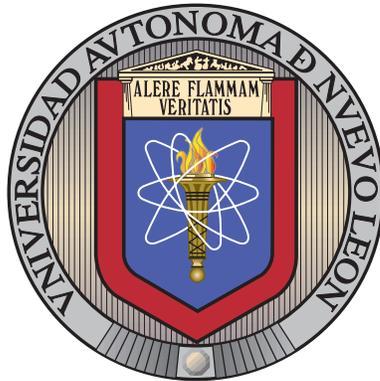


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



DIAGRAMAS DE FASE DE NANOPARTÍCULAS DE Au-Cu

POR

HENOR RAMSES MARTÍNEZ MUÑOZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



DIAGRAMAS DE FASE DE NANOPARTÍCULAS DE Au-Cu

POR

HENOR RAMSES MARTÍNEZ MUÑOZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DIAGRAMAS DE FASE DE NANOPARTÍCULAS DE Au-Cu

El comité de tesis

Dr. Sergio Javier Mejía Rosales

Asesor

Dr. Omar González Amezcua

Revisor

Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla

Revisor

Vo. Bo.

Dr. Edgar Martínez Guerra

División de estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N.L., Febrero de 2021

RESUMEN

Los diagramas de fase para las nanoaleaciones metálicas son importantes para conocer las condiciones en las que una nanopartícula mantiene una forma y tipo de superficie particular, pero los experimentos para construir diagramas de fase a nanoescala son complejos de implementar; una posible alternativa es el uso de simulaciones atomísticas. En este trabajo, se implementa un conjunto de simulaciones de dinámica molecular que provee información detallada del movimiento de las partículas integrando las ecuaciones de movimiento con el algoritmo de Verlet, haciendo posible construir el diagrama de fase de nanopartículas de AuCu con geometrías icosaédricas, cuboctaédricas y decaédricas de 2 a 4 nm de tamaño, con varias concentraciones relativas de los metales, utilizando la versión con corrección cuántica del modelo de interacción de Sutton y Chen.

En los diagramas de fase obtenidos, el punto congruente de fusión se desplaza hacia altas concentraciones de cobre de acuerdo con los resultados teóricos anteriores, y el mapeo de densidad local y el análisis del orden de enlace en función de la temperatura muestran que para las nanopartículas más grandes coexiste un *premelting* (pre-fusión) parcial en la superficie con una región pseudocristalina que se contrae a medida que aumenta la temperatura, seguida de la nucleación de una región fundida en el volumen interno de la partícula que crece hasta que la partícula se derrite por completo. Después de la fusión, se encontró que el oro tiende a migrar a la superficie, pero la aleación permanece en todo el volumen de la nanopartícula.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco, sinceramente, al Dr. Sergio Mejía Rosales por el apoyo y ayuda incondicional brindada en toda la maestría. Agradezco su paciencia, recomendaciones y sugerencias que me hizo antes y durante la maestría. Por su asesoría y enseñanza en conocimientos de física estadística que fue de mucha ayuda para poder realizar las simulaciones moleculares. También por los programas y *scripts*, que algunos utilicé y otros modifiqué para realizar algunos análisis. Le agradezco el espacio, los equipos de cómputo en el Laboratorio de Diseño Molecular y dispositivos de almacenamiento.

Gracias al Dr. Edgar Martínez Guerra por su apoyo en el Laboratorio de Diseño Molecular y compartir espacio, además de que nos impartió una materia en la maestría. Agradezco sus comentarios y recomendaciones.

Agradezco al Dr. Omar González Amezcua y al Dr. Miguel Ángel Gracia Pinilla por los comentarios y sugerencias para hacer las correcciones de la tesis.

Agradezco al Dr. Eduardo Eduardo Pérez Tijerina por su apoyo en permitirme utilizar un equipo de cómputo del Departamento de Astronomía.

Gracias al Dr. Arturo Alberto Castillo Guzmán por su apoyo en guiarme en el ingreso al posgrado.

Gracias al *cluster* de Thubotkaal del IPICYT por utilizar algunos núcleos de la supercomputadora para realizar algunas simulaciones.

Agradezco a mis padres, Henor René Martínez y Aurora Leticia de Martínez por su apoyo y amor que siempre me han dado y así fue también en toda la maestría. A mi

novia Tania De la Garza por su apoyo y comprensión en el tiempo que era necesario dedicar al trabajo de la tesis.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Lista de tablas	vi
Lista de figuras	vii
1 Nanopartículas	1
1.1 Propiedades de nanopartículas	2
1.2 Métodos de síntesis	6
1.3 Técnicas de caracterización	7
1.4 Aplicaciones	9
2 Dinámica Molecular	14
2.1 Algoritmo de Verlet	15
2.2 Algoritmo de <i>velocity</i> Verlet	16
2.3 Termostato Nosé-Hoover	16
2.4 Potenciales de interacción	20
3 Descripción de las simulaciones	23
3.1 Geometrías	23
3.2 Condiciones de simulación	27
4 Resultados	31
4.1 Curvas calóricas	32
4.2 Parámetro de Lindemann	33
4.3 Función de distribución radial	39
5 Conclusiones y perspectivas	44

A Cálculo del parámetro de Lindemann considerando el centro de masas para aislar 1 y 2 capas	46
Bibliografía	51

LISTA DE TABLAS

TABLA	Página
2.1 Parámetros del potencial Sutton-Chen para Oro y Cobre y su aleación.	22
3.1 Características de tamaño de las nanoestructuras icosaedrales, cuboctaedrales y decaedrales.	24
3.2 Cantidad de átomos para las diferentes composiciones de los 3 tamaños de las nanoestructuras que corresponden al icosaedro y cuboctaedro. La nanoestructura de 2 nm es la de 2,057 átomos; la de 3 nm corresponde a 6,525 átomos; y la de 4 nm es la de 12,431.	28
3.3 Cantidad de átomos para las diferentes composiciones de los 4 tamaños de las nanoestructuras que corresponden al decaedro. La nanoestructura de 1.8 nm es la de 609 átomos; la de 2 nm corresponde a 1,111 átomos; la de 3 nm contiene un número de 1,833 átomos; y la de 4 nm es la de 4,097 átomos. . .	29

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	Página
1.1 Representación de algunas composiciones estructurales: (a) <i>core-shell</i> , (b) <i>subcluster</i> segregado, (c) no <i>core-shell</i> , (d) tres capas.	3
1.2 Imagen de una geometría de un decaedro de Marks en la proyección {110} por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.	4
1.3 Imagen de una geometría de un icosaedro por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.	4
1.4 Representaciones de diferentes geometrías y segregaciones	5
1.5 Diagrama de fases para nanopartículas de oro de Amanda Barnard.	5
1.6 <i>Cluster</i> de AuCu con geometría de un cubo-octaedro depositado en un material amorfo de carbón.	8
2.1 Diagrama para el programa del algoritmo de integración de Verlet.	17
2.2 Gráfica del termostato de Nosé-Hoover actuando como un parámetro de control para mantener una temperatura constante en un experimento de una nanoestructura de 12,431 átomos con 50% Au y 50% Cu. Se mantiene una temperatura constante de 300 K.	19
3.1 Geometría icosaedral de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 6,525 átomos.	25
3.2 Geometría decaedral de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 1,833 átomos.	25
3.3 Geometría cubo-octaedral de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 6,525 átomos.	26
4.1 Curvas calóricas de la estructura icosaedral AuCu de 4 nm desde el inicio del calentamiento a 300 K, hasta después de fundirse a 1200 K.	33

4.2	Curvas calóricas correspondientes a (a) icosaedro, (b) cuboctaedro, y (c) decaedro de partículas AuCu de 4 nm.	34
4.3	Curvas calóricas de la estructura icosaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.	34
4.4	Curvas calóricas de la estructura cuboctaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.	35
4.5	Curvas calóricas de la estructura decaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.	35
4.6	Parámetro de Lindemann <i>vs</i> temperatura para (a) icosaedro, (b) cuboctaedro, y (c) decaedro de 4 nm.	37
4.7	Comparación del parámetro de Lindemann aislando (a) 1 capa y (b) 2 capas con respecto al cálculo de toda la estructura.	40
4.8	Parámetro de Lindemann <i>vs</i> temperatura para icosaedro de 4 nm oro puro. La curva negra es para los átomos internos y la roja para los externos, haciendo un cálculo aislando (a) 1 capa de un átomo de grosor y (b) 2 capas. (c) Función de distribución radial <i>vs</i> temperatura para el icosaedro de 4nm oro puro. Indicando el <i>premelting</i> en la superficie y la transición del punto de fusión. .	41
4.9	La temperatura de fusión como función de concentración Cu, para (a) icosaedro, (b) decaedro, (c) cuboctaedro. En cada gráfica se muestra las curvas de <i>solidus</i> y <i>liquidus</i> en el bulto.	42

NANOPARTÍCULAS

A través de la historia se han clasificado los objetos por sus diferentes características visibles, tales como tamaño, color, consistencia, morfología, peso, etc. El interés de conocer la unidad más ‘pequeña’ de la materia llevó al descubrimiento del átomo mediante un modelo teórico basado en el resultado de experimentos. Existen en la naturaleza estructuras formadas por decenas hasta miles de átomos llamadas nanopartículas. Desde hace unos 30 años se ha intensificado el estudio de las diferentes propiedades físicas que hay en las nanopartículas con respecto al bulto.

Una de las diferencias principales de las nanopartículas confinadas de metal a dimensiones de nanoescala en comparación con el bulto son las propiedades químicas y el cambio de temperatura en el punto de fusión. En una nanopartícula, la temperatura del punto de fusión es más bajo que en el bulto. Se puede estudiar el comportamiento de los átomos en la superficie y en el núcleo, puesto que la interacción es diferente porque la energía potencial es dependiente del entorno local [1, 2]. En un experimento se pueden estudiar las nanopartículas metálicas por técnicas de microscopía electrónica y

espectroscopías, en sistemas de nanopartículas suspendidas en un sustrato. Sin embargo, en el caso de un *nanocluster* (nanocúmulo) es difícil analizar la estructura geométrica porque los cúmulos son perturbados por el sustrato [3].

1.1 Propiedades de nanopartículas

Las diferentes propiedades de un sistema metálico dependen de sus compuestos y porcentajes de aleación. Las propiedades físicas y químicas cambian conforme al tamaño de las nanopartículas, como resultado del confinamiento espacial de los átomos limitados por el volumen y superficie de la nanopartícula. De la misma manera, son importantes los efectos en la frontera de la nanoestructura, pues una fracción significativa del total de átomos que forman la nanopartícula se encuentra en la superficie [4].

Hay mucho interés en el estudio de las aleaciones de nanoestructuras por las propiedades físicas y químicas que varían dependiendo del porcentaje de composición y el orden en los átomos, así como la forma geométrica estructural. En la figura 1.1 vemos una representación gráfica sobre 4 diferentes tipos de nanoaleaciones: 1) Nanoaleaciones *core-shell* (núcleo-coraza), es compuesto por un tipo de átomos en el núcleo de la estructura y otro tipo de especie en la capa exterior que cubre el *core*. 2) *Subcluster* segregado, una parte es una estructura de una especie y la otra de una diferente, pueden componer una sola partícula o el acoplamiento de dos partículas. 3) Nanoaleaciones mixtas, es una nanopartícula con diferentes porcentajes de una especie segregado en otra especie. 4) Nanoaleaciones *multishell*, presenta diferentes capas combinando por lo menos dos especies en cada una de ellas. Es interesante analizar las propiedades de las nanoaleaciones y compararlo con sus elementos puros, de esta manera es posible realizar un diagrama de fase [3].

Existen diferentes geometrías de nanoestructuras que podemos encontrar, por ejem-

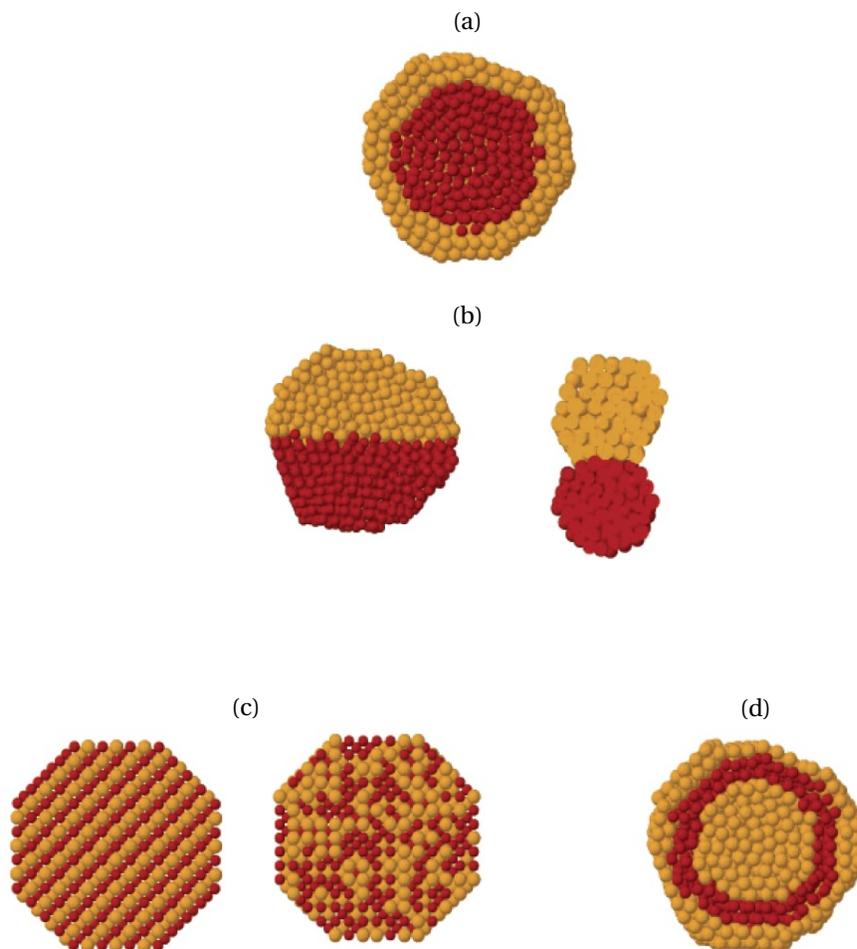


FIGURA 1.1. Representación de algunas composiciones estructurales: (a) *core-shell*, (b) *subcluster* segregado, (c) no *core-shell*, (d) tres capas. [3]

plo, en depósitos de otro material distinto a la nanoaleación metálica soportando el *nanocluster* y como nanopartículas completamente aisladas de algún material. En las figuras 1.2, 1.3 y 1.4 podemos ver algunas representaciones.

Un diagrama de fase predice la estructura termodinámicamente estable de un material para una temperatura, composición química y presión dados. Se utilizan modelos teóricos para poder desarrollar un diagrama de fase a partir de cálculos de la energía libre para cada estructura. En la figura 1.5 se muestra una propuesta de diagrama de

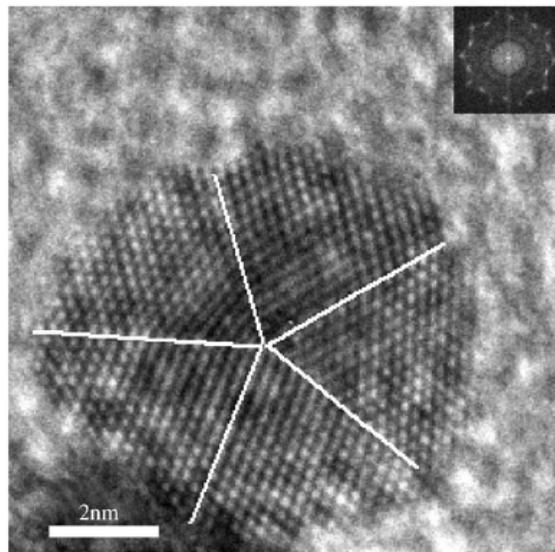


FIGURA 1.2. Imagen de una geometría de un decaedro de Marks en la proyección $\{110\}$ por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución [5].

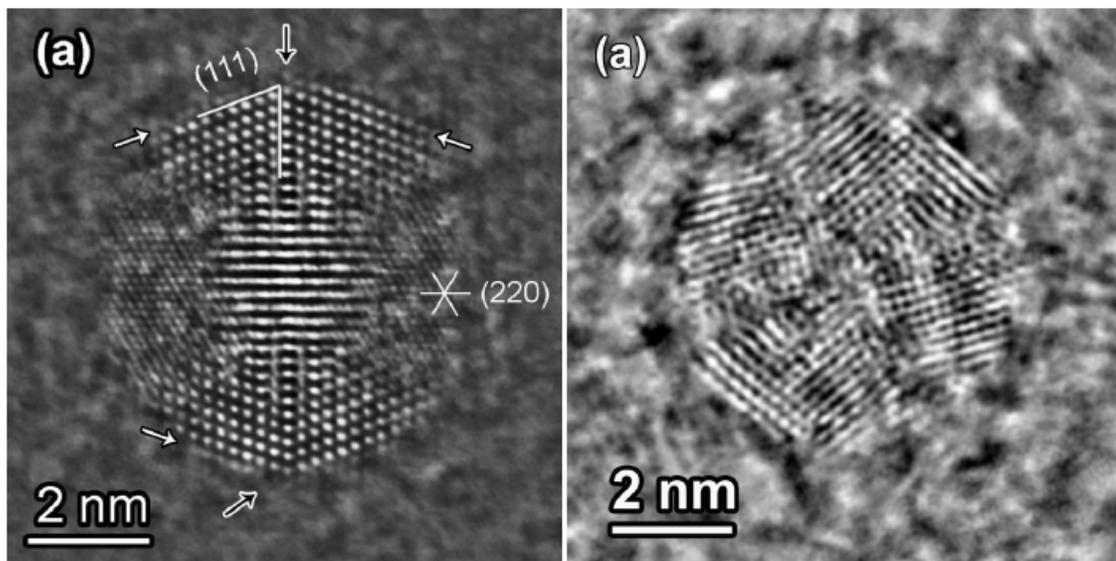


FIGURA 1.3. Imagen de una geometría de un icosaedro por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución [6].

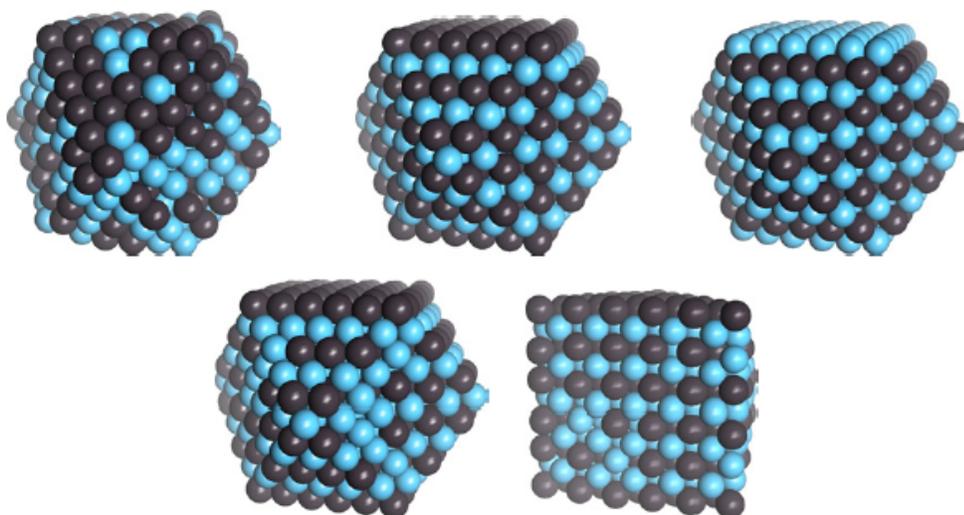


FIGURA 1.4. Representaciones de diferentes geometrías y segregaciones [7].

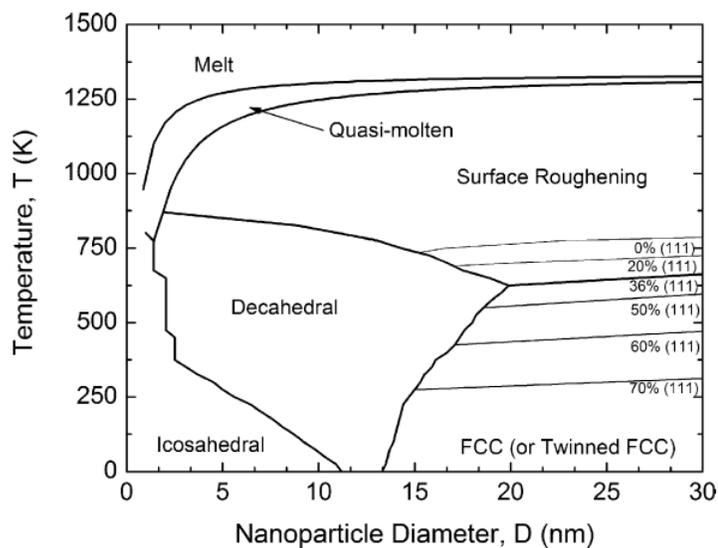


FIGURA 1.5. Diagrama de fases para nanopartículas de oro de Amanda Barnard [8].

fase para nanopartículas de oro. En el diagrama, se muestra el tipo de geometrías termodinámicamente estables a bajas temperaturas, en función al tamaño de la nanopartícula. A altas temperaturas el modelo predice el valor del punto de fusión en función al tamaño.

En la construcción del diagrama se ha tomado en cuenta el formalismo de Qi y Wang que establece que la geometría de la nanopartícula puede considerarse a través de un factor geométrico. Tomando esto en consideración, el diagrama resultante predice la aparición de nanopartículas con geometría icosaedral a bajas temperaturas y tamaños, con una transición a geometría decaedral cuando la temperatura se incrementa [8, 9].

1.2 Métodos de síntesis

El conocimiento de la estructura electrónica de los materiales y los nuevos procedimientos de síntesis es utilizado para el control del tamaño, geometría y propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas [10]. El control cinético sobre los esquemas de crecimiento tiende a implicar un enfoque más variado del método de síntesis en comparación con el bulto.

Un método químico para sintetizar nanopartículas de oro es la reducción controlada de una solución acuosa de $HAuCl_4$ usando diferentes agentes reductores y variando las condiciones [11], el agente más utilizado es el citrato, de esta manera se producen nanoesferas de oro. El tamaño es determinado al variar la proporción de citrato-oro. Al tener una cantidad menor de citrato se producen esferas de oro más grandes. Una limitación para este método es el bajo rendimiento y la restricción de usar agua como solvente.

Un método de dos fases se puede utilizar para producir nanoesferas de oro por un proceso térmico y nanoesferas de oro estable en el aire de dispersión reducida, con un control del tamaño aproximadamente 10 nm [12]. Esta técnica se mejoró más tarde mediante el uso de un reactivo de transferencia de fase tal como bromuro de tetraoctilamonio [13]. Las proporciones molares de tiol-oro pueden afectar el tamaño promedio de las nanoesferas. Mayores proporciones de tioles-oro y una adición más rápida del

reductor en soluciones enfriadas producirán nanoesferas de oro más pequeñas y más monodispersas [14].

Un método físico para controlar el tamaño de las nanopartículas es la síntesis por condensación de gas inerte en un reactor *sputtering* (erosión). Las nanopartículas son analizadas por espectroscopía, microscopía electrónica, AFM y microanálisis de rayos X. En esta técnica, se genera un vapor sobresaturado de átomos metálicos que es generado por *sputtering*, donde los átomos rápidos, dímeros, trímeros y pequeños grupos se extraen por el bombardeo del cátodo metálico con iones Ar. Durante el proceso de síntesis, la fuente del *nanocluster* se mantiene a baja temperatura mediante una mezcla refrigerante. La tasa de producción de nanopartículas se controla mediante la variación de cuatro parámetros críticos: (i) flujo de gas de Ar y He; (ii) presión de gas parcial; (iii) potencia del magnetrón y (iv) longitud de la zona de agregación. Hay una relación directa entre el tamaño de las nanopartículas y la potencia del magnetrón [15, 16].

1.3 Técnicas de caracterización

Gran parte del interés provocado en el estudio de las nanopartículas, han sido las técnicas de síntesis y de caracterización. Los avances tecnológicos en el uso de importantes instrumentos de microscopías y espectroscopías permiten realizar un estudio detallado de estructuras a nanoescala.

Las propiedades físicas y químicas de los cambios de fase en los nanomateriales dependen de sus estructuras de cristal y de su superficie. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica poderosa y única para la caracterización de la estructura de una nanopartícula. La aplicación más importante de TEM es la imagen de resolución atómica de las nanopartículas en el espacio real, al formar un sondeo electrónico de tamaño nanométrico. Las estructuras cristalinas pueden ser determi-

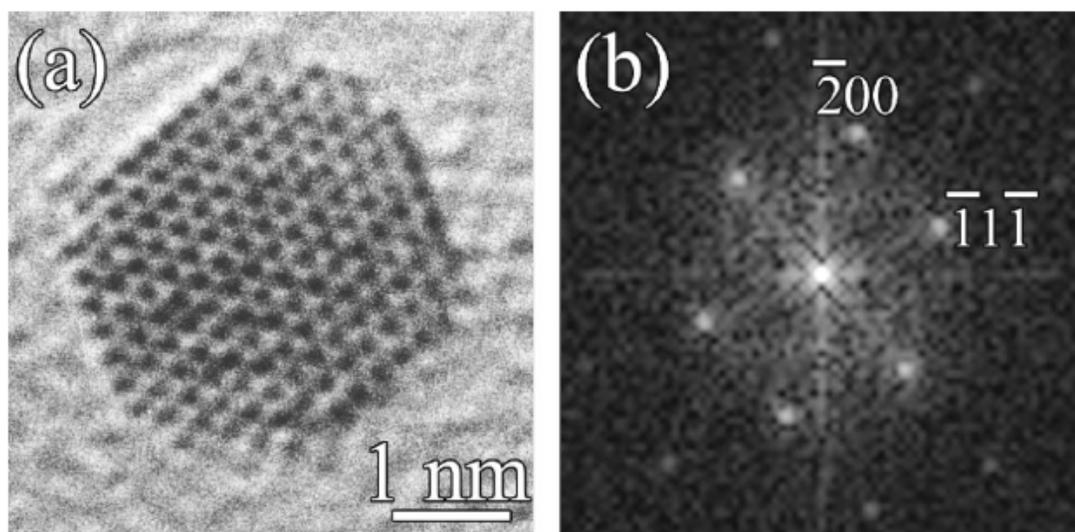


FIGURA 1.6. *Cluster* de AuCu con geometría de un cubo-octaedro depositado en un material amorfo de carbón [18].

nadas por rayos X y difracción de neutrones. Sin embargo, TEM es indispensable para la caracterización de las nanopartículas cuando la geometría de la nanoestructura es muy importante. Con TEM es posible investigar la distribución atómica suspendida en un sustrato cuando se obtiene una representación bidimensional de la distribución atómica que puede ser sujeta a interpretación. Además, TEM en su modo de barrido (STEM) proporciona la composición química en una resolución de 1nm o incluso mejor, de esta manera las propiedades estructurales de una sola nanopartícula pueden ser completamente caracterizadas [17]. Esta técnica es muy útil para obtener imágenes de nanoestructuras con geometrías específicas como las que se muestran en la figura 1.6.

La microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) proyecta un haz de electrones finamente enfocado a través de la muestra. La muestra se adelgaza de manera que la gran mayoría de los electrones se transmiten y los electrones dispersos se detectan utilizando la geometría del detector. La intensidad en función de la posición de la sonda

forma una imagen. Hay una amplia variedad de detectores, con esto, diferentes modos de imagen y espectroscopía que hacen de STEM una herramienta muy importante. Es un instrumento muy potente y muy versátil para obtener imágenes de resolución atómica y un análisis a nanoescala [19, 20].

La espectroscopía de dispersión Raman en superficie mejorada (SERS) es una técnica que provee una caracterización no destructiva y ultra-sensible. Puesto que esta técnica queda limitada en metales como Ag, Au y Cu. Se requiere otro tipo de espectroscopía para sustratos de metal no tan comunes. La espectroscopía Raman mejorada con punta (TERS) donde la nanopartícula puede estar sobre un sustrato genérico y donde una punta de oro a nanoescala por encima del sustrato actúa como el amplificador de señal Raman. El inconveniente es que la señal de dispersión total de Raman del área de la punta es bastante débil, lo que limita los estudios de TERS a moléculas con grandes secciones transversales de Raman [21].

La nanolitografía es una técnica muy útil para detectar las fuerzas o el campo eléctrico de una superficie en una nanoestructura. Se conoce como microscopio de fuerza atómica (AFM) y al rastrear una muestra registra la topografía de la superficie a una nanoescala. Sus aplicaciones se utilizan en la fabricación de nanodispositivos modificando directamente semiconductores y superficies metálicas. Se han realizado trabajos con materiales como silicio, titanio, arseniuro de galio y cromo por Snowand Campell, Avouris et al., Minne et al., Stievenard and Legrand, Garcia et al., Matsumoto et al., Okada et al., Wang et al., etc [22].

1.4 Aplicaciones

Son muy amplias las aplicaciones de los catalizadores como combustibles de transporte de bajo costo [23], lubricantes de alta temperatura [24], polímeros de alta resistencia

[25] y muchos productos que son necesarios para los tiempos que vivimos. También es utilizado para la reducción de la contaminación del aire y del agua. Se emplean partículas muy pequeñas sobre un sólido de una gran superficie como componentes activos. Estas son nanopartículas de 1 a 20 nm. Para esto, es necesario utilizar una técnica de caracterización como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), porque los electrones que pasan a través proporcionan información del tamaño y la geometría de las nanopartículas, así como la composición química [26]. Las nanoaleaciones de Oro-Cobre soportan altas actividades catalíticas y han sido extensivamente estudiadas [27].

El oro y cobre han sido los metales más utilizados en el catálisis porque tienen similitudes químicas. Sin embargo, su comportamiento catalítico es diferente. Las nanopartículas de cobre son especies reactivas que al entrar en contacto con el aire se oxidan [28], en cambio el oro ha sido reconocido como un catalizador heterogeneo activo [29]. Los catalizadores de nanopartículas bimetálicas ha tenido mucha atención en el estudio y análisis por microscopía y diferentes métodos teóricos de sus diferentes reacciones [3]. En bulto a altas temperaturas, el oro y cobre forman un sólido continuo, mientras que a bajas temperaturas forman diferentes composiciones de superredes de Au_3Cu , $AuCu$ y $AuCu_3$. Las nanopartículas se preparan por diferentes métodos, uno de ellos son ligandos adecuados como control de ayuda para las reacciones en metales [30]. El DMPG (1,2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphorylglycerol sodium salt) es usado para el control del crecimiento en síntesis de fase líquida de nanopartículas. Para demostrar la formación se aplica la difracción por rayos X. Las partículas sintetizadas por termólisis a 310°C fueron ordenadas en aleaciones. La partículas de AuCu se preparan con el método de *seed-growth* (crecimiento de semilla), el cual se aplica para sintetizar las nanopartículas de oro usando DMPG como estabilizador [31]. Las partículas de oro

se preparan por reducción con borohidruro de una solución de ácido tetracloroáurico-citrato sódico, y se usan para hacer crecer partículas a partir de una solución de ácido tetracloroáurico-sulfato de cobre-DMPG. La cantidad de cobre agregado a la solución de crecimiento de AuCu afecta la estructura de las partículas de oro, y a concentraciones de cobre más altas se puede observar una composición de las partículas de oro con partículas de cobre más pequeñas [30].

La nanotecnología es un campo en la investigación con un gran potencial en la detección temprana, en el diagnóstico preciso y tratamientos para el cáncer [32]. El cáncer es la tercera causa de muerte en países desarrollados. Las nanopartículas son tan pequeñas comparados con moléculas biológicas como enzimas, receptores y anticuerpos. Puesto que son unas diez mil veces más pequeñas que las células, ofrecen interacciones singulares en la superficie y dentro de las células [14]. Las nanopartículas más estudiadas en este campo son: Puntos cuánticos (QD por sus siglas en inglés) [33–35], nanotubos de carbón [36], nanopartículas paramagnéticas [37], liposomas [38] y nanopartículas de oro [39]. Nos ha motivado trabajar con nanoestructuras por sus singulares aplicaciones en el campo de la medicina, a continuación se muestran más detalles de algunas de ellas.

Los QD tienen longitudes de onda de emisión de fluorescencia ajustables por tamaño y composición, bandas de emisión estrechas y niveles muy altos de brillo y fotoestabilidad. Cerca de la región de infrarrojo (NIR) que es entre 700 y 900 nanómetros. El desarrollo de la función doble de sondas para imágenes de fluorescencia y la imagen por resonancia magnética (MRI) fue recientemente reportada. Una combinación de imágenes de fluorescencia NIR y la tomografía por emisión de positrones PET ofrece ventajas como una potencial toxicidad significativamente menor y la disminución de un riesgo citotóxico. Debido a que la PET es una modalidad de imagen tomográfica

altamente cuantitativa con ultra-alta sensibilidad, el desarrollo de una sonda de doble función que contiene un NIR QD y un isótopo PET puede permitir una evaluación sensible y precisa de la farmacocinética y la eficacia NIR QD por PET, lo que facilita en gran medida la futura traducción de QD en aplicaciones clínicas. Dicha información también será crucial para la cirugía guiada por fluorescencia al proporcionar una visualización intraoperatoria sensible, específica y en tiempo real de las características moleculares de los procesos normales y de enfermedad [35].

Los efectos biológicos de los nanotubos de carbón en animales son críticos para aplicaciones *in vivo*. En el caso particular de los nanotubos de carbón de pared simple muestran un tamaño, forma y propiedades físicas únicas para aplicaciones biológicas. La biodistribución del radiomarcado de estos nanotubos en ratones por un PET *in vivo*, una biodistribución *ex vivo* y espectroscopía Raman. Se ha encontrado que los nanotubos de carbón de pared simple que están funcionalizados con fosfolípidos que llevan polietilenglicol (PEG) son estables *in vivo*. Se estudia el efecto de la longitud de la cadena de PEG sobre la biodistribución y circulación de los nanotubos. Se puede encontrar un tumor en la acumulación atribuida a los nanotubos. Las señales de Raman son utilizadas para probar la presencia de nanotubos en los tejidos de los ratones y confirmar los resultados [36].

Los avances en el campo de imagen molecular han desarrollado nuevos agentes de contraste y la implementación de monitoreo de procesos biológicos no invasivos. Las nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPIO) son muy útiles como una importante herramienta para mejorar el contraste de resonancia magnética para la investigación de cambios fisiológicos y magnéticos. Las propiedades magnéticas en algunos materiales ferromagnéticos son el resultado de la alineación impar del spin de los electrones. En los materiales ferromagnéticos no magnetizados los dominios magnéticos

en un rango corto son alineados y en un rango largo los dominios son anti-alineados. La transición entre estos dos dominios es llamado *Bloch wall*. En aproximadamente 14 nanómetros hay una formación de *Bloch walls* que conduce a la formación de cristales de dominio único que se clasifican como superparamagnéticos. Este término se refiere a las características marcadas de las partículas en esta escala [37].

Actualmente en los avances de tratamientos en la lucha contra el cáncer se utilizan los liposomas como transportadores de diversas sustancias, puesto que son sistemas a una nanoescala pueden transportar diferentes agentes. Incluyen pequeñas moléculas compuestas de inhibidores de la actividad en un tumor [38].

Las nanopartículas metálicas son las nanoestructuras más flexibles debido a control de su tamaño, forma, composición, ensamble y encapsulación como resultado de sus propiedades ópticas. En el caso particular de las nanopartículas de oro son ampliamente utilizadas en la biomedicina por su simple y rápida preparación. Estas nanopartículas son utilizadas en el diagnóstico para el cáncer y terapias fototérmicas. Cuando las nanopartículas de oro son expuestas a la luz radiactiva, el campo eléctrico generado por la luz provoca la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción en las superficie de la nanopartícula, con respecto a su núcleo iónico. Esa oscilación de los electrones libres en resonancia con el campo electromagnético es conocida como la resonancia de plasmón superficial (SPR). La excitación de los resultados SPR en la mejora de las propiedades fotofísicas de las nanopartículas de oro [39].

DINÁMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés) es un método de simulación por computadora muy importante en los estudios teóricos de química y biología molecular. Estas simulaciones MD nos pueden proveer información detallada del movimiento de las partículas. Se realizaron estudios de un sistema de esferas duras en los años de 1957 y 1959 en los trabajos de Alder y Wainwright, respectivamente [40, 41]. Las colisiones eran completamente elásticas a velocidad constante, por tanto, fue posible resolver las ecuaciones de movimiento sin hacer aproximaciones. Algunos años después en 1964, Rahman solucionó las ecuaciones de movimiento en un sistema molecular utilizando el potencial de Lennard-Jones [42]. Después en 1967 Loup Verlet integró las ecuaciones de movimiento implementando MD en cada desplazamiento de las partículas [43].

Una modificación en las ecuaciones de movimiento de Newton con el propósito de generar un ensamble termodinámico a una temperatura constante es llamado termostato. Con este tipo de simulaciones podemos llegar a obtener transiciones de fase en el punto de fusión y de enfriamiento en un conjunto de nanoestructuras con diferentes

porcentajes de aleación y diferentes tamaños.

2.1 Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet es de los métodos de integración más utilizados y mejor conocido por su nombre para las ecuaciones de movimiento, adoptado por Loup Verlet [44]. Es utilizado para solucionar directamente las ecuaciones de segundo orden $m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}$. El método está basado en las posiciones de $\mathbf{r}(t)$, aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ y las posiciones $\mathbf{r}(t - \delta t)$ del paso anterior. Para deducirlo partimos del desarrollo de la serie de Taylor de $\mathbf{r}(t)$:

$$(2.1) \quad \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots,$$

$$(2.2) \quad \mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots$$

Sumamos ambas ecuaciones:

$$(2.3) \quad \mathbf{r}(t + \delta t) + \mathbf{r}(t - \delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots$$

De esta manera, obtenemos el algoritmo de Verlet:

$$(2.4) \quad \mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t).$$

La velocidad ha sido eliminada de la ecuación al sumar ambos términos, pero la podemos obtener para tener una aproximación de la energía cinética. La obtenemos al restar los términos de las ecuaciones 2.1 y 2.2:

$$(2.5) \quad \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}.$$

Se realizaron modificaciones al esquema básico de Verlet para corregir algunas deficiencias como se muestra en el diagrama de la figura 2.1. Se realiza un medio paso, calculando primero las velocidades:

$$(2.6) \quad \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \delta t \mathbf{a}(t).$$

Ahora calculamos las nuevas posiciones a partir de las nuevas velocidades

$$(2.7) \quad \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t).$$

2.2 Algoritmo de *velocity* Verlet

Un algoritmo equivalente de Verlet que almacena posiciones, velocidades y aceleraciones al mismo tiempo, minimizando el margen de error, es el *velocity* Verlet [44]. El algoritmo únicamente requiere almacenar \mathbf{r} , \mathbf{v} , y \mathbf{a} . Se calculan las posiciones y velocidades de la siguiente manera:

$$(2.8) \quad \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t),$$

$$(2.9) \quad \mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)].$$

Una vez que tenemos las nuevas posiciones calculamos las velocidades para un medio paso:

$$(2.10) \quad \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t).$$

2.3 Termostato Nosé-Hoover

Se denomina ensamble canónico al comportamiento de un sistema (NVT) con un número fijo de N átomos confinados en un volumen fijo V que se mantiene a una temperatura constante T que actúa como un parámetro de control. Un método que genera la distribución del ensamble canónico del espacio de configuración y las partes del espacio del *momentum* del espacio fase fue propuesto por Nosé y Hoover que se conoce como el método del sistema extendido para construir los ensambles canónicos

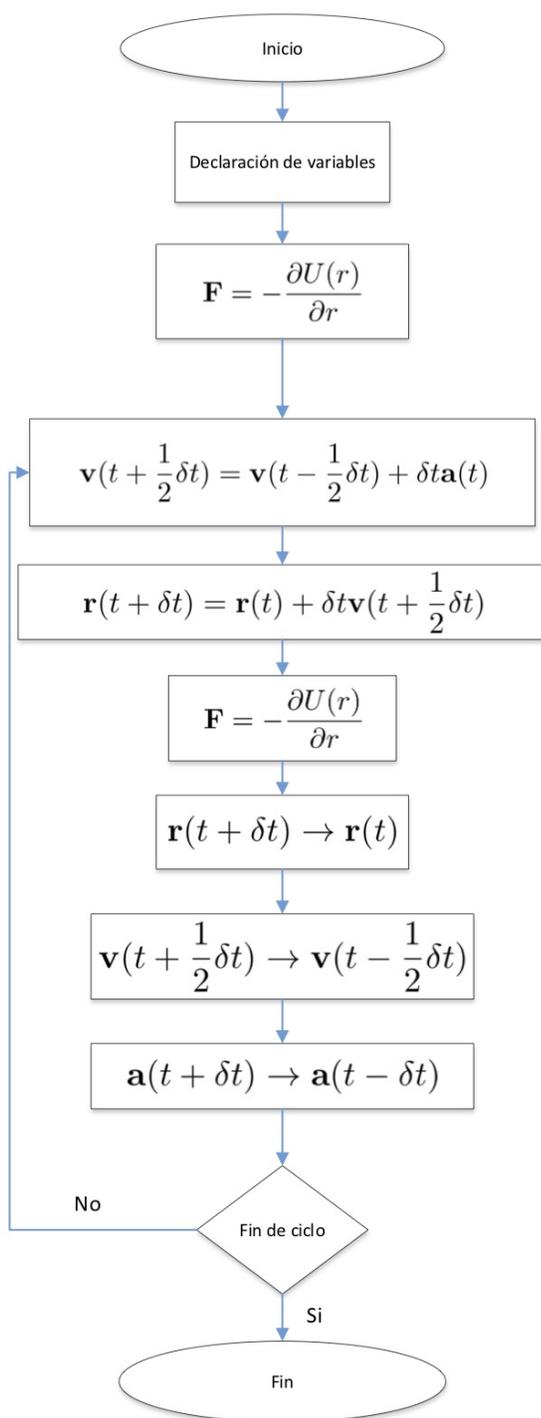


FIGURA 2.1. Diagrama para el programa del algoritmo de integración de Verlet.

utilizados en las simulaciones [45, 46]. En mecánica estadística, un ensamble canónico representativo puede construirse tomando un gran número de sistemas, que son réplicas del sistema físico, cada uno de volumen V con N átomos de un ensamble canónico NVT . El sistema simulado y el baño de calor a una temperatura T , se acoplan para formar un sistema compuesto. El acoplamiento rompe la conservación de energía que restringe el comportamiento del sistema simulado y conduce a un ensamble canónico. Hay intercambio de energía (pero no de partículas) para que puedan alcanzar un promedio de temperatura T . Puesto que la temperatura de un sistema la encontramos en términos de la energía cinética hay un intercambio de esta energía para mantener un equilibrio como se muestra en la figura 2.2.

El esquema proporciona una dinámica determinista continua. Se basa en la extensión del espacio de variables dinámicas del sistema más allá del de las coordenadas y momentos de las partículas reales para incluir una coordenada virtual adicional, s , y su *momentum* conjugado, p_s . Con esto tenemos 4 sistemas: el sistema real $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, el sistema virtual $(\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i)$, el sistema real extendido $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, s, p_s)$ y el sistema virtual extendido $(\tilde{\mathbf{r}}_i, \tilde{\mathbf{p}}_i, s, p_s)$. De manera que hay una proporcionalidad entre la función de partición del sistema virtual extendido en un ensamble micro-canónico y la función de partición del sistema real físico real en un ensamble canónico. El Hamiltoniano del sistema virtual extendido es el siguiente:

$$(2.11) \quad H_{Nosé} = \sum_i^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i s^2} + H_I(\tilde{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T \ln s.$$

donde g es el número de grados de libertad, k_B es la constante de Boltzmann, Q es un parámetro que se comporta como una ‘masa’ asociada con el movimiento de la coordenada s , y $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \tilde{\mathbf{r}}_i$ y $\tilde{\mathbf{p}}_i$ son las coordenadas canónicas de posición y *momentum* de todas las partículas en los sistemas real y virtual.

Del Hamiltoniano podemos obtener las ecuaciones de movimiento que fueron opti-

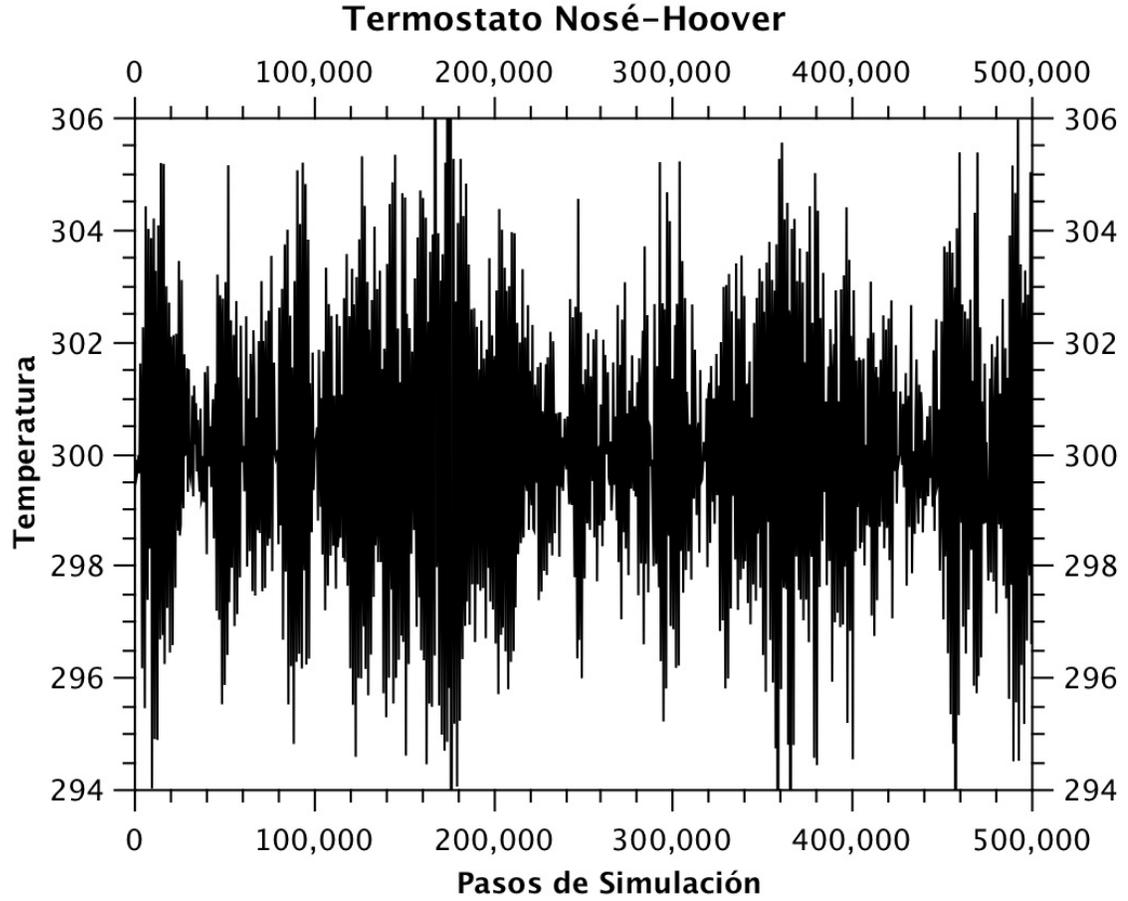


FIGURA 2.2. Gráfica del termostato de Nosé-Hoover actuando como un parámetro de control para mantener una temperatura constante en un experimento de una nanoestructura de 12,431 átomos con 50% Au y 50% Cu. Se mantiene una temperatura constante de 300 K.

mizadas por Hoover. Son expresadas en variables reales de la siguiente manera:

$$(2.12) \quad \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i},$$

$$(2.13) \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \eta\mathbf{p}_i,$$

$$(2.14) \quad \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - gk_B T \right).$$

Tenemos que η es el coeficiente de fricción del baño y la última ecuación controla el funcionamiento del baño de calor. Podemos notar que si la energía cinética total es más grande que $gk_B T/2$, entonces $d\eta/dt$ es positivo. Esto significa que ocurre fricción dentro del baño con una disminución de la energía cinética en los átomos. Mientras que cuando la energía cinética es más baja que $gk_B T/2$, entonces $d\eta/dt$ es negativo con un resultado de calentamiento en el baño, provocando la aceleración de los átomos y el aumento de su energía cinética [47].

2.4 Potenciales de interacción

Las fuerzas en una simulación de Dinámica Molecular son definidas por un potencial de interacción. La elección de este potencial de interacción depende del sistema con el que se vaya a trabajar, por ejemplo, una biomolécula, un polímero, un solvente, un sistema metálico, etc. El cálculo de fuerzas de dos átomos depende solamente de la separación entre ellos [10]. Sin embargo, cuando colocamos un átomo más y realizamos el cálculo de las interacciones a pares resulta en un cálculo poco exacto. En MD trabajamos con sistemas de N átomos, donde las nanopartículas llegan a contener más de 10,000 átomos. Un ejemplo de este modelo es el potencial anarmónico de Morse [48], tiene la forma:

$$(2.15) \quad \varphi(r_{ij}) = D[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)}],$$

α es la constante de distancia recíproca y D es la energía de disociación. Los resultados dan una buena predicción, únicamente, para cristales perfectos.

Dos de los modelos más utilizados para sistemas metálicos: el método de átomo embebido (EAM por sus siglas en inglés de Embedded-Atom Method) [49] y el modelo de Finnis-Sinclair [50]. Utilizan el siguiente potencial:

$$(2.16) \quad U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i),$$

donde tenemos que el primer término es un potencial a pares y en el segundo término $F(\rho_i)$ es un funcional que describe la energía embebida de un átomo en una densidad determinada, ρ_i , definido como:

$$(2.17) \quad \rho_i = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \rho_{ij}(r_{ij}).$$

Este método está basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en sus siglas en inglés) donde ρ_i es la densidad de la nube electrónica en el átomo i en presencia de los demás átomos vecinos en un radio de corte previamente definido. V_{ij} es el potencial a pares de corto alcance entre los átomos i y j debido a la repulsión de sus núcleos atómicos. En el modelo de Finnis-Sinclair $F(\rho_i)$ toma la siguiente forma:

$$(2.18) \quad F(\rho_i) = -c\sqrt{\rho_i},$$

el segundo término modela la energía de cohesión en la frontera debido a los electrones. Existen diferentes potenciales Finnis-Sinclair, uno de los más utilizados es el potencial Sutton-Chen, los términos toman la siguiente forma:

$$(2.19) \quad V_{ij}(r_{ij}) = \epsilon \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n,$$

$$(2.20) \quad \rho_{ij}(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m,$$

$$(2.21) \quad F(\rho_i) = -c\epsilon\sqrt{\rho_i},$$

r_{ij} es la separación entre los dos átomos i y j , ϵ es el parámetro con unidades de energía, a es el parámetro con unidades de distancia, c es un parámetro adimensional, m y n son enteros positivos, n debe ser más grande que m . El potencial a pares $V_{ij}(r_{ij})$ es de repulsión y la densidad $\rho_{ij}(r_{ij})$ es de cohesión. Las ventajas en la elección de las ecuaciones 2.19 y 2.20 es la de tener expresiones muy simples y hacer un potencial

Metal	ϵ (eV)	a	n	m	c
Au-Au	0.0078052	4.0651	11.0	8.0	53.581
Cu-Cu	0.0057921	3.6030	10.0	5.0	84.843
Au-Cu	0.0067237	3.83405	10.5	6.5	67.423

Tabla 2.1: Parámetros del potencial Sutton-Chen para Oro y Cobre y su aleación [52].

escalable similar al potencial Lennard-Jones [44], esto es muy importante para nuestro diagrama de fase de la aleación Au-Cu. Los resultados que obtengamos para dos metales diferentes con los mismos valores de n y m pueden ser convertidos uno en otro por el reescalamiento de las unidades de energía y distancia [51]. El modelo para el potencial Sutton-Chen ha descrito las simulaciones metálicas de elementos en transición. Los parámetros para los 8 metales fcc actualizados con las correcciones cuánticas realizadas recientemente se muestran en la tabla 2.1.

Rafii-Tabar y Sutton[53] generalizaron el modelo que describen las aleaciones metálicas binarias de A y B por las siguientes expresiones:

$$(2.22) \quad m^{AB} = \frac{1}{2}(m^{AA} + m^{BB}),$$

$$(2.23) \quad n^{AB} = \frac{1}{2}(n^{AA} + n^{BB}),$$

$$(2.24) \quad a^{AB} = (a^{AA} a^{BB})^{1/2},$$

$$(2.25) \quad \epsilon^{AB} = (\epsilon^{AA} \epsilon^{BB})^{1/2}.$$

Estos potenciales pueden describir el modelo en la aleación de dos metales considerando un radio de corte con la interacción de más de dos átomos.

DESCRIPCIÓN DE LAS SIMULACIONES

Entre el estudio de los átomos de una especie que forman una molécula y la forma que se estructura la materia en el bulto, es interesante analizar un área intermedia como las nanopartículas, compuestas desde cientos hasta miles de átomos. Identificar y analizar la geometría de una nanoestructura es una parte esencial en el proceso de construcción de cada nanopartícula.

3.1 Geometrías

Algunas nanopartículas, debido a su geometría están formadas por capas, esto nos ayuda a entender la energía necesaria para su punto de fusión (melting temperature, T_m), inclusive para predecir la estructura que se formará después de un enfriamiento. A diferencia de un arreglo infinito de un material cristalino, estas presentan una geometría no cristalina. La energía de enlace en una nanopartícula de una especie pura es el resultado de la contribución entre el volumen y la superficie [10, 54, 55]. Los poliedros con un

tamaño para una estructura energéticamente estable son el icosaedro, el cuboctaedro y el decaedro que se muestran sus características de tamaño en la tabla 3.1.

Nanoestructura	Número de átomos	Número de átomos en la superficie	Longitud de la arista	Diámetro
Icosaedro 2 nm	2057	642	2.3 nm	4.4 nm
Icosaedro 3 nm	6525	1442	3.5 nm	6.6 nm
Icosaedro 4 nm	12431	2252	4.4 nm	8.3 nm
Cuboctaedro 2 nm	2057	642	2.3 nm	4.5 nm
Cuboctaedro 3 nm	6525	1442	3.4 nm	6.8 nm
Cuboctaedro 4 nm	12431	2252	4.3 nm	8.5 nm
Decaedro 1.8 nm	609	322	2.3 nm	3.7 nm
Decaedro 2 nm	1111	502	2.8 nm	4.6 nm
Decaedro 3 nm	1833	722	3.4 nm	5.5 nm
Decaedro 4 nm	4097	1282	4.6 nm	7.4 nm

Tabla 3.1: Características de tamaño de las nanoestructuras icosaedrales, cuboctaedrales y decaedrales.

Un poliedro cuasi-esférico es el icosaedro como se muestra en la figura 3.1. Por ejemplo, para un icosaedro de una capa, colocamos un átomo en el centro y los demás en los 12 vértices; para formar un icosaedro colocamos 3 rectángulos áureos ortogonales en los planos xy , yz y xz . El primer número mágico es el 13. La siguiente capa del icosaedro colocamos átomos en los vértices y llenando las 20 caras ahora formadas, tendremos 55 átomos. Así sucesivamente, hasta tener una nanopartícula de 4nm de longitud en sus aristas y compuesta por más de diez mil átomos. El número de aristas de un icosaedro es de 30, esto hace que sea una geometría cuasi-esférica.

El decaedro es otro tipo de poliedro con una estructura no cristalina mostrado en la figura 3.2. La construcción de esta geometría viene por dos pirámides pentagonales que comparten sus bases. Marks propuso un decaedro truncado con caras $\{100\}$ para una mejor optimización de la energía de superficie que otras estructuras [55]. Esta geometría

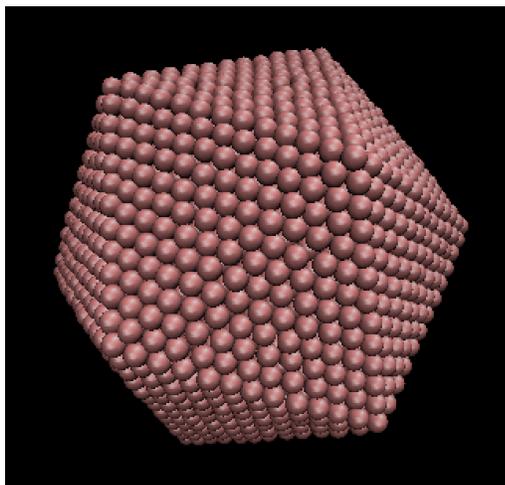


FIGURA 3.1. Geometría icosaedra de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 6,525 átomos.

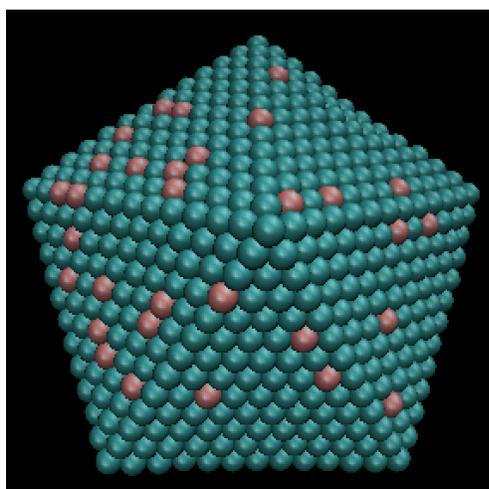


FIGURA 3.2. Geometría decaedra de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 1,833 átomos.

es importante para esta investigación porque antes del punto de fusión llegamos a tener decaedros de Marks en las nanoestructuras.

Una tercer geometría en nuestro estudio es el cuboctaedro que lo podemos apreciar en la figura 3.3. Posee una estructura cristalina FCC, su comparación con el icosaedro es bastante interesante porque es exactamente el mismo número mágico de átomos, el

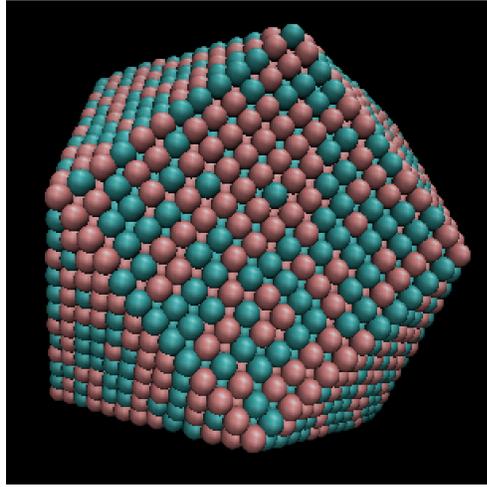


FIGURA 3.3. Geometría cuboctaedral de una nanoestructura de 3 nm compuesta por 6,525 átomos.

tamaño de sus aristas es similar y el número de vértices donde se colocan los primeros 12 átomos. Esta geometría cuboctaedral tiene 24 aristas y 14 caras, las cuáles, 8 son triangulares y 6 cuadradas.

Un aspecto a destacar es la formación de estas nanoestructuras. En el caso de un cuboctaedro podría ser ‘cortado’ del bulto de un arreglo cristalino FCC y darle la forma propia de su geometría. Sin embargo, en el caso del decaedro y el icosaedro son estructuras no cristalinas que necesitan pasar por un tratamiento térmico para controlar su geometría. El icosaedro está formado por capas icosaédricas concéntricas con una red FCC ligeramente deformada, de tal manera que la distancia entre los primeros átomos vecinos en diferentes capas es de r_0 y la distancia de primeros vecinos en la misma capa es de $1.05r_0$ [56]. La existencia natural de estas estructuras es debido a que necesitan de un mínimo de energía para mantener su forma.

3.2 Condiciones de simulación

Los avances tecnológicos en la arquitectura de los procesadores ha permitido realizar los cálculos necesarios para la solución numérica de las ecuaciones de movimiento en un sistema acoplado de miles de átomos como una nanoestructura. La compilación del software para ejecutar procesos simultáneamente es clave en el tiempo que podemos obtener los resultados y la agilización de las simulaciones. La motivación que tuvimos para investigar este tipo de nanoestructuras decaedrales, icosaedrales y cuboctaedrales es por sus propiedades catalíticas que lleva su aplicación al campo de la medicina, además que han sido localizadas en experimentos. El criterio que utilizamos para determinar el tamaño de las nanopartículas fue la longitud de sus aristas. Con el fin de tener una amplia muestra del diagrama de fase, seleccionamos las medidas de 2 nm, 3 nm y 4 nm.

El método que utilizamos para realizar las simulaciones es Dinámica Molecular (MD). Para hacer las simulaciones moleculares con este método fue necesario contar con un modelo estructural de las geometrías. La estructura icosaedral la obtuvimos del modelo matemático que generó J. M. Montejano [57, 58] y las estructuras decaedrales y cuboctaedrales las obtuvimos en el laboratorio. Debido a que todos los modelos tenían un acomodo inicial basado en la distancia interatómica del oro de 2.88 Å, reescalamos con un programa las distancias entre vecinos y antes de comenzar el calentamiento probamos que las estructuras fueran estables con el software de DLPOLY a temperaturas muy bajas para que nuestras nanopartículas bimetálicas no perdieran su geometría al realizar los experimentos. La distribución de los átomos en los diferentes porcentajes de aleación fue aleatoria, estas son las diferentes composiciones: Au_{100%}Cu_{0%}, Au_{90%}Cu_{10%}, Au_{80%}Cu_{20%}, Au_{70%}Cu_{30%}, Au_{60%}Cu_{40%}, Au_{50%}Cu_{50%}, Au_{40%}Cu_{60%}, Au_{30%}Cu_{70%}, Au_{20%}Cu_{80%}, Au_{10%}Cu_{90%}, Au_{0%}Cu_{100%}. El porcentaje de com-

posición está basado en la cantidad total de átomos de cada sistema como se muestra en las tablas 3.2 y 3.3.

Configuraciones	2057 átomos		6525 átomos		12431 átomos	
	Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu
Au _{0%} Cu _{100%}	0	2057	0	6525	0	12431
Au _{10%} Cu _{90%}	206	1851	652	5873	1243	11188
Au _{20%} Cu _{80%}	411	1646	1305	5220	2486	9945
Au _{30%} Cu _{70%}	617	1440	1957	4568	3729	8702
Au _{40%} Cu _{60%}	823	1234	2610	3915	4972	7459
Au _{50%} Cu _{50%}	1029	1028	3263	3262	6216	6215
Au _{60%} Cu _{40%}	1234	823	3915	2610	7459	4972
Au _{70%} Cu _{30%}	1440	617	4568	1957	8702	3729
Au _{80%} Cu _{20%}	1646	411	5220	1305	9945	2486
Au _{90%} Cu _{10%}	1851	206	5873	652	11188	1243
Au _{100%} Cu _{0%}	2057	0	6525	0	12431	0

Tabla 3.2: Cantidad de átomos para las diferentes composiciones de los 3 tamaños de las nanoestructuras que corresponden al icosaedro y cuboctaedro. La nanoestructura de 2 nm es la de 2,057 átomos; la de 3 nm corresponde a 6,525 átomos; y la de 4 nm es la de 12,431.

Utilizamos el software de DLPOLY para las simulaciones MD. Este programa está diseñado para facilitar las simulaciones moleculares de macromoléculas, polímeros, sistemas iónicos, soluciones y otros sistemas como los bimetálicos para los experimentos a realizar con parámetros del potencial Sutton-Chen. DLPOLY está hecho para ejecutar procesos de cómputo en paralelo, permitiendo tener nanopartículas con ensambles estadísticos de unos doce mil átomos en relativamente poco tiempo. Utilizamos la versión clásica 1.9 [59]. Este programa necesita archivos de entrada, estos son archivos con las condiciones de inicio para hacer las simulaciones, introduciendo datos como constantes, variables, posiciones de las nanopartículas, etc.

Generamos archivos que contienen las posiciones atómicas de cada nanoestruc-

Configuraciones	609 átomos		1111 átomos		1833 átomos		4097 átomos	
	Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu	Au	Cu
Au _{0%} Cu _{100%}	0	609	0	1111	0	1833	0	4097
Au _{10%} Cu _{90%}	61	548	111	1000	183	1650	410	3687
Au _{20%} Cu _{80%}	122	487	222	889	367	1466	819	3278
Au _{30%} Cu _{70%}	183	426	333	778	550	1283	1229	2868
Au _{40%} Cu _{60%}	244	365	444	667	733	1100	1639	2458
Au _{50%} Cu _{50%}	305	304	555	556	917	916	2049	2048
Au _{60%} Cu _{40%}	365	244	667	444	1100	733	2458	1639
Au _{70%} Cu _{30%}	426	183	778	333	1283	550	2868	1229
Au _{80%} Cu _{20%}	487	122	889	222	1466	367	3278	819
Au _{90%} Cu _{10%}	548	61	1000	111	1650	183	3687	410
Au _{100%} Cu _{0%}	609	0	1111	0	1833	0	4097	0

Tabla 3.3: Cantidad de átomos para las diferentes composiciones de los 4 tamaños de las nanoestructuras que corresponden al decaedro. La nanoestructura de 1.8 nm es la de 609 átomos; la de 2 nm corresponde a 1,111 átomos; la de 3 nm contiene un número de 1,833 átomos; y la de 4 nm es la de 4,097 átomos.

tura para poder realizar la serie de corridas. En DLPOLY este archivo llamado CONFIG contiene las posiciones xyz para cada átomo y el nombre del elemento, además de establecer las medidas para la caja de simulación y variables que definen si se van a utilizar condiciones periódicas, para estas simulaciones no se utilizaran al trabajar con un sistema cerrado. El archivo FIELD contiene la unidad de energía que se está utilizando, la cantidad total de átomos del sistema, la masa atómica de las especies con sus respectivas cantidades de átomos de la nanoaleación y los parámetros del potencial de Sutton-Chen. Una parte fundamental en las simulaciones moleculares es la solución de las ecuaciones de movimiento, para ello es necesario tener condiciones de inicio. El archivo CONTROL contiene la temperatura en que se realizará la simulación, el número de pasos de 500,000 para cada sistema, las condiciones de inicio como el *timestep* (paso de tiempo) de la integración de Verlet es de 0.001 ps para todas las simulaciones, el radio de corte del potencial de interacción de 7 Å, el tipo de ensamble *NVT* Hoover

que estamos utilizando, también cada cuantos pasos se va a imprimir los datos que permitirán hacer una estadística de la simulación y otras variables para las corridas del programa.

Una vez establecidas todas las configuraciones iniciales comenzamos las simulaciones con una serie de corridas para hacer un calentamiento iniciando con una temperatura de 300 K e incrementos de 20 K. Tomamos la última configuración de la temperatura en que estamos haciendo MD para que sean nuestros datos de inicio para la siguiente temperatura. Un archivo de salida es el REVCN que es similar al CONFIG, descrito anteriormente, con la diferencia que a partir de un primer paso de simulación tendremos el cálculo de las velocidades y las fuerzas de cada átomo permitiendo continuar con la interacción ocurrida previamente. Este archivo de salida lo reescribimos como CONFIG y de esa manera continuaremos la simulación en la siguiente temperatura. La elección de la temperatura máxima fijada a calentar es por el interés en el punto de fusión. Calentamos hasta una temperatura de 1,200 K para todos los sistemas a excepción del decaedro de 2 nm solamente hasta 1,000 K.

El software genera más archivos de salida que nos dan la información para hacer los análisis. El archivo HISTORY contiene las posiciones y velocidades que se imprimen cada cierto número de pasos; con este archivo podemos calcular el parámetro de Lindemann. La energía potencial la obtenemos del archivo STATIS. Y el archivo OUTPUT, que es llamado así, nos da un resumen de toda la simulación.

Toda esta información generada la analizamos haciendo cálculos para llegar al objetivo de este estudio. Utilizamos diferentes métodos que nos permiten estudiar el punto crítico de fusión para diferenciar entre una estructura cristalina y una estructura sólida. En el siguiente capítulo veremos más sobre la naturaleza de estas nanoaleaciones.

RESULTADOS

El análisis del comportamiento energético, estructural y la distribución de los átomos en la composición de las dos especies, Oro y Cobre, nos ayudan a tener una visión del comportamiento en el calentamiento en esta nanoaleación. Un referente, muy importante que tenemos es la predicción de Guisbiers con el punto congruente de fusión [60].

La energía potencial de la nanopartícula es la contribución de fuerzas inter-atómicas y otros factores como la geometría que mantienen una estructura definida. Esta energía configuracional de toda la nanoestructura se va incrementando y en el momento del punto de fusión hay una elevación de la pendiente. Incluso, hay nanoaleaciones que llegan a tener una parte sólida y una líquida; esto lo podemos corroborar en las gráficas y en observaciones en software 3D que renderiza a partir de las posiciones xyz donde muestra una parte de estructura definida y otra fundida. Comenzaremos con el análisis de la capacidad calorífica de las nanoestructuras.

4.1 Curvas calóricas

Cada determinada cantidad de pasos se guarda en el archivo STATIS la energía configuracional del sistema. Obtenemos el promedio de la energía configuracional de la simulación por cada temperatura. Esta cantidad calculada en eV (electronvoltio) de la nanopartícula la dividimos entre el número de átomos total y graficamos estos valores en cada temperatura correspondiente.

De esta manera, construimos las curvas calóricas para los diferentes tamaños y geometrías. Las curvas calóricas permiten realizar el diagrama de fase de las temperaturas de fusión y encontrar el punto congruente de fusión. En la figura 4.1, vemos que conforme aumentamos la temperatura, la energía aumenta de manera lineal. En el salto de energía, la nanopartícula comienza a fundirse hasta llegar al punto de fusión.

Al tener una comparación de las tres estructuras de 4 nm, notamos que el salto de energía en la temperatura de transición en la fusión del icosaedro es menos abrupta con respecto al cuboctaedro y el decaedro. En la figura 4.2, se visualiza el mismo comportamiento para las 3 geometrías, en el cual se requiere una mayor temperatura para estructuras Au_{100%}; una temperatura menor conforme se tiene menos Oro y más Cobre en cada estructura hasta llegar a un punto congruente de fusión y volviendo a requerir una mayor temperatura y llegar al Cu_{100%}.

En las figuras 4.3 a 4.5, están las curvas calóricas de las 3 estructuras para los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm, respectivamente. Es evidente en las estructuras de menor tamaño, se requiere menor temperatura para el punto crítico de fusión. Hay una diferencia cualitativa en las estructuras de 2 nm y 3 nm en comparación con las de 4 nm, las cuales son más estables en su estructura. Por lo general, en el primer salto de energía ocurre la temperatura crítica de fusión. Cuando hay incertidumbre, utilizamos el criterio de Lindemann para identificar la transición de fusión.

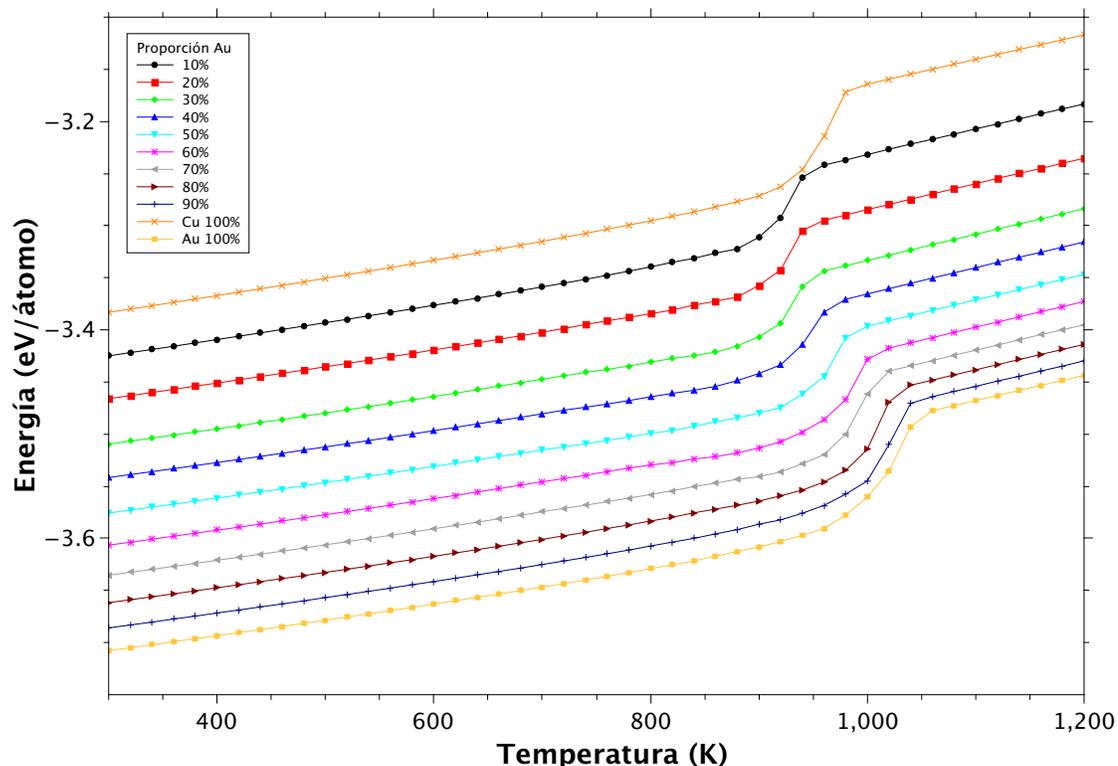


FIGURA 4.1. Curvas calóricas de la estructura icosaedral AuCu de 4 nm desde el inicio del calentamiento a 300 K, hasta después de fundirse a 1200 K.

4.2 Parámetro de Lindemann

El parámetro de Lindemann, δ_L , es un criterio teórico para determinar la transición en la temperatura de fusión, al pasar del estado sólido al líquido. En una nanoestructura en estado sólido existe una interacción entre los átomos. Una vez que se llega al punto crítico de fusión se puede medir el desorden por el aumento en las vibraciones de los átomos. Este desorden es medido cuando el valor de la raíz de la media cuadrática o rms (del inglés root mean square) excede el límite en las posiciones atómicas con respecto a las posiciones originales de la red en equilibrio [61].

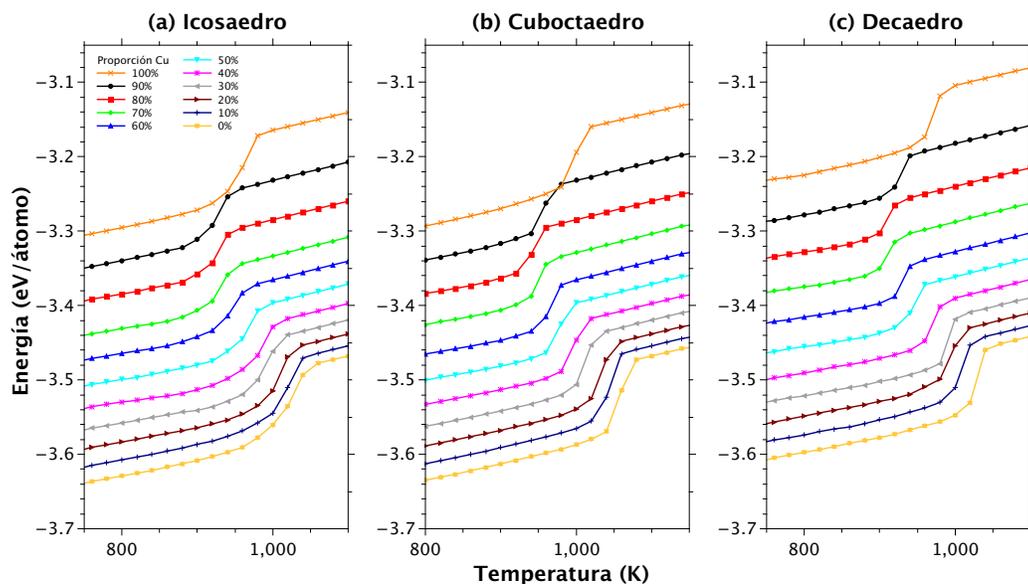


FIGURA 4.2. Curvas calóricas correspondientes a (a) icosaedro, (b) cuboctaedro, y (c) decaedro de partículas AuCu de 4 nm.

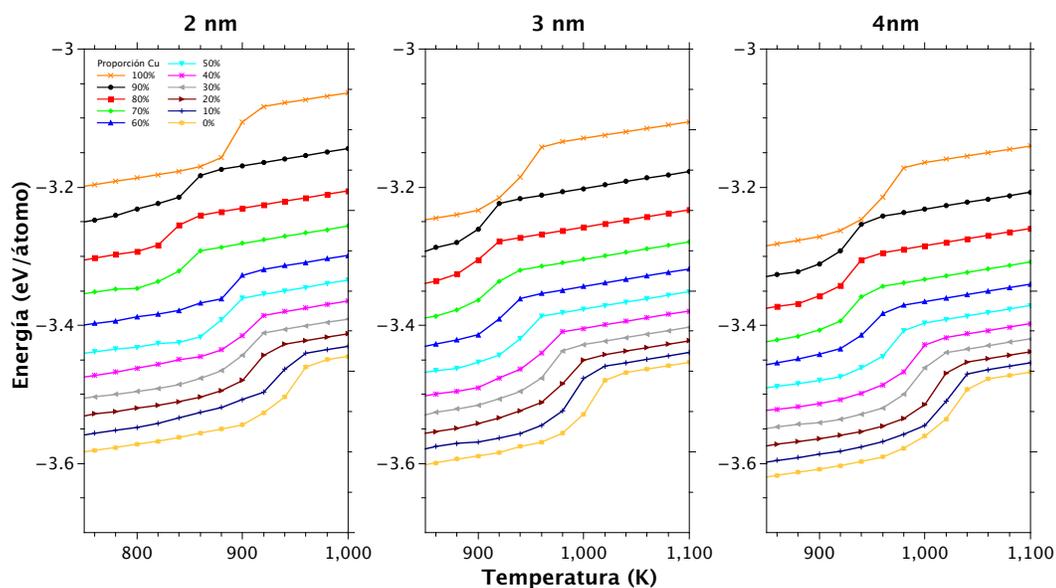


FIGURA 4.3. Curvas calóricas de la estructura icosaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.

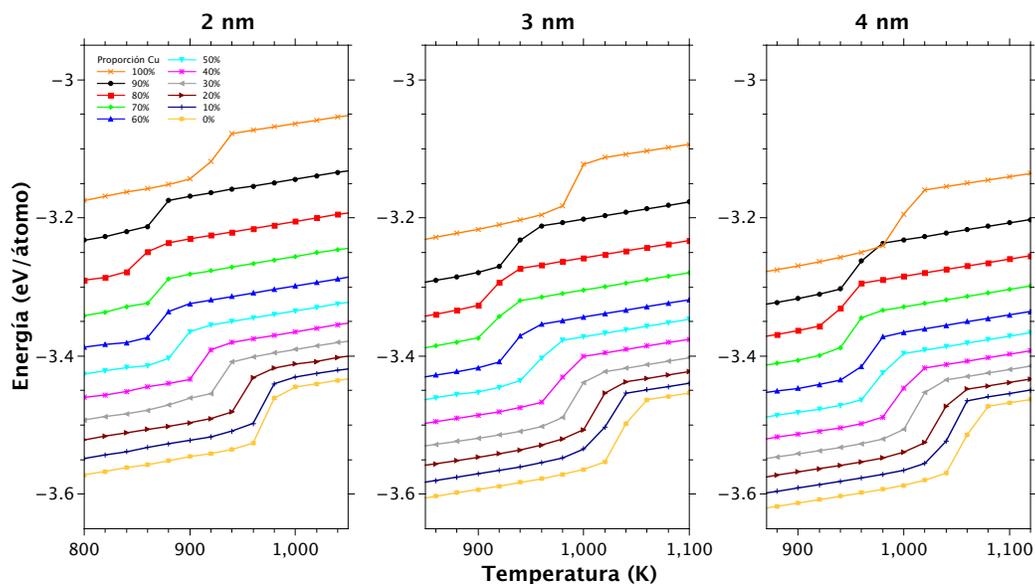


FIGURA 4.4. Curvas calóricas de la estructura cuboctaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.

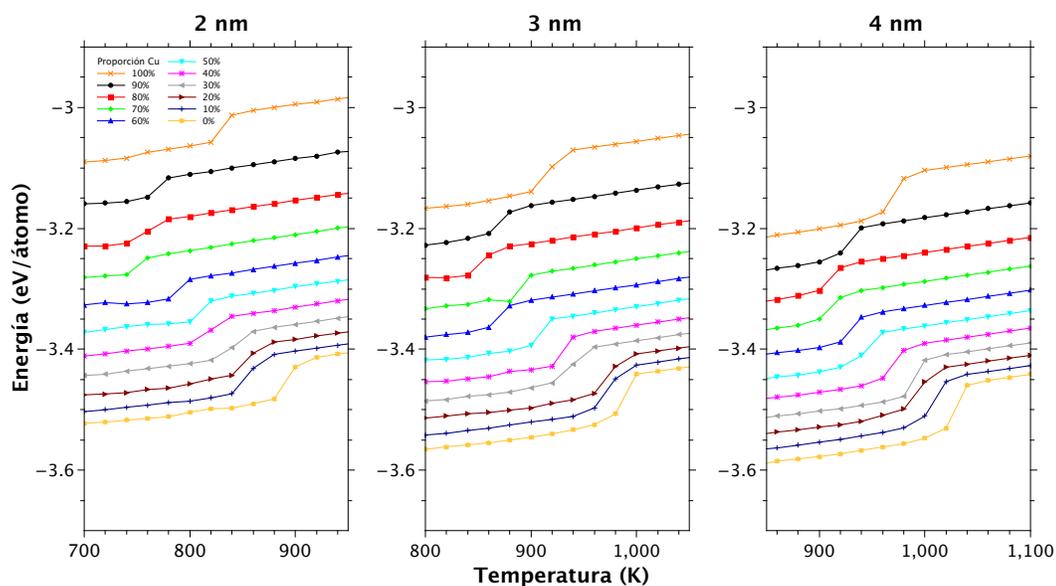


FIGURA 4.5. Curvas calóricas de la estructura decaedral en los tamaños 2 nm, 3 nm y 4 nm.

Durante el calentamiento de la nanopartícula, el valor δ_L se mantiene debajo de 0.05, con una estructura estable. Encontramos que este valor límite del parámetro de Lindemann δ_L varía entre 0.14 y 0.21 en el icosaedro de 4 nm, con bajo valor errático para partículas principalmente hechas de cobre, y valores más altos correspondiendo a concentraciones altas de oro. Para las otras geometrías encontramos una tendencia similar. Estos valores son algo grandes en comparación con los valores esperados en el bulto, que tienden a estar alrededor de 0.15; sin embargo, las variaciones del valor límite de δ_L entre 0.05 y 0.20 son frecuentes, dependiendo de la naturaleza de las interacciones y la estructura cristalina [62]. En la figura 4.6, vemos la gráfica del parámetro de Lindemann para las nanopartículas de 4 nm que consideramos en este estudio, como función de temperatura; es evidente señalar que el parámetro de Lindemann comienza a aumentar constantemente casi 60 K antes de llegar al salto de su valor límite, e identificar la transición del punto de fusión. Este incremento de δ_L es inicialmente debido a la mayor amplitud en la oscilación de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, pero a medida que la temperatura se acerca a T_m , hay un reordenamiento y difusión en la superficie que afecta la forma geométrica de la partícula y su estructura cristalina. Esto se corroboró haciendo un análisis de vecinos comunes, ángulo de enlace y graficando la correlación a pares de la función $g(r)$.

El *premelting* en la superficie se identifica por un pico o un salto en la curva de la capacidad calorífica en una temperatura abajo de T_m [63], este fenómeno ha sido reportado en simulaciones de nanopartículas metálicas [64–66] y experimentalmente [67], pero en simulaciones de nanopartículas pequeñas este fenómeno no ha sido encontrado [68]. En este estudio, calculamos el parámetro de Lindemann para el núcleo y las capas externas de las partículas por separado, para investigar si hay un *premelting* en la superficie. Es posible aislar el núcleo de la parte externa, considerando que cada partícula se

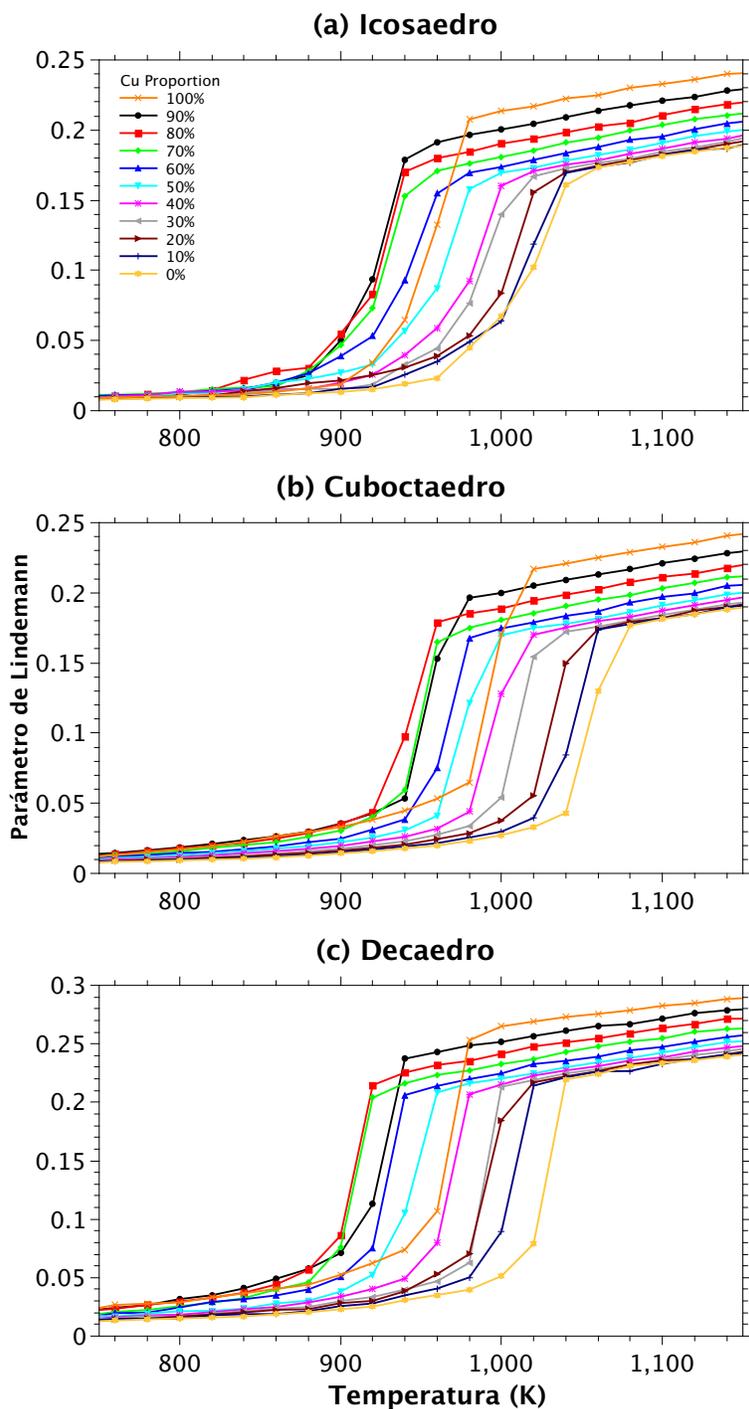


FIGURA 4.6. Parámetro de Lindemann *vs* temperatura para (a) icosaedro, (b) cuboctaedro, y (c) decaedro de 4 nm.

forma por capas de un átomo de grosor. Después de calcular el centro de masas de la nanoestructura, establecemos un radio para separar la parte interna de la externa (para más información consultar el Apéndice A), aislando 1 y 2 capas, respectivamente. En la figura 4.7, observamos la comparación de la gráfica en la línea continua para la partícula completa y con las líneas punteadas solamente el cálculo del parámetro de Lindemann en el núcleo. Estos cálculos también se pueden realizar discriminando los átomos del núcleo y los de la superficie de la partícula, haciendo una comparación como la que vemos en la figura 4.8 (a) y (b) para Au_{100%} de una nanoestructura icosaedrales, donde ocurre el punto congruente de fusión. El parámetro de Lindemann se incrementa más rápidamente en la superficie que en el núcleo de la partícula conforme la temperatura es aumentada, y que el valor de δ_L en la superficie alcanza su límite en la misma temperatura que en el núcleo de la partícula. La máxima diferencia en δ_L del núcleo comparado con su valor en la superficie ocurre a una temperatura 40 a 80 K antes de la transición del punto de fusión (80 K en específico para un icosaedro Au_{100%}), que corresponde a la temperatura en la cuál los átomos en la superficie inician la difusión. Además, por inspección de las trayectorias dinámicas de las partículas y por uso del análisis ángulo-enlace, encontramos que justo debajo de la temperatura de fusión, aproximadamente un tercio del volumen de la partícula se desordena parcialmente, no solamente en la superficie, y esta región parcialmente desordenada coexiste con una gran porción donde el núcleo y la superficie retienen su orden atómico. Por lo tanto, parece que en las partículas icosaedrales de 4 nm, el fenómeno de *premelting* en la superficie ocurre seguido por una fusión parcial del núcleo que se propaga hasta fundirse completamente. En el cuboctaedro, antes de fundirse la superficie se reordena hasta el punto de que no es posible reconocer la geometría original, pero la superficie mantiene una estructura pseudo cristalina, con caras reconocibles {100} y {111}. Para el caso del decaedro es

algo diferente porque previo a la transición de fusión, los átomos en la superficie se reordenan en la manera que cambia la geometría de la partícula migrando de una forma de decaedro puro a una estructura parecida al decaedro de Marks, con caras $\{100\}$ y $\{111\}$ en la superficie; no obstante, estas caras están formadas de un pequeño número de átomos, y la geometría de la partícula no está completamente definida. Incluso con estos cambios en la geometría, las partículas parecen alcanzar un escenario de fusión similar al reportado para nanopartículas más grandes [65].

4.3 Función de distribución radial

Chernyshev, usando el modelo de campo medio de Landau, calcula un radio crítico en partículas esféricas por debajo de las cuales no hay *premelting* en la superficie, pero la superficie toma un orden pseudocristalino [69]. Para las nanopartículas esféricas de oro, Chernyshev descubre que cuando la proporción del número de átomos en la capa superficial de una partícula con respecto al número de átomos internos es del 33%, este radio crítico es 3.5 nm; cuando la relación de la superficie a átomos internos es del 20%, el radio crítico se convierte en 5.2 nm. El icosaedro más grande considerado en este estudio tiene un radio de 3.6 nm, aproximadamente (en 100% oro), y una relación de superficie a átomos internos de 22%; comparándolo con la predicción de Chernyshev, y reconociendo que nuestras partículas modelo no son esféricas, podríamos, sin embargo, esperar un *premelting* en la superficie previo a la fusión de toda la nanoestructura en el icosaedro más grande. La gráfica de la función de distribución radial vs. temperatura (donde un color de toda la gama es usado para representar la densidad del átomo en una distancia radial particular) es mostrada en la figura 4.8 (c) para el icosaedro $Au_{100\%}$ más grande. Aquí, podemos señalar que la nanopartícula mantiene su estructura en capas hasta que se produce la fusión, a excepción de las capas más externas, marcado por la

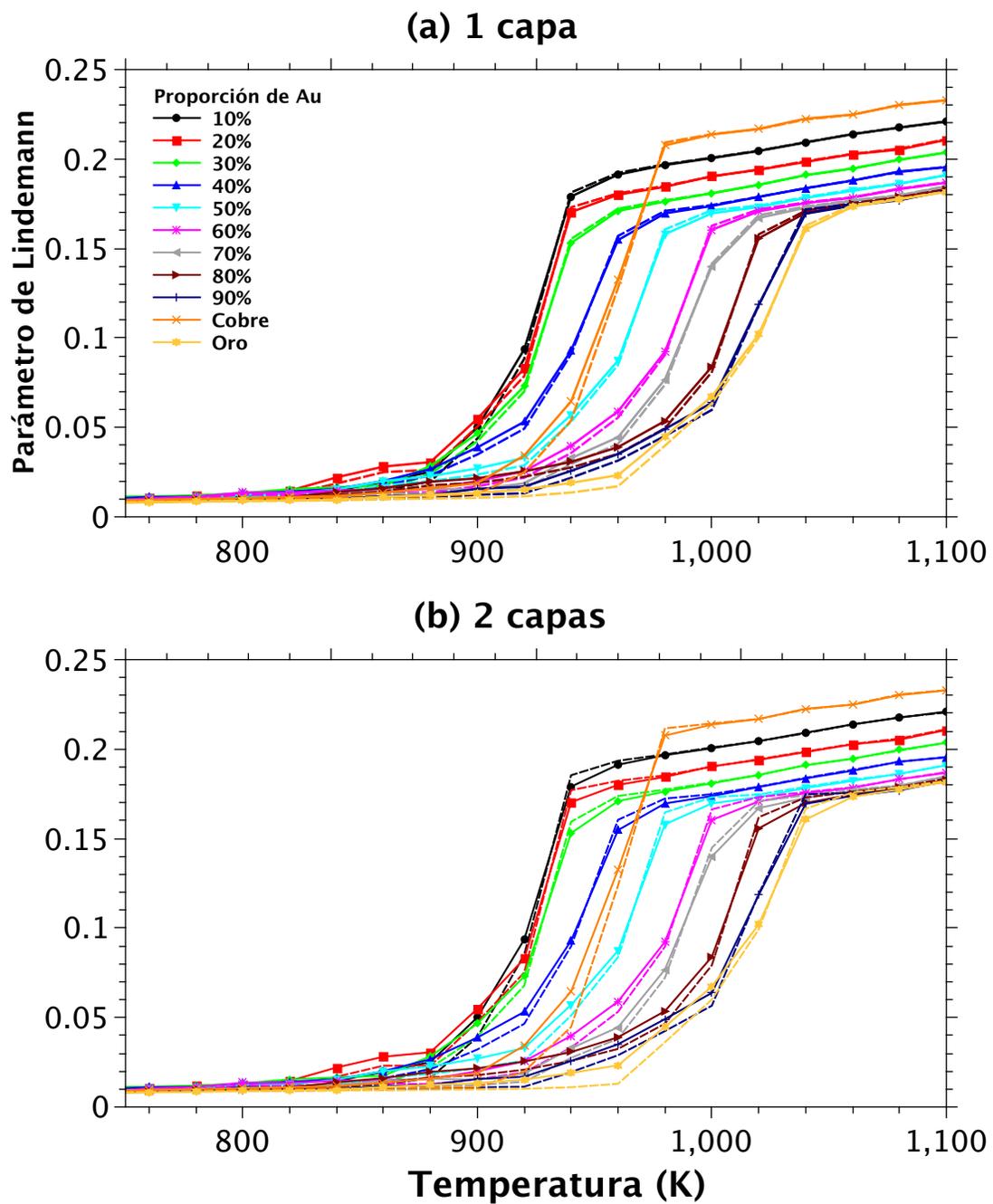


FIGURA 4.7. Comparación del parámetro de Lindemann aislando (a) 1 capa y (b) 2 capas con respecto al cálculo de toda la estructura.

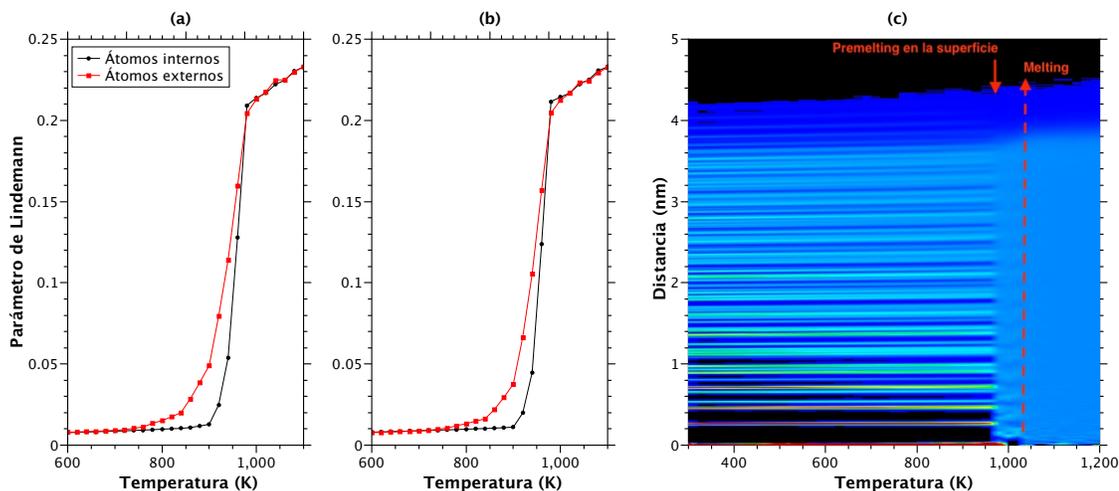


FIGURA 4.8. Parámetro de Lindemann *vs* temperatura para icosaedro de 4 nm oro puro. La curva negra es para los átomos internos y la roja para los externos, haciendo un cálculo aislando (a) 1 capa de un átomo de grosor y (b) 2 capas. (c) Función de distribución radial *vs* temperatura para el icosaedro de 4nm oro puro. Indicando el *premelting* en la superficie y la transición del punto de fusión.

flecha continua en la figura 4.8 (c), que corresponde a la parte externa del icosaedro. Las otras partículas icosaédricas grandes muestran una tendencia similar. También se puede observar en la figura 4.8 (c) que antes de fundirse, en una temperatura que corresponde con el comienzo del aumento sostenido en el valor del parámetro de Lindemann mostrado en la figuras 4.8 (a) y (b) (alrededor de 60 K debajo de la temperatura de fusión T_m), las capas concéntricas en el icosaedro se pueden diferenciar menos que cuando se tiene una estructura sólida, pero aún existen hasta que la partícula alcanza T_m ; la línea más externa en la función de distribución radial se desvanece a baja temperatura (alrededor de 600 K); esta última línea corresponde a las posiciones de los 12 átomos en los vértices del icosaedro, que están débilmente unidos a la estructura y son propensos a ser desplazados de sus posiciones originales.

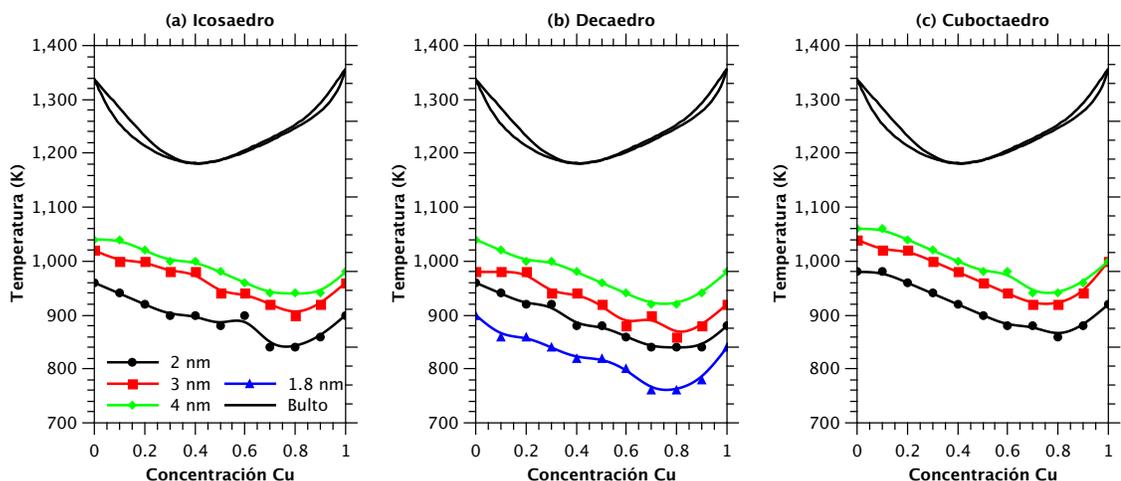


FIGURA 4.9. La temperatura de fusión como función de concentración Cu, para (a) icosaedro, (b) decaedro, (c) cuboctaedro. En cada gráfica se muestra las curvas de *solidus* y *liquidus* en el bulto.

La gráfica de los puntos de fusión como una función de la concentración relativa de oro y cobre son mostradas en la figura 4.9, y estas gráficas pueden ser comparadas contra las curvas *solidus* y *liquidus* en el bulto [70]. En las simulaciones MD, debido al tamaño de las nanopartículas contempladas en este estudio, no pudimos distinguir inequívocamente entre una curva *solidus* y una *liquidus* para un tamaño y geometría particular. Tal y como esperábamos, los valores de T_m bajan conforme el tamaño de la partícula es más pequeño; vale la pena señalar que los puntos de fusión para las nanopartículas de oro y cobre puro están a más de 300 K por debajo de los valores en el bulto; los resultados de Guisbiers *et al.* predicen un valor de T_m aproximadamente 100 K mayor que el encontrado de nuestras simulaciones en nanopartículas de 4 nm de oro puro; estas diferencias pueden deberse al potencial cuántico usado en las simulaciones, a las suposiciones hechas sobre la predicción teórica, o una combinación de ambas. Guisbiers *et al.* calcula las temperaturas de fusión dependientes de tamaño de la

ecuación 4.1[60]:

$$(4.1) \quad T_m = \left[1 + \left(\frac{N_{surf}}{N_{tot}} \frac{1}{X_{(hkl)} a} \right) \left(\frac{\gamma_l - \gamma_s}{\Delta H_{m,\infty}} \right) \right] T_{m,\infty};$$

donde $T_{m,\infty}$ es la temperatura de fusión en el bulto, N_{surf}/N_{tot} es la fracción de átomos superficie-volumen, $X_{(hkl)} = \sqrt{3}/3$ para un icosaedro, a es el parámetro de red en el bulto, $\Delta H_{m,\infty}$ es la entalpía de fusión en el bulto, y $\gamma_l - \gamma_s$ es la diferencia entre las energías de superficie en el estado sólido y líquido, respectivamente. Así, se puede notar que la predicción para T_m depende en gran medida del valor de la energía de superficie γ_s ; Guisbiers *et al.* usaron valores de $\gamma_{s(111)}(Au) = 1.283 \text{ J/m}^2$ y $\gamma_{s(111)}(Cu) = 1.952 \text{ J/m}^2$, tomado de Ref. [71]. Sin embargo, hay coincidencia en dos cuestiones importantes: la primera es que tanto la teoría como los resultados de la simulación predicen que, para nanopartículas de 4 nm o más pequeñas, $T_m^{Au} > T_m^{Cu}$, diferente del bulto. El segundo es que hay un cambio en la ubicación del valor más bajo de la curva T_m (el punto congruente de fusión) hacia una alta concentración de cobre; para el icosaedro de 4 nm, tanto la teoría como la simulación predicen que este valor es obtenido en una relativa concentración de $Au_{20\%}Cu_{80\%}$. En contraste, nuestros resultados están lejos de estar de acuerdo con Cui *et al.*, que predice que $T_m^{Au} < T_m^{Cu}$, y que el punto congruente de fusión varía hacia altas concentraciones de oro [72].

Trazando la distribución de densidad de las dos especies químicas antes y después de la fusión, encontramos, que a diferencia de nanoaleaciones como AuPd [73], en las nanopartículas AuCu hay una tendencia única del Oro a migrar a la superficie de la partícula después del melting, y tanto el Oro como el Cobre permanecen uniformemente distribuidos en el interior del volumen de las partículas, incluso en casos donde la concentración del Oro es baja.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Una vez finalizado todo el cómputo que se realizó para las simulaciones MD y los cálculos correspondientes para generar el análisis representado por gráficas en la investigación de la fusión de las partículas icosaedrales, decaedrales y cuboctaedrales AuCu, concluimos este estudio.

Nuestros resultados muestran que, a diferencia de la aleación en el bulto, en las nanopartículas el punto congruente de fusión se desplaza a altas concentraciones de cobre. En el rango de tamaños que analizamos en este estudio, no fue posible afirmar la dependencia de este cambio en el tamaño de las partículas. También encontramos que, para partículas con un radio tan grande como 3.6 nm, en lugar de un premelting en la superficie esperado en nanopartículas de tamaños más grandes, la superficie se organiza en un orden pseudocristalino antes de que una porción sustancial de la partícula se desordene, y después que la partícula se funda completamente. Las nanopartículas decaedrales, antes de alcanzar T_m , originalmente con caras {111}, se reordenan en su superficie para convertirse a una geometría que es parecida al decaedro de Marks

con caras {100} que es probable que influya en la condición de fusión. A diferencia de otras nanoaleaciones, en las nanopartículas de AuCu hay una ligera tendencia del oro a emigrar hacia la superficie de la partícula, una vez que está fundida, y todo el volumen de la partícula permanece como aleación.

Creemos que nuestros resultados pueden contribuir a la discusión actual sobre diagramas de fase a nanoescala, y que una extensión de este tipo de estudios lo podemos realizar en otras aleaciones y tamaños y geometrías de nanopartículas, junto con la determinación de las energías de superficie y el uso de herramientas de nanotermodinámica, dará una comprensión más completa sobre la naturaleza y la forma en que se funden las nanoaleaciones.



CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE LINDEMANN CONSIDERANDO EL CENTRO DE MASAS PARA AISLAR 1 Y 2 CAPAS

Para calcular el parámetro de Lindemann se toman en cuenta el historial de posiciones que el programa de DLPOLY guarda. El número de pasos de las simulaciones es de 500,000 y cada 500 pasos se guardan las posiciones para cada partícula, teniendo 1,000 configuraciones para cada temperatura que se guardan en el archivo HISTORY. El programa inicia con la declaración de todas las variables que se necesitarán. El código de este programa es útil para una serie de corridas que van de los 300 K a los 1,200 K. La cantidad de temperaturas en ese calentamiento es de 46 que son las trayectorias que sigue el programa. Una vez que son leídas las posiciones de una configuración se calcula el centro de masa de esta manera:

$$(A.1) \quad \mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i},$$

donde m es la masa de la partícula i -ésima y \mathbf{r}_i es el vector de posición de la masa i -ésima en las coordenadas xyz . Con el centro de masa podemos establecer un radio r para discriminar los átomos que están en la parte interna y externa. Finalmente, hacemos el cálculo del parámetro de Lindemann.

```
implicit real*8(a-h,o-z)
```

```
parameter (mxatms=12500)
```

APÉNDICE A. CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE LINDEMANN CONSIDERANDO EL
CENTRO DE MASAS PARA AISLAR 1 Y 2 CAPAS

```
parameter (mxcomb=200000000)
character*80 cfgname
character*8 atmnam(mxatms),step
dimension sum(mxcomb),sum2(mxcomb)
dimension cell(9)
dimension chge(mxatms),weight(mxatms)
dimension hist(mxatms)
dimension xxx(mxatms),yyy(mxatms),zzz(mxatms)
dimension vxx(mxatms),vyy(mxatms),vzz(mxatms)
dimension fxx(mxatms),fyy(mxatms),fzz(mxatms)
real molx,moly,molz,cmx,cmy,cmz,mass
write(*,'(a)')'enter the radio: '
read(*,*)r
open(7,file='HISTORY')
open(8,file='lindemann.dat')
npaso = 0
c   Inicia ciclo de 46 history trajs
temp=300.0
atomd = 0
do l = 1,46
    do i = 1, mxcomb
        sum(i)=0.0
        sum2(i)=0.0
    enddo
    suma=0
    read(7,'(a80)',end=200) cfgname
    write(*,'(a,a)')'# History file header: ',cfgname
    write(*,*) l
    read(7,'(3i10)',end=200) ktrj,imcon,iatoms
c   Inicia ciclo de 1000 configuraciones
do m = 1,1000
    npaso = npaso + 500
    read(7,'(a8,4i10,f12.6)',end=200)step,nstep,matms,ktrj,imcon,
x   tstep
```

APÉNDICE A. CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE LINDEMANN CONSIDERANDO EL
CENTRO DE MASAS PARA AISLAR 1 Y 2 CAPAS

```
        if(imcon.gt.0) then
            read(7,'(3g12.4)',end=200) cell
        endif
c    Inicia ciclo sobre atomos en una configuracion
        molx=0
        moly=0
        molz=0
        mass=0
        do i = 1,matms
            read(7,'(a8,i10,2f12.6)',end=200) atmnam(i),j,weight(i),
x        chge(i)
            read(7,'(1p,3e12.4)',end=200) xxx(i),yyy(i),zzz(i)
            read(7,'(1p,3e12.4)',end=200) vxx(i),vyy(i),vzz(i)
c    Calcula centro de masa
            if ((l.eq.1).and.(m.eq.1)) then
                if(atmnam(i).eq."Au") then
                    molx=molx+(196.97*xxx(i))
                    moly=moly+(196.97*yyy(i))
                    molz=molz+(196.97*zzz(i))
                    mass=mass+196.97
                else
                    molx=molx+(63.546*xxx(i))
                    moly=moly+(63.546*yyy(i))
                    molz=molz+(63.546*zzz(i))
                    mass=mass+63.546
                endif
            endif
        enddo

c    Selecciona los atomos para calcular el parametro de Lindemann
        if ((l.eq.1).and.(m.eq.1)) then
            cmx=molx/mass
            cmy=moly/mass
            cmz=molz/mass
```

APÉNDICE A. CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE LINDEMANN CONSIDERANDO EL
CENTRO DE MASAS PARA AISLAR 1 Y 2 CAPAS

```
do n = 1, matms
  hist(n) = 0
  d=sqrt((xxx(n)-cmx)**2+(yyy(n)-cmy)**2+(zzz(n)-cmz)**2)
  if (d.gt.r) then
    hist(n) = 1
  else
    atomd = atomd + 1
  endif
enddo
endif

c  Termina ciclo de atomos en 1 configuración
c
c  Inicia doble loop sobre pares de atomos 1 configuracion
  matfin=matms-1
  xmatms=real(atomd)
  xmatfin=real(atomd-1)
  k=0
  do i = 1, matfin
    icont=i+1
    if (hist(i).eq.0) then
      do j = icont, matms
        if (hist(j).eq.0) then
          k=k+1
          r2ij=(xxx(i)-xxx(j))**2+(yyy(i)-yyy(j))**2+
x          (zzz(i)-zzz(j))**2
          sum2(k)=sum2(k)+ r2ij
          rij=sqrt(r2ij)
          sum(k)=sum(k)+rij
        endif
      enddo
    endif
  enddo
endif
enddo

c  Termina doble loop sobre pares de atomos 1 configuracion
```

APÉNDICE A. CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE LINDEMANN CONSIDERANDO EL
CENTRO DE MASAS PARA AISLAR 1 Y 2 CAPAS

```
    enddo
c      Termina ciclo de 1000 configuraciones
c      Inicia ciclo sobre pares de atomos
delta=0
do i = 1, k
    r2av=sum2(i)/1000.0
    rav=sum(i)/1000.0
    rav2=rav**2
    suma=suma+sqrt(r2av-rav2)/rav
    sum(i)=0.0
    sum2(i)=0.0
enddo
c      Termino ciclo sobre pares de atomos
c      Calcula parametro de Lindemann luego de 1000 configuraciones
delta=(2.0/(xmatms*xmatfin))*suma
write(8,'(f8.6)')delta
temp=temp+20.0
enddo
write(*,*)xmatms
c      Termina ciclo de 46 history trajs
```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Wang, S. Teitel, and C. Dellago, “Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations,” *The Journal of Chemical Physics* **122**(21), 214,722 (2005).
- [2] J. Yin, S. Shan, L. Yang, D. Mott, O. Malis, V. Petkov, F. Cai, M. Shan Ng, J. Luo, B. H. Chen, M. Engelhard, and C. Zhong, “Gold–Copper Nanoparticles: Nanostructural Evolution and Bifunctional Catalytic Sites,” *Chemistry of Materials* **24**, 4662–4674 (2012).
- [3] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, “Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles,” *Chemical Reviews* **108**(3), 845–910 (2008).
- [4] W. Martienssen and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Springer, Berlin, 2005).
- [5] C. Y. Tan, J. S. Chen, B. H. Liu, and G. M. Chow, “Microstructure of FePt nanoparticles produced by nanocluster beam,” *Journal of Crystal Growth* **293**, 175–185 (2006).
- [6] R. Wang, O. Dmitrieva, M. Farle, G. Dumpich, M. Acet, S. Mejia-Rosales, E. Perez-Tijerina, M. J. Yacaman, and C. Kisielowski, “FePt Icosahedra with Magnetic Cores and Catalytic Shells,” *J. Phys. Chem. C* **113**, 4395–4400 (2009).
- [7] M. E. Gruner, “Antiferromagnetism and segregation in cuboctahedral FePt nanoparticles,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134,015 (2008).
- [8] A. Barnard, N. Young, A. Kirkland, M. van Huis, and H. Xu, “Nanogold: A Quantitative Phase Map,” *ACS Nano* **3**(6), 1431–1436 (2009).
- [9] W. H. Qi and M. P. Wang, “Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles,” *Materials Chemistry and Physics* **88**, 280–284 (2004).

-
- [10] F. L. Deepak, *Metal Nanoparticles and Clusters: Advances in Synthesis, Properties and Applications* (Springer, Braga, 2017).
- [11] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55–75 (1951).
- [12] M. Giersig and P. Mulvaney, "Formation of Ordered Two-Dimensional Gold Colloid Lattices by Electrophoretic Deposition," *J. Phys. Chem.* **97**, 6334–6336 (1993).
- [13] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid–Liquid System," *J. Chem. Soc.* pp. 801–802 (1994).
- [14] W. Cai, T. Gao, H. Hong, and J. Sun, "Application of gold nanoparticles in cancer nanotechnology," *Nanotechnology, Science and Applications* **1**, 17–32 (2008).
- [15] M. Gracia-Pinilla, D. Ferrer, S. Mejía-Rosales, and E. Pérez-Tijerina, "Size-Selected Ag Nanoparticles with Five-Fold Symmetry," *Nanoscale Res Lett* **4**, 896–902 (2009).
- [16] E. Pérez-Tijerina, M. Gracia Pinilla, S. Mejía-Rosales, U. Ortiz-Méndez, A. Torres, and M. José-Yacamán, "Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation," *Discussions of the Faraday Society* **138**, 353–362 (2008).
- [17] Z. L. Wang, "Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies," *J. Phys. Chem. B* **104**, 1153–1175 (2000).
- [18] B. Pauwels, G. Van Tendeloo, E. Zhurkin, M. Hou, G. Verschoren, L. T. Kuhn, W. Bouwen, and P. Lievens, "Transmission electron microscopy and Monte Carlo simulations of ordering in Au-Cu clusters produced in a laser vaporization source," *Physical Review B* **63**, 165,406 (2001).
- [19] A. Crewe, "Scanning transmission electron microscopy*," *Journal of Microscopy* **100**, 247–259 (1974).
- [20] P. W. Hawkes and J. C. Spence, *Springer Handbook of Microscopy* (Springer, Gewerbestrasse, 2019).

-
- [21] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, and Z. Q. Tian, "Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy," *Nature* **464**(18), 392–395 (2010).
- [22] J. Zheng, Z. Chen, and Z. Liu, "Atomic Force Microscopy-Based Nanolithography on Silicon Using Colloidal Au Nanoparticles As a Nanooxidation Mask," *Langmuir* **16**, 9673–9676 (2000).
- [23] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chemical Reviews* **106**, 4044–4098 (2006).
- [24] A. Adhvaryu and S. Z. Erhan, "Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants," *Elsevier Science B. V.* **15**, 247–254 (2002).
- [25] C. Cui and S. Sheikh, "Experimental Study of Normal- and High-Strength Concrete Confined with Fiber-Reinforced Polymers," *Journal of Composites for Construction* **14**, 553–561 (2010).
- [26] A. Bell, "The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis," *Science* **299**, 1688–1691 (2003).
- [27] L. Zhang, H. Y. Kim, and G. Henkelman, "CO Oxidation at the Au–Cu Interface of Bimetallic Nanoclusters Supported on CeO₂(111)," *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 2943–2947 (2013).
- [28] W. Yoo and C. Li, "Copper-catalyzed oxidative esterification of alcohols with aldehydes activated by Lewis acids," *Tetrahedron Letters* **48**, 1033–1035 (2007).
- [29] G. Hutchings, M. Brust, and H. Schmidbaur, "Gold—an introductory perspective," *Chemical Society Reviews* **37**, 1759–1765 (2008).
- [30] C. L. Bracey, P. R. Ellis, and G. J. Hutchings, "Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives," *Chemical Society Reviews* **38**, 2231–2243 (2009).
- [31] M. Bakshi, F. Possmayer, and N. Petersen, "Simultaneous Synthesis of Au and Cu Nanoparticles in Pseudo-Core–Shell Type Arrangement Facilitated by DMPG and 12-6-12 Capping Agents," *Chemical Matter* **19**, 1257–1266 (2007).

-
- [32] W. Cai and X. Chen, "Nanoplatforms for Targeted Molecular Imaging in Living Subjects," *Nanomedicine* **3**(11), 1840–1854 (2007).
- [33] W. Cai, D. Shin, K. Chen, O. Gheysens, Q. Cao, S. Wang, S. Gambhir, and X. Chen, "Peptide-Labeled Near-Infrared Quantum Dots for Imaging Tumor Vasculature in Living Subjects," *Nanoletters* **6**(4), 669–676 (2006).
- [34] W. Cai, A. Hsu, Z. Li, and X. Chen, "Are quantum dots ready for in vivo imaging in human subjects?" *Nanoscale Research Letters* **2**, 265–281 (2007).
- [35] W. Cai, K. Chen, Z. Li, S. Gambhir, and X. Chen, "Dual-Function Probe for PET and Near-Infrared Fluorescence Imaging of Tumor Vasculature," *The Journal of Nuclear Medicine* **48**(11), 1862–1870 (2007).
- [36] Z. Liu, W. Cai, L. He, N. Nakayama, K. Chen, X. Sun, X. Chen, and H. Dai, "In vivo biodistribution and highly efficient tumour targeting of carbon nanotubes in mice," *Nature Nanotechnology* **2**, 47–52 (2007).
- [37] D. Thorek, A. Chen, J. Czupryna, and A. Tsourkas, "Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging," *Annals of Biomedical Engineering* **34**(1), 47–52 (2006).
- [38] J. Park, C. Benz, and F. Martin, "Future Directions of Liposome- and Immunoliposome-Based Cancer Therapeutics," *Seminars in Oncology* **31**, 196–205 (2004).
- [39] X. Huang, P. Jain, I. El-Sayed, and M. El-Sayed, "Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy," *Nanomedicine* **2**, 681–693 (2007).
- [40] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase Transition for a Hard Sphere System," *The Journal of Chemical Physics* **27**, 1208–1209 (1957).
- [41] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*," *The Journal of Chemical Physics* **31**(2), 459–466 (1959).
- [42] A. Rahman, "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*," *Physical Review* **136**(2A), 405–411 (1964).

-
- [43] L. Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Physical Review* **159**(1), 98–103 (1967).
- [44] M. P. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1987).
- [45] S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods," *The Journal of Chemical Physics* **81**(1), 511–519 (1984).
- [46] W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions," *Physical Review A* **31**(3), 1695–1697 (1985).
- [47] H. Rafii-Tabar, "Modelling the nano-scale phenomena in condensed matter physics via computer-based numerical simulations," *Physics Reports* **325**, 239–310 (2000).
- [48] L. A. Girifalco and V. G. Weizer, "Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals," *Physical Review* **114**(3), 687–690 (1959).
- [49] M. S. Daw and M. I. Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals," *Physical Review B* **29**(12), 6443–6453 (1984).
- [50] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A simple empirical N-body potential for transition metals," *Philosophical Magazine A* **50**(1), 45–55 (1984).
- [51] A. P. Sutton and J. Chen, "Long-range Finnis-Sinclair potentials," *Philosophical Magazine Letters* **61**(3), 139–146 (1990).
- [52] Y. Kimura, Y. Qi, T. Çağın, and W. G. III, "The Quantum Sutton-Chen Many-Body Potential for Properties of fcc Metals." Caltech ASCI p. 51 (1998).
- [53] H. Rafii-Tabar and A. P. Sutton, "Long-range Finnis-Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys," *Philosophical Magazine Letters* **63**(4), 217–224 (1991).
- [54] F. Baletto, "Energetics, Thermodynamics and Growth Kinetics of Nanoclusters," Ph.D. thesis, Università degli Studi di Genova (2007).
- [55] F. Baletto and R. Ferrando, "Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects," *Reviews of Modern Physics* **77**, 371–423 (2005).

- [56] J. M. Montejano-Carrizales, M. P. Iñiguez, J. A. Alonso, and M. J. López, “Theoretical study of icosahedral Ni clusters within the embedded-atom method,” *Physical Review B* **54**(8), 5961–5969 (1996).
- [57] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, and J. L. Morán-López, “Direct enumeration of the geometrical characteristics of clusters,” *NanoStructured Materials* **8**(3), 269–287 (1997).
- [58] J. M. Montejano, J. L. Rodríguez, C. Gutierrez-Wing, M. Miki, and M. José-Yacamán, “Crystallography and Shape of Nanoparticles and Clusters,” *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **X**, 1–44 (2004).
- [59] W. Smith, T. R. Forester, and I. T. Todorov, *The DL POLY Classic User Manual*, STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD Cheshire, UK, 1st ed. (2012).
- [60] G. Guisbiers, S. Mejía-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, R. Whetten, and M. José-Yacamán, “Gold–Copper Nano-Alloy, "Tumbaga", in the Era of Nano: Phase Diagram and Segregation,” *Nano Letters* **14**, 6718–6726 (2014).
- [61] F. A. Lindemann, “Über die Berechnung molekularer Eigen-frequenzen,” *Physikalische Zeitschrift* **11**(14), 609–612 (1910).
- [62] C. Chakravarty, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, “Lindemann measures for the solid-liquid phase transition,” *The Journal of Chemical Physics* **126**(204508), 1–10 (2007).
- [63] A. Aguado and M. F. Jarrold, “Melting and Freezing of Metal Clusters,” *Annual Review of Physical Chemistry* **62**, 151–172 (2011).
- [64] H. A. Alarifi, M. Atis, C. Özdoğan, and Y. Zhou, “Molecular Dynamics Simulation of Sintering and Surface Premelting of Silver Nanoparticles,” *Materials Transactions* **54**(6), 884–889 (2013).
- [65] C. Dai, P. Saidi, H. Song, Z. Yao, M. R. Daymond, and J. J. Hoyt, “A test of a phenomenological model of size dependent melting in Au nanoparticles,” *Acta Materialia* **136**, 11–20 (2017).

-
- [66] C. Rodríguez-Proenza, J. Palomares-Báez, and M. Chávez-Rojo, “Atomic Surface Segregation and Structural Characterization of PdPt Bimetallic Nanoparticles,” *Materials* **11**(1882), 1–15 (2018).
- [67] T. P. Martin, U. Näher, H. Schaber, and U. Zimmerman, “Evidence for a size-dependent melting of sodium clusters,” *J. Chem. Phys.* **100**(3), 2322–2324 (1994).
- [68] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and U. Landman, “Melting of gold clusters,” *Physical Review B* **60**(7), 5065–5077 (1999).
- [69] A. P. Chernyshev, “Melting of surface layers of nanoparticles: Landau model,” *Materials Chemistry and Physics* **112**, 226–229 (2008).
- [70] H. Baker *et al.*, *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, Vol. 3*, vol. 3 (ASM International, Metals Park, OH, USA, 1992).
- [71] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, and J. Kollár, “The surface energy of metals,” *Surface Science* **411**, 186–202 (1998).
- [72] M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, and X. Meng, “Phase Diagram of Continuous Binary Nanoalloys: Size, Shape, and Segregation Effects,” Nature Publishing Group pp. 1–10 (2017).
- [73] S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales, and M. José-Yacamán, “Two-Stage Melting of Au–Pd Nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(26), 12,884–12,889 (2006).