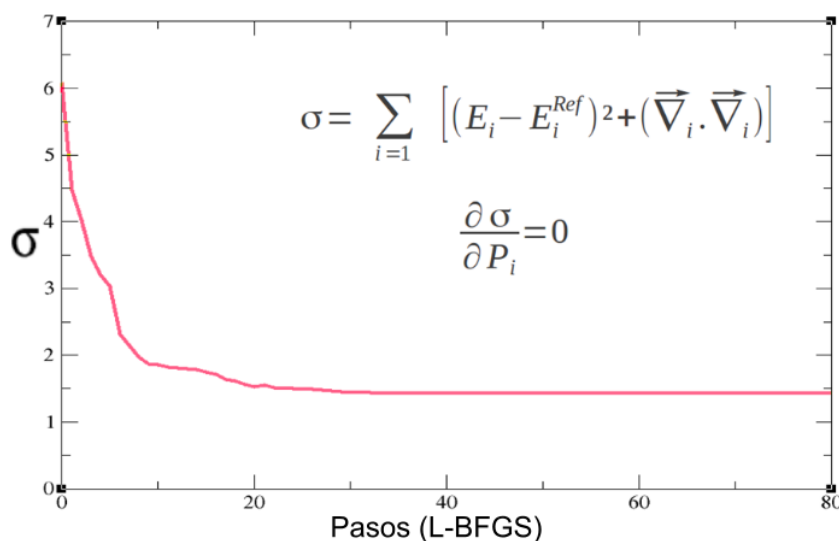


FIGURA 6.7: Función error (σ) a minimizar. La expresión matemática de la misma se muestra inserta en la figura. P_i representa los parámetros D_e y R_e que deben optimizarse.

De esta forma, la parametrización involucra todas las configuraciones de referencia simultáneamente y no cada una en forma independiente. La restricción que se impone es que los átomos de Au permanezcan fijos.

Tomamos como parámetros de partida (P_i) aquellos obtenidos para el caso en que considerábamos la aproximación del átomo de Au más cercano (tablas 6.3 y 6.2).

Los parámetros durante la optimización se muestran en la figura 6.8. Se puede ver que las mayores variaciones se encuentran para las distancias de referencias R_e . Originalmente estas no fueron parametrizadas, y se tomaron como valores de referencia las distancias de equilibrio obtenidas desde los cálculos de DFT. Esto representaba en la versión anterior una limitación manifestada por la disminución de la distancia de enlace en el cálculo semi-empírico.

Los valores de energía obtenidos luego del proceso de minimización se muestran en la tabla 6.5, y para su comparación, se muestran los valores de energía de referencia. Los valores de gradientes se muestran en la tabla 6.6.

Una vez obtenidos los valores de los parámetros bajo la restricción de movilidad de los átomos de oro (Au fijo), realizamos una optimización de estructura dejando todos los átomos de Au móviles de manera de comprobar el comportamiento de los nuevos

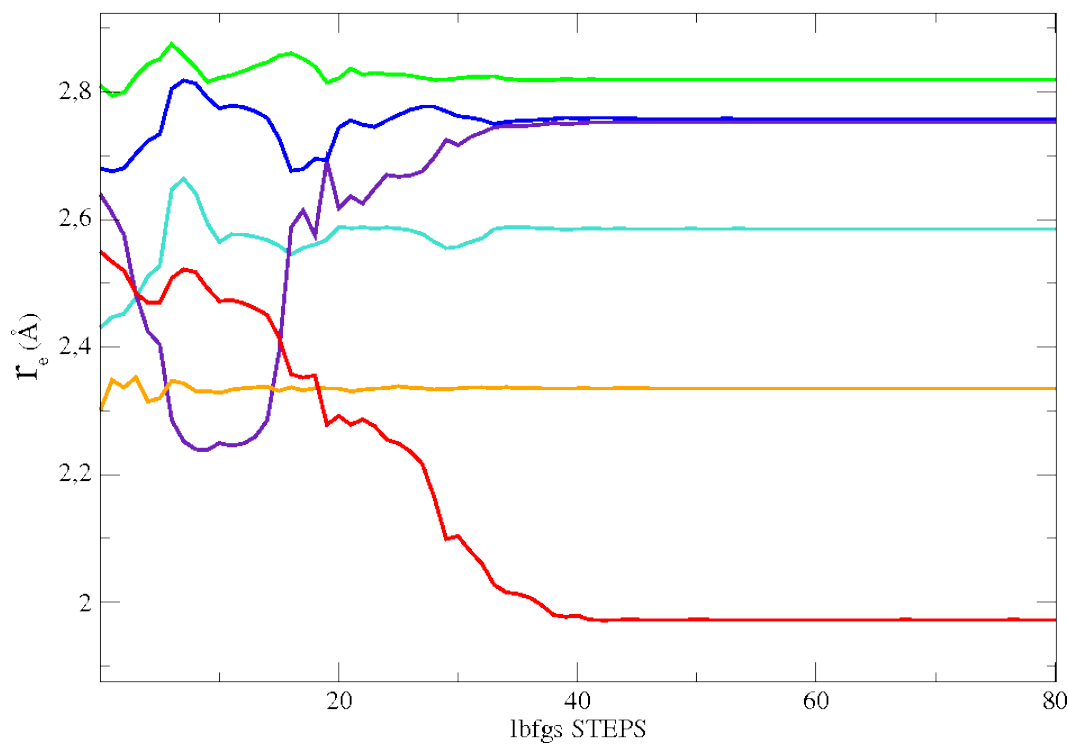
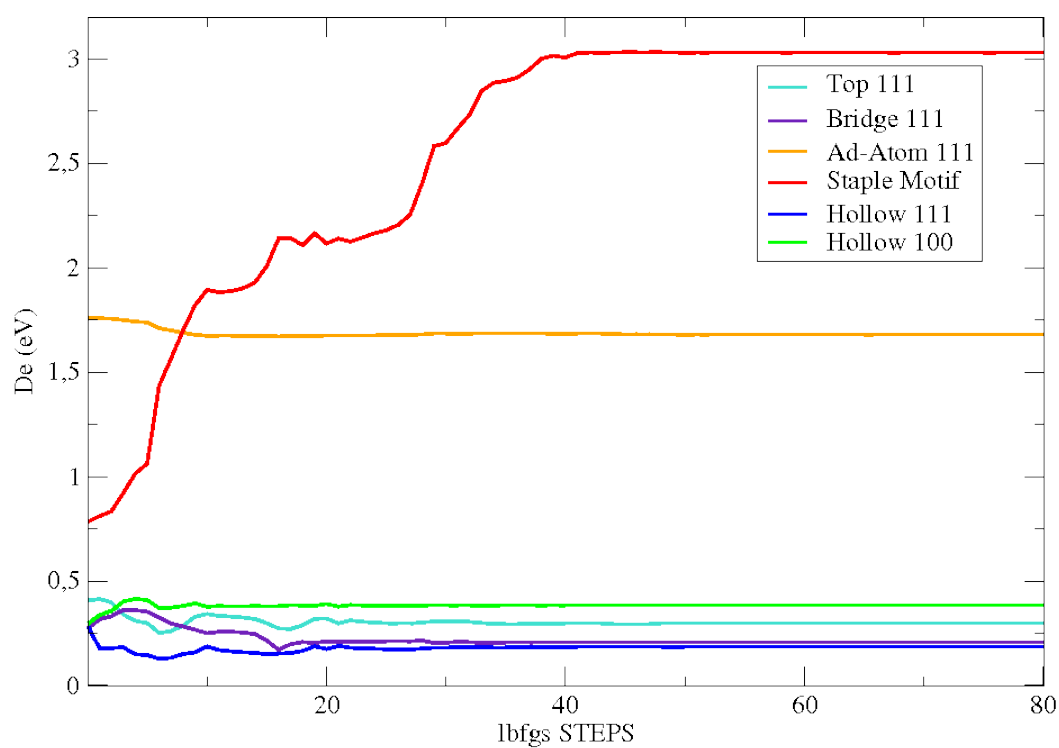


FIGURA 6.8: Parámetros (D_e y R_{e_i}) para los distintos sitios de referencia obtenidos utilizando la función 6.7 bajo el concepto de entorno más cercano

Sitio	E_{DFT}	AuS Pot (Au Fijo)	AuS Pot (Au Movil)
Top 111	-1.14	-1.00 eV	-1.22 eV
Bridge 111	-1.15	-0.97 eV	-1.00 eV
Hollow 111	-1.34	-0.93 eV	-0.97 eV
Hollow 100	-2.19	-2.4 eV	-2.40 eV
Ad-Atom	-2.17	-2.11 eV	-2.19 eV
Staple-Motif	-2.22	-2.28 eV	-2.34 eV

TABLA 6.5: Valores de energía de adsorción para los diferentes sitios de referencia obtenidos a partir de la nueva reparametrización. También se muestran los valores obtenidos con los cálculos DFT (E_{DFT})

Sitio	GRMS (Inicial/Final)(Au Fijo)	GRMS (Inicial/Final) (Au Movil)
Top 111	0.1738 / 0.0065	9.2321 / 0.0071
Bridge 111	0.0602 / 0.0052	9.2310 / 0.0091
Ad-Atom	0.1396 / 0.0063	9.2829 / 0.0085
Staple-Motif	0.2223 / 0.0090	9.3078 / 0.0090
Hollow 111	0.0671 / 0.0055	9.2307 / 0.0082
Hollow 100	0.1076 / 0.0004	17.7158 / 0.0094

TABLA 6.6: Valores de la norma del gradiente para los diferentes sitios de referencia obtenidos a partir de la nueva reparametrización. Se muestran los valores para Au fijo y el caso de la optimización de la estructura con Au móvil. Notese como el gradiente en éste último caso comienza con valores altos y converge a cero

parámetros obtenidos. Las energías de adsorción obtenidas en éstas optimizaciones con átomos de Au móvil se muestran en la última columna de la tabla 6.5.

Las configuraciones finales luego de las optimizaciones de geometría utilizando el algoritmo L-BFGS, considerando todos los átomos de Au móviles, se muestran en la figura 6.9.

Como puede observarse en la figura 6.9, se obtienen configuraciones muy próximas a las de referencia, excepto para el caso del *staple-motif*, en el que el átomo de oro (adátomo) en la situación de referencia está en una posición bridge, mientras que en el estado de equilibrio dado por este potencial se encuentra en una posición hollow. Es útil mencionar que la posición bridge para un átomo de Au es un sitio de ensilladura de acuerdo al potencial TB-SMA. Las alternativas a esta situación podrían ser: reparametrizar el TB-SMA para hacerlo más molecular (disminuir el carácter metálico) o pensar en la configuración *staple* como una entidad molecular, descrita por algún otra función potencial con dependencia angular.

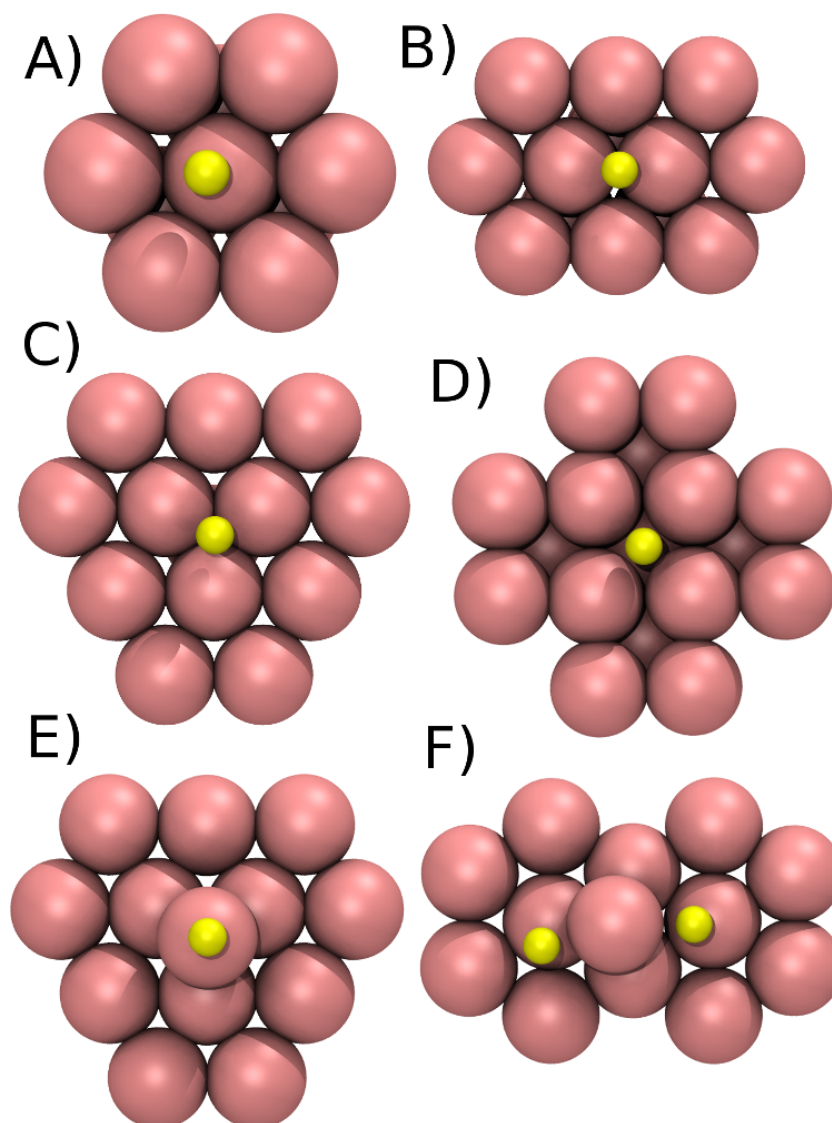


FIGURA 6.9: Configuraciones final obtenidas luego del proceso de minimización con el algoritmo lbfgs. Todos resultan puntos de equilibrio ya que el gradiente es cero. *On-Top* (A), *Bridge* (B), *Hollow111* (C), *Hollow100* (D). *ad-átomo de Au* (E), *Staple RS-Au-SR* (F)

6.6. Dinámica molecular en el ensamble NVE con el nuevo potencial

La figura 6.10 (Superior) muestra la energía potencial y total para la adsorción de octanotiolatos sobre una NP de 309 átomos de Au. Como puede observarse, tras el proceso de adsorción disminuye la energía potencial del sistema. Por el contrario, la energía total se mantiene constante, lo cual es de esperar para un sistema en el ensamble NVE. Para corroborar la conservación de la energía total, se realizan simulaciones con

paso de integración decreciente. Los resultados se muestran en la figura 6.10 (Inferior).

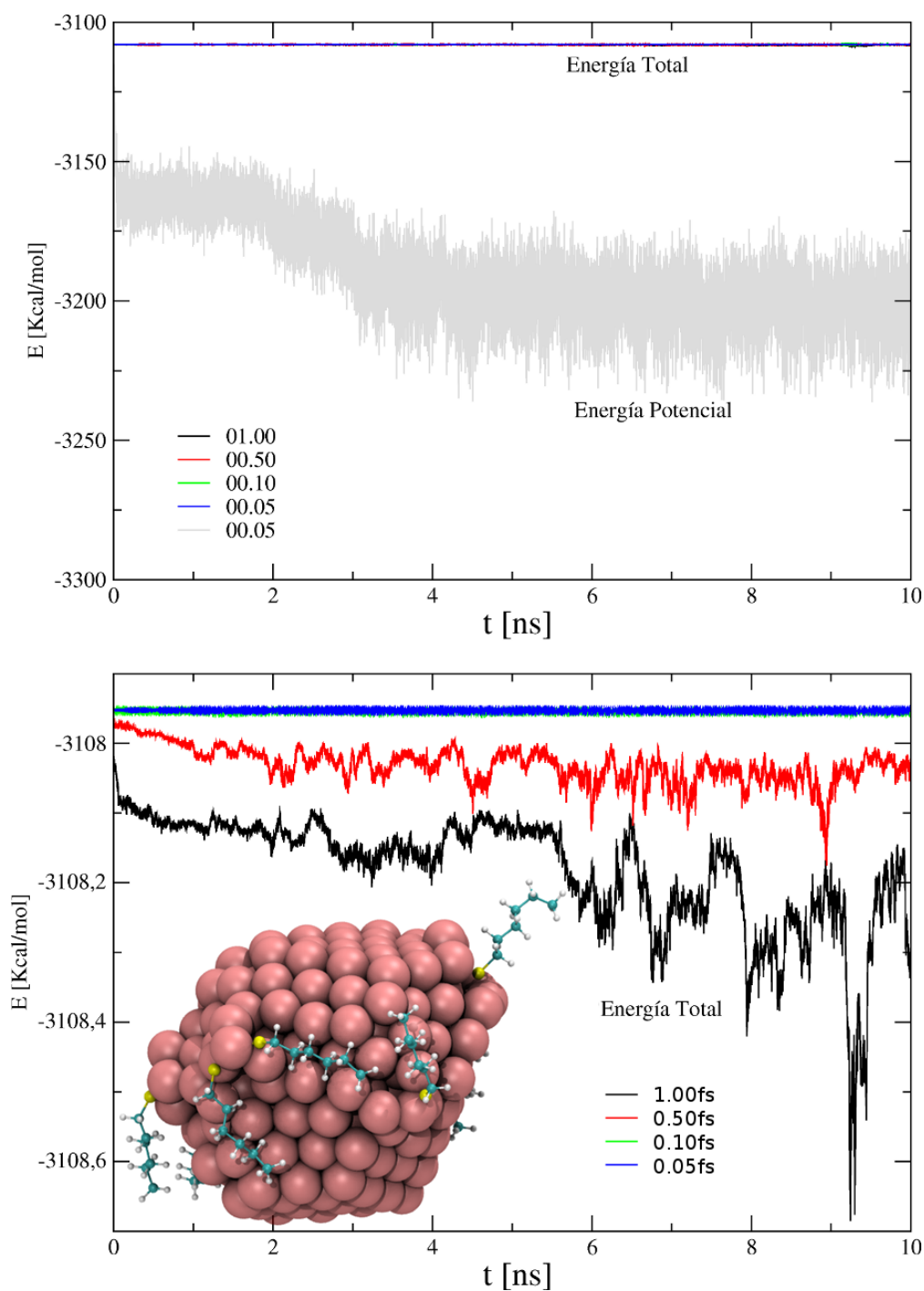


FIGURA 6.10: conservación de energía. La fluctuación de la energía total disminuye conforme disminuye el paso de integración, lo que da la certeza de que el potencial es continuo y derivable.

La dinámica de este sistema es fuertemente difusional (se exploran diferentes sitios de adsorción). Aún así, las oscilaciones de la energía total disminuyen conforme disminuye el paso de integración, así es que estas oscilaciones se deben a la naturaleza finita

del algoritmo de integración y no a discontinuidades inherentes del potencial. Por lo tanto, podemos concluir finalmente que hemos encontrado una implementación que logra conservar la energía total del sistema. Esto abre la puertas a nuevos estudios de adsorción de sistemas moleculares en nanoestructuras de diferente geometrías y/o morfologías.

El presente modelo ha sido implementado en el programa de dinámica molecular TINKER y ahora es posible acoplarlo a varios campos de fuerza molecular para la descripción de diferentes grupos moleculares.

Capítulo 7

Conclusiones y Perspectivas

7.1. Conclusiones

Gran parte del trabajo desarrollado en esta tesis está basado en el desarrollo de herramientas computacionales para describir el comportamiento de nanomateriales. En particular, la herramienta más novedosa que se desarrolló es un modelo para representar las diversas interfases metal-molécula en la nanoescala. Estos potenciales de interacción fueron desarrollados con una semántica tal que permitió su posterior incorporación en programas de simulaciones de dinámica molecular. Así es que, la versión final del potencial presentada en el capítulo 6, se encuentra incorporada al código TINKER, el cuál conforma un paquete de herramientas completo y general para mecánica molecular, dinámica molecular y Monte Carlo.

Por otra parte, y en vista de los resultados obtenidos se pueden establecer los siguientes conclusiones generales:

- **Respecto del capítulo 4**, el estudio de la estabilidad térmica de nanopartículas metálicas y bimetálicas puede ser abordado por diversas técnicas de simulaciones computacional; a saber: dinámica molecular canónica, Monte Carlo canónico y multicanónico. Con estas técnicas es posible implementar un protocolo de simulación tal que permita generar la transición de fase sólido-líquido. Generalmente la temperatura de fusión de los sistemas en la escala nanoscópica, para una dada composición y morfología aumenta a medida que lo hace el tamaño de los mismos.

Esta temperatura crítica puede distinguirse en las curvas calóricas como un aumento repentino de la energía potencial.

En el caso de las NPs bimetálicas, se encontró que el sistema $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ presenta una estabilidad térmica particular, fundiendo a temperatura más alta que partículas más grandes, y que la NP de igual tamaño del material más cohesivo (Co) y con igual simetría (icosaédrica). Además, desde el análisis de las trayectorias en el espacio de las configuraciones, se determinó que el comportamiento térmico de estos sistemas es significativamente diferente. Se pudo observar que el sistema Co_{55} , alrededor de 200K previos al punto de fusión, posee una elevada difusión interatómica, pero al mismo tiempo conservando la estructura predominante del estado sólido.

En cambio, la NP $\text{Co}_{13}\text{Au}_{42}$ se mantiene segregada (en alguna extensión) incluso en la fase líquida. Además, fue observada la formación de átomos de Au flotantes y la formación de homotops de la estructura carozo-coraza (*core-shell*) a temperaturas previas de la temperatura de fusión. El calor latente de la transición de fase es notablemente más elevado que en el caso de Co_{55} , y esto se debe a que en este caso, además de la energía necesaria para distorsionar la estructura icosaédrica, la cual prácticamente se mantiene hasta el punto de fusión, se favorece la formación de homotops, los cuales poseen mayor energía que la configuración totalmente segregada.

▪ Respecto del capítulo 5:

El estudio del proceso de pasivación de NPs de Au utilizando la técnica de dinámica de Langevin, indicó que la adsorción de tiolatos provoca grandes distorsiones en la estructura de las NPs. Estas deformaciones se atribuyeron a que la fuerza del enlace S-Au compite con las interacciones metálicas de cohesión, y son mayores a medida que disminuye el diámetro de la nanopartícula. En sistemas menores que 2nm de diámetro, las disrupciones de la estructura cristalina se extienden hasta el *core* metálico.

En particular el modelo desarrollado para la descripción del enlace covalente S-Au, es transferible a otros sistemas, como es el caso presentado en esta tesis para el enlace $\text{NH}_2\text{-Au}$. Se comprobó que este potencial es capaz de reproducir los sitios y energías de adsorción de alquilaminas sobre Au(111) y Au(100), lo cual es una característica importante para destacar, el hecho de que el potencial tenga la

capacidad de reproducir sitios de adsorción molecular de baja coordinación. Las simulaciones mostraron que la pasivación de NP de Au con alquilaminas no produce grandes distorsiones superficiales, incluso en partículas de tamaños muy pequeños (1 nm de diámetro). Por otra parte, el estudio del grado de cubrimiento máximo de nanopartículas arrojó como resultado que el cociente entre las moléculas adsorbidas y los átomos superficiales disminuye a medida que el tamaño de la partícula aumenta. Para sistemas muy pequeños, el grado de cubrimiento es cercano a la unidad, y tiende al valor en superficie plana para NPs grandes. Esto se debe a que, a medida que aumenta el diámetro, disminuye la curvatura, y los efectos estéricos entre las cadenas moleculares limita la adsorción del pasivante. Por otro lado, cuanto mayor es la curvatura, mayor es la proporción de átomos metálicos en bordes y esquinas, lo cual facilita la adsorción de moléculas en estos sitios.

- **Respecto del capítulo 6:** Se desarrolló un nuevo modelo para describir la interacción S-Au, el cual logra conservar la energía total del sistema, al mismo tiempo que es diferenciable y logra reproducir todos los sitios de adsorción de referencia planteados. Incluso aquellos en que se produce el enlace en espacio de elevada anisotropía (*sitio de adsorción staple-motif*).

Este modelo entonces logra unificar la descripción de los sitios de adsorción sobre superficies cristalinas con los los sitios de adsorción en superficies con defectos y NPs. El hecho de que el modelo pueda representar la adsorción sobre defectos (átomos de Au descoordinados), al mismo tiempo que sea conservativo, abre la puertas a nuevos estudios de transferencia de calor en la interfaz metal-ligando, calculado a nivel atomístico.

El presente modelo ha sido implementado en el programa de dinámica molecular TINKER, el cual presenta algunas características especiales para biomoléculas, lo que luego del trabajo de esta tesis, posibilita acoplarlo a varios campos de fuerza para la descripción de diferentes grupos moleculares. Es decir, no sólo cadenas alquílicas lineales, sino también ramificados, polímeros o aromáticos, con distintos grupos terminales. Además, es posible introducir fácilmente el efecto de solventes, y llevar simulaciones de dinámica molecular en diversos ensambles termodinámicos. Se espera que este potencial interatómico provea una nueva herramienta para el estudio computacional de los sistemas metálicos de baja dimensionalidad, en contacto con pasivantes orgánicos.

7.2. Perspectivas

Desde los resultados y conclusiones presentadas en los capítulos 5 y 6 surgieron perspectivas a futuros trabajos. En esto hemos realizado algunos avances y resulta conveniente exponer algunas nociones como un nexo para dar continuidad a la presente tesis en futuros trabajos. Estas perspectivas se corresponde, con la incorporación de nuevas características físico-químicas al modelo. Así, si bien el enlace S-Au tiene una fuerte componente covalente, lo que justificó el desarrollo del potencial de interacción de muchos cuerpos (Capítulo 5 y 6), la energía de interacción total puede ser entendida en términos tanto de quimisorción como de fisorción. Por esta razón, planteamos un esquema general para computar las componentes energéticas de la interacción desde cálculos de DFT-D2 (DFT con corrección para la energía de dispersión) [198].

La incorporación de fuerzas dispersivas al modelo SR–Au, puede hacerse, ya que hemos encontrado una solución para obtener de manera precisa la energía de interacción S–Au desde optimizaciones de geometría (sin restricciones) de Tiolatos RS sobre superficies de Au. La energía total de interacción entre RS y la superficie metálica de Au, puede ser separada en dos contribuciones diferentes: quimisorción y fisorción, como se muestra en la ecuación 7.1.

Si bien el valor de energía será uno solo, es importante entender que ambas tienen características físico-químicas completamente diferentes. Mientras que la energía de interacción correspondiente a la quimisorción tiene una componente covalente, y por lo tanto debe ser descrita con un formalismo *many-body*, la interacción por fisorción se debe principalmente al acoplamiento de dipolos inducidos, descritos como fuerzas de London.

$$I_{tot} = I_{fis} + I_{quim} \quad (7.1)$$

La contribución de fisorción (I_{fis}) proviene de las interacciones dispersivas, las cuales son solamente atractivas. En buena aproximación es bien conocido que I_{fis} es solamente dependiente de la identidad de los elementos que interactúan. Al no producirse el solapamiento de orbitales atómicos-moleculares, este tipo de interacciones, son insensibles a la topología local donde se produce la interacción. Por otro lado, el término I_{quim} posee

una naturaleza atractiva y repulsiva, atribuida a la formación del enlace y la repulsión de Pauli, respectivamente.

Utilizando DFT con corrección para la dispersión (DFT-D2), ambas contribuciones a la energía de interacción pueden ser obtenidas.

En nuestro caso, la componente de fisiorción es la suma de los siguientes términos:

$$I_{fis} = I_{fis}(S - Au) + I_{fis}(C - Au) + I_{fis}(H - Au) \quad (7.2)$$

Como la corrección de dispersión es un término *add-on*, este no altera la función de onda. Sin embargo, las optimizaciones de geometría en DFT-D2 conducen a diferentes estructuras o conformaciones respecto de DFT convencional. Esto es debido a que estas correcciones contribuyen a la fuerza total actuante sobre cada átomo.

El código *Quantum Espresso* implementa el método de Grimme [198], en el cual la energía de dispersión (I_{fis} en nuestro caso) puede ser calculada de acuerdo a:

$$I_{fis}(i - j) = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{C_{6ij}}{r_{ij}^6} f_{dump_{ij}}(r_{ij}) \quad (7.3)$$

$$C_{6ij} = \sqrt{C_{6i} C_{6j}}$$

Donde C_{6i} y C_{6j} son coeficientes de dispersión y $f_{dump_{ij}}(r_{ij})$ es una función de suavizado la cual asegura que la energía de dispersión alcanza un valor aproximadamente constante para valores pequeños de r_{ij} . Debido a que los valores son dados en el código *Quantum Espresso*, no es necesario calcular estos parámetros.

Para la contribución de quimisorción es conveniente separar las contribuciones para cada interacción, como se muestra en la ecuación 7.4.

$$I_{quim} = I_{quim}(S - Au) + I_{quim}(C - Au) + I_{quim}(H - Au)$$

$$\begin{aligned} I_{quim}(S - Au) &= I_{quim}^{BBP}(S - Au) \\ I_{quim}(C - Au) &= \left(\frac{C_9^c}{r^9} - \frac{C_0^c}{r^6} \right) \\ I_{quim}(H - Au) &= \left(\frac{C_9^h}{r^9} - \frac{C_0^h}{r^6} \right) \end{aligned} \quad (7.4)$$

El objetivo principal de la Bella y la Bestia (BBP) es ajustar (*fitear*) la energía de interacción química entre $\text{CH}_3\text{S}-\text{Au}$ ($I_{quim}(S - Au)$). Las otras dos contribuciones químicas ($I_{quim}(C - Au)$ y $I_{quim}(H - Au)$) pueden ser ajustadas con términos que puedan capturar la naturaleza de atracción y repulsión de la interacción. Dado que la quimisorción de carbono e hidrógeno sobre oro no se ve favorecida energéticamente, la interacción química es principalmente repulsiva en ambos casos. De hecho, los términos atractivos C_0^i/r^6 podrían ser ignorados.

La energía total de interacción, usando DFT-D2, es entonces obtenida de acuerdo a la ecuación 7.5

$$I_{tot} = E_{RS/Au} - E_{RS*} - E_{Au*} \quad (7.5)$$

Donde $E_{RS/Au}$ es la energía total del tiolato sobre la superficie de Au (Estado A), mientras que E_{RS*} y E_{Au*} son las energías del tiolato y superficie de Au aislados, respectivamente, con sus geometrías tomadas desde el estado A. Ya que ambas, la energía total de interacción y la contribución de fisorción puede ser obtenida desde los cálculos de DFT-D2, la obtención de la componente de quimisorción resulta sencillo. Las dos entradas más importantes para la parametrización de BBP, serán las curvas de interacción de alcanotiolatos sobre oro, y las correspondientes geometrías atómicas.

La incorporación de estas mejoras en el potencial de interacción ampliarían el campo de aplicación para estudiar fenómenos de funcionalización de nanopartículas metálicas con potenciales aplicaciones en campos tan variados que van desde sistemas de liberación controlada de drogas hasta nanocatalizadores metálicos de alta precisión.

Apéndice A

Modelo de interacción

Metal-Ligando. Detalles sobre el potencial de interacción y cálculo de fuerzas.

A.1. Cálculo del gradiente del potencial

El cálculo del gradiente del potencial se hace necesario si es que se van a realizar simulaciones de dinámica molecular, en el que se hace uso de la fuerza sobre cada átomo. Este potencial depende de los números de coordinación de Au y S, ζ y η respectivamente, además de la distancia entre las especies. La obtención analítica del gradiente total no resulta ser trivial, por lo que a continuación se detallan las derivas parciales respecto de estas variables colectivas, y asimismo las derivadas parciales de estas variables respecto de las posiciones de las distintas especies de átomos.

A.1.1. Cálculo de la derivada parcial del potencial respecto del número de coordinación de Au (ζ)

$$\frac{\partial \psi^{S-Au_j}}{\partial \zeta} = \partial \psi_\zeta = \frac{\partial \psi^{S-Au_j}}{\partial \Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \zeta} \quad (\text{A.1})$$

$$\partial \psi_\zeta = 5\lambda^2 (\lambda^2 - 2\lambda + 1) [S_{Bella}(\eta, r) - S_{Bestia}(\eta, r)]$$

A.1.2. Cálculo de la derivada parcial del potencial, respecto del número de coordinación de S (η)

$$\frac{\partial \psi^{S-Au_j}}{\partial \eta} = \partial \psi_\eta = [1 - \Delta] \frac{\partial S_{Bella}(\eta, r)}{\partial \eta} + \Delta \frac{\partial S_{Bestia}(\eta, r)}{\partial \eta} \quad (\text{A.2})$$

$$\partial \psi_\eta = [1 - \Delta] \left\{ \sum_{ii=1}^9 ii a_{ii}(r) \eta^{ii-1} \right\} + \Delta \left\{ \sum_{ii=1}^9 ii b_{ii}(r) \eta^{ii-1} \right\}$$

A.1.3. Cálculo de la derivada parcial del potencial, respecto de la distancia S-Au (r)

$$\frac{\partial \psi^{S-Au_j}}{\partial r} = \partial \psi_r = [1 - \Delta] \frac{\partial S_{Bella}(\eta, r)}{\partial r} + \Delta \frac{\partial S_{Bestia}(\eta, r)}{\partial r}$$

$$\partial \psi_r = [1 - \Delta] \left\{ -\alpha e^{-\alpha r} \sum_{ii=1}^9 \eta^{ii} (2a_{1ii} e^{-\alpha r} + a_{2ii}) \right\} + \Delta \left\{ -\alpha e^{-\alpha r} \sum_{ii=1}^9 \eta^{ii} (2b_{1ii} e^{-\alpha r} + b_{2ii}) \right\} \quad (\text{A.3})$$

A.1.4. Derivada parcial de las variables colectivas

Es (interesante) ver la dependencia de las variables colectivas con las coordenadas cartesianas de los átomos que interactúan.

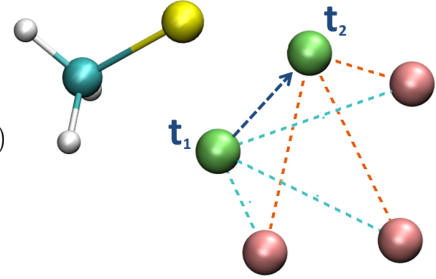
1) Derivada parcial de ζ

$$\zeta(X_{Au^*}; \underline{X}_{Au_j}) = \sum_{i \neq Au^*}^{N_{Au}} f[r(X_{Au^*}; X_{Au_i})] \quad (\text{A.4})$$

Derivada parcial con respecto a la posición de los átomos de Au .

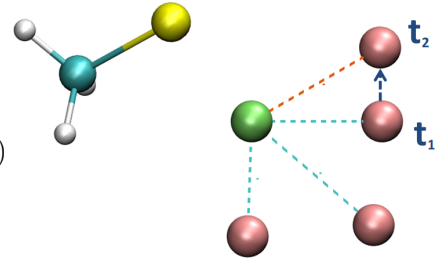
Caso A: $Au_j \equiv Au^*$:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial X_{Au^*}} = \sum_{i \neq Au^*}^{N_{Au}} \frac{\partial f}{\partial r_{Au^*-Au_i}} \frac{\partial r_{Au^*-Au_i}}{\partial X_{Au^*}} \quad (\text{A.5})$$



Caso B: $Au_j \neq Au^*$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial X_{Au_j}} &= \sum_{i \neq Au^*}^{N_{Au}} \frac{\partial f}{\partial r_{Au^*-Au_i}} \frac{\partial r_{Au^*-Au_i}}{\partial X_{Au_i}} \delta_{ij} \\ &= \frac{\partial f}{\partial r_{Au^*-Au_j}} \frac{\partial r_{Au^*-Au_j}}{\partial X_{Au_j}} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$



Derivada con respecto a la posición del átomo de S:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial X_S} = 0 \quad (\text{A.7})$$

Es considerada cero, y esto es verdadero en dos casos:

1. Si la identidad de Au^* no cambia durante la dinámica para un dado S .
2. Si la identidad de Au^* cambia, pero ésta cambia por otro átomo de Au con el mismo valor de ζ

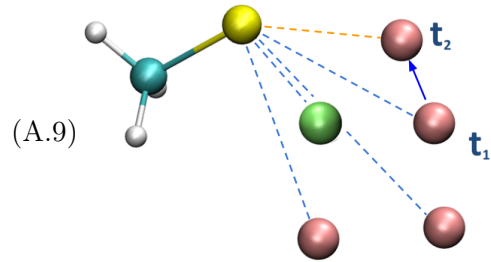
Existe una relación implícita entre S y Au^* , ya que la elección de este último está condicionada por la posición de S respecto de los átomos de Au . Entonces, veremos que existen muchas otras posibilidades en donde esta condición no se cumple, sobre todo si trabajamos con nanopartículas o superficies con defectos.

(El proceso de elegir un átomo de Au más cercano al S, para definir a partir de éste la superficie de energía potencial es un proceso NO continuo, por lo tanto su derivada no existe)

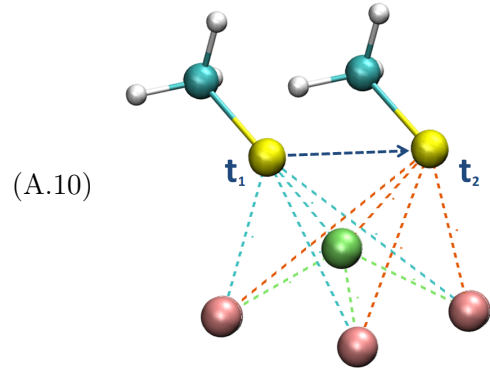
2) Derivada parcial de η

$$\eta(X_S; \underline{X}_{Au}) = \sum_{i=1}^{N_{Au}} f[r(X_S; X_{Au_i})] \quad (A.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta}{\partial X_{Au_j}} &= \sum_{i=1}^{N_{Au}} \frac{\partial f}{\partial r_{S-Au_i}} \frac{\partial r_{S-Au_i}}{\partial X_{Au_i}} \delta_{ij} \\ &= \frac{\partial f}{\partial r_{S-Au_j}} \frac{\partial r_{S-Au_j}}{\partial X_{Au_j}} \end{aligned} \quad (A.9)$$



$$\frac{\partial \eta}{\partial X_S} = \sum_{i=1}^{N_{Au}} \frac{\partial f}{\partial r_{S-Au_i}} \frac{\partial r_{S-Au_i}}{\partial X_S} \quad (A.10)$$



Derivada de la función *escalón* $f(r)$ de la cual depende el número de coordinación de S y SN_{Au} .

$$f(r) = \begin{cases} 1 & r \leq C1 \\ (r) & C1 < r < C2 \\ 0 & r \geq C2 \end{cases} \quad \mathcal{Z}(r) = \frac{1}{2} - \frac{15}{16} \left[\mathcal{Y}(r) - \frac{2}{3} \mathcal{Y}(r)^3 + \frac{1}{5} \mathcal{Y}(r)^5 \right] \quad (A.11)$$

$$\mathcal{Y}(r) = \frac{2r - C2 - C1}{C2 - C1} \quad \frac{\partial \mathcal{Z}(r)}{\partial r} = -\frac{15}{8(C2 - C1)} \left[1 - 2\mathcal{Y}(r)^2 + \mathcal{Y}(r)^4 \right]$$

Esta función utiliza el conjunto de parámetros ($C1 = 2.75$, $C2 = 3.45$) para las distancias S-Au o ($C1 = 2.90$, $C2 = 4.09$) para Au-Au.

2) Derivada parcial de r

$$r(X_S, X_{Au_j}) = |X_S - X_{Au_j}| \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial r}{\partial X_{Au_j}} = -\frac{X_S - X_{Au_j}}{r_{S-Au_j}} \quad \frac{\partial r}{\partial X_S} = \frac{X_S - X_{Au_j}}{r_{S-Au_j}} \quad (\text{A.13})$$

A.2. Energía Potencial Total de la interacción S-Au

Para un átomo de S , es la suma sobre todos los pares de interacciones.

$$\Phi = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \psi_j = \sum_j \psi^{S-Au_j} \left[\zeta \left(X_{Au^*}; \underline{X}_{Au_j} \right), n \left(X_S; \underline{X}_{Au_j} \right), r_j \left(X_S; X_{Au_j} \right) \right] \quad (\text{A.14})$$

El subrayado indica que se consideran las posiciones de todos los átomos de Au. Esto ocurre para las variables colectivas ζ y η , lo que le confiere el carácter *many-body* (muchos cuerpos) al potencial. Por el contrario, la variable r depende sólo de X_S y de un X_{Au_j} particular.

$$E_1 = \psi_1(\zeta, \eta, r_1) = \psi \left[\zeta \left(X_{Au^*}, X_1, X_3 \right), \eta \left(X_s, X_1, X_2, X_3 \right), r \left(X_s, X_1 \right) \right]$$

$$E_1 = \psi_1(\zeta, \eta, r_1) = [1 - \Delta(\lambda(\zeta))] \sum_{ii=0}^9 a_{ii}(r_1) \eta^{ii} + \Delta(\lambda(\zeta)) \sum_{ii=0}^9 b_{ii}(r_1) \eta^{ii} \quad (\text{A.15})$$

$$E_P = \sum_{i=1}^3 E_i = E_1 + E_2 + E_3$$

A.2.1. Cálculo de Fuerzas

Las fuerzas se obtienen del gradiente de la energía potencial total del sistema para cada coordenada (x, y, z) de cada una de las partículas. Será necesario considerar la expresión de la fuerza para cada una de las partículas.

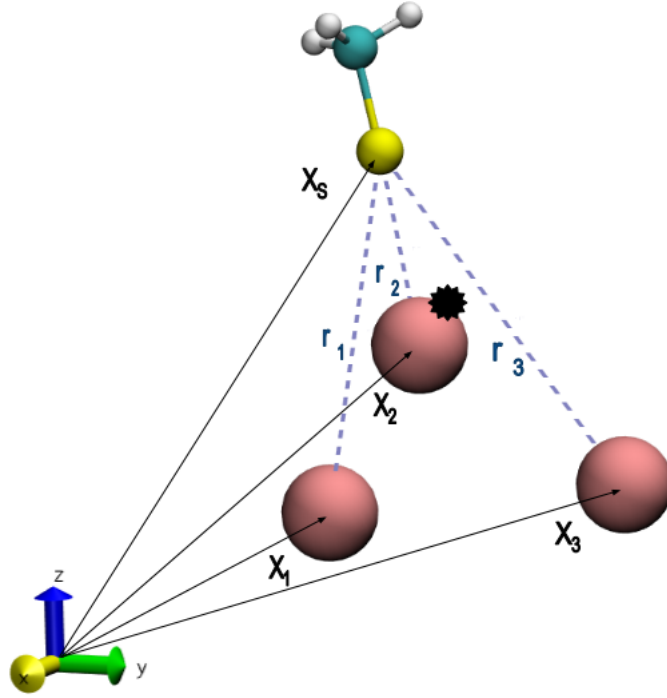


FIGURA A.1: Sistema compuesto por Tiolato (S,C,H) (amarillo,celestes y blanco) y por 3 átomos de Au (Rosa). X_S, X_1, X_2, X_3 representan las posiciones de los átomos de S y Au respectivamente. Así, r_1, r_2 y r_3 son las distancias entre el átomo de S y los átomos de 1, 2, y 3. El átomo señalado con una estrella es el más cercano al átomo de S para un instante de tiempo t

A.2.1.1. Derivada Total respecto del átomo del SNAu

Derivada Total respecto del átomo de Au que define la energía potencial. (SNAu)

$$\frac{d\Phi}{dX_{Au^*}} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\frac{\partial\psi_j}{\partial\zeta} \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au^*}} + \frac{\partial\psi_j}{\partial\eta} \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au^*}} + \frac{\partial\psi_j}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial X_{Au^*}} \right]$$

$$\frac{d\Phi}{dX_{Au^*}} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_{\zeta}^j \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au^*}} + \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au^*}} \right] + \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_r^j \frac{\partial r_j}{\partial X_{Au^*}} \right] \delta_{Au^*j} \quad (A.16)$$

$$\frac{d\Phi}{dX_{Au^*}} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_{\zeta}^j \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au^*}} + \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au^*}} \right] + \partial\psi_r^{Au^*} \frac{\partial r_{Au^*}}{\partial X_{Au^*}}$$

Reemplazando en ésta última ecuación por las derivadas parciales de las variables colectivas (ecuaciones de la subsección A.1.4), obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dX_{Au^*}} = & \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left\{ \partial\psi_{\zeta}^j \sum_{i \neq Au^*}^{n^{\circ}Au} \left[\frac{\partial f}{\partial r_{Au^*-Au_i}} \left(\frac{X_{Au^*} - X_{Au_i}}{r_{Au^*-Au_i}} \right) \right] - \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial f}{\partial r_{S-Au^*}} \left(\frac{X_S - X_{Au^*}}{r_{S-Au^*}} \right) \right\} \\ & - \partial\psi_r^{Au^*} \left(\frac{X_S - X_{Au^*}}{r_{S-Au^*}} \right) \end{aligned} \quad (A.17)$$

A.2.1.2. Derivada Total respecto de los átomos de Au restantes

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dX_{Au_K}} &= \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\frac{\partial\psi_j}{\partial\zeta} \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au_K}} + \frac{\partial\psi_j}{\partial\eta} \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au_K}} + \frac{\partial\psi_j}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial X_{Au_K}} \right] \\ \frac{d\Phi}{dX_{Au_K}} &= \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_{\zeta}^j \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au_K}} + \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au_K}} \right] + \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_r^j \frac{\partial r_j}{\partial X_{Au_K}} \right] \delta_{Kj} \quad (A.18) \\ \frac{d\Phi}{dX_{Au_K}} &= \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_{\zeta}^j \frac{\partial\zeta}{\partial X_{Au_K}} + \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial\eta}{\partial X_{Au_K}} \right] + \partial\psi_r^{Au_K} \frac{\partial r_{Au_K}}{\partial X_{Au_K}} \\ \frac{d\Phi}{dX_{Au_K}} &= \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left\{ \partial\psi_{\zeta}^j \frac{\partial f}{\partial r_{Au^*-Au_K}} \left(\frac{X_{Au^*} - X_{Au_K}}{r_{Au^*-Au_K}} \right) - \partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial f}{\partial r_{S-Au_K}} \left(\frac{X_S - X_{Au_K}}{r_{S-Au_K}} \right) \right\} \\ & - \partial\psi_r^{Au_K} \left(\frac{X_S - X_{Au_K}}{r_{S-Au_K}} \right) \end{aligned} \quad (A.19)$$

A.2.1.3. Derivada Total respecto del Heteroátomo

$$\frac{d\Phi}{dX_S} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\frac{\partial\psi_j}{\partial\zeta} \underbrace{\frac{\partial\zeta}{\partial X_S}}_{=0} + \frac{\partial\psi_j}{\partial\eta} \frac{\partial\eta}{\partial X_S} + \frac{\partial\psi_j}{\partial r_j} \frac{\partial r_j}{\partial X_S} \right] \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d\Phi}{dX_S} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left[\partial\psi_{\eta}^j \frac{\partial\eta}{\partial X_S} + \partial\psi_r^j \frac{\partial r_j}{\partial X_S} \right]$$

$$\frac{d\Phi}{dX_S} = \sum_{j=1}^{n^{\circ}Au} \left\{ \partial\psi_{\eta}^j \sum_{i=1}^{n^{\circ}Au} \left[\frac{\partial f}{\partial r_{S-Au_i}} \left(\frac{X_S - X_{Au_i}}{r_{S-Au_i}} \right) \right] + \partial\psi_r^j \left(\frac{X_S - X_{Au_j}}{r_{S-Au_j}} \right) \right\} \quad (\text{A.21})$$

La elección del átomo Au^* , por el solo hecho de tener que elegir, hace que el resultado de este proceso sea discontinuo. Esto no representa inconvenientes en el cálculo de energía, pero la derivada respecto de una trayectoria que cambie un Au_i^* por un Au_j^* no está definida.

Bibliografía

- [1] Richard P. Feynman. There is plenty of room at the bottom. URL <http://calteches.library.caltech.edu/47/2/1960Bottom.pdf>.
- [2] Norio Taniguchi. On the Basic Concept of 'Nano-Technology, Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974.
- [3] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(44):56–58, 1991. doi: 10.1038/354056a0. URL <http://www.nature.com.sci-hub.org/nature/journal/v354/n6348/pdf/354056a0.pdf>.
- [4] G. Binnig. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, 40(2):178, 1982. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.92999. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/40/2/10.1063/1.92999>.
- [5] Atomic Force Microscope. 9 physical review letters. 56(9), 1986. URL <http://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- [6] Sergio Mejía-Rosales and Miguel José-Yacamán. Experimental and simulated electron microscopy in the study of metal nanostructures. In *Metal Clusters and Nanoalloys*, Nanostructure Science and Technology, pages 3–26. Springer New York, 2013. ISBN 978-1-4614-3267-8. doi: 10.1007/978-1-4614-3643-0_1. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3643-0_1.
- [7] A. Gómez-Rodríguez, L.M. Beltrán del Río, and R. Herrera-Becerra. Simulatem: Multislice simulations for general objects. *Ultramicroscopy*, 110(2):95 – 104, 2010. ISSN 0304-3991. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.09.010>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030439910900206X>.
- [8] Yong Xu, Binghai Yan, Hai-Jun Zhang, Jing Wang, Gang Xu, Peizhe Tang, Wenhui Duan, and Shou-Cheng Zhang. Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators in Tin

- Films. *Physical Review Letters*, 111(13):136804, September 2013. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.111.136804. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.136804>.
- [9] Feng-feng Zhu, Wei-jiong Chen, Yong Xu, Chun-lei Gao, Dan-dan Guan, Can-hua Liu, Dong Qian, Shou-cheng Zhang, and Jin-feng Jia. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. (August), 2015. doi: 10.1038/NMAT4384.
- [10] C Shad Thaxton, Robert Elghanian, Audrey D Thomas, Savka I Stoeva, Jae-seung Lee, Norm D Smith, Anthony J Schaeffer, Helmut Klocker, Wolfgang Horninger, Georg Bartsch, and Chad A Mirkin. Nanoparticle-based bio-barcode assay redefines “undetectable” PSA and biochemical recurrence after radical prostatectomy. 106 (44):1–6, 2009. URL <http://www.pnas.org/content/106/44/18437.full.pdf>.
- [11] Natalia J S Costa and Liane M Rossi. Synthesis of supported metal nanoparticle catalysts using ligand assisted methods. *Nanoscale*, 4(19):5826–34, September 2012. ISSN 2040-3372. doi: 10.1039/c2nr31165h. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22915064>.
- [12] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, 108(3):845, March 2008. ISSN 0009-2665. doi: 10.1021/cr040090g. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18335972>.
- [13] P.G. DE LA HIGUERA Pablo DEL, G.B. PELAZ, T.E. POLO, B.V. GRAZÚ, D.E.L.A.F.J. MARTÍNEZ, and G.V. Parro. Biosensor con nanoparticulas metálicas, January 30 2014. URL <http://www.google.com/patents/WO2014016465A1?cl=es>. WO Patent App. PCT/ES2013/070,549.
- [14] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 11:55–75, 1951. doi: 10.1039/DF9511100055. URL <http://dx.doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- [15] Mathias Brust, Meryll Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin, and Robin Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 801–802, 1994. doi: 10.1039/C39940000801. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39940000801>.

- [16] Hai Long, Yinghua Jin, Aric Sanders, Wounjhang Park, and Wei Zhang. Template Synthesis of Gold Nanoparticles with an Organic Molecular Cage. 2013.
- [17] Daan Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation, Second Edition: From Algorithms to Applications (Computational Science)*. Academic Press, 2 edition, nov 2001. ISBN 0122673514. URL <http://www.amazon.com/exec/obidos/redirect?tag=citeulike07-20&path=ASIN/0122673514>.
- [18] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. 1996.
- [19] MP Allen and DJ Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, 1989. URL http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=032VXB9e5P4C&oi=fnd&pg=PR17&dq=Computer+Simulation+of+Liquids&ots=qlXR-hl7oc&sig=hTNW_b5neGjHbRkfSXnyCY47YZo.
- [20] Terrell L. Hill. A different approach to nanothermodynamics. *Nano Letters*, 1(5):273–275, 2001. doi: 10.1021/nl010027w. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl010027w>.
- [21] Leandro Marti. Packing Optimization for Automated Generation of Complex Systems Initial Configurations for Molecular Dynamics and Docking. 2003. URL <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol/packmol2.pdf>.
- [22] Software News. Packmol : A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. 2009. doi: 10.1002/jcc. URL <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol/packmol.pdf>.
- [23] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, Nov 1985. doi: 10.1103/PhysRevLett.55.2471. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.55.2471>.
- [24] William L. Jorgensen and Julian. Tirado-Rives. The opls [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin. *Journal of the American Chemical Society*, 110(6):1657–1666, 1988. doi: 10.1021/ja00214a001. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00214a001>.
- [25] Murray S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29:

- 6443–6453, Jun 1984. doi: 10.1103/PhysRevB.29.6443. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443>.
- [26] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B*, 46:2727–2742, Aug 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.2727. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.2727>.
- [27] A. P. Sutton and J. Chen. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61(3):139–146, 1990. doi: 10.1080/09500839008206493. URL <http://dx.doi.org/10.1080/09500839008206493>.
- [28] Fabrizio Cleri and Vittorio Rosato. Tight binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48:22–33, 1993.
- [29] Joseph Hautman and Michael L. Klein. Simulation of a monolayer of alkyl thiol chains. *The Journal of Chemical Physics*, 91(8):4994–5001, 1989. doi: 10.1063/1.457621. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/91/4994/1>.
- [30] Rachel Mahaffy, Reena Bhatia, and Barbara J. Garrison. Diffusion of a butanethiolate molecule on a au111 surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(5):771–773, 1997. doi: 10.1021/jp962281w. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp962281w>.
- [31] Ralph G. Nuzzo, Bernard R. Zegarski, and Lawrence H. Dubois. Fundamental studies of the chemisorption of organosulfur compounds on gold(111). implications for molecular self assembly on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 109(3):733–740, 1987. doi: 10.1021/ja00237a017. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00237a017>.
- [32] Harrell Sellers, Abraham Ulman, Yitzhak Shnidman, and James E. Eilers. Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces: implications for self-assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 115(21):9389–9401, 1993. doi: 10.1021/ja00074a004. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00074a004>.
- [33] Mark S. Stave, David E. Sanders, Todd J. Raeker, and Andrew E. DePristo. Corrected effective medium method. v. simplifications for molecular dynamics and monte carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 93(6):4413–4426, 1990. doi: 10.1063/1.458724. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/93/4413/1>.

- [34] Reena Bhatia and Barbara J. Garrison. Phase transitions in a methyl-terminated monolayer self-assembled on au111. *Langmuir*, 13(4):765–769, 1997. doi: 10.1021/la960955o. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la960955o>.
- [35] K. S. S. Liu, C. W. Yong, B. J. Garrison, and J. C. Vickerman. Molecular dynamics simulations of particle bombardment induced desorption processes: Alkanethiolates on au(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3195–3205, 1999. doi: 10.1021/jp984071k. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp984071k>.
- [36] Luzheng Zhang, William A. Goddard III, and Shaoyi Jiang. Molecular simulation study of the c(4 x 2) superlattice structure of alkanethiol self-assembled monolayers on au(111). *The Journal of Chemical Physics*, 117(15):7342–7349, 2002. doi: 10.1063/1.1507777. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/117/7342/1>.
- [37] W. D. Luedtke and Uzi Landman. Structure, dynamics, and thermodynamics of passivated gold nanocrystallites and their assemblies. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32):13323–13329, 1996. doi: 10.1021/jp961721g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp961721g>.
- [38] W. D. Luedtke and Uzi Landman. Structure and thermodynamics of self-assembled monolayers on gold nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(34):6566–6572, 1998. doi: 10.1021/jp981745i. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp981745i>.
- [39] K.M. Beardmore, J.D. Kress, A.R. Bishop, and N. Grønbech-Jensen. Ab-initio calculations of the gold-sulfur interaction for alkanethiol monolayers. *Synthetic Metals*, 84(1–3):317 – 318, 1997. ISSN 0379-6779. doi: 10.1016/S0379-6779(97)80764-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677997807643>.
- [40] Keith M Beardmore, Joel D Kress, Niels Grønbech-Jensen, and A.R Bishop. Determination of the headgroup-gold(111) potential surface for alkanethiol self-assembled monolayers by ab initio calculation. *Chemical Physics Letters*, 286(1–2):40 – 45, 1998. ISSN 0009-2614. doi: 10.1016/S0009-2614(97)01361-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497013614>.
- [41] Byoungseon Jeon, Joel D. Kress, and Niels Grønbech-Jensen. Thiol density-dependent classical potential for methyl thiol on a au(111) surface. *Phys.*

- Rev. B*, 76:155120, Oct 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.155120. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.155120>.
- [42] K S S Liu, C W Yong, B J Garrison, and J C Vickerman. Molecular Dynamics Simulations of Particle Bombardment Induced Desorption Processes: Alkanethiolates on Au(111). (111):3195–3205, 1999.
- [43] Reena Bhatia, , and Barbara J. Garrison*. Phase transitions in a methyl-terminated monolayer self-assembled on au111. *Langmuir*, 13(4):765–769, 1997. doi: 10.1021/la960955o.
- [44] Henrik Grönbeck, Alessandro Curioni, and Wanda Andreoni. Thiols and disulfides on the au(111) surface: The headgroup-gold interaction. *Journal of the American Chemical Society*, 122(16):3839–3842, 2000.
- [45] Brian J. Henz, Takumi Hawa, and Michael R. Zachariah. Mechano-chemical stability of gold nanoparticles coated with alkanethiolate sams. *Langmuir*, 24(3):773–783, 2008. doi: 10.1021/la7024473. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la7024473>.
- [46] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967. doi: 10.1103/PhysRev.159.98. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>.
- [47] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982. doi: 10.1063/1.442716. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/76/637/1>.
- [48] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980. doi: 10.1063/1.439486. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/72/2384/1>.
- [49] D L Ermak. Brownian dynamics techniques and their applications to dilute solutions. *Rapport d'activité scientifique du CECAM*, pages 66–81, 1976.

- [50] D L Ermak and Helen Buckholz. Numerical integration of the langevin equation: Monte carlo simulation. *Journal of Computational Physics*, 35(2):169–182, 1980. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021999180900844>.
- [51] Simon Trebst, David A. Huse, and Matthias Troyer. Optimizing the ensemble for equilibration in broad-histogram monte carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 70:046701, 2004.
- [52] Multicanonical simulations step by step. *Computer Physics Communications*, 153(3):397 – 406, 2003.
- [53] Dong C. Liu and Jorge Nocedal. On the limited memory bfgs method for large scale optimization. *Mathematical Programming*, 45(1):503–528, Aug 1989. ISSN 1436-4646. doi: 10.1007/BF01589116. URL <https://doi.org/10.1007/BF01589116>.
- [54] M. P. Vecchi S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt. Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220(4598):671–680, 1983.
- [55] G Rossi and R Ferrando. Searching for low-energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084208, 2009.
- [56] Giulia Rossi and Riccardo Ferrando. Global optimization by excitable walkers. *Chemical Physics Letters*, 423(1–3):17 – 22, 2006. ISSN 0009-2614. doi: 10.1016/j.cplett.2006.03.003. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406003186>.
- [57] G Rossi and R Ferrando. Searching for low energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084208, 2009.
- [58] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [59] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation, Second Edition: From Algorithms to Applications (Computational Science)*, 2001.
- [60] Julius Jellinek and DH Li. Separation of the energy of overall rotation in any N-body system. *Phys. Rev. Lett.*, 62(3):241, 1989.

- [61] Sergio Alexis Paz, Ezequiel Pedro Marcos Leiva, Julius Jellinek, and Marcelo Mario Mariscal. Properties of rotating nanoalloys formed by cluster collision: A computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, 134:094701, March 2011. ISSN 1089-7690. doi: 10.1063/1.3556530. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21384991><http://link.aip.org/link/?JCPA6/134/094701/1>.
- [62] H. Flyvbjerg and H. G. Petersen. *J. Chem. Phys.*, 91:461, 1989.
- [63] S. Alexis Paz and Ezequiel P. M. Leiva. Time recovery for a complex process using accelerated dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(4):1725–1734, 2015. doi: 10.1021/ct5009729. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ct5009729>. PMID: 26574383.
- [64] Andre E. Nel, Lutz Madler, Darrell Velegol, Tian Xia, Eric M. V. Hoek, Ponisseril Somasundaran, Fred Klaessig, Vince Castranova, and Mike Thompson. Understanding biophysicochemical interactions at the nano bio interface. *Nat Mater*, 8(7): 543–557, 2009.
- [65] James J. Storhoff and Chad A. Mirkin. Programmed materials synthesis with dna. *Chemical Reviews*, 99(7):1849–1862, 1999.
- [66] B. Devika Chithrani, Arezou A. Ghazani, and Warren C. W. Chan. Determining the size and shape dependence of gold nanoparticle uptake into mammalian cells. *Nano Letters*, 6(4):662–668, 2006.
- [67] Thomas Søndergaard and Sergey Bozhevolnyi. Slow-plasmon resonant nanostructures: Scattering and field enhancements. *Phys. Rev. B*, 75:073402, Feb 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.073402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.073402>.
- [68] T Søndergaard, J Jung, S I Bozhevolnyi, and G Della Valle. Theoretical analysis of gold nano strip gap plasmon resonators. *New Journal of Physics*, 10(10):105008, 2008. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=10/a=105008>.
- [69] Sergey Bozhevolnyi and Francisco García-Vidal. Focus on plasmonics. *New Journal of Physics*, 10(10):105001, 2008. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/10/i=10/a=105001>.

- [70] Sibnath Kayal and Raju Vijayaraghavan Ramanujan. Anti cancer drug loaded iron-gold core-shell nanoparticles (Fe@Au) for magnetic drug targeting. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(9), 2010.
- [71] Yuping Bao, Hector Calderon, and Kannan M. Krishnan. Synthesis and Characterization of Magnetic Optical CoAu CoreShell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):1941–1944, 2007.
- [72] Woo-ram Lee, Min Gyu Kim, Joon-rak Choi, Jong-Il Park, Seung Jin Ko, Sang Jun Oh, and Jinwoo Cheon. Redox transmetalation process as a generalized synthetic strategy for core-shell magnetic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(46):16090–16097, 2005.
- [73] Alvaro Mayoral, Sergio Mejia-Rosales, Marcelo M. Mariscal, Eduardo Perez Tijerina, and Miguel Jose-Yacamán. The CoAu interface in bimetallic nanoparticles: a high resolution STEM study. *Nanoscale*, 2:2647–2651, 2010.
- [74] Gold coated iron (Fe@Au) nanoparticles: Synthesis, characterization, and magnetic field induced self-assembly. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1):26 – 31, 2001.
- [75] Sung-Jin Cho, Susan M. Kauzlarich, Justin Olamit, Kai Liu, Fernande Grandjean, Leila Rebbouh, and Gary J. Long. Characterization and magnetic properties of core/shell structured Fe/Au nanoparticles. 2004.
- [76] Synthesis and magnetic properties of Au-coated amorphous Fe₂₀Ni₈₀ nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(4):825 – 829, 2004.
- [77] Jong Il Park and Jinwoo Cheon. Synthesis of "solid solution and core-shell" type cobalt platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 123(24):5743–5746, 2001.
- [78] Jong Il Park, Min Gyu Kim, Young-wook Jun, Jae Sung Lee, Woo-ram Lee, and Jinwoo Cheon. Characterization of superparamagnetic core-shell nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic "solid solution" nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29):9072–9078, 2004.
- [79] Alvaro Mayoral, Daniel Llamosa, and Yves Huttel. A novel Co@Au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles. *Chem. Commun.*, 51:8442–8445, 2015. doi: 10.1039/C5CC00774G. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CC00774G>.

- [80] K.M. Krishnan. Biomedical nanomagnetism: A spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 46(7):2523–2558, July 2010.
- [81] F. Calvo and C. Mottet. Order-disorder transition in Co-Pt nanoparticles: Coexistence, transition states, and finite-size effects. *Phys. Rev. B*, 84(3):035409, July 2011. ISSN 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.84.035409. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.035409>.
- [82] Miaofang Chi, Chao Wang, Yinkai Lei, Guofeng Wang, Dongguo Li, Karren L More, Andrew Lupini, Lawrence F Allard, Nenad M Markovic, and Vojislav R Stamenkovic. Surface faceting and elemental diffusion behaviour at atomic scale for alloy nanoparticles during in situ annealing. *Nat. Commun.*, 6:8925, November 2015. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/ncomms9925. URL <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4673855&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [83] Pierre Labastie and Robert L. Whetten. Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1567–1570, Sep 1990. doi: 10.1103/PhysRevLett.65.1567. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.65.1567>.
- [84] G. M. Wang, E. M. Sevick, Emil Mittag, Debra J. Searles, and Denis J. Evans. Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales. *Phys. Rev. Lett.*, 89:050601, Jul 2002. doi: 10.1103/PhysRevLett.89.050601. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.050601>.
- [85] Andrés Aguado and Martin F Jarrold. Melting and freezing of metal clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 62:151–72, January 2011. ISSN 1545-1593. doi: 10.1146/annurev-physchem-032210-103454. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21128764>.
- [86] Florent Calvo. Thermodynamics of nanoalloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:27922–27939, 2015. doi: 10.1039/C5CP00274E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP00274E>.
- [87] P. Pawlow. *Z. Phys. Chem.*, 65:1, 1909.

- [88] Weihong Qi. Nanoscopic Thermodynamics. *Acc. Chem. Res.*, 49(9):1587–95, September 2016. ISSN 1520-4898. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00205. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27355129>.
- [89] Ph. Buffat and JP. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13, Jun 1976.
- [90] Grigorii N Makarov. Experimental methods for determining the melting temperature and the heat of melting of clusters and nanoparticles. *Physics-Uspekhi*, 53(2):179, 2010. URL <http://stacks.iop.org/1063-7869/53/i=2/a=R04>.
- [91] M Hasegawa, M Watabe, and K Hoshino. A theory of melting in metallic small particles. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 10(4):619, 1980.
- [92] Prediction of nanoparticles sizedependent melting temperature using mean coordination number concept. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(8):2116 – 2123, 2008.
- [93] Ph. Buffat and J-P. Borel. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A*, 13:2287–2298, Jun 1976. doi: 10.1103/PhysRevA.13.2287. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.13.2287>.
- [94] M Schmidt, J Donges, Th Hippler, and H Haberland. Influence of energy and entropy on the melting of sodium clusters. *Physical review letters*, 90(10):103401, March 2003. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.90.103401. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12688994>.
- [95] Hellmut Haberland, Thomas Hippler, Jörn Donges, Oleg Kostko, Martin Schmidt, and Bernd von Issendorff. Melting of sodium clusters: where do the magic numbers come from? *Physical review letters*, 94(3):035701, January 2005. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.035701. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15698283>.
- [96] Mal-soon Lee, S Chacko, and D G Kanhere. First principles investigation of finite-temperature behavior in small sodium clusters. 2014.
- [97] Ninalm alloy clusters: analysis of structural forms and their energy ordering. *Chemical Physics Letters*, 258(1–2):283 – 292, 1996.

- [98] Zhong L. Wang, Janet M. Petroski, Travis C. Green, and Mostafa A. El-Sayed. Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102:6145–6151, 1998. doi: 10.1021/jp981594j.
- [99] Mathias Maier-Borst, Douglas B. Cameron, Mordechai Rokni, and Joel H. Parks. Electron diffraction of trapped cluster ions. *Phys. Rev. A*, 59(5):R3162–R3165, May 1999. ISSN 1050-2947. doi: 10.1103/PhysRevA.59.R3162. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.59.R3162>.
- [100] Riccardo Ferrando, Julius Jellinek, and Roy L. Johnston. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, 2008.
- [101] J. A. Alonso. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*. Imperial College Press, 2005. ISBN 1-86094-551-1.
- [102] Martin Schmidt, Robert Kusche, and Hellmut Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. 393(May):238–240, 1998.
- [103] Marcos a. Villarreal, Oscar a. Oviedo, and Ezequiel P. M. Leiva. A Straightforward Approach for the Determination of the Maximum Time Step for the Simulation of Nanometric Metallic Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(5):1744–1749, May 2012. ISSN 1549-9618. doi: 10.1021/ct300069d. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ct300069d>.
- [104] M P Allen and D J Tildesley. *Computer simulation of liquids*, volume 57. Oxford University Press, 1989. URL <http://www.mendeley.com/research/simulation-liquids-9/>.
- [105] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, and R. Ferrando. Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 95:035501, 2005.
- [106] Daojian Cheng, Shiping Huang, and Wenchuan Wang. Thermal behavior of core-shell and three-shell layered clusters: Melting of $\text{Cu}_1\text{Au}_{54}$ and $\text{Cu}_{12}\text{Au}_{43}$. *Phys. Rev. B*, 74:064117, Aug 2006. doi: 10.1103/PhysRevB.74.064117. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.064117>.
- [107] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando. Magic polyicosahedral core shell clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 93:105503, 2004.

- [108] Andrés Aguado and José M. López. Structural and thermal behavior of compact core-shell nanoparticles: Core instabilities and dynamic contributions to surface thermal stability. *Phys. Rev. B*, 72:205420, Nov 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.205420. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.205420>.
- [109] Beltran M. R. Garzon I. L., Michaelian K. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1600–1603, 1998.
- [110] Jimena A. Olmos-Asar, Arnaldo Rapallo, and Marcelo M. Mariscal. Development of a semiempirical potential for simulations of thiol-gold interfaces. application to thiol-protected gold nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:6500–6506, 2011. doi: 10.1039/C0CP02921A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP02921A>.
- [111] M. M. Mariscal, J. A. Olmos-Asar, C. Gutierrez-Wing, A. Mayoral, and M. J. Yacamán. On the atomic structure of thiol-protected gold nanoparticles: a combined experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:11785–11790, 2010. doi: 10.1039/C004229C. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C004229C>.
- [112] Jimena A. Olmos-Asar and Marcelo M. Mariscal. *Modeling of Protected Nanoparticles*, pages 275–304. Springer New York, New York, NY, 2013. ISBN 978-1-4614-3643-0. doi: 10.1007/978-1-4614-3643-0_9. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3643-0_9.
- [113] Yun Wang, Noel S. Hush, and Jeffrey R. Reimers. Formation of gold methanethiyl self assembled monolayers. *Journal of the American Chemical Society*, 129(47): 14532–14533, 2007. doi: 10.1021/ja0743442. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja0743442>. PMID: 17988124.
- [114] Ante Bilić, Jeffrey R. Reimers, and Noel S. Hush. The structure, energetics, and nature of the chemical bonding of phenylthiol adsorbed on the au(111) surface: Implications for density-functional calculations of molecular-electronic conduction. *The Journal of Chemical Physics*, 122(9):094708, 2005. doi: 10.1063/1.1850455. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1850455>.
- [115] Yun Wang, Qijin Chi, Noel S. Hush, Jeffrey R. Reimers, Jingdong Zhang, and Jens Ulstrup. Scanning tunneling microscopic observation of adatom-mediated motifs on gold thiol selfassembled monolayers at high coverage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(45):19601–19608, 2009. doi: 10.1021/jp906216k. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp906216k>.

- [116] Jeffrey R. Reimers, Yun Wang, Burak O. Cankurtaran, and Michael J. Ford. Chemical analysis of the superatom model for sulfur-stabilized gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(24):8378–8384, 2010. doi: 10.1021/ja101083v. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja101083v>. PMID: 20518461.
- [117] C Vericat, G A Benitez, D E Grumelli, M E Vela, and R C Salvarezza. Thiol-capped gold: from planar to irregular surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(18):184004, 2008. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=18/a=184004>.
- [118] Julio C. Azcárate, Gastón Corthey, Evangelina Pensa, Carolina Vericat, Mariano H. Fonticelli, Roberto C. Salvarezza, and Pilar Carro. Understanding the surface chemistry of thiolate-protected metallic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(18):3127–3138, 2013.
- [119] Damian L. Kokkin, Ruohan Zhang, Timothy C. Steimle, Ian A. Wyse, Bradley W. Pearlman, and Thomas D. Varberg. Au–s bonding revealed from the characterization of diatomic gold sulfide, aus. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(48):11659–11667, 2015.
- [120] G. E. Poirier and E. D. Pylant. The self-assembly mechanism of alkanethiols on au(111). *Science*, 272(5265):1145–1148, 1996. ISSN 0036-8075. doi: 10.1126/science.272.5265.1145. URL <http://science.sciencemag.org/content/272/5265/1145>.
- [121] Peter Maksymovych, Dan C. Sorescu, and John T. Yates. Gold-atom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the au(111) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 97:146103, Oct 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.146103. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.146103>.
- [122] Xavier Torrelles, Carolina Vericat, María Elena Vela, Mariano H. Fonticelli, María Antonieta Daza Millone, Roberto Felici, Tien-Li Lee, Jorg Zegenhagen, Guadalupe Muñoz, José A. Martín-Gago, and Roberto C. Salvarezza. Two-site adsorption model for the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ $r30^\circ$ dodecanethiolate lattice on au(111) surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(11):5586–5594, 2006. doi: 10.1021/jp054879m. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp054879m>. PMID: 16539501.
- [123] Joakim Löfgren, Henrik Grönbeck, Kasper Moth-Poulsen, and Paul Erhart. Understanding the Phase Diagram of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(22):12059–12067, June 2016.

- ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b03283. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b03283>.
- [124] O. Azzaroni, M. E. Vela, H. Martin, A. Hernández Creus, G. Andreasen, and R. C. Salvarezza. Electrodesorption kinetics and molecular interactions at negatively charged self-assembled thiol monolayers in electrolyte solutions. *Langmuir*, 17(21): 6647–6654, 2001. doi: 10.1021/la010019v. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la010019v>.
- [125] Shin ichiro Imabayashi, Minehiko Iida, Daisuke Hobara, Zhi Qiang Feng, Katsumi Niki, and Takashi Kakiuchi. Reductive desorption of carboxylic-acid-terminated alkanethiol monolayers from au(111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 428(1):33 – 38, 1997. ISSN 1572-6657. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00006-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00006-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072897000065>.
- [126] Takashi Kakiuchi, Minehiko Iida, Shin-ichiro Imabayashi, and Katsumi Niki. Double-layer-capacitance titration of self-assembled monolayers of ω -functionalized alkanethiols on au(111) surface. *Langmuir*, 16(12):5397–5401, 2000. doi: 10.1021/la991358f. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la991358f>.
- [127] Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, Tamotsu Kondow, and Hisahiro Sawabe. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(22):5114–5120, 2001. doi: 10.1021/jp0037091. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0037091>.
- [128] Manzhou Zhu, Christine M. Aikens, Frederick J. Hollander, George C. Schatz, and Rongchao Jin. Correlating the crystal structure of a thiol-protected au₂₅ cluster and optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(18): 5883–5885, 2008. doi: 10.1021/ja801173r. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja801173r>.
- [129] Mathias Brust, Meryll Walker, Donald Bethell, David J. Schiffrin, and Robin Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7:801–802, 1994. doi: 10.1039/C39940000801. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39940000801>.

- [130] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004. doi: 10.1021/cr030698+. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr030698%2B>.
- [131] Aaron E. Saunders, Michael B. Sigman, and Brian A. Korgel. Growth kinetics and metastability of monodisperse tetraoctylammonium bromide capped gold nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):193–199, 2004. doi: 10.1021/jp036272g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp036272g>.
- [132] Michael Giersig and Paul Mulvaney. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir*, 9(12):3408–3413, 1993. doi: 10.1021/la00036a014. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00036a014>.
- [133] D. Bethell, M. Brust, D.J. Schiffrin, and C. Kiely. From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist’s view of self-assembly. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 409(1–2):137 – 143, 1996. ISSN 1572-6657. doi: 10.1016/0022-0728(96)04533-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072896045330>.
- [134] O. Tzhayik, P. Sawant, S. Efrima, E. Kovalev, and J. T. Klug. Xanthate capping of silver, copper, and gold colloids. *Langmuir*, 18(8):3364–3369, 2002. doi: 10.1021/la015653n. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la015653n>.
- [135] Lon A. Porter, David Ji, Sarah L. Westcott, Michael Graupe, Roman S. Czernuszewicz, Naomi J. Halas, and T. Randall Lee. Gold and silver nanoparticles functionalized by the adsorption of dialkyl disulfides. *Langmuir*, 14(26):7378–7386, 1998. doi: 10.1021/la980870i. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la980870i>.
- [136] Yiwei Tan, Yongfang Li, and Daoben Zhu. Fabrication of gold nanoparticles using a trithiol (thiocyanuric acid) as the capping agent. *Langmuir*, 18(8):3392–3395, 2002. doi: 10.1021/la011612f. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la011612f>.
- [137] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16: 1655–1656, 1995. doi: 10.1039/C39950001655. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39950001655>.

- [138] Shaowei Chen. 4-hydroxythiophenol-protected gold nanoclusters in aqueous media. *Langmuir*, 15(22):7551–7557, 1999. doi: 10.1021/la990398g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la990398g>.
- [139] Shaowei Chen and Royce W. Murray. Arenethiolate monolayer-protected gold clusters. *Langmuir*, 15(3):682–689, 1999. doi: 10.1021/la980817u. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la980817u>.
- [140] Allen C. Templeton, Michael J. Hostetler, Cynthia T. Kraft, and Royce W. Murray. Reactivity of monolayer-protected gold cluster molecules: Steric effects. *Journal of the American Chemical Society*, 120(8):1906–1911, 3 1998. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja973863+.
- [141] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and C. Kiely. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 1655–1656, 1995. doi: 10.1039/C39950001655. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C39950001655>.
- [142] Gastón Corthey, Lisandro J. Giovanetti, José M. Ramallo-López, Eugenia Zelaya, Aldo A. Rubert, Guillermo A. Benitez, Félix G. Requejo, Mariano H. Fonticelli, and Roberto C. Salvarezza. Synthesis and characterization of gold@gold(i) thiomalate core@shell nanoparticles. *ACS Nano*, 4(6):3413–3421, 2010. doi: 10.1021/nn100272q. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn100272q>.
- [143] Paul J. G. Goulet and R. Bruce Lennox. New insights into Brust Schiffrin metal nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 132(28):9582–9584, 2010.
- [144] Matthew N. Martin, James I. Basham, Paul Chando, and Sang-Kee Eah. Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2d self-assembly. *Langmuir*, 26(10):7410–7417, 2010. doi: 10.1021/la100591h. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la100591h>. PMID: 20392108.
- [145] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, 2005. doi: 10.1021/cr0300789. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0300789>.

- [146] Ralph G. Nuzzo and David L. Allara. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 105(13):4481–4483, 1983. doi: 10.1021/ja00351a063. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00351a063>.
- [147] Marc D. Porter, Thomas B. Bright, David L. Allara, and Christopher E. D. Chidsey. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12):3559–3568, 1987. doi: 10.1021/ja00246a011. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00246a011>.
- [148] Lou Strong and George M. Whitesides. Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies. *Langmuir*, 4(3):546–558, 1988. doi: 10.1021/la00081a009. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00081a009>.
- [149] G. E. Poirier and E. D. Pylant. The self-assembly mechanism of alkanethiols on au(111). *Science*, 272(5265):1145–1148, 1996. doi: 10.1126/science.272.5265.1145. URL <http://www.sciencemag.org/content/272/5265/1145.abstract>.
- [150] Miao Yu, N. Bovet, Christopher J. Satterley, S. Bengió, Kevin R. J. Lovelock, P. K. Milligan, Robert G. Jones, D. P. Woodruff, and V. Dhanak. True nature of an archetypal self-assembly system: Mobile au-thiolate species on au(111). *Phys. Rev. Lett.*, 97:166102, Oct 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.166102. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.166102>.
- [151] Peter Maksymovych, Dan C. Sorescu, and John T. Yates. Gold-atom-mediated bonding in self-assembled short-chain alkanethiolate species on the au(111) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 97:146103, Oct 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.146103. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.146103>.
- [152] Evangelina Pensa, Emiliano Cortés, Gastón Corthey, Pilar Carro, Carolina Vericat, Mariano H. Fonticelli, Guillermo Benítez, Aldo A. Rubert, and Roberto C. Salvarezza. The chemistry of the sulfur–gold interface: In search of a unified model. *Accounts of Chemical Research*, 45(8):1183–1192, 2012. doi: 10.1021/ar200260p. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ar200260p>. PMID: 22444437.

- [153] Hannu Häkkinen. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature chemistry*, 4(6):443–55, June 2012. ISSN 1755-4349. doi: 10.1038/nchem.1352. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22614378>.
- [154] Henrik Grönbeck, Hannu Hakkinen, and Robert L. Whetten. Gold thiolate complexes form a unique $c(4 \times 2)$ structure on $\text{Au}(111)$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(41):15940–15942, 2008. doi: 10.1021/jp807196u. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp807196u>.
- [155] Hannu Häkkinen, Michael Walter, and Henrik Grönbeck. Divide and protect: Capping gold nanoclusters with molecular gold thiolate rings. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(20):9927–9931, 2006. doi: 10.1021/jp0619787. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp0619787>. PMID: 16706449.
- [156] Fangsen Li, Lin Tang, Wancheng Zhou, and Quanmin Guo. Resolving the Au - S atom-alkanethiolate bonding site on $\text{Au}(111)$ with domain boundary imaging using high-resolution scanning tunneling microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 132(37):13059–13063, 2010. doi: 10.1021/ja1056517. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja1056517>. PMID: 20804188.
- [157] Chuanjing Xu, Li Sun, Larry J. Kepley, Richard M. Crooks, and Antonio J. Ricco. Molecular interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 6. in-situ FT-IR external reflectance spectroscopy of monolayer adsorption and reaction chemistry. *Analytical Chemistry*, 65(15):2102–2107, 1993. doi: 10.1021/ac00063a029. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00063a029>.
- [158] Boon-Kin Pong, Jim-Yang Lee, and Bernhardt L. Trout. First principles computational study for understanding the interactions between ssDNA and gold nanoparticles: Adsorption of methylamine on gold nanoparticulate surfaces. *Langmuir*, 21(25):11599–11603, 2005. doi: 10.1021/la052116k. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la052116k>.
- [159] Daniel V. Leff, Lutz Brandt, and James R. Heath. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. *Langmuir*, 12(20):4723–4730, 1996. doi: 10.1021/la960445u. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la960445u>.

- [160] Daniel V. Leff, Lutz Brandt, and James R. Heath. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. *Langmuir*, 12(20):4723–4730, 1996. doi: 10.1021/la960445u. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la960445u>.
- [161] F. A. Soria. *Estudio teórico de la reactividad de superficies funcionalizadas de silicio*. PhD thesis, Departamento de Físico-Química - Facultad de Ciencias Químicas - UNC, 2012.
- [162] Leif O. Brown and James E. Hutchison. Formation and electron diffraction studies of ordered 2-d and 3-d superlattices of amine-stabilized gold nanocrystals†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(37):8911–8916, 2001. doi: 10.1021/jp011231a. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp011231a>.
- [163] Christian F. A. Negre and Cristián G. Sánchez. Atomistic structure dependence of the collective excitation in metal nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 129(3):034710, 2008. doi: 10.1063/1.2955451. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2955451>.
- [164] Pooja M. Tiwari, Komal Vig, Vida A. Dennis, and Shree R. Singh. Functionalized gold nanoparticles and their biomedical applications. *Nanomaterials*, 1(1):31–63, 2011. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano1010031. URL <http://www.mdpi.com/2079-4991/1/1/31>.
- [165] Latha Venkataraman, Jennifer E. Klare, Iris W. Tam, Colin Nuckolls, Mark S. Hybertsen, and Michael L. Steigerwald. Single molecule circuits with well defined molecular conductance. *Nano Letters*, 6(3):458–462, 2006.
- [166] Bingqian Xu, Xiaoyin Xiao, and Nongjian J. Tao. Measurements of single-molecule electromechanical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 125(52):16164–16165, 2003. doi: 10.1021/ja038949j. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja038949j>.
- [167] Rainer C. Hoft, Michael J. Ford, Andrew M. McDonagh, and Michael B. Cortie. Adsorption of amine compounds on the au(111) surface: A density functional study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37):13886–13891, 2007. doi: 10.1021/jp072494t. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp072494t>.

- [168] Brian J. Henz, Takumi Hawa, and Michael R. Zachariah. Mechano-chemical stability of gold nanoparticles coated with alkanethiolate sams. *Langmuir*, 24(3):773–783, 2008. doi: 10.1021/la7024473. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la7024473>. PMID: 18189429.
- [169] Joseph Hautman and Michael L. Klein. Molecular dynamics simulation of the effects of temperature on a dense monolayer of long-chain molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 93(10):7483–7492, 1990. doi: 10.1063/1.459423. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.459423>.
- [170] René Pool, Philipp Schapotschnikow, and Thijs J. H. Vlugt. Solvent effects in the adsorption of alkyl thiols on gold structures: a molecular simulation study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(28):10201–10212, 2007. doi: 10.1021/jp071491d. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp071491d>.
- [171] Takieddine Djebaili, Johannes Richardi, Stéphane Abel, and Massimo Marchi. Atomistic simulations of the surface coverage of large gold nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(34):17791–17800, 2013. doi: 10.1021/jp403442s. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp403442s>.
- [172] Gabriel S. Longo, Somesh Kr. Bhattacharya, and Sandro Scandolo. A molecular dynamics study of the role of adatoms in sams of methylthiolate on au(111): A new force field parameterized from ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14883–14891, 2012. doi: 10.1021/jp301378x. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp301378x>.
- [173] Gyun-Tack Bae and Christine M. Aikens. Improved reaxff force field parameters for au-s-c-h systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(40):10438–10446, 2013. doi: 10.1021/jp405992m. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp405992m>. PMID: 24041237.
- [174] B. Delley. From molecules to solids with the dmol3 approach. *The Journal of Chemical Physics*, 113(18):7756–7764, 2000. doi: 10.1063/1.1316015. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.1316015>.
- [175] C Vericat, M E Vela, G A Benitez, J A Martin Gago, X Torrelles, and R C Salvarezza. Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on

- au(111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(48):R867, 2006. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=48/a=R01>.
- [176] Hyojeong Kim, Joyanta K. Saha, Zhengqing Zhang, Jihye Jang, Mohammad A. Matin, and Joonkyung Jang. Molecular dynamics study on the self-assembled monolayer grown from a droplet of alkanethiol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(20):11149–11157, 2014. doi: 10.1021/jp502707d. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp502707d>.
- [177] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4):1103–1170, 2005. doi: 10.1021/cr0300789. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cr0300789>. PMID: 15826011.
- [178] J. E. Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106(738):463–477, 1924. ISSN 09501207. URL <http://www.jstor.org/stable/94265>.
- [179] K. S. S. Liu, C. W. Yong, B. J. Garrison, and J. C. Vickerman. Molecular dynamics simulations of particle bombardment induced desorption processes: alkanethiolates on au(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3195–3205, 1999. doi: 10.1021/jp984071k. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp984071k>.
- [180] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 114(25):10024–10035, 1992. doi: 10.1021/ja00051a040. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00051a040>.
- [181] Ezequiel de la Llave, Romain Clarenc, David J. Schiffrin, and Federico J. Williams. Organization of alkane amines on a gold surface: Structure, surface dipole, and electron transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(1):468–475, 2014. doi: 10.1021/jp410086b. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp410086b>.
- [182] Penghao Xiao, Qiliang Wu, and Graeme Henkelman. Basin constrained κ -dimer method for saddle point finding. *The Journal of Chemical Physics*, 141(16):164111, 2014. doi: 10.1063/1.4898664. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898664>.

- [183] T.X. Li, S.M. Lee, S.J. Han, and G.H. Wang. Structural transitions of au55 isomers. *Physics Letters A*, 300(1):86 – 92, 2002. ISSN 0375-9601. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601\(02\)00728-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-9601(02)00728-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960102007284>.
- [184] Ji Hoon Ryu, Sang Soo Han, Da Hye Kim, Graeme Henkelman, and Hyuck Mo Lee. Ligand-induced structural evolution of pt55 nanoparticles: Amine versus thiol. *ACS Nano*, 5(11):8515–8522, 2011. doi: 10.1021/nn202757r. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nn202757r>. PMID: 21962127.
- [185] R. Cuadrado, J. M. Puerta, F. Soria, and J. I. Cerdá. A first principles study of thiol-capped au nanoparticles: Structural, electronic, and magnetic properties as a function of thiol coverage. *The Journal of Chemical Physics*, 139(3):034319, 2013. doi: 10.1063/1.4813615. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813615>.
- [186] David F. Yancey, Samuel T. Chill, Liang Zhang, Anatoly I. Frenkel, Graeme Henkelman, and Richard M. Crooks. A theoretical and experimental examination of systematic ligand-induced disorder in au dendrimer-encapsulated nanoparticles. *Chem. Sci.*, 4:2912–2921, 2013. doi: 10.1039/C3SC50614B. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC50614B>.
- [187] J. M. Cowley and A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10(10):609–619, Oct 1957. doi: 10.1107/S0365110X57002194. URL <https://doi.org/10.1107/S0365110X57002194>.
- [188] Gerd H. Woehrle, Leif O. Brown, and James E. Hutchison. Thiol-functionalized, 1.5-nm gold nanoparticles through ligand exchange reactions: scope and mechanism of ligand exchange. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7):2172–2183, 2005. doi: 10.1021/ja0457718. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja0457718>. PMID: 15713095.
- [189] Amala Dass. Nano-scaling law: geometric foundation of thiolated gold nanomolecules. *Nanoscale*, 4:2260–2263, 2012. doi: 10.1039/C2NR11749E. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C2NR11749E>.
- [190] Yuichi Negishi, Chihiro Sakamoto, Tatsuya Ohyama, and Tatsuya Tsukuda. Synthesis and the origin of the stability of thiolate-protected au130 and au187

- clusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12):1624–1628, 2012. doi: 10.1021/jz300547d. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jz300547d>. PMID: 26285718.
- [191] Yan Zhu Huifeng Qian and Rongchao Jin. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. *PNAS*, 3:696–700, 2012. doi: 10.1073/pnas.1115307109. URL <http://www.pnas.org/content/109/3/696>.
- [192] Roger H. Terrill, Timothy A. Postlethwaite, Chun-hsien Chen, Chi-Duen Poon, Andreas Terzis, Aidi Chen, James E. Hutchison, Michael R. Clark, and George and Wignall. Monolayers in three dimensions: Nmr, saxs, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol stabilized gold clusters. *Journal of the American Chemical Society*, 117(50):12537–12548, 1995. doi: 10.1021/ja00155a017. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00155a017>.
- [193] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37:6991–7000, Apr 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.6991. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>.
- [194] Martin Z. Bazant and Efthimios Kaxiras. Modeling of covalent bonding in solids by inversion of cohesive energy curves. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4370–4373, Nov 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.4370. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.4370>.
- [195] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458–9471, Nov 1990. doi: 10.1103/PhysRevB.42.9458. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.9458>.
- [196] Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and William A. Goddard. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41):9396–9409, 2001. doi: 10.1021/jp004368u. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [197] Fabrizio Cleri and Vittorio Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48:22–33, Jul 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.48.22. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.22>.

- [198] Stephan Ehrlich, Jonas Moellmann, and Stefan Grimme. Dispersion-corrected density functional theory for aromatic interactions in complex systems. *Accounts of Chemical Research*, 46(4):916–926, 2013. doi: 10.1021/ar3000844. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ar3000844>. PMID: 22702344.