

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Modelado del autoensamblado, estructura y propiedades ópticas de superestructuras en la Nanoescala

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires, área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Lic. Leandro Luis Missoni

Director de Tesis: Dr. Mario Eugenio Tagliazucchi
Co-Directora de Tesis: Dra. María Luz Martínez Ricci
Consejero de Estudios: Dr. Ricardo Martín Negri
Lugar de trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
Fecha de defensa: 12/06/2025

Resumen

Los supercristales de nanopartículas (SCNPs), materiales formados por nanopartículas que se autoensamblan para formar sistemas periódicos en dos o tres dimensiones forman parte del conjunto de nuevos materiales que se estudian en la escala nanoscópica con potenciales respuestas ópticas únicas. La termodinámica del autoensamblado juega un papel fundamental en la gran mayoría de síntesis de SCNPs. En esta tesis, se utilizó una Teoría Molecular (MOLT, por sus siglas en inglés) para estudiar la estabilidad termodinámica relativa y estructura interna de SCNPs que permitió un estudio sistemático de las simetrías supercristalinas típicas encontradas en experimentos. Además, se avanzó en el desarrollo de una nueva implementación de MOLT que permite el estudio de sistemas sin solvente, lo cual permite el estudio de SCNPs en su etapa final de cristalización. Estos resultados fueron validados mediante simulaciones de dinámica molecular. En vistas a las posibles aplicaciones de estos SCNPs en fotónica, se estudiaron las propiedades ópticas de SCNPs metal-dieléctrico bidimensionales. Primeramente, mediante MOLT se caracterizaron las estructuras de equilibrio de estos arreglos, y luego se calculó su función dieléctrica mediante un método de homogeneización de índice de refracción implementado en el software libre *Photonic*. Finalmente, a partir de estos resultados, se estudiaron estructuras fotónicas unidimensionales formadas por cristales fotónicos y películas delgadas de SCNPs capaces de generar modos localizados Tamm así como su potencial como sensores de cambio de índice de refracción y focalización de energía lumínica en regiones sub-longitud de onda.

Abstract

Title: Modeling self-assembly, structure, and optical properties of superstructures at the Nanoscale

Nanoparticle superlattices (NPSLs) are materials made up of nanoparticles that self-assemble to form periodic systems in two or three dimensions and are part of the set of new materials studied at the nanoscopic scale with unique potential responses. The thermodynamics of self-assembly plays a fundamental role in the vast majority of NPSLs synthesis. In this thesis, a Molecular Theory (MOLT) was used to study the relative thermodynamic stability and internal structure of SCNPs that allowed a systematic study of the typical supercrystalline symmetries found in experiments. In addition, progress was made in the development of a new implementation of MOLT that allows the study of solvent-free systems, which allows the study of SCNPs in their final stage of crystallization. These results were validated by molecular dynamics simulations. In view of the possible applications of these SCNPs in photonics, the optical properties of two-dimensional metal-dielectric SCNPs were studied. First, the equilibrium structures of these arrangements were characterized using MOLT, and then their dielectric function was calculated using a refractive index homogenization method implemented in the free software *Photonic*. Finally, based on these results, one-dimensional photonic structures composed of photonic crystals and thin films of SCNPs capable of generating localized Tamm modes were studied, as well as their potential as sensors for refractive index shifts and focusing light energy in subwavelength regions.

Agradecimientos

El presente trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y el acompañamiento de mucha gente que aprecio mucho y me gustaría dedicarles unas breves palabras.

A mis directores, Mario y Luz, por el tiempo, la dedicación, las horas en reuniones discutiendo resultados, las charlas científicas (y no tanto) y la paciencia en todo momento. Realmente, no podría haber tenido mejores guías para emprender este camino de aprendizaje. Gracias infinitas.

A Guille, por la oportunidad de trabajar con su grupo, ayudarme con *Photonic* y permitirme usar su equipamiento, siempre con la mejor predisposición y amabilidad.

A mi novio, Santy, gracias por acompañarme siempre, en los momentos más lindos y en los que me costaba seguir, sos lo más hermoso del Mundo. Te amo!!!

A Ale, Rober, Mili, Alicia, Pato y Agus, por todo el cariño que siempre me han dado, haciéndome sentir parte de esa hermosa familia.

A mi abuelo Luis, siempre a mi lado, por todo el amor y el apoyo que supo darme, te extraño siempre.

A Mabel y a Héctor, los mejores tíos que uno podría tener, que me apoyaron en todo momento en las buenas y en las malas, siempre con una sonrisa para acompañarme.

A Susana y Norberto, a los cuales les debo gran parte de la pasión que tengo por la ciencia, y a la química en particular, algo que siempre estará conmigo.

A Ernesto y al Grupo de Electroquímica Molecular, por haberme introducido al mundo de la investigación científica y gracias a eso estar dando este paso.

A mis padres, Luis y Stella y a mi hermano Agus. Sin ellos no sería la persona que soy hoy y siempre voy a agradecerles por eso.

A mis compañeros de oficina, Gerva, Yami y Gaby, por las charlas y el excelente ambiente laboral que compartimos durante estos años, y más aún, darme la oportunidad de compartir una amistad que aprecio mucho. A Lucy por supuesto, por todos los cafés y las charlas de apoyo que me ayudaron a pasar la última parte de la escritura.

A los chicos de las oficinas P8 y E1 (y otras!), por todos los excelentes momentos que compartimos durante estos años. Especialmente a Freddy, Luis, Tomy, Toby, Andresa, Facu, Maxi, Churio, Jony(x3), y seguramente mucha gente que no quiero olvidar y les agradezco por siempre tener un minuto para charlar tanto de un problema interesante de cuántica o la serie del momento.

A Nacho y Pris, los mejores amigos y compañeros que me ha dado la carrera y que siempre me han apoyado en todo el recorrido desde la carrera hasta este punto. Los quiero muchísimo!

A Dani, un amigo que siempre está para apoyarme y cuya amistad no puedo más que agradecer infinitamente.

A Pili, por la amistad y compañía que me dio durante el doctorado, siempre con las palabras adecuadas en el momento adecuado.

A Nahue, un amigazo, y a su abuela Pochi, que siempre van a tener mi gratitud por la ayuda que me brindaron en los momentos más complicados de mi vida. Siempre agradecido con ustedes. También a Kev y Damián, los mejores amigos que me he tenido la suerte de encontrar.

A todos los miembros del Grupo de Interfases y Materiales Blandos y del Laboratorio de Superficies y Materiales Funcionales, que me brindaron su apoyo en todo momento y permitiéndome aprender sobre muchísimos temas gracias a los seminarios y reuniones que compartimos.

A Alex Travesset y su grupo, que me recibieron en Iowa con una gran predisposición para enseñarme y hacer que mi estancia en Ames haya sido una experiencia muy valiosa, tanto en lo científico como en lo personal. En esto, también tengo que incluir a Juan y José, que hicieron de mi paso por allá una maravilla.

A las secretarias del DQIAQF, Ale y Naty, por su buena predisposición para ayudarme con todas las dudas sobre el doc y la docencia que me han surgido (y me seguirán surgiendo!).

Al DQIAQF, una institución de la cual soy orgullosamente docente y considero más que un trabajo, sino una forma de devolver a la sociedad lo que me ha brindado gracias a la Universidad Pública, Gratuita y de Calidad.

Al INQUIMAE, al cual le debo gran parte de mi formación científica.

A CONICET, por brindarme la Beca Doctoral con la cual pude realizar el presente trabajo.

Por último, agradezco profundamente a la Universidad de Buenos Aires y en particular a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, que me ha formado durante los últimos años, no solo en lo académico sino como persona.

Lista de abreviaturas

bcc	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
bct	Estructura tetragonal centrada en el cuerpo
BGF	*Band gap* fotónico
DM	Dinámica molecular
fcc	Estructura cúbica centrada en las caras
FOM	Figura de Mérito
FWHM	Ancho completo a la mitad del máximo
GISAXS	Dispersión de rayos X de ángulo pequeño con incidencia rasante
GIWAXS	Dispersión de rayos X de ángulo gigante con incidencia rasante
H	Capa de índice de refracción alto
hcp	Estructura hexagonal compacta
H^P	Capa porosa de índice de refracción alto
L	Capa de índice de refracción bajo
L^P	Capa porosa de índice de refracción bajo
M	Capa de metal
$Meta_p^{n_P}$	Metamaterial de NVs recubiertas por ligandos de n_p segmentos y factor de forma p
MIM	Estructura Metal-Aislante-Metal
MOLT	Teoría Molecular
MOLT-CF	Teoría Molecular para Fluidos Compresibles
NP	Nanopartícula
NV	Nanovarilla
O_h	Octaédrico
OPLS	Potenciales optimizados para simulaciones de líquidos
PhC	Cristal fotónico
PhS	Estructura fotónica
sc	Estructura cúbica simple
RIS	Modelo de estados rotacionales isoméricos
RIU	Unidad de índice de refracción
SCNPs	Supercristal de nanopartículas

SEM	Microscopía de barrido eléctronico
SPP	Plasmón polaritónico de superficie
TEM	Microscopía de transmisión eléctronica
T_h	Tetraédrico
TPP	Plasmón polaritónico Tamm

Índice general

1. Introducción **15**

1.1. Supercristales de nanopartículas (SCNPs) 16

1.2. Aplicaciones de SCNPs en fotónica y plasmónica: Metamateriales 20

1.3. Motivación y organización de la Tesis 23

2. Teoría e implementación numérica **33**

2.1. Teoría Molecular 33

2.1.1. Formulación básica de la Teoría Molecular para una superficie recubierta de ligandos 34

2.1.2. Restricciones: Lagrangiano de MOLT 38

2.1.3. Minimización del lagrangiano 39

2.1.4. Discretización y resolución numérica 40

2.2. Teoría electromagnética 41

2.2.1. Ecuaciones de Maxwell 41

2.2.2. Relaciones constitutivas y condiciones de contorno 42

2.2.3. Propagación en medios homogéneos 44

2.2.4. Condiciones de contorno en estructuras fotónicas 1D 45

2.2.5. Método de la matriz de transferencia (MMT) 47

2.2.6. Obtención de los campos 50

2.2.7. Implementación del método de la matriz de transferencia 51

2.2.8. Métodos de homogeneización de ϵ 51

2.2.9. Método de homogeneización de sistemas complejos 53

2.2.10. Implementación del cálculo de $\hat{\epsilon}^M$: *Photonic* 54

3. Efectos del solvente en el autoensamblado de SCNPs **61**

3.1. Composición de los SCNPs estudiados 61

3.2. Estructura interna de un SCNP en presencia de solvente 64

3.3. Energía libre de Helmholtz en función del contenido de solvente 66

3.4. Contribuciones a la energía libre de Helmholtz 69

3.5. Efectos de las NPs en la estabilidad relativa entre las fases fcc y bcc 73

3.6. Efectos de interacciones de muchos cuerpos entre las NPs 75

3.7. Conclusiones parciales 76

4. Distorsiones tetragonales en SCNPs **81**

4.1. Estructuras bct como intermediarios en la transición fcc/bcc 81

4.2. Hipótesis del origen de los intermediarios bct en SCNPs 82

4.3. Estructuras bct en supercristales *bulk* de NPs esféricas 83

4.4. Estructuras bct en películas delgadas de NPs esféricas 85

4.5. Estructuras bct en supercristales de NPs no esféricas 88

4.6. Origen de las estructuras bct en NPs no esféricas 92

4.7. Conclusiones parciales 95

5. Teoría Molecular para Fluidos Compresibles (MOLT-CF) y su aplicación en SCNPs **101**

5.1. Interacciones repulsivas en MOLT 101

5.2. Teoría Molecular para Fluidos Compresibles (MOLT-CF) 103

5.3. Validación de MOLT-CF para un solvente puro 105

5.4. Criterio de estabilidad termodinámica para SCNPs 105

5.5. SCNPs en ausencia de solvente 107

5.6. SCNPs en presencia de solvente 109

5.7. Validación de MOLT-CF mediante dinámica molecular 114

5.8. Conclusiones parciales 116

5.9. Apéndice I: Obtención de la energía libre de Helmholtz mediante dinámica molecular 118

5.10. Apéndice II: Parámetros del modelo OPLS 119

6. Metamateriales 2D de sección superelipsoidal: desde la termodinámica hacia la respuesta óptica **123**

6.1. Descripción de los metamateriales estudiados 123
6.2. Modelado termodinámico 125
6.3. Método de integración numérica entre MOLT-CF y *Photonic* 125
6.4. Efecto de la distribución de fases en la respuesta óptica 129
6.5. Función dieléctrica macroscópica de los metamateriales 131
6.6. Conclusiones parciales 136

7. Aplicaciones: Resonancias Tamm en estructuras fotónicas con metamateriales **141**

7.1. Modos Tamm en estructuras fotónicas 1D 142
7.2. Estructuras *Metal-Insulator-Metal* (MIM) 144
7.3. Efectos de simetría en modos Tamm 148
7.4. Estructuras M-PhS-M como sensores por índice de refracción 154
7.5. Efectos de simetría en modos acoplados MIM-Tamm 156
7.6. Analogía cuántica del sistema óptico 160
7.7. Modos Tamm en estructuras fotónicas con metamateriales 164
7.8. Conclusiones parciales 171

8. Conclusiones y perspectivas **177**

Trabajos publicados **183**

Publicaciones directamente relacionadas con la Tesis 183
Otras publicaciones 183

Capítulo 1

Introducción

La *nanotecnología* es la tecnología basada en materiales cuyas longitudes características se encuentran entre 1 y 100 nm. En esa escala, la materia puede adquirir propiedades que no posee cuando se encuentra en su estado macroscópico, conocido como *bulk*. Estas diferencias se pueden encontrar en su propiedades ópticas,[1, 2] eléctricas, magnéticas[3] y de transmisión de calor,[4] entre otras. En 1959, Richard Feynman en su charla titulada "*There's Plenty of Room at the Bottom*"[5] expuso algunas de las ideas que llevaron al desarrollo de la nanotecnología moderna, en la cual propuso que el control a nivel atómico de la materia llevaría a grandes avances en la física, química e ingeniería. En este sentido, en los últimos 40 años se han realizado innumerables descubrimientos y desarrollos tecnológicos que se basan en *nanomateriales*. Algunos de los ejemplos más importantes provienen del campo de la electrónica, como el desarrollo de transistores MOSFET (por sus siglas en inglés, *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*), los cuales son la base de los microprocesadores modernos. Actualmente, existen comercialmente microprocesadores que poseen en el orden de 10^9 transistores MOSFET de 14 nm cada uno, en un volumen del orden de 1 cm^3.[6] También existen aplicaciones en medicina, donde se utilizan los llamados liposomas para el encapsulamiento de moléculas de relevancia biológica tales como fármacos, fragmentos de ADN y ARN para la confección de vacunas[7] y tratamientos para el cáncer.[8] En particular, el uso de nanomateriales para el transporte dirigido de fármacos en el organismo es un tema de gran importancia en la biomedicina actual.[9]

Una de las plataformas nanotecnológicas más utilizadas son las nanopartículas (NPs), las cuales poseen diversas aplicaciones en la industria.[10] La mayoría de estas aplicacio-

nes involucran su utilización como aditivos de mezclas, para mejorar o modificar ciertas propiedades de interés. Por ejemplo, el dióxido de titanio (TiO_2) nanoparticulado es un componente de pinturas y pigmentos, a la vez que es utilizado en protectores solares debido a su alta absorción en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Por otro lado, existen diversas aplicaciones de NPs en la catálisis heterogénea, tanto como soporte de los componentes activos, o como catalizadores en sí. Esto es debido a sus altas superficies específicas, lo que permite mejorar las capacidades catalíticas del conjunto. Es interesante notar que todas estas aplicaciones hacen uso de NPs con un escaso control de la dispersión de tamaños, ya que generalmente esto no afecta significativamente su desempeño.

Sin embargo, existe un gran interés en el desarrollo de dispositivos en los cuales se aprovechen las propiedades que presentan las NPs en función de su tamaño y morfología precisa. En las últimas dos décadas, se han realizado avances en la síntesis de NPs *monodispersas*,[11–13] con las cuales es posible optimizar las propiedades de interés mediante cambios en las condiciones de formación de las NPs. En este sentido, la capacidad de producir NPs monodispersas, es decir, cuya distribución de tamaños posea una baja dispersión, es de vital importancia. Existen diversas técnicas para sintetizar NPs, que generalmente se clasifican como métodos *top-down* y *bottom-up*.[14] Los métodos *top-down* se basan en obtener las NPs a partir del material *bulk*, por ejemplo mediante la molienda de un sólido. Estos métodos pueden producir una gran cantidad de NPs, pero es difícil controlar el tamaño final y la forma de las NPs obtenidas. Por otro lado, son económicamente más accesibles que los métodos *bottom-up*. Los métodos *bottom-up* consisten en el uso de precursores atómicos o moleculares para la síntesis de las NPs, típicamente mediante síntesis química. Estos métodos permiten un control del tamaño y la forma de las NPs, mediante la modificación de las condiciones de síntesis. El uso de técnicas *bottom-up* para la síntesis de NPs ha permitido el desarrollo de nanomateriales donde las NPs se comportan como "super-átomos", capaces de autoensamblarse para formar estructuras ordenadas conocidas como *supercristales de nanopartículas*. En la Figura 1.1a, b y c, se muestran algunos ejemplos de micrografías electrónicas de muestras de NPs monodispersas.[15–20]

1.1. Supercristales de nanopartículas (SCNPs)

Los SCNPs son materiales formados por NPs que presentan un ordenamiento periódico en una, dos o tres dimensiones.[21] En este sentido, se pueden considerar a los SCNPs como

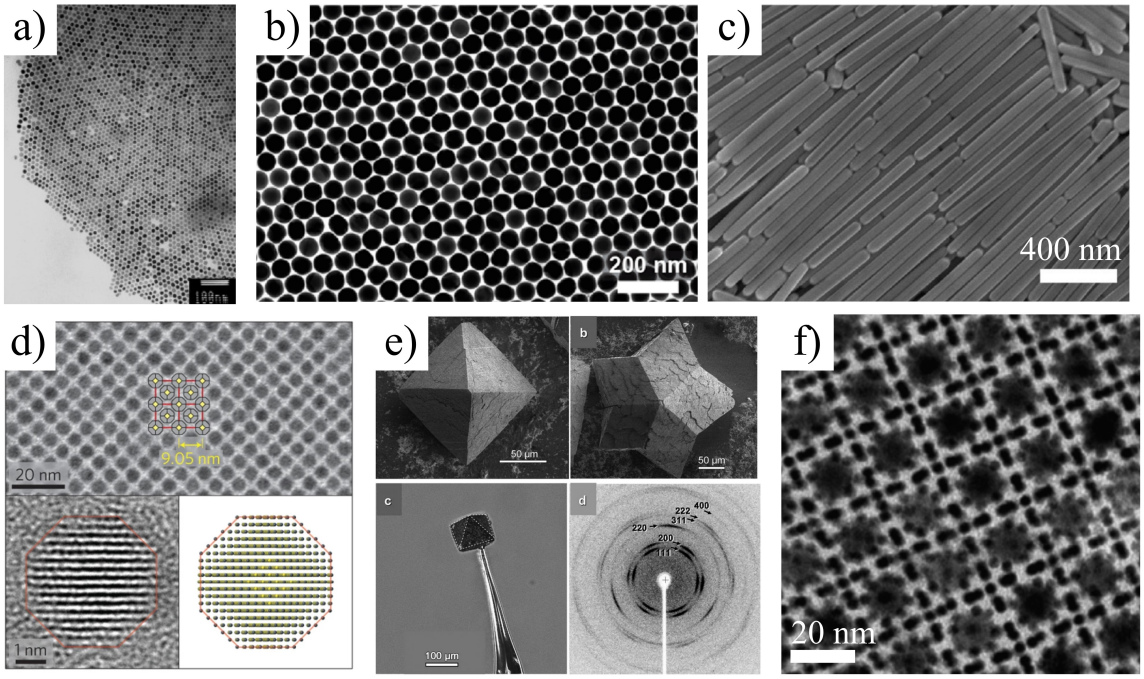


Figura 1.1: Ejemplos de muestras de nanopartículas monodispersas sintetizadas por métodos *bottom-up* y supercristales de nanopartículas, tomados de bibliografía. a) Micrografía de transmisión electrónica (TEM) de NPs de PbSe de 13 nm. Imagen tomada de [15]; b) Micrografía TEM de NPs de Au de 63 nm. Imagen tomada de [16]; c) Micrografía de barrido electrónico (SEM) de nanovarillas de Ag de aproximadamente 450 nm de largo. Imagen tomada de [17]; d) Micrografía TEM de un supercristal de NPs de PbS de 5,6 nm. En la imagen inferior, se muestra una micrografía TEM de alta resolución donde se observan los planos cristalinos de una NP y un esquema de los mismos. Imagen tomada de [18]; e) En la parte superior, micrografías SEM de SCNPs de PbS en dos morfologías distintas. En la parte inferior, micrografía óptica de un SCNPs octaédrico y su correspondiente patrón de difracción de rayos X. Imagen tomada de [19]; f) Ejemplo de un SCNPs binario, formado por NPs de Au de 3,8 nm y NPs de Fe_3O_4 de 13,4 nm. Imagen tomada de [20].

estructuras análogas a los cristales iónicos o moleculares, pero cuyas unidades de construcción son NPs en lugar de átomos, moléculas o iones. Existe una gran variedad de NPs capaces de formar SCNPs, pero las más utilizadas generalmente están formadas por metales (Au, Ag, etc.) o por semiconductores (como CdX, X = S, Se, Te, PbS, óxidos, etc.). En general, dichas NPs también poseen un recubrimiento molecular en su superficie, el cual modifica su estabilidad coloidal.[22] Los ligandos moleculares utilizados más comúnmente en la síntesis de SCNPs, son alquiltioles, ácidos carboxílicos y alquilaminas,[23] aunque también se utilizan ligandos polímericos[24] y ADN.[25] La gran variedad de núcleos inorgánicos y ligandos genera una gran versatilidad en las propiedades de estos materiales. Así, es posible encon-

trar SCNPs formados tanto por un tipo de NPs, como sistemas binarios, cuyas estructuras son análogas a sistemas cristalinos representativos como NaCl, AlB_2 y $MgZn_2$.[26] También, se han reportado estructuras cuasicristalinas de NPs, que presentan estructuras análogas a cuasicristales de aleaciones intermetálicas que presentan simetría dodecagonal.[27] La formación de los SCNPs generalmente se lleva a cabo mediante la evaporación lenta de soluciones de NPs en solventes orgánicos, tales como *n*-hexano y tolueno. En la Figura 1.2, se muestra un esquema simple de la composición y formación de los SCNPs, mientras que en las Figuras 1.1d, e y f se muestran ejemplos de SCNPs realizados experimentalmente, tomados de bibliografía.

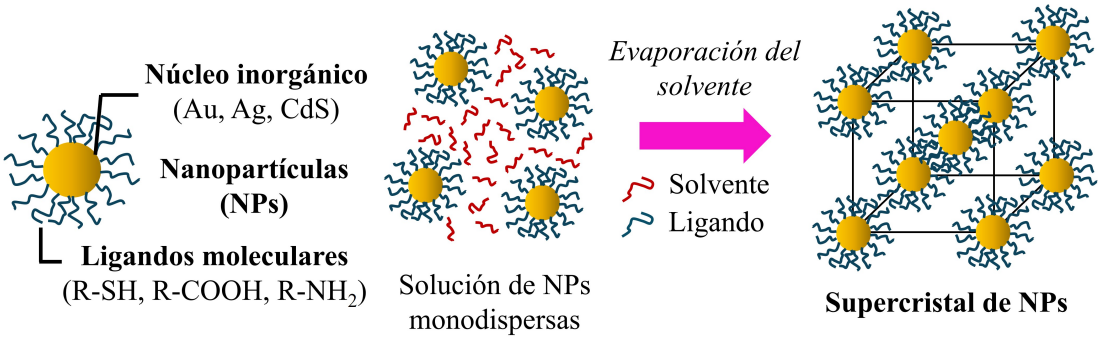


Figura 1.2: Esquema simplificado de la composición y formación de un SCNPs.

La diversidad estructural de los SCNPs da como resultado una amplia variedad de potenciales aplicaciones para estos sistemas. Entre las aplicaciones más importantes de los SCNPs se destacan las provenientes del campo de la fotónica, la plasmónica y la nanoelectrónica.[28–30] En el campo de la óptica, las NPs con núcleos metálicos poseen resonancias plasmónicas, las cuales generan una concentración de la energía del campo eléctrico en las cercanías de las NPs cuando son iluminadas con luz de una determinada frecuencia. En particular, cuando se acercan NPs entre sí, se generan efectos de acoplamiento que modifican la respuesta óptica con respecto a las NPs aisladas. Las aplicaciones en este campo requieren un control muy preciso de las estructuras a escala nanométrica, por lo que la racionalización de las propiedades de las NPs que dan una determinada superestructura cristalina es importante a la hora de diseñar su síntesis. Actualmente, existen técnicas como la nanolitografía[31] que permiten la construcción de dispositivos en esta escala con gran precisión. La principal desventaja es el uso de equipamiento sofisticado, tanto instrumentalmente como en las condiciones de instalación de dichos instrumentos. De esta manera,

la posibilidad de fabricar estructuras autoensambladas a escala nanométrica a partir de bloques de construcción simples abre la posibilidad de desarrollar dispositivos complejos a partir de síntesis química, lo que supone una disminución tanto en tiempo como en costo de fabricación, con un gran potencial para el escalado de las síntesis involucradas. La mayor dificultad en esta área se encuentra en entender los principios que rigen la formación de los sistemas autoensamblados de NPs en relación a sus componentes, con el objetivo de facilitar el diseño de una determinada estructura, conociendo las propiedades morfológicas y fisicoquímicas que caracterizan las NPs utilizadas y sus condiciones de formación, tales como solventes y temperatura.

Las propiedades de estabilidad termodinámica relativa entre distintos arreglos supercristalinos de NPs es una característica importante a la hora de proponer estos materiales en aplicaciones. Existen diversos modelos utilizados para racionalizar el empaquetamiento de NPs. En primer lugar, el modelo más conocido y utilizado es el modelo de esferas rígidas,[32] en el cual las NPs son consideradas como objetos impenetrables, cuyos diámetros efectivos dependen tanto del radio del núcleo inorgánico, como de la capa de ligandos. Típicamente, el modelo de esferas rígidas representa correctamente el comportamiento de coloides en los cuales el diámetro del núcleo es mucho mayor que la longitud máxima de los ligandos. En el caso de NPs de radios del orden de 5 nm, dicha aproximación no es válida. En particular, en el caso de SCNPs de un solo componente, el modelo de esferas rígidas predice que las estructuras cristalinas más estables son aquellas que presentan la máxima fracción de empaquetamiento, es decir, sistemas que presentan ordenamientos tipo cúbico centrado en las caras (fcc), hexagonal compacto (hcp) o hexagonal compacto aleatorio (rhcp). Experimentalmente, se han observado una gran cantidad de sistemas que forman estructuras cúbicas centradas en el cuerpo (bcc), las cuales se forman durante el proceso de secado del solvente del SCNPs, y se ha demostrado que existen transiciones reversibles fcc $\rightarrow$ bcc. Esto es un indicio de que, en ciertas condiciones, la estructura de menor fracción de empaquetamiento, bcc, es más estable que la estructura fcc.

Otros modelos utilizados para el estudio del autoensamblado de NPs son aquellos basados en potenciales de interacción aditivos de a pares.[33, 34] Generalmente, los potenciales más utilizados son de tipo atractivo-repulsivo, tales como el potencial de Lennard-Jones. Estos modelos de grano grueso no poseen una descripción detallada de las interacciones atómicas entre los componentes del sistema y por lo tanto permiten llevar a cabo simulaciones de la dinámica del autoensamblado para sistemas muy grandes, del orden de miles

de NPs, a un bajo costo de recursos computacionales. Se ha demostrado que estos potenciales son capaces de formar estructuras supercristalinas de baja fracción de llenado. Sin embargo, suelen carecer de poder predictivo debido a que la relación entre los parámetros que caracterizan estos potenciales y las características de la NPs y su capa de ligandos no son claras. Aún más importante, se ha demostrado, tanto experimentalmente[35] como por simulaciones de dinámica molecular,[36, 37] que los efectos de interacciones de muchos cuerpos juegan un rol importante en las propiedades de los SCNPs, los cuales no pueden ser reproducidos por potenciales aditivos de a pares por su misma construcción. Así, se han propuesto potenciales efectivos que consideran las interacciones de dos y tres cuerpos, tales como el presentado en el trabajo de Zhou *et al.* ,[38] donde se propone un potencial de esta clase, parametrizado mediante técnicas de *machine-learning*. Sin embargo, los potenciales efectivos de muchos cuerpos presentan el problema de ser parametrizados para un tipo particular de NPs (tamaño, morfología, tipo de ligandos), mediante el muestreo extenso de las posibles configuraciones entre las NPs. Debido a esto, cada sistema que se desea estudiar mediante estos potenciales necesita de muestreo y parametrización, por lo que su generalización a otros sistemas (por ejemplo, cambiar el tamaño de las NPs) presenta dificultades en la mayoría de los casos.

1.2. Aplicaciones de SCNPs en fotónica y plasmónica: Metamateriales

El orden y los tamaños característicos que presentan los SCNPs los convierte en materiales atractivos para la fabricación de *metametariales ópticos*. Los metamateriales son materiales artificiales cuyos componentes básicos presentan un tamaño mucho menor que la longitud de onda de las ondas electromagnéticas, en el rango de diseño del mismo.[39] Típicamente, los metamateriales se componen de estructuras metal-dieléctrico, con tamaños característicos menores a $\lambda/10$, donde λ es la longitud de onda de interés. En el caso del rango óptico, esto corresponde aproximadamente a tamaños máximos entre 30 nm y 80 nm. El potencial de los metamateriales para sus aplicaciones en la manipulación de ondas electromagnéticas se debe principalmente a su capacidad de presentar permitividades eléctricas y permeabilidades magnéticas efectivas (ϵ_M y μ_M, respectivamente) que no se encuentran en materiales convencionales. En particular, los metamateriales con índice de refracción

negativo,[40, 41] con dispersión hiperbólica[42–44] y los absorbedores perfectos[45] son algunas de las propiedades inusuales que pueden lograrse mediante un diseño apropiado. Sus potenciales aplicaciones como la fabricación de superlentes,[46, 47] "capas de invisibilidad"[48] y para colección de energía lumínica[49] han sido analizados extensamente durante los últimos 20 años. En la Figura 1.3 se muestran algunos ejemplos de realizaciones experimentales de metamateriales ópticos.[50–52]

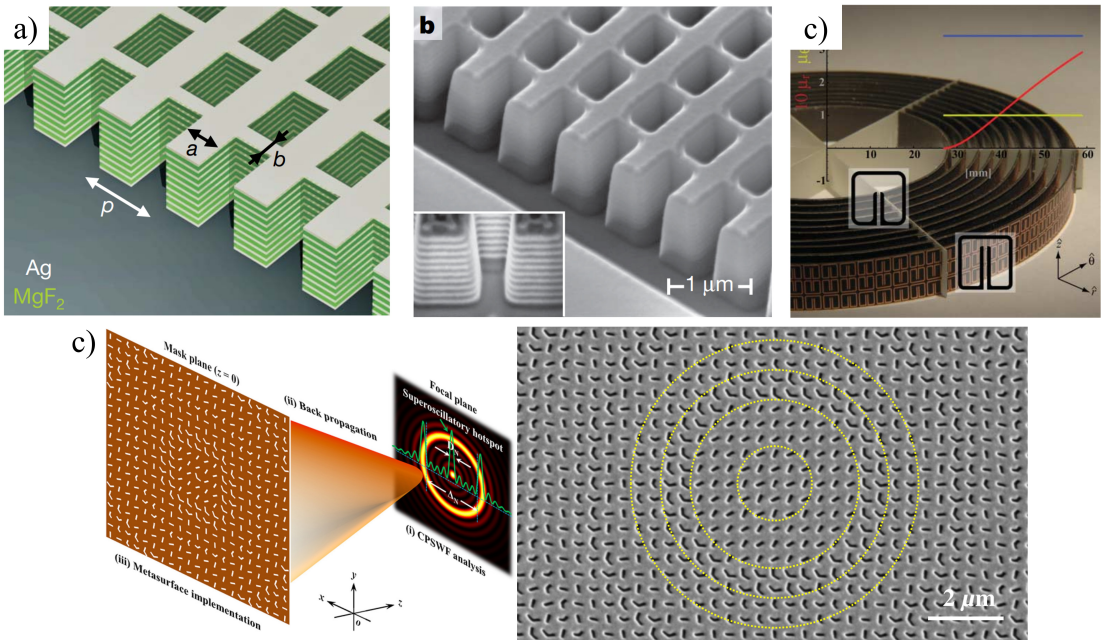


Figura 1.3: Ejemplos de metamateriales ópticos realizados experimentalmente, tomados de bibliografía. a) Esquema y micrografía SEM de un metamaterial de indice de refracción negativo en el infrarrojo, compuesto de una multicapa nanoestructurada de Ag y MgF_2. Imagen tomada de [50]; b) Dispositivo de "invisibilidad" electromagnética para radiación de microondas, construido mediante el acoplamiento de resonadores de anillos partidos (conocidos como *split ring resonators* en inglés). Imagen tomada de [51]; c) Esquema de la propagación de la luz y micrografía SEM de un superlente formado por agujeros de tamaño sub-longitud de onda sobre una lámina de Au de 100 nm de espesor. Imagen tomada de [52].

Dentro de los metamateriales, existe un gran interés en los ensambles de materiales plasmónicos, que son sistemas que aprovechan la interacción de los electrones libres en un metal con la luz, la cual induce oscilaciones colectivas de los electrones en el material. Estas oscilaciones se conocen como *plasmones*.[53] Existe una gran variedad de plasmones, los cuales se suelen clasificar según su origen. Por un lado, en el seno de un metal se pueden generar oscilaciones longitudinales de los electrones llamados plasmones de volumen o *bulk*,

pero estos no pueden ser excitados con luz debido a la propagación transversal de las ondas electromagnéticas.[54] Por otro lado, existen los llamados plasmones polaritónicos de superficie (SPPs, por sus siglas en inglés, *Surface Plasmon Polaritons*), los cuales son conocidos por ser excitaciones propagantes de los electrones de conducción de un metal en la interfaz con un dieléctrico. Son muy utilizados en técnicas de detección basadas en cambios del índice de refracción de la superficie del metal, debido a la alta sensibilidad a los cambios superficiales de la resonancia plasmónica, en particular en su posición espectral con respecto al ángulo de incidencia.[55, 56] En nanopartículas metálicas donde el tamaño de las estructuras es mucho menor que la longitud de onda de excitación, es posible generar los llamados plasmones localizados de superficie. Estas resonancias son las responsables de los colores que se observan en suspensiones de NPs metálicas en un medio dieléctrico, y han sido utilizadas desde la antigüedad para la coloración de vidrios y cerámicas.[57] Un aspecto interesante de las resonancias plasmónicas en NPs es su capacidad para concentrar el campo eléctrico en regiones muy cercanas a las NPs. Este tipo de concentración de energía se da en regiones sub-longitud de onda, lo cual resulta de gran interés debido a su capacidad de superar el límite de difracción.[58] En particular, es posible utilizar NPs que se encuentran muy cercanas entre sí para generar efectos de acoplamiento de los campos electromagnéticos entre ellas. Esto lleva a la formación de *hot spots* ("puntos calientes") donde el campo eléctrico puede incrementarse en varios órdenes de magnitud con respecto al campo incidente. Este tipo de efectos ha sido extensamente estudiado para aplicaciones en sensado, particularmente para espectroscopía Raman, donde la concentración de campo eléctrico local produce una intensificación del efecto Raman en regiones muy cercanas (del orden de 1 nm) a las NPs metálicas.[59]

La capacidad de sintetizar nanopartículas que presentan modificaciones superficiales tales como ligandos capaces de reaccionar ante distintos estímulos externos ha abierto las puertas para la fabricación de dispositivos capaces de utilizar las propiedades plasmónicas para el sensado de diversos parámetros de forma local, tales como la temperatura,[60] la concentración de H^+[61] y biomoléculas como proteínas y ADN/ARN.[62–64] Una de las estrategias utilizadas para mejorar la interacción entre las NPs y los analitos es mediante el uso de *hot spots*. En este sentido, los SCNPs con núcleos de metales nobles como oro y plata han surgido como una alternativa interesante. Esto es debido a que su ordenamiento regular permite un control preciso de los acoplamientos entre NPs vecinas, a la vez permiten la presencia de una gran cantidad de *hot spots* por unidad de volumen. Por ejemplo, para

un arreglo cúbico centrado en las caras, el número de posibles *hot spots* es de 12 por celda unidad, en un volumen de aproximadamente 150 nm^3. Sin embargo, la intensificación del campo eléctrico también se ve afectada por el comportamiento colectivo del supercristal. Debido a esto, los SCNPs pueden presentar respuestas electromagnéticas efectivas que son difíciles o imposibles de lograr en materiales convencionales.

En este sentido, la respuesta dieléctrica efectiva de los SCNPs formados por NPs metálicas son una plataforma interesante para la construcción de estructuras fotónicas, que poseen resonancias ópticas cuya posición espectral puede depender de factores externos, como la concentración de un determinado analito. Además, se pueden utilizar dichas resonancias para intensificar el campo eléctrico en determinadas regiones de la estructura. La generación de estas resonancias ópticas es de gran interés en diversas aplicaciones.[54] En particular, una de las estrategias que han surgido para fabricar dispositivos que posean este tipo de respuestas es mediante la utilización de cristales fotónicos acoplados a metales. En ciertos casos, es posible generar un tipo de modos resonantes conocidos como plasmones polaritónicos Tamm (TPPs, por sus siglas en inglés, *Tamm plasmon polaritons*), los cuales poseen algunas ventajas con respecto a los SPPs,[65] en particular a la forma de excitación de los mismos, dado que no requieren condiciones de acople óptico como prismas o redes de difracción. Así, la optimización de la localización espectral, los factores de calidad y la concentración de energía sub-longitud de onda producidos por los TPPs mediante la utilización de metamateriales puede ser una alternativa interesante para el desarrollo de dispositivos ópticos.

1.3. Motivación y organización de la Tesis

Los avances recientes en la síntesis de materiales basados en nanopartículas (NPs) han tomado un rol relevante debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas, en particular en la fotónica y plasmónica. La posibilidad de sintetizar NPs de materiales tanto metálicos como dieléctricos, variando su composición interna, morfología, tamaños y química superficial las convierte en un bloque de construcción muy versátil. La presente Tesis doctoral tiene como objetivo el estudio sistemático de un tipo particular de autoensamblados de NPs, conocidos como *supercristales de NPs (SCNPs)*, los cuales son arreglos de NPs que presentan un ordenamiento periódico en el espacio. En particular, los objetivos generales de la Tesis se enmarcan en la comprensión de las propiedades de estabilidad termodinámica relativas

de SCNPs formados por NPs monodispersas, con énfasis en las estructuras supercristalinas más encontradas en experimentos. A la vez, se plantea la posibilidad de utilizar las predicciones de las distribuciones moleculares obtenidas para modelar la función dieléctrica efectiva de metamateriales metal/dieléctrico, con el objetivo de estudiar las posibles aplicaciones de estos materiales para la generación de modos ópticos plasmónicos-polaritónicos en estructuras fotónicas unidimensionales.

La mayoría de los estudios teóricos realizados sobre la termodinámica del autoensamblado de SCNPs se basan en simulaciones de dinámica molecular, los cuales son muy útiles en el estudio de las propiedades estructurales y de transporte, pero son suelen ser costosos computacionalmente a la hora de estimar propiedades termodinámicas, tales como la energía libre. Debido a estas limitaciones, en esta Tesis se propone el uso de la Teoría Molecular[66] (MOLT, por sus siglas en inglés), como metodología para realizar estimaciones directas de potenciales termodinámicos de SCNPs, tales como la energía libre de Helmholtz. Esto nos da la posibilidad de comparar la estabilidad relativa entre diferentes estructuras supercristalinas, a la vez que permite conocer la distribución molecular dentro de los SCNPs y evaluar las distintas contribuciones a la energía libre, tanto entrópicas como energéticas. En general, los cálculos de MOLT para un SCNPs típico poseen un tiempo de cómputo del orden de horas o decenas de horas para la predicción de una estructura de equilibrio en un procesador *Intel Core i9* comercial, en comparación con simulaciones de dinámica molecular del mismo tipo que se realizan en tiempos del orden de días o semanas en sistemas de supercómputo (por ejemplo, el clúster *Delta* de la Universidad de Illinois Urbana-Champaign, que fue utilizado en los cálculos de dinámica molecular que se presentan en el Capítulo 5). Así, el uso de teorías de campo medio como MOLT y sus derivados permite un estudio sistemático de diversos factores que afectan la estabilidad relativa en SCNPs.

La Tesis se encuentra organizada en 8 capítulos, incluyendo esta introducción. En primer lugar, en el Capítulo 2 se presentarán las bases teóricas de las metodologías computacionales utilizadas, tanto de Teoría Molecular como los métodos de simulación electromagnética. En el Capítulo 3, se analiza la transición fcc $\rightarrow$ bcc en SCNPs mediante la regulación del contenido de solvente en la superestructura, un efecto que se ha encontrado en diversos experimentos realizados mediante técnicas de difracción de rayos X a bajo ángulo (GISAXS/GIWAXS). En el Capítulo 4, se analizan algunas de las posibles causas de dicha transición, a la vez que se estudia la estabilidad relativa de estructuras supercristalinas de baja simetría con respecto a los sistemas más comunes de alta simetría fcc y bcc (cúbicas

centradas en las caras y en el cuerpo, respectivamente). En el Capítulo 5, se presenta el desarrollo de una metodología nueva para el estudio de SCNPs a distintas presiones de solvente en equilibrio, mediante una extensión de la Teoría Molecular capaz de representar regiones de muy bajo o nulo contenido de solvente. Esto permitió estudiar la distribución de ligandos y solvente dentro de un SCNPs en función de la presión del último, a la vez de poder corroborar los resultados obtenidos previamente tanto por MOLT como por dinámica molecular. En el Capítulo 6, se utilizaron los modelos termodinámicos desarrollados para estudiar el autoensamblado de SCNPs bidimensionales de nanovarillas metálicas, con el objetivo de desarrollar una metodología híbrida capaz de calcular las propiedades dieléctricas de estos sistemas, a partir de las distribuciones moleculares obtenidas a partir de MOLT. Finalmente, en el Capítulo 7 se estudió el uso de estos metamateriales en estructuras fotónicas unidimensionales para generar modos localizados ópticos híbridos, capaces de concentrar el campo eléctrico de la luz dentro de la estructura mediante la generación de plasmones polaritónicos Tamm. Se estudiaron diferentes estrategias para modificar tanto el factor de calidad como la intensificación de campo eléctrico en la estructura, mediante distintas modificaciones estructurales. Por último, el Capítulo 8 presenta un resumen de conclusiones generales y perspectivas en el desarrollo futuro que se desprenden de los resultados obtenidos a lo largo del trabajo.

Referencias

[1] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.

[2] W. Chen, J. Z. Zhang, and A. G. Joly, "Optical properties and potential applications of doped semiconductor nanoparticles," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 4, no. 8, pp. 919–947, 2004.

[3] T. Indira and P. Lakshmi, "Magnetic nanoparticles–a review," *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Nanotechnology (IJPSN)*, vol. 3, no. 3, pp. 1035–1042, 2010.

[4] S. K. Das, S. U. Choi, and H. E. Patel, "Heat transfer in nanofluids—a review," *Heat transfer engineering*, vol. 27, no. 10, pp. 3–19, 2006.

[5] A. Junk and F. Riess, "From an idea to a vision: There's plenty of room at the bottom," *American journal of physics*, vol. 74, no. 9, pp. 825–830, 2006.

[6] W. Cao, H. Bu, M. Vinet, M. Cao, S. Takagi, S. Hwang, T. Ghani, and K. Banerjee, "The future transistors," *Nature*, vol. 620, no. 7974, pp. 501–515, 2023.

[7] S. Aminnezhad, M. Alavi, and Y. Azarakhsh, "Advancements in liposome-based vaccines: A comprehensive review of mechanisms and applications," *Micro Nano Bio Aspects*, vol. 3, no. 4, pp. 19–28, 2024.

[8] Y. Fidan, S. Muçaj, S. S. Timur, and R. N. Gürsoy, "Recent advances in liposome-based targeted cancer therapy," *Journal of Liposome Research*, vol. 34, no. 2, pp. 316–334, 2024.

[9] S. Sabzehali, "Nanomaterials in drug delivery systems: Challenges and perspectives," *Eurasian Journal of Chemical, Medicinal and Petroleum Research*, vol. 4, no. 1, pp. 96–110, 2025.

[10] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, and A. Hafner, "Industrial applications of nanoparticles," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 16, pp. 5793–5805, 2015.

[11] M. Muzzio, J. Li, Z. Yin, I. M. Delahunty, J. Xie, and S. Sun, "Monodisperse nanoparticles for catalysis and nanomedicine," *Nanoscale*, vol. 11, no. 41, pp. 18946–18967, 2019.

[12] M. A. Dheyab, A. A. Aziz, P. Moradi Khaniabadi, M. S. Jameel, N. Oladzadabbasabadi, S. A. Mohammed, R. S. Abdullah, and B. Mehrdel, "Monodisperse gold nanoparticles: A review on synthesis and their application in modern medicine," *International journal of molecular sciences*, vol. 23, no. 13, p. 7400, 2022.

[13] S. Zhang, J. Lee, and S. Sun, "Controlled synthesis of monodisperse magnetic nanoparticles in solution phase," *The Open Surface Science Journal*, vol. 4, no. 1, pp. 26–34, 2012.

[14] N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, and M. Maqbool, "Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 300, p. 102597, 2022.

[15] J. Xu, J.-P. Ge, and Y.-D. Li, "Solvothermal synthesis of monodisperse pbse nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 6, pp. 2497–2501, 2006.

[16] N. S. Mueller, E. Pfitzner, Y. Okamura, G. Gordeev, P. Kusch, H. Lange, J. Heberle, F. Schulz, and S. Reich, "Surface-enhanced raman scattering and surface-enhanced infrared absorption by plasmon polaritons in three-dimensional nanoparticle supercrystals," *ACS nano*, vol. 15, no. 3, pp. 5523–5533, 2021.

[17] J. Zhang, M. R. Langille, and C. A. Mirkin, "Synthesis of silver nanorods by low energy excitation of spherical plasmonic seeds," *Nano letters*, vol. 11, no. 6, pp. 2495–2498, 2011.

[18] M. C. Weidman, D.-M. Smilgies, and W. A. Tisdale, "Kinetics of the self-assembly of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ x-ray scattering," *Nature materials*, vol. 15, no. 7, pp. 775–781, 2016.

[19] P. Simon, E. Rosseeva, I. A. Baburin, L. Liebscher, S. G. Hickey, R. Cardoso-Gil, A. Eychmüller, R. Kniep, and W. Carrillo-Cabrera, "Pbs–organic mesocrystals: The relationship between nanocrystal orientation and superlattice array," *Angewandte Chemie*, vol. 124, no. 43, pp. 10934–10939, 2012.

[20] X. Ye, C. Zhu, P. Ercius, S. N. Raja, B. He, M. R. Jones, M. R. Hauwiller, Y. Liu, T. Xu, and A. P. Alivisatos, "Structural diversity in binary superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals," *Nature communications*, vol. 6, no. 1, p. 10052, 2015.

[21] C. L. Bassani, G. Van Anders, U. Banin, D. Baranov, Q. Chen, M. Dijkstra, M. S. Dimitriyev, E. Efrati, J. Faraudo, O. Gang, *et al.*, "Nanocrystal assemblies: Current advances and open problems," *ACS nano*, vol. 18, no. 23, pp. 14791–14840, 2024.

[22] K. J. Si, Y. Chen, Q. Shi, and W. Cheng, "Nanoparticle superlattices: the roles of soft ligands," *Advanced Science*, vol. 5, no. 1, p. 1700179, 2018.

[23] A. Heuer-Jungemann, N. Feliu, I. Bakaimi, M. Hamaly, A. Alkilany, I. Chakraborty, A. Masood, M. F. Casula, A. Kostopoulou, E. Oh, *et al.*, "The role of ligands in the chemical synthesis and applications of inorganic nanoparticles," *Chemical reviews*, vol. 119, no. 8, pp. 4819–4880, 2019.

[24] S. M. Taheri, S. Fischer, and S. Förster, "Routes to nanoparticle-polymer superlattices," *Polymers*, vol. 3, no. 2, pp. 662–673, 2011.

[25] R. J. Macfarlane, B. Lee, M. R. Jones, N. Harris, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Nanoparticle superlattice engineering with dna," in *Spherical Nucleic Acids*, pp. 539–553, Jenny Stanford Publishing, 2020.

[26] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, and C. B. Murray, "Structural diversity in binary nanoparticle superlattices," *Nature*, vol. 439, no. 7072, pp. 55–59, 2006.

[27] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen, and C. B. Murray, "Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices," *Nature*, vol. 461, no. 7266, pp. 964–967, 2009.

[28] D. García-Lojo, S. Núñez-Sánchez, S. Gómez-Graña, M. Grzelczak, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "Plasmonic supercrystals," *Accounts of chemical research*, vol. 52, no. 7, pp. 1855–1864, 2019.

[29] L. Sun, H. Lin, K. L. Kohlstedt, G. C. Schatz, and C. A. Mirkin, "Design principles for photonic crystals based on plasmonic nanoparticle superlattices," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 28, pp. 7242–7247, 2018.

[30] J. Wang, L. Liu, J. Guo, X. Zhao, Y. Zhang, and Y. Yan, "Gold nanoparticle in chemoelectronics: Fundamentals, challenges, and future prospects," *Advanced Functional Materials*, vol. 34, no. 6, p. 2309531, 2024.

[31] E. M. Sebastian, S. K. Jain, R. Purohit, S. Dhakad, and R. Rana, "Nanolithography and its current advancements," *Materials Today: Proceedings*, vol. 26, pp. 2351–2356, 2020.

[32] C. P. Royall, P. Charbonneau, M. Dijkstra, J. Russo, F. Smallenburg, T. Speck, and C. Valeriani, "Colloidal hard spheres: Triumphs, challenges, and mysteries," *Reviews of Modern Physics*, vol. 96, no. 4, p. 045003, 2024.

[33] A. Travesset, "Phase diagram of power law and lennard-jones systems: Crystal phases," *The Journal of chemical physics*, vol. 141, no. 16, 2014.

[34] N. Horst and A. Travesset, "Prediction of binary nanoparticle superlattices from soft potentials," *The Journal of chemical physics*, vol. 144, no. 1, 2016.

[35] M. A. Boles and D. V. Talapin, "Many-body effects in nanocrystal superlattices: departure from sphere packing explains stability of binary phases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 13, pp. 4494–4502, 2015.

[36] T. Waltmann, C. Waltmann, N. Horst, and A. Travesset, "Many body effects and icosahedral order in superlattice self-assembly," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 26, pp. 8236–8245, 2018.

[37] E. R. Liepold, A. Smith, B. Lin, J. De Pablo, and S. A. Rice, "Pair and many-body interactions between ligated au nanoparticles," *The Journal of chemical physics*, vol. 150, no. 4, 2019.

[38] Y. Zhou, S. L. Bore, A. R. Tao, F. Paesani, and G. Arya, "Many-body potential for simulating the self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in a polymer matrix," *npj Computational Materials*, vol. 9, no. 1, p. 224, 2023.

[39] N. I. Zheludev and Y. S. Kivshar, "From metamaterials to metadevices," *Nature materials*, vol. 11, no. 11, pp. 917–924, 2012.

[40] V. M. Shalaev, "Optical negative-index metamaterials," *Nature photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 41–48, 2007.

[41] W. J. Padilla, D. N. Basov, and D. R. Smith, "Negative refractive index metamaterials," *Materials today*, vol. 9, no. 7-8, pp. 28–35, 2006.

[42] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, and Y. Kivshar, "Hyperbolic metamaterials," *Nature photonics*, vol. 7, no. 12, pp. 948–957, 2013.

[43] P. Shekhar, J. Atkinson, and Z. Jacob, "Hyperbolic metamaterials: fundamentals and applications," *Nano convergence*, vol. 1, pp. 1–17, 2014.

[44] P. Huo, S. Zhang, Y. Liang, Y. Lu, and T. Xu, "Hyperbolic metamaterials and metasurfaces: fundamentals and applications," *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 14, p. 1801616, 2019.

[45] J. Rhee, Y. Yoo, K. Kim, Y. Kim, and Y. Lee, "Metamaterial-based perfect absorbers," *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 28, no. 13, pp. 1541–1580, 2014.

[46] M. Kim and J. Rho, "Metamaterials and imaging," *Nano Convergence*, vol. 2, pp. 1–16, 2015.

[47] I. I. Smolyaninov and C. C. Davis, "Magnifying superlenses and other applications of plasmonic metamaterials in microscopy and sensing," *Chemphyschem*, vol. 10, no. 4, pp. 625–628, 2009.

[48] R. Fleury, F. Monticone, and A. Alù, "Invisibility and cloaking: Origins, present, and future perspectives," *Physical Review Applied*, vol. 4, no. 3, p. 037001, 2015.

[49] Z. Chen, B. Guo, Y. Yang, and C. Cheng, "Metamaterials-based enhanced energy harvesting: A review," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 438, pp. 1–8, 2014.

[50] J. Valentine, S. Zhang, T. Zentgraf, E. Ulin-Avila, D. A. Genov, G. Bartal, and X. Zhang, "Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index," *nature*, vol. 455, no. 7211, pp. 376–379, 2008.

[51] D. Schurig, J. J. Mock, B. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith, "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies," *Science*, vol. 314, no. 5801, pp. 977–980, 2006.

[52] G. Yuan, K. S. Rogers, E. T. Rogers, and N. I. Zheludev, "Far-field superoscillatory metamaterial superlens," *Physical review applied*, vol. 11, no. 6, p. 064016, 2019.

[53] W. A. Murray and W. L. Barnes, "Plasmonic materials," *Advanced materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3771–3782, 2007.

[54] S. A. Maier, "Plasmonics-towards subwavelength optical devices," *Current Nanoscience*, vol. 1, no. 1, pp. 17–22, 2005.

[55] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species," *Chemical reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 462–493, 2008.

[56] V. Yesudasu, H. S. Pradhan, and R. J. Pandya, "Recent progress in surface plasmon resonance based sensors: A comprehensive review," *Heliyon*, vol. 7, no. 3, 2021.

[57] F. Montanarella and M. V. Kovalenko, "Three millennia of nanocrystals," *ACS nano*, vol. 16, no. 4, pp. 5085–5102, 2022.

[58] X. Luo, D. Tsai, M. Gu, and M. Hong, "Extraordinary optical fields in nanostructures: from sub-diffraction-limited optics to sensing and energy conversion," *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 8, pp. 2458–2494, 2019.

[59] H. Liu, L. Yang, and J. Liu, "Three-dimensional sers hot spots for chemical sensing: Towards developing a practical analyzer," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 80, pp. 364–372, 2016.

[60] J. Oh, G.-H. Lee, J. Rho, S. Shin, B. J. Lee, Y. Nam, and Y. Park, "Optical measurements of three-dimensional microscopic temperature distributions around gold nanorods excited by localized surface plasmon resonance," *Physical Review Applied*, vol. 11, no. 4, p. 044079, 2019.

[61] L. S. Lawson, J. W. Chan, and T. Huser, "A highly sensitive nanoscale ph-sensor using au nanoparticles linked by a multifunctional raman-active reporter molecule," *Nanoscale*, vol. 6, no. 14, pp. 7971–7980, 2014.

[62] K. Khurana and N. Jaggi, "Localized surface plasmonic properties of au and ag nanoparticles for sensors: a review," *Plasmonics*, vol. 16, no. 4, pp. 981–999, 2021.

[63] Q. Duan, Y. Liu, S. Chang, H. Chen, and J.-h. Chen, "Surface plasmonic sensors: Sensing mechanism and recent applications," *Sensors*, vol. 21, no. 16, p. 5262, 2021.

[64] K. Kant, R. Beeram, L. G. Cabaleiro, Y. Cao, D. Quesada-González, H. Guo, S. Gomez-Grana, Y. Joung, S. Kothadiya, D. García-Lojo, *et al.*, "Roadmap for plasmonic nanoparticle sensors: current progress, challenges and future prospects," *Nanoscale horizons*, 2024.

[65] S. Normani, F. F. Carboni, G. Lanzani, F. Scotognella, and G. M. Paternò, "The impact of tamm plasmons on photonic crystals technology," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 645, p. 414253, 2022.

[66] G. Zaldivar, Y. A. Perez Sirkin, G. Debais, M. Fiora, L. L. Missoni, E. Gonzalez Solveyra, and M. Tagliazucchi, "Molecular theory: A tool for predicting the outcome of

self-assembly of polymers, nanoparticles, amphiphiles, and other soft materials," *ACS omega*, vol. 7, no. 43, pp. 38109–38121, 2022.

Capítulo 2

Teoría e implementación numérica

En este Capítulo, se introducirá la teoría termodinámica y electromagnética utilizadas a lo largo de la Tesis. Además, se presentaran los métodos computacionales más importantes utilizados. En particular, se tratarán los tres tópicos más importantes: a) la Teoría Molecular (MOLT, por sus siglas en inglés) en el contexto del estudio de propiedades termodinámicas de sistemas de nanopartículas recubiertas de ligandos; b) el método de la matriz de transferencia para el estudio de las propiedades ópticas de estructuras fotónicas unidimensionales (1D); y c) el método de homogeneización de índice de refracción de Mochán y Barrera *et al.* [1], utilizado para calcular la respuesta óptica de materiales compuestos metal/dieléctrico.

2.1. Teoría Molecular

La Teoría Molecular es una teoría basada en mecánica estadística desarrollado por el grupo de Igal Szleifer, el cual permite el estudio de propiedades termodinámicas de materiales blandos, tales como micelas, cepillos poliméricos y microporos.[2]. Esta teoría se enmarca dentro de los métodos del continuo, en los cuales la posición espacial de los átomos o moléculas en el sistema se representan mediante distribuciones de densidad continuas $\rho_i(\mathbf{r})$. Dicha aproximación permite el estudio de sistemas compuestos por varios miles de moléculas con un costo computacional menor que el requerido en métodos de dinámica molecular. La idea general de MOLT se basa en construir un funcional de energía libre, dependiente de las densidades numéricas de los componentes del sistema, y minimizarlo haciendo uso de métodos variacionales para obtener las distribuciones de equilibrio del sistema. Las densidades de

partículas $\rho_i(\mathbf{r})$ son descritas a nivel de campo medio.

Una de las ventajas importantes de MOLT es la posibilidad de incluir de manera explícita la estadística conformacional de ligandos y/o polímeros en la descripción del sistema. Esto se logra incluyendo un término de entropía conformacional en el funcional de energía libre, el cual depende de la función de distribución de probabilidades de estas conformaciones $P(\mathbf{r}, \alpha)$, es decir, de las probabilidades de encontrar una determinada conformación molecular α, en un punto del espacio $\mathbf{r}$.

MOLT permite el uso de diversas geometrías del sistema, lo cual logra simplificar problemas tridimensionales en problemas unidimensionales a partir del uso de simetrías. Por ejemplo, el estudio de micelas compuestas de moléculas anfifílicas, puede tratarse como un sistema de simetría esférica solo dependiente de una coordenada radial. En el trabajo de revisión de Zaldívar *et al.*[2], se pueden encontrar varios ejemplos del uso de MOLT para sistemas de materia blanda. En la Figura 2.1, se muestra un diagrama orientativo que describe el proceso de formulación y resolución de un problema en Teoría Molecular, junto con las entradas necesarias y los datos que se obtienen a partir de la misma. En las siguientes Secciones, se desarrollará en detalle los pasos involucrados para el tratamiento mediante MOLT de una superficie recubierta con ligandos, la cual será la base sobre la que se trabajará en los capítulos siguientes.

2.1.1. Formulación básica de la Teoría Molecular para una superficie recubierta de ligandos

En esta Sección, se analizará un caso general del uso de la Teoría Molecular para modelar una nanopartícula cuya superficie se encuentra recubierta de ligandos poliméricos. Los ligandos utilizados se consideran como cadenas alquílicas compuestas por n_P grupos metileno (CH_2), unidas por un extremo a la superficie. La densidad superficial de los mismos es homogénea y consiste en σ cadenas por unidad de área. Finalmente, consideraremos que la nanopartícula está en contacto con un solvente en equilibrio con un reservorio de solvente cuyo potencial químico μ_s es constante. El solvente se tratará como una partícula sin estructura interna, por lo que no posee libertad conformacional. Esto resulta en una aproximación que será relajada en el Capítulo 5. Dicho ejemplo permitirá analizar varios de los aspectos básicos del uso de MOLT.

El funcional de energía libre que describe a este sistema, según las aproximaciones de

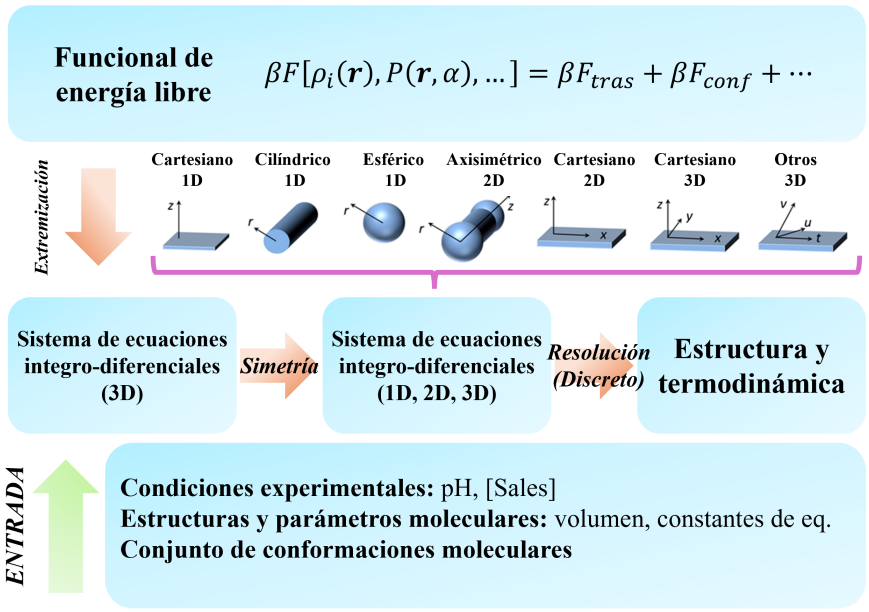


Figura 2.1: Diagrama de los pasos requeridos en la formulación y resolución de un problema de materia blanda con Teoría Molecular.

MOLT, es el siguiente:

$$\beta\Omega[\rho_s(\mathbf{r}), P(\alpha, \mathbf{r}_i)] = \beta F_{tras} + \beta F_{conf} + \beta F_{VdW} - \beta\mu_s N_s \tag{2.1}$$

donde Ω es el potencial macrocanónico del sistema, $\beta = 1/k_B T$, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, F_{tras} es la entropía traslacional del solvente, F_{conf} es la entropía conformacional de los ligandos, F_{VdW} es la energía de interacción entre los ligandos y el solvente y μ_s es el potencial químico del solvente.

Contribuciones a la energía libre

El término βF_{tras}, el cual da cuenta de la contribución traslacional a la energía libre del sistema, puede deducirse a partir de la función de partición traslacional canónica de un fluido ideal:

$$Q_{tras}(N_i, V, T) = \frac{1}{N_i!}\left(\frac{V}{\Lambda_{DB}^3}\right)^{N_i} \tag{2.2}$$

donde $\Lambda_{DB} = \sqrt{h/2m_i\pi k_B T}$, es la longitud de onda térmica de De Broglie, h es la constante

de Planck $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J $\cdot$ s y m_i es la masa de una molécula de tipo i. Por lo tanto, la energía libre traslacional viene dada por:

$$\beta F_{tras} = -\ln Q_{tras}(N_i, V, T) = N_i \left[\ln \Lambda_{DB}^3 - 1 + \ln \frac{N_i}{V}\right] \tag{2.3}$$

donde utilizamos la aproximación de Stirling $n! \approx n \ln n - n \ln(e)$. A partir de esta última expresión, podemos derivar el potencial químico del componente i como:

$$\beta \mu_i = \beta \left.\frac{\partial F_{tras}}{\partial N_i}\right)_{V,T} = \ln\left(\frac{\Lambda_{DB}^3}{v_s}\right) + \ln\left(\frac{N_i}{V} v_s\right) \tag{2.4}$$

Tomando el potencial químico de referencia $\beta \mu_i^\theta = \ln(\Lambda_{DB}^3 / v_s)$ y $\langle \rho_i \rangle = N_i / V$ como la densidad numérica promedio del componente i en el sistema, nos queda:

$$\beta \mu_i = \beta \mu_i^\theta + \ln\left(\langle \rho_i \rangle v_s\right) \tag{2.5}$$

donde reemplazando en la Ecuación 2.3, nos queda:

$$\beta F_{tras} = N_i [\beta \mu_i^\theta + \ln\left(\langle \rho_i \rangle v_s\right) - 1] \tag{2.6}$$

Finalmente, dado que consideramos que el número de moléculas de tipo i en el sistema se encuentran descritas de manera local a partir de la distribución $\rho_i(\mathbf{r})$, llegamos a que:

$$\beta F_{tras} = \int \rho_i(\mathbf{r}) [\beta \mu_i^\theta + \ln\left(\rho_i(\mathbf{r}) v_s\right) - 1] d\mathbf{r} \tag{2.7}$$

La energía libre conformacional de los ligandos en MOLT se calcula de manera explícita, en el sentido que cada posición en la superficie $\mathbf{r}_i$ que posee un ligando tiene asociada un conjunto de posibles conformaciones, cada una de ellas con una etiqueta α. Así, la función de probabilidad en todo el espacio será $P(\mathbf{r}_i, \alpha)$, que representa la probabilidad de encontrar una cadena en la posición $\mathbf{r}_i$ en una conformación α. El conjunto de cadenas es generado de manera aleatoria mediante el modelo RIS (*Rotational Isomeric State*, por sus siglas en inglés),[3] con la condición que todas las cadenas sean auto-excluyentes y no penetren las superficies sólidas que puedan existir en el sistema.

La entropía conformacional de todas las cadenas en el sistema vendrá dado entonces

por:

$$\frac{S_{conf}}{k_B} = -\sigma \sum_{\alpha} \int P(\mathbf{r}_i, \alpha) \ln \left(P(\mathbf{r}_i, \alpha) \right) d\mathbf{s} \tag{2.8}$$

donde $\int \cdots d\mathbf{s}$ corresponde a la integral de superficie donde se encuentran ancladas las cadenas de ligando.

Por otro lado, la energía interna conformacional de las cadenas se representa a través de la función $u(\alpha)$ (en unidades de $k_B T$), la cual corresponde a la energía interna de un ligando en la conformación α. Por lo tanto, la energía interna conformacional de todos los ligandos en el sistema será:

$$\beta U_{conf} = \sigma \sum_{\alpha} \int P(\mathbf{r}_i, \alpha) u(\alpha) d\mathbf{s} \tag{2.9}$$

Finalmente, la energía libre conformacional de los ligandos será:

$$\begin{aligned} \beta F_{conf} &= \beta U_{conf} - \frac{S_{conf}}{k_B} = \\ &= \sigma \sum_{\alpha} \int P(\mathbf{r}_i, \alpha) [\ln P(\mathbf{r}_i, \alpha) + u(\alpha)] d\mathbf{s} \end{aligned} \tag{2.10}$$

La contribución a la energía proveniente de las interacciones atractivas entre los distintos componentes del sistema en MOLT se estima a partir de una aproximación de campo medio, en la cual se consideran las interacciones de a pares entre las distintas regiones de densidad local del sistema.

En general, se utiliza un potencial de tipo Van der Waals truncado para representar las interacciones atractivas entre dos segmentos de tipo i y j:

$$g(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \begin{cases} -\chi_{ij} r^{-6} & \text{si } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \geq r_1 + r_2 \\ +\infty & \text{en otro caso} \end{cases} \tag{2.11}$$

donde r_i es el radio de Van der Waals del segmento de tipo i y χ_{ij} es la energía potencial mínima entre los segmentos i y j, en unidades de $k_B T$. Por ejemplo, si se utiliza el parámetro de interacción atractivo ϵ_{ij} de un potencial de Lennard-Jones para estimar el parámetro χ_{ij},

se tiene que $\chi_{ij} = 4\epsilon_{ij}$.

Para calcular el aporte total a la energía libre dado por las interacciones atractivas, se debe calcular la siguiente doble integral sobre todo el sistema:

$$\beta F_{VdW,ij} = -\frac{\beta}{2} \iint n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}^{'}) g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}^{'}|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}^{'} \tag{2.12}$$

donde las funciones $n_i(\mathbf{r})$ son las densidades numéricas de segmentos de tipo i entre las posiciones $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Estas funciones a su vez se calculan considerando todos los tipos de moléculas que poseen un segmento de tipo i, es decir:

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{mol} \int \rho_{mol}(\mathbf{r}^{'}) \sum_{\alpha_{mol}} P_{mol}(\mathbf{r}^{'}, \alpha_{mol}) \tilde{n}_{mol,i}(\mathbf{r}^{'}, \alpha_{mol}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{2.13}$$

donde la suma $\sum_{mol} \cdots$ corresponde a la suma sobre todas las moléculas que posean segmentos de tipo i y $\tilde{n}_{mol,i}(\mathbf{r}^{'}, \alpha_{mol}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}$ es la densidad numérica de segmentos de tipo i, entre las posiciones $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, que provienen de una molécula *mol* cuyo primer segmento se halla en la posición $\mathbf{r}^{'}$ en una conformación α. Se debe tener en cuenta que, dado un conjunto de conformaciones generados para el cálculo, las funciones $\tilde{n}_{mol,i}(\mathbf{r}^{'}, \alpha_{mol}, \mathbf{r})$ son conocidas.

2.1.2. Restricciones: Lagrangiano de MOLT

Dada la expresión final del potencial termodinámico, MOLT propone una minimización de dicho funcional mediante el uso de cálculo variacional, basado en los teoremas de Hohenberg-Kohn-Mermin.[4] Sin embargo, debido al término atractivo en la energía libre, el funcional propuesto en la Ecuación 2.1 no impide el colapso de los segmentos de ligandos y solvente, ya que el aumento de densidad local siempre disminuye la energía libre. Esta situación es irreal, ya que puede generar sistemas con densidades locales arbitrariamente altas. Para evitar este problema, se debe añadir una contribución repulsiva al funcional, la cual se conoce como *restricción de empaquetamiento*. Esta aproximación corresponde a considerar que las fracciones volumétricas de todos los componentes del sistema suman 1, en cada punto del sistema:

$$\sum_i \phi_i(\mathbf{r}) = 1 \ \ \forall \mathbf{r} \tag{2.14}$$

donde ϕ_i es la fracción volumétrica de un segmento i, en un determinado punto del espacio $\mathbf{r}$. Esta restricción es *local* dado que debe cumplirse para cada punto del espacio, de manera independiente.

En determinados casos, es requerido considerar sistemas en los cuales el número de moléculas se encuentre fijo. En estos casos, también debe incluirse restricciones de este tipo como:

$$\int \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_i \tag{2.15}$$

donde N_i es el número de moléculas de tipo i que se requieren en el sistema. Este tipo de restricción es *global*, en el sentido que depende de la distribución $\rho_i(\mathbf{r})$ en todo el espacio.

Tanto las restricciones globales como las locales son incluidas en la minimización del funcional mediante el uso de multiplicadores de Lagrange. Para el sistema descrito en la Sección 2.1.1, el lagrangiano $\mathcal{L}$ es:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = \beta F_{tras} + \beta F_{conf} + \beta F_{VdW} - \beta \mu_s N_s - \\ - \int \pi(\mathbf{r}) \left[v_s \rho_s(\mathbf{r}) + v_{pol} n_{pol}(\mathbf{r}) - 1 \right] d\mathbf{r} \end{aligned} \tag{2.16}$$

donde $\pi(\mathbf{r})$ es el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción de empaquetamiento y v_{pol} es el volumen de un segmento del ligando.

2.1.3. Minimización del lagrangiano

Para obtener las funciones $\rho_s(\mathbf{r})$ y $P(\mathbf{r}, \alpha)$ que minimizan el lagrangiano, se hace uso de las derivadas funcionales del lagrangiano con respecto a estas funciones, donde deben cumplirse las condiciones:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \rho_s(\mathbf{r})} &= 0 \\ \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta P(\mathbf{r}_i, \alpha)} &= 0 \end{aligned} \tag{2.17}$$

donde $\delta \mathcal{L} / \delta f(\mathbf{r})$ es la derivada funcional del lagrangiano con respecto a la función $f(\mathbf{r})$.

El resultado de la minimización sobre la densidad del solvente da como resultado la siguiente expresión:

$$\rho_s(\mathbf{r})v_s = e^{-\beta v_s \pi(\mathbf{r})} \tag{2.18}$$

Dado que consideramos el solvente como incompresible, tenemos que $\rho_s^{bulk}(\mathbf{r})v_s = 1$, y por lo tanto podemos reescribir la Ecuación 2.18 como:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_s^{bulk} e^{-\beta v_s \pi(\mathbf{r})} \tag{2.19}$$

El término exponencial $e^{-\beta v_s \pi(\mathbf{r})}$ corresponde a un término de Poynting, lo cual permite identificar al multiplicador de Lagrange $\beta\pi(\mathbf{r})$ como la presión osmótica local del sistema. El término de Poynting toma en cuenta la diferencia de potencial químico del solvente debido a la presión osmótica. Por otro lado, a partir de la minimización en $P(\mathbf{r}, \alpha)$ se llega a que:

$$P(\mathbf{r}, \alpha_{mol}) = \frac{1}{q(\mathbf{r})} \exp\left[- \int \tilde{n}_{mol,i}(\mathbf{r}', \alpha_{mol}, \mathbf{r}) \left(\beta v_{pol} \pi(\mathbf{r}') - \int \frac{\beta}{2} g(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'' \right) d\mathbf{r}' \right] \tag{2.20}$$

donde $q(\mathbf{r})$ puede identificarse como la función de partición de una única cadena de ligandos de tipo α_{mol}:

$$q(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha_{mol}} \exp\left[- \int \tilde{n}_{mol,i}(\mathbf{r}', \alpha_{mol}, \mathbf{r}) \left(\beta v_{pol} \pi(\mathbf{r}') - \int \frac{\beta}{2} g(|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}'' \right) d\mathbf{r}' \right] \tag{2.21}$$

2.1.4. Discretización y resolución numérica

La resolución de las ecuaciones integro-diferenciales de MOLT se realiza de manera numérica, a partir de la discretización espacial del sistema. En general, la discretización se realiza mediante grillas de puntos equiespaciados. Por ejemplo, consideremos un sistema prismático cuyos lados tienen largo L_x, L_y y L_z y todos los ángulos entre las caras son de 90 grados. El volumen del sistema es $L_x \times L_y \times L_z$ y se dividirá cada dimensión espacial en cubos de tamaño $\delta \times \delta \times \delta$, por lo que el espacio de cálculo estará compuesto por una grilla de dimensiones $L_x/\delta \times L_y/\delta \times L_z/\delta$. De esta manera, las integrales de volumen y superficie se evalúan de forma aproximada mediante sumas sobre los puntos de la grilla. Por ejemplo,

en el caso de una integral de volumen sobre todo el sistema, tenemos que:

$$\int f(\mathbf{r})d\mathbf{r} \approx \sum_{h=1}^{L_x/\delta} \sum_{k=1}^{L_y/\delta} \sum_{l=1}^{L_z/\delta} f(h\delta, k\delta, l\delta)\delta^3 \tag{2.22}$$

donde δ^3 es el volumen de un elemento de la grilla. En el Capítulo 4, se utilizarán celdas tetragonales donde dos lados de la celda serán iguales ($a = b$) y uno será distinto $c = f_c a$ manteniendo los ángulos entre las caras. Para su discretización se utilizarán grillas tetragonales, donde cada celdilla se transforma de manera de conservar su volumen δ^3.

La resolución de las ecuaciones comprende el proceso de ajustar las funciones de densidad numérica y densidades de probabilidad conformacional de manera tal de minimizar el funcional de energía libre, cumpliendo con las restricciones necesarias para cada sistema. Mediante el uso de la discretización espacial, es posible describir el problema como una serie de ecuaciones de tipo $F_i(\mathbf{X}) = 0$, donde $\mathbf{X}$ es un vector que contiene los valores de densidades numéricas y las funciones de probabilidad conformacional de todos los componentes del sistema, evaluados en cada punto de la grilla. Este sistema de ecuaciones no lineales es resuelto mediante la implementación de un código escrito en Fortran 90, haciendo uso del método inexacto de Newton. Para ello, se utiliza la librería Kinsol,[5, 6] el cual posee subrutinas que implementan el método de Newton-Krylov para la resolución de sistemas de ecuaciones algebraicas no lineales.

2.2. Teoría electromagnética

2.2.1. Ecuaciones de Maxwell

La teoría electromagnética clásica describe las relaciones entre dos campos vectoriales, el campo eléctrico $\mathbf{E}$ y el campo magnético $\mathbf{B}$, cuyas fuentes corresponden a la densidad de carga ρ y la densidad de corriente eléctrica $\mathbf{J}$. Todos los campos dependen de las coordenadas espaciales $\mathbf{r}$ y del tiempo t, los cuales se omiten en lo siguiente por simplicidad. Las 4 ecuaciones vectoriales que describen estas relaciones se conocen como ecuaciones de Maxwell. En el vacío y en el sistema gaussiano de unidades, presentan la forma[7]:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 4\pi\rho \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{J} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \end{aligned} \tag{2.23}$$

donde ρ es la densidad de carga eléctrica, c es la velocidad de la luz en el vacío y $\mathbf{J}$ es la densidad de corriente eléctrica. En el sistema internacional de unidades, $c = 2,998 \times 10^8$ m/s.

En medios materiales, se introducen dos nuevos campos que toman en cuenta la interacción entre los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{B}$ con el medio circundante. Estos campos son el vector desplazamiento eléctrico $\mathbf{D}$ y la intensidad de campo magnético $\mathbf{H}$. Así, las ecuaciones de Maxwell en medios materiales son:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho_{libre} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{J}_{libre} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \tag{2.24}$$

donde ρ_{libre} y $\mathbf{J}_{libre}$ corresponden a la densidad de carga libre y la densidad de corriente libre. En esta Tesis, se estudiará la respuesta óptica de sistemas multifásicos en los cuales no existen densidades de cargas libres ni densidades de corriente libres, es decir, $\rho_{libre} = 0$ y $\mathbf{J}_{libre} = 0$.

2.2.2. Relaciones constitutivas y condiciones de contorno

El sistema de ecuaciones 2.24, que posee en principio 4 campos vectoriales como incógnitas ($\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{D}$ y $\mathbf{H}$), se utilizan las llamadas relaciones constitutivas, las cuales relacionan los campos $\mathbf{E}$ y $\mathbf{D}$ y los campos $\mathbf{B}$ y $\mathbf{H}$ dentro de un material. Dado que estudiaremos la respuesta de materiales lineales, se considerará que todos los campos poseen una dependencia temporal armónica, es decir:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r},t) = Re[\mathbf{f}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}] \tag{2.25}$$

donde $Re(z)$ es la parte real de $z \in \mathbb{C}$, $\mathbf{f}$ es cualquiera de los campos tratados y ω es la frecuencia angular. Así, las relaciones constitutivas tienen la forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon(\omega,\mathbf{r})\mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu(\omega,\mathbf{r})\mathbf{H} \end{aligned} \tag{2.26}$$

donde ϵ es el tensor de permitividad eléctrica y μ es el tensor de permeabilidad magnética del material. En ambos casos, estos tensores poseen una dependencia espacial y frecuencial explícita, a la vez que sus componentes pueden ser complejos. La dependencia frecuencial de ϵ en un material se conoce como dispersión temporal. Los efectos relacionados con la dispersión espacial son generalmente despreciables frente a la dispersión temporal.[8]

En materiales isótropos, ϵ y μ son diagonales, lo cual permite representarlos como funciones escalares del espacio y la frecuencia. En esta Tesis, sólo se considerarán materiales con dispersión temporal, isótropos y lineales. Por otro lado, consideraremos materiales no magnéticos a las frecuencias estudiadas, es decir, $\mu = 1$, en el sistema gaussiano de unidades. Reemplazando las relaciones constitutivas en las Ecuaciones 2.24, y considerando que $\rho_{libre} = 0$ y $\mathbf{J}_{libre} = \mathbf{0}$, se obtiene:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= \frac{i\omega\mu}{c}\mathbf{H} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{H} &= -\frac{i\omega\epsilon}{c}\mathbf{E} \end{aligned} \tag{2.27}$$

En el caso de que exista una discontinuidad en la permitividad eléctrica o la presencia de zonas con densidad de carga o corrientes superficiales no nulas, se deben cumplir las siguientes condiciones de contorno en la interfaz:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2)|_{\mathbf{r}\in\Gamma} &= 0 \\
\hat{\mathbf{n}} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2)|_{\mathbf{r}\in\Gamma} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{K} \\
\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2)|_{\mathbf{r}\in\Gamma} &= 4\pi\sigma \\
\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2)|_{\mathbf{r}\in\Gamma} &= 0
\end{aligned} \tag{2.28}$$

donde 1 y 2 son las regiones de distintos materiales que están separadas por una interfaz Γ (con su versor normal $\hat{\mathbf{n}}$) determinada, que posee una densidad de carga superficial σ y una corriente superficial $\mathbf{K}$. En el caso especial considerado en esta Tesis, $\sigma = 0$ y $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ para todas las interfases entre materiales de distintas propiedades dieléctricas y/o magnéticas.

2.2.3. Propagación en medios homogéneos

Un medio homogéneo es aquel cuyas propiedades son independientes de las coordenadas espaciales. En este caso, la dependencia espacial de un campo que posee la forma descrita en la Ecuación 2.25 puede escribirse como:

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.29}$$

donde $\mathbf{A}$ es un vector complejo que define la polarización y $\mathbf{k}$ es el vector de onda que representa la dirección de propagación. Si el campo se encuentra siempre contenido en el plano $x - z$, el vector de onda debe ser:

$$\mathbf{k} = \alpha\hat{\mathbf{x}} + \beta\hat{\mathbf{z}} \tag{2.30}$$

En general, para un determinado medio y dirección de propagación, existen dos posibles valores del módulo de $\mathbf{k}$. Para un medio isótropo, los módulos de $\mathbf{k}$ son iguales y valen $|\mathbf{k}| = k = k_0^2\epsilon\mu$, donde $k_0 = \omega/c$. Por otro lado, se debe cumplir la restricción de que $\mathbf{A} \perp \mathbf{k}$. Conocido el valor de α, los posibles valores de β son:

$$\beta^{\pm} = \pm\sqrt{k_0^2\epsilon\mu - \alpha^2} \tag{2.31}$$

Los dos valores de β corresponden a la proyección de $\mathbf{k}$ en $+\hat{\mathbf{z}}$ para β^+ y a la proyección de

$\mathbf{k}$ en $-\hat{\mathbf{z}}$ para β^-. El signo correcto se debe elegir teniendo en cuenta consideraciones físicas sobre la dirección de propagación del flujo de potencia, cuyo promedio temporal viene dado por el vector de Poynting $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{c}{8\pi} Re(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$. Para medios isótropos, $\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{c|\mathbf{E}|^2}{8\pi\mu k_0}\mathbf{k}$. Para dieléctricos y metales se tiene que $\mu > 0$, por lo que β^+ representa ondas que se propagan en dirección $\alpha\hat{\mathbf{x}} + \beta^+\hat{\mathbf{z}}$, mientras que β^- representa ondas que se propagan en dirección $\alpha\hat{\mathbf{x}} - \beta^-\hat{\mathbf{z}}$.

2.2.4. Condiciones de contorno en estructuras fotónicas 1D

Consideremos una estructura fotónica (que llamaremos PhS, por *Photonic Structure* en inglés) con simetría traslacional en el plano xy, el cual está formado por capas de espesor arbitrario de distintos materiales apilados en el eje z, como se representa en la Figura 2.2. Se ilumina la estructura con una onda plana monocromática que se propaga en la dirección $\mathbf{k}$, desde un medio semiinfinito con permitividad eléctrica ϵ_{sup}, al cual llamaremos superestrato. A su vez, la última capa de la estructura se halla en contacto con un medio semiinfinito de permitividad eléctrica ϵ_{sus}, que llamaremos sustrato. Debido a la simetría traslacional en el plano xy, las ecuaciones de Maxwell pueden desacoplarse en dos modos de polarización independientes, conocidos como transverso eléctrico (TE) y transverso magnético (TM). Aplicando la condición de simetría, tenemos que las ecuaciones vectoriales se reducen a 4 ecuaciones diferenciales escalares:

$$\begin{aligned} H_x(\mathbf{r},t) &= -\frac{ic}{\omega\mu}\frac{\partial E_y}{\partial z}(\mathbf{r},t) \\ H_z(\mathbf{r},t) &= \frac{ic}{\omega\mu}\frac{\partial E_y}{\partial x}(\mathbf{r},t) \\ E_x(\mathbf{r},t) &= \frac{ic}{\omega\epsilon}\frac{\partial H_y}{\partial z}(\mathbf{r},t) \\ E_z(\mathbf{r},t) &= -\frac{ic}{\omega\epsilon}\frac{\partial H_y}{\partial x}(\mathbf{r},t) \end{aligned} \tag{2.32}$$

Para la polarización TE, se toman las ecuaciones que vinculan E_y con H_x y H_z, las cuales corresponden al caso donde el campo eléctrico se propaga perpendicularmente al plano de incidencia y corresponde a las primeras dos ecuaciones de 2.32. En el caso de la polarización TM se toman las ecuaciones que vinculan H_y con E_x y E_z, y en este caso el campo magnético se propaga perpendicularmente al plano de incidencia y corresponde a las últimas dos

ecuaciones de 2.32. En el esquema de la Figura 2.2 se muestran las direcciones de propagación en cada caso. En una interfaz determinada de la PhS, las condiciones de continuidad para el caso TE son:

$$\begin{aligned} E_y^{(1)}(\mathbf{r},t) &= E_y^{(2)}(\mathbf{r},t)\Big|_{\mathbf{r}\in\Gamma} \\ H_x^{(1)}(\mathbf{r},t) &= H_x^{(2)}(\mathbf{r},t)\Big|_{\mathbf{r}\in\Gamma} \end{aligned} \tag{2.33}$$

donde los superíndices (1) y (2) identifican a los materiales a cada lado de la interfaz. La segunda ecuación implica que:

$$\frac{1}{\mu_1}\frac{\partial E_y^{(1)}}{\partial z}(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\mu_2}\frac{\partial E_y^{(2)}}{\partial z}(\mathbf{r},t)\Big|_{\mathbf{r}\in\Gamma} \tag{2.34}$$

De la misma forma, se puede llegar a las ecuaciones de contorno para la polarización TM:

$$\begin{aligned} H_y^{(1)}(\mathbf{r},t) &= H_y^{(2)}(\mathbf{r},t)\Big|_{\mathbf{r}\in\Gamma} \\ \frac{1}{\epsilon_1}\frac{\partial H_y^{(1)}}{\partial z}(\mathbf{r},t) &= \frac{1}{\epsilon_2}\frac{\partial H_y^{(2)}}{\partial z}(\mathbf{r},t)\Big|_{\mathbf{r}\in\Gamma} \end{aligned} \tag{2.35}$$

Las Ecuaciones 2.33, 2.34 y 2.35 pueden expresarse de forma reducida como:

$$\begin{aligned} f_i^{(1)}(\mathbf{r},t) &= f_i^{(2)}(\mathbf{r},t) \\ \frac{1}{\sigma_1}\frac{\partial f_i^{(1)}}{dz} &= \frac{1}{\sigma_2}\frac{\partial f_i^{(2)}}{dz} \end{aligned} \tag{2.36}$$

donde:

$$f_i^{(n)} = \begin{cases} E_y(\mathbf{r},t) \text{ en el medio } n \text{ para polarización TE} \\ H_x(\mathbf{r},t) \text{ en el medio } n \text{ para polarización TM} \end{cases} \tag{2.37}$$

$$\sigma_i = \begin{cases} \mu_i \text{ para polarización TE} \\ \epsilon_i \text{ para polarización TM} \end{cases} \tag{2.38}$$

2.2.5. Método de la matriz de transferencia (MMT)

Consideremos una PhS general tal como la que se muestra en la Figura 2.2, formada por N capas con un espesor d_i y parámetros constitutivos dieléctricos y magnéticos ϵ_i y μ_i. Un parámetro importante para definir las propiedades ópticas de un material es el índice de refracción n, el cual se define como $n_i = \sqrt{\epsilon_i \mu_i}$. Debido a que los materiales utilizados son no magnéticos en el rango de frecuencias de interés, $\mu_i = 1$ y por lo tanto $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$. Debido a que los materiales considerados presentan pérdidas, tanto la permitividad dieléctrica como el índice de refracción se describen como números complejos. En general, el índice de refracción complejo $\tilde{n}_i$ es descrito como $\tilde{n}_i = n_i + ik_i$, donde la parte imaginaria k_i se encuentra relacionada con la absorción del material. En lo que sigue de esta Sección, no haremos distinción entre n_i y $\tilde{n}_i$, y el formalismo utilizado es válido en ambas situaciones.

La PhS se encuentra confinada entre dos medios semiinfinitos, el superestrato para $z < 0$ y el sustrato para $z > \sum_{i=1}^{N} d_i$. Asumiremos que el superestrato es un material dieléctrico sín pérdidas, es decir, $Re(\epsilon_{sup}) > 0$ y $Im(\epsilon_{sup}) = 0$. Definiremos el eje z de forma tal que $z = 0$ corresponde a la interfaz entre el superestrato y la primera capa de la estructura, como se muestra en la Figura 2.2.

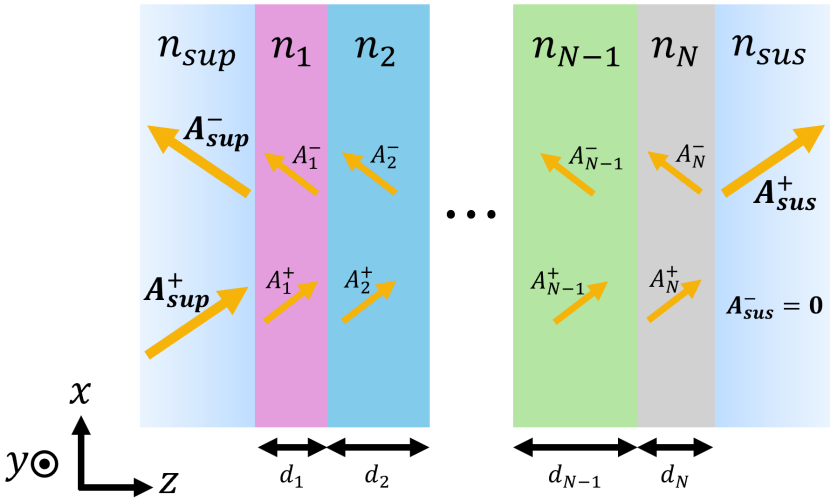


Figura 2.2: Esquema de una estructura fotónica (PhS) unidimensional, cuya reflectancia, transmitancia y campos eléctricos y magnéticos es modelado mediante el MMT.

Los campos dentro de la capa m se pueden expresar como la suma de dos ondas planas,

una con $k_z > 0$ y otra con $k_z < 0$, con amplitudes A_m^+ y A_m^- respectivamente. Por lo tanto, tenemos que los campos son:

$$\begin{aligned} f_i^{sup}(x,z) &= (A_{sup}^- e^{-i\beta_{sup}z} + A_{sup}^+ e^{i\beta_{sup}z})e^{i\omega t} \\ f_i^{(1)}(x,z) &= (A_1^- e^{-i\beta_1 z} + A_1^+ e^{i\beta_1 z})e^{i\omega t} \\ f_i^{(2)}(x,z) &= (A_2^- e^{-i\beta_2 z} + A_2^+ e^{i\beta_2 z})e^{i\omega t} \\ &\vdots \\ f_i^{sus}(x,z) &= A_{sus}^+ e^{i\beta_{sus}z} e^{i\omega t} \end{aligned} \tag{2.39}$$

donde llamamos $\beta_m = |\beta_m^+| = |\beta_m^-|$. La última Ecuación en 2.39 no tiene el término de propagación con proyección en $-\hat{\mathbf{z}}$ debido a que el sustrato semiinfinito no puede reflejar las ondas en su interior y no se consideran ondas propagantes con $k_z < 0$. Por último, para definir el sistema, necesitamos conocer el valor de α, es decir, la proyección del vector de propagación $\mathbf{k}$ en la dirección $\hat{\mathbf{x}}$ (Ecuación 2.30). Para ello, necesitamos el ángulo de incidencia θ de la luz con la interfaz ubicada en $z = 0$, en donde queda definido que $\alpha = \sqrt{(\omega/c)^2 \epsilon_{sup}\mu_{sup}}\sin\theta$. Debido a que la componente tangencial del campo eléctrico es continua en todas las interfases, el valor de α es constante en todo el sistema considerado.

En cada una de las interfases entre las capas m y $m+1$ se deben cumplir las siguientes condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} A_m^- e^{-i\beta_m z_m} + A_m^+ e^{i\beta_m z_m} &= A_{m+1}^- e^{-i\beta_{m+1} z_m} + A_{m+1}^+ e^{i\beta_{m+1} z_m} \\ -\frac{\beta_m}{\sigma_m} A_m^- e^{-i\beta_m z_m} + \frac{\beta_m}{\sigma_m} A_m^+ e^{i\beta_m z_m} &= -\frac{\beta_{m+1}}{\sigma_{m+1}} A_{m+1}^- e^{-i\beta_{m+1} z_m} + \frac{\beta_{m+1}}{\sigma_{m+1}} A_{m+1}^+ e^{i\beta_{m+1} z_m} \end{aligned} \tag{2.40}$$

donde $z_m = \sum_{i=0}^{m} d_i$ es la posición de la interfaz entre las capas m y $m+1$. Las últimas expresiones pueden reescribirse en términos matriciales como:

$$\begin{pmatrix} e^{-i\beta_m z_m} & e^{i\beta_m z_m} \\ -\frac{\beta_m}{\sigma_m} e^{-i\beta_m z_m} & \frac{\beta_m}{\sigma_m} e^{-i\beta_m z_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_m^- \\ A_m^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\beta_{m+1} z_m} & e^{i\beta_{m+1} z_m} \\ -\frac{\beta_{m+1}}{\sigma_{m+1}} e^{-i\beta_{m+1} z_m} & \frac{\beta_{m+1}}{\sigma_{m+1}} e^{-i\beta_{m+1} z_m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{m+1}^- \\ A_{m+1}^+ \end{pmatrix} \tag{2.41}$$

Definiendo las matrices que aparecen en la ecuación anterior como:

$$\mathbb{M}_m(z) = \begin{pmatrix} e^{-i\beta_m z} & e^{i\beta_m z} \\ -\frac{\beta_m}{\sigma_m} e^{-i\beta_m z} & \frac{\beta_m}{\sigma_m} e^{-i\beta_m z} \end{pmatrix} \tag{2.42}$$

y los vectores de amplitud en la capa m como $\mathbf{V}_m = (A_m^- \quad A_m^+)^T$, la Ecuación 2.41 se puede reescribir como:

$$\mathbb{M}_m(z_m)\mathbf{V}_m = \mathbb{M}_{m+1}(z_m)\mathbf{V}_{m+1} \tag{2.43}$$

Se puede probar de forma directa que $\det[\mathbb{M}_m(z)] = 1$, por lo que las matrices $\mathbb{M}_m(z)$ son invertibles. Por lo tanto, se puede encontrar el vector de amplitudes para la capa $m+1$ a partir del vector de amplitudes de la capa m como:

$$\mathbf{V}_{m+1} = \mathbb{M}_{m+1}^{-1}(z_m)\mathbb{M}_m(z_m)\mathbf{V}_m = \mathbb{M}_{m,m+1}\mathbf{V}_m \tag{2.44}$$

donde $\mathbb{M}_{m,m+1}$ se conoce como la matriz de transferencia entre las capas m y $m+1$.

Utilizando de forma recursiva las matrices de transferencia, es posible relacionar el vector de amplitudes en el superestrato con las amplitudes en el sustrato:

$$\mathbf{V}_{sus} = \mathbb{M}_{N,sus}\mathbb{M}_{N-1,N}\ldots\mathbb{M}_{1,2}\mathbb{M}_{sup,1}\mathbf{V}_{sup} = \mathbb{M}\mathbf{V}_{sup} \tag{2.45}$$

donde $\mathbb{M}$ es la matriz de transferencia de la estructura fotónica. Dado que la incidencia lumínica proviene sólo del superestrato, la Ecuación 2.45 queda:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ A_{sus}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbb{M}_{00} & \mathbb{M}_{01} \\ \mathbb{M}_{10} & \mathbb{M}_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{sup}^- \\ A_{sup}^+ \end{pmatrix} \tag{2.46}$$

En este sistema, los coeficientes de reflexión r y transmisión t pueden encontrarse a partir de los coeficientes de la matriz de transferencia $\mathbb{M}$ y utilizando que $\det(\mathbb{M}) = 1$, estos coeficientes quedan definidos como:

$$\begin{aligned} r &= \frac{A_{sup}^-}{A_{sup}^+} = \frac{\mathbb{M}_{01}}{\mathbb{M}_{00}} \\ t &= \frac{A_{sus}^+}{A_{sup}^+} = \frac{1}{\mathbb{M}_{00}} \end{aligned} \tag{2.47}$$

En importante notar que r y t son números complejos, que relacionan las amplitudes entre los campos incidentes con los del sustrato. Sin embargo, la intensidad lumínica de las ondas es proporcional al módulo cuadrado de los campos, por lo que la reflectancia y la transmitancia de una determinada estructura fotónica vendrán dados por los llamados coeficientes de reflectividad R y de transmitividad T:

$$\begin{aligned} R &= \left|\frac{A_{sup}^{-}}{A_{sup}^{+}}\right|^2 = \left|\frac{\mathbb{M}_{01}}{\mathbb{M}_{00}}\right|^2 \\ T &= \left|\frac{A_{sus}^{+}}{A_{sup}^{+}}\right|^2 = \frac{\beta_{sus}\epsilon_{sup}}{\beta_{sup}\epsilon_{sus}}\left|\frac{1}{\mathbb{M}_{00}}\right|^2 \end{aligned} \tag{2.48}$$

En el caso de que ninguno de los constituyentes de la estructura fotónica posea pérdidas, la conservación del flujo de energía impone que $R + T = 1$.

2.2.6. Obtención de los campos

Mediante el MMT, es posible encontrar la distribución de los campos eléctrico y magnético dentro de la PhS. Para ello, una vez calculado el coeficiente de reflexión r, se puede calcular el campo $f_i^{sup}(x, z)$ a partir de la Ecuación 2.39:

$$f_i^{sup}(x, z) = (re^{-i\beta_{sup}z} + e^{i\beta_{sup}z})e^{i\omega t} \tag{2.49}$$

Para obtener el campo en la primera capa de la estructura fotónica, utilizamos la matriz de transferencia entre dicha capa y el superestrato:

$$\begin{pmatrix} A_1^{-} \\ A_1^{+} \end{pmatrix} = \mathbb{M}_{sup,1}\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \tag{2.50}$$

Utilizando este método de manera recursiva, se pueden obtener los coeficientes $A_i^{\pm}$ para cada capa de la estructura fotónica como:

$$\begin{pmatrix} A_i^{-} \\ A_i^{+} \end{pmatrix} = \mathbb{M}_{i-1,i}\ldots\mathbb{M}_{1,2}\mathbb{M}_{sup,1}\begin{pmatrix} 1 \\ r \end{pmatrix} \tag{2.51}$$

Para polarización TE, este método recursivo permite obtener el campo $E_y(z)$, mientras que para polarización TM, permite obtener el campo $H_y(z)$.

2.2.7. Implementación del método de la matriz de transferencia

El MMT, así como el cálculo de los campos dentro de estructuras fotónicas, fueron implementados en el lenguaje de programación *Python*, mediante el uso de las librerías estándar *numpy*, *scipy* y *matplotlib*. El código desarrollado, denominado *pymultilayer*, se desarrolló íntegramente en esta Tesis doctoral. Se encuentra estructurado mediante programación orientada a objetos, de manera tal de tener 2 secciones de trabajo: a) el *MASTER* donde se encuentra alojada la programación en sí del método de la MMT; y b) un código de acceso simplificado y versátil para el operador en el cual solo es necesario ingresar los materiales y espesores que conforman la PhS. Este segundo código permite obtener la reflectancia, transmitancia, o campos dentro de las capas de la PhS definida. En cuanto a los materiales, el programa está preparado para trabajar con materiales con pérdidas y con dispersión (por ej.: dieléctricos con pérdidas, semiconductores o metales) permitiendo su ingreso de forma manual o su lectura directa desde los archivos proporcionados por la base de datos de *refractiveindex.info*.[9] El código es particularmente flexible en lo que refiere a las funciones gráficas, tanto de la respuesta óptica como la visualización de los campos. Todas las gráficas y resultados de reflectancia, transmitancia y distribución de campos de esta Tesis han sido realizados con *pymultilayer*. También, se implementó el cálculo de color a partir de los espectros de reflectancia/transmitancia calculados por el MMT, mediante el uso del estándar CIE 1931[10] y el iluminante D65.[11]

2.2.8. Métodos de homogeneización de ϵ

En la Sección 2.2.3 se introdujo el formalismo que nos permite trabajar con medios homogéneos. Sin embargo, muchos materiales en la naturaleza son compuestos, lo que implica que es posible definir regiones espaciales bien diferenciadas donde cada una de ellas posee una permitividad eléctrica ϵ definida. El cálculo de la respuesta óptica de estos materiales puede ser complejo, siendo en muchos casos útil considerar la respuesta dieléctrica de un sistema homogéneo equivalente, dando lugar a la necesidad de calcular una permitividad eléctrica efectiva. Para este cálculo es necesario recurrir a los que se conocen como métodos de homogeneización. Si se considera un sistema de dos regiones, llamadas fases, compuesto por inclusiones de permitividad ϵ_i embebidas en una matriz de permitividad ϵ_m, tal que la fracción volumétrica f de las inclusiones sea pequeña (típicamente $f < 0,2$), es posible encontrar fórmulas de mezcla analíticas para calcular la permitividad efectiva del sistema. Por

ejemplo, la aproximación de Maxwell-Garnett[12] se basa en considerar que las inclusiones se encuentran uniformemente distribuidas en el interior de la región de permitividad ϵ_m y se pueden considerar como dipolos con una determinada polarizabilidad α, la cual se refiere a la orientación del campo eléctrico neto. La aproximación de Maxwell-Garnett, toma en cuenta la geometría de las inclusiones bajo la consideración de longitud de onda larga, lo que implica que la longitud de onda de la luz λ es mayor que los tamaños característicos de las inclusiones. Por ejemplo, en el caso particular de inclusiones esféricas la permitividad eléctrica efectiva ϵ_{MG} queda dada por la ecuación:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_m \frac{\epsilon_m + \frac{(1+2f)(\epsilon_i - \epsilon_m)}{3}}{\epsilon_m + \frac{(1-f)(\epsilon_i - \epsilon_m)}{3}} \tag{2.52}$$

Es posible dar formulaciones para inclusiones elipsoidales,[13] así como también para estructuras con simetría axial, como cilindros de sección circular.[14]

Otra fórmula de mezcla muy utilizada para el cálculo de permitividades eléctricas efectivas es la fórmula de Bruggeman. Esta generaliza la ecuación de Maxwell-Garnett, para el caso de tener una mezcla de N materiales:

$$\sum_{i=1}^{N} f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_B}{\epsilon_i + 2\epsilon_B} = 0 \tag{2.53}$$

donde ϵ_B es la permitividad eléctrica efectiva del modelo de Bruggeman y $\sum_{i=1}^{N} f_i = 1$. La ecuación de Bruggeman es una ecuación de orden N, la cual posee N posibles raíces, pero sólo una de ellas presenta sentido físico. Para el caso general, se deben considerar condiciones sobre la continuidad y diferenciabilidad de la función de ϵ_B en función de las f_n y los límites de Wiener, Bergman y Milton.[15–17]

Generalmente, los métodos de homogeneización analíticos no tienen una información precisa de la forma y distribución de las inclusiones dentro del material en el que se hallan inmersas, dando lugar a la pérdida de información sobre la respuesta dieléctrica global como consecuencia de la interacción del campo eléctrico con las permitividades eléctricas de las inclusiones. Por otro lado, en el caso de inclusiones metálicas que presentan resonancias plasmónicas, los resultados obtenidos a partir de estos modelos suelen ser insuficientes, dando lugar a la pérdida de información sobre los modos multipolares. Por ello, cuando se estudian materiales compuestos con inclusiones metálicas en un medio dieléctrico a al-

tas fracciones volumétricas, es necesario utilizar modelos electromagnéticos rigurosos para obtener la permitividad eléctrica efectiva del sistema.

2.2.9. Método de homogeneización de sistemas complejos

El cálculo de la respuesta dieléctrica efectiva de un material compuesto puede realizarse de manera rigurosa mediante el método propuesto por Mochán y Barrera.[1] El método se basa en considerar la relación constitutiva para el campo eléctrico $\mathbf{D} = \tilde{\epsilon}\mathbf{E}$ (ver Sección 2.2.2) como formada por dos contribuciones, una proveniente del promedio espacial de los campos, que llamaremos $\mathbf{D}^M$ y $\mathbf{E}^M$ y otra proveniente de los campos que fluctúan espacialmente, $\mathbf{D}^f$ y $\mathbf{E}^f$. A una determinada frecuencia, se puede escribir en notación tensorial:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^a &= \hat{\epsilon}_{aa}\mathbf{E}^a + \hat{\epsilon}_{af}\mathbf{E}^f \\ \mathbf{D}^f &= \hat{\epsilon}_{fa}\mathbf{E}^a + \hat{\epsilon}_{ff}\mathbf{E}^f \end{aligned} \tag{2.54}$$

donde $\hat{\epsilon}_{ij}$ es un tensor dieléctrico que acopla las componentes promedio (a) y fluctuantes (f) de los campos ($i, j = a, f$). Dichos tensores son complejos y dependen de la frecuencia de los campos.

Por otro lado, se puede tomar el rotor de la segunda Ecuación 2.24 y al aplicar la ecuación resultante a una onda con dependencia temporal armónica (Ecuación 2.25), se obtiene que:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \frac{4\pi i}{c^2}\mathbf{J}_{libre} + \frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{D} \tag{2.55}$$

Asumiendo que las corrientes libres no poseen fluctuaciones espaciales, la parte fluctuante de la ecuación anterior es:

$$\begin{aligned} (\hat{\nabla} \times \hat{\nabla} \times \mathbf{E})_{ff} &= \frac{\omega^2}{c^2}(\hat{\epsilon}_{fa}\mathbf{E}^a + \hat{\epsilon}_{ff}\mathbf{E}^f) \\ \left[\hat{\epsilon}_{ff} - \frac{c^2}{\omega^2}(\hat{\nabla} \times \hat{\nabla}\times)_{ff}\right]\mathbf{E}^f &= -\hat{\epsilon}_{fa}\mathbf{E}^a \end{aligned} \tag{2.56}$$

donde se utiliza el símbolo $\hat{\nabla}$ para resaltar el uso del operador diferencial de forma abstracta, sin referencia a un sistema de coordenadas en concreto. En las coordenadas espaciales,

$\hat{\nabla} \equiv (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.

Resolviendo la Ecuación 2.56 para $\mathbf{E}^f$ y reemplazando en la Ecuación 2.54 para $\mathbf{D}^a$, se obtiene:

$$\mathbf{D}^a = \left[\hat{\epsilon}_{aa} - \hat{\epsilon}_{af}\left[\hat{\epsilon}_{ff} - \frac{c^2}{\omega^2}(\hat{\nabla}\times\hat{\nabla}\times)_{ff}\right]^{-1}\hat{\epsilon}_{fa}\right]\mathbf{E}^a \tag{2.57}$$

Por lo tanto, el tensor dieléctrico macroscópico $\hat{\epsilon}_M$, que relaciona los campos $\mathbf{E}^a$ y $\mathbf{D}^a$ es:

$$\hat{\epsilon}_M = \hat{\epsilon}_{aa} - \hat{\epsilon}_{af}\left[\hat{\epsilon}_{ff} - \frac{c^2}{\omega^2}(\hat{\nabla}\times\hat{\nabla}\times)_{ff}\right]^{-1}\hat{\epsilon}_{fa} \tag{2.58}$$

Este último resultado es exacto, y puede interpretarse como una contribución del promedio de la respuesta dieléctrica del material, debido al primer término, más una corrección debida a las inhomogeneidades del sistema, en el segundo término. El objetivo final del método es encontrar el operador $\hat{\epsilon}_M$, el cual tendrá la información de la función dieléctrica macroscópica del sistema compuesto.

2.2.10. Implementación del cálculo de $\hat{\epsilon}^M$: *Photonic*

La teoría presentada por Mochán y Barrera[1] es general, en el sentido que las ecuaciones presentadas se refieren a operadores diferenciales, sin referencia a ninguna base de funciones en particular. En el caso específico de sistemas periódicos, en el trabajo de Mochán *et al.* [18] se demuestra un método que utiliza la representación de Fourier de los operadores, el cual puede utilizarse para obtener la función dieléctrica mediante el método recursivo de Haydock. En esta Sección se explicarán los fundamentos básicos aplicados a un sistema de dos fases donde las inclusiones poseen una forma arbitraria, la cual se representa mediante la función característica $S(\mathbf{r})$, y se encuentran ubicadas periódicamente en un medio circundante homogéneo. También, se utilizará la aproximación de longitud de onda larga, en la cual la celda unidad del sistema periódico posee un parámetro de red a_L mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz con la que interactúa, $a_L << \lambda$. La aproximación de longitud de onda larga será utilizada en el Capítulo 6 en el cálculo de la respuesta dieléctrica de metamateriales bidimensionales.

En primer lugar, en la Ecuación 2.58 es posible separar las contribuciones longitudinal (irrotacional, $\nabla\times\mathbf{E} = 0$) y transversal (solenoidal, $\nabla\cdot\mathbf{E} = 0$) del campo eléctrico promedio.

Dada la aproximación de longitud de onda larga, es posible probar que la contribución a $\hat{\epsilon}^M$ de las componentes transversales de $\mathbf{E}^a$ son despreciables frente a la componente longitudinal. Usando este resultado para el operador $\hat{\epsilon}_{LL}^{-1} = [\hat{\epsilon}_{ff} - \frac{c^2}{\omega^2}(\hat{\nabla}\times\hat{\nabla}\times)_{ff}]^{-1}$, tenemos que:

$$\hat{\epsilon}^M = \hat{\epsilon}_{aa} - \hat{\epsilon}_{af}\hat{\epsilon}_{LL}^{-1}\hat{\epsilon}_{fa} \tag{2.59}$$

Para resolver esta última ecuación, se utiliza la condición de periodicidad del sistema para hacer uso del teorema de Bloch, lo cual nos permite representar los campos y los operadores en una base de Fourier:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_\mathbf{q}(\mathbf{r}) &= \sum_\mathbf{G} \mathbf{F}_\mathbf{q}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ O_\mathbf{q}(\mathbf{r},\mathbf{r}') &= \sum_\mathbf{G}\sum_{\mathbf{G}'} \hat{O}_\mathbf{q}(\mathbf{G},\mathbf{G}') e^{i[(\mathbf{q}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}+(\mathbf{q}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}']} \end{aligned} \tag{2.60}$$

donde $\mathbf{F}_\mathbf{q}(\mathbf{r})$ es un campo arbitrario con un determinado vector de Bloch $\mathbf{q}$, $O_\mathbf{q}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ es el kernel de un operador arbitrario $\hat{O}$ con el mismo vector de Bloch y $\mathbf{G}$ y $\mathbf{G}'$ son vectores de la red recíproca. Podemos escribir la relación constitutiva para $\mathbf{D}$ en la representación de Fourier como:

$$\mathbf{D}_\mathbf{q}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_\mathbf{q}(\mathbf{G},\mathbf{G}')\mathbf{E}_\mathbf{q}(\mathbf{G}') \tag{2.61}$$

Dado que podemos considerar sólo la proyección longitudinal de los campos, podemos asociar el vector normalizado $(\mathbf{q}-\mathbf{G})/|\mathbf{q}-\mathbf{G}|$ con un operador $\hat{G}$, el cual aplicado como $\hat{G}\hat{G}\cdot$ sobre $\mathbf{E}_q(\mathbf{G})$ devuelve la proyección longitudinal $\mathbf{E}_q^L(\mathbf{G})$:

$$\mathbf{E}_q^L(\mathbf{G}) = \hat{G}\hat{G}\cdot\mathbf{E}_q(\mathbf{G}) \tag{2.62}$$

Dada la aproximación de onda larga, los vectores $\mathbf{q}$ son despreciables frente a los vectores de la red recíproca $\mathbf{G}$, salvo en el caso de $\mathbf{G}=\mathbf{0}$. Aplicando la última ecuación en la Ecuación 2.61 y tomando la proyección longitudinal de $\mathbf{D}_\mathbf{q}(\mathbf{G})$, tenemos que:

$$\mathbf{D}_\mathbf{q}^L(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \hat{G}\underbrace{\hat{G}\cdot\epsilon_\mathbf{q}(\mathbf{G},\mathbf{G}')\hat{G}'}_{\eta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}}\hat{G}'\cdot\mathbf{E}_q(\mathbf{G}') \tag{2.63}$$

Podemos invertir la última expresión como:

$$\mathbf{E}^L_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}'} \hat{G}\eta^{-1}_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}\hat{G}' \cdot \mathbf{D}_q(\mathbf{G}') \tag{2.64}$$

Considerando un campo eléctrico externo longitudinal $\mathbf{E}^{ext}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi^{ext}(\mathbf{r})$, podemos elegir el campo de desplazamiento eléctrico como una onda plana de vector de onda $\mathbf{q}$ y sin fluctuaciones espaciales. Esto implica que $D^L_{\mathbf{G}\neq\mathbf{0}} = 0$. usando esta condición en la Ecuación 2.64 y tomando el componente $\mathbf{G} = \mathbf{0}$, tenemos que:

$$\mathbf{E}^L_{\mathbf{0}}(\mathbf{0}) = \hat{q}\eta^{-1}_{\mathbf{00}}\hat{q} \cdot \mathbf{D}_0(\mathbf{0}) \tag{2.65}$$

Debido a que los campos macroscópicos son el promedio espacial de los campos microscópicos, se pueden identificar los campos $\mathbf{E}^L_{\mathbf{0}}(\mathbf{0})$ y $\mathbf{D}^L_0(\mathbf{0})$ como $\mathbf{E}^{a,L}$ y $\mathbf{D}^{a,L}$, respectivamente. Por lo tanto, podemos identificar el tensor dieléctrico macroscópico como:

$$\epsilon^M = \hat{q}\eta^{-1}_{\mathbf{00}}\hat{q} \tag{2.66}$$

El tensor dieléctrico microscópico para el sistema binario considerado se puede escribir como:

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_m - \epsilon_{mi}S(\mathbf{r}) \tag{2.67}$$

donde $\epsilon_{mi} = \epsilon_m - \epsilon_i$ y $S(\mathbf{r})$ es la función característica del sistema, que vale 1 si $\mathbf{r}$ se encuentra en las inclusiones y 0 en otro caso, describiendo así la geometría de las inclusiones. Tomando la transformada de Fourier de $\epsilon(\mathbf{r})$, se tiene que:

$$\epsilon_{\mathbf{q}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \epsilon_m\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \epsilon_{mi}S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \tag{2.68}$$

donde:

$$S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \frac{1}{\Omega}\int S(\mathbf{r})e^{i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{G}-\mathbf{G}')}d\mathbf{r} \tag{2.69}$$

donde Ω es el volumen de la celda unidad. En particular, se puede observar que $S(\mathbf{0}) = v/\Omega = f$, donde v es el volumen total de las inclusiones y f su factor de llenado. La transformada de Fourier $S(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ se calcula sobre una discretización de la celda unidad,

dividiendo el sistema en una grilla de N^d elementos, donde d es la dimensionalidad del sistema. Combinando las Ecuaciones 2.68 y la definición de $\eta_{\mathbf{GG'}}$, tenemos que:

$$\eta_{\mathbf{GG'}} = \epsilon_m \delta_{\mathbf{GG'}} - \epsilon_{mi} \hat{G} \cdot S(\mathbf{G} - \mathbf{G'}) \hat{G'} \tag{2.70}$$

Introduciendo la variable espectral $u = (1 - \epsilon_i/\epsilon_m)^{-1}$, podemos invertir $\eta_{\mathbf{GG'}}$ como:

$$\eta^{-1}_{\mathbf{GG'}} = \frac{1}{\epsilon_{mi}} \left[u \delta_{\mathbf{GG'}} - \hat{G} \cdot S(\mathbf{G} - \mathbf{G'}) \hat{G'} \right] \tag{2.71}$$

La Ecuación 2.66 nos permite encontrar ϵ^M a partir del elemento $\eta^{-1}_{\mathbf{00}}$ del tensor definido en 2.71. Para ello, se propone utilizar el método de recursión de Haydock,[19] el cual es un método diseñado para encontrar los autovalores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para utilizar el método de Haydock, se propone interpretar la ecuación 2.71 como un operador de Green análogo al utilizado en mecánica cuántica:

$$\hat{\mathcal{G}}(\mathcal{E}) = (\mathcal{E}\hat{1} - \hat{\mathcal{H}})^{-1} \tag{2.72}$$

donde $\mathcal{E}$ es la energía del sistema, $\hat{1}$ es el operador unitario y $\mathcal{H}$ es el operador hamiltoniano. En nuestro caso, la variable espectral u cumple el rol de la energía y $\hat{B}_{\mathbf{GG'}} = \hat{G} \cdot S(\mathbf{G} - \mathbf{G'}) \hat{G'}$ del operador hamiltoniano. A partir de esta analogía, se busca encontrar una base del espacio de Hilbert para el operador $\hat{B}_{\mathbf{GG'}}$ tal que su representación matricial sea tridiagonal, es decir, de la forma:

$$\hat{B}_{\mathbf{GG'}} = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & b_4 & \dots \\ \vdots & \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \tag{2.73}$$

El elemento $\eta^{-1}_{\mathbf{00}}$ puede obtenerse a partir de calcular el elemento de matriz $\langle 0|\mathcal{G}(\mathcal{E})|0\rangle$. Cada uno de los elementos de matriz a_n y b_n pueden obtenerse a partir de definir un vector nulo $|-1\rangle = \mathbf{0}$ y $b_0 = 0$, aplicando el operador $\hat{B}_{\mathbf{GG'}}$ de forma secuencial, de tal forma que se obtiene:

$$\hat{\mathcal{H}}|n-1\rangle = b_{n-1}|n-2\rangle + a_{n-1} + b_n|n\rangle \tag{2.74}$$

Mediante este procedimiento, es posible demostrar que el elemento $\eta_{\mathbf{00}}^{-1}$ puede calcularse como una fracción continuada de los elementos a_n y b_n, como:

$$\eta_{\mathbf{00}}^{-1} = \cfrac{1}{u - a_0 - \cfrac{b_1^2}{u - a_1 - \cfrac{b_2^2}{u - a_2 - \cfrac{b_3^2}{\ddots}}}} \tag{2.75}$$

Esta fracción continuada converge luego de un cierto número de elementos, al cual llamaremos n_H, lo cual permite truncar el cálculo.

Es importante notar que el cálculo del tensor dieléctrico macroscópico ϵ_M presentado sólo necesita como parámetros la función característica $S(\mathbf{r})$ en una celda unidad (con su correspondiente ϵ_m y ϵ_i), el número de celdas en las que se divide cada dimensión de la celda unidad N y el número de coeficientes de Haydock utilizados en la Ecuación 2.75, n_H. Si bien el método recursivo presentado es riguroso y ha sido generalizado para casos retardados (los cuales no cumplen con la condición de onda larga), sólo puede aplicarse a sistemas de dos fases. Esto limita su utilidad para el estudio de ciertos casos de interés donde existen varias fases que componen el sistema. En particular, el caso de nanopartículas recubiertas de ligandos como las que forman parte de los SCNPs que se estudian en esta Tesis no pueden estudiarse por dicho método. Sin embargo, es posible extender este método para sistemas de muchas fases, mediante la definición de una nueva métrica basada en estados de Bloch, lo que requiere la introducción de espinores como se demuestra en el trabajo de Mochán *et al.* [20] En particular, en el Capítulo 6 se trabaja con sistemas multifásicos, compuestos por regiones metálicas y por regiones de dieléctricos de distintas composiciones ligando/vacío, haciendo uso del método de homogeneización extendido.

El método presentado, en su versión tanto para sistemas bifásicos como multifásicos, se encuentra implementado en un paquete de uso libre llamado *Photonic* (*https://metacpan.org/pod/Photonic*), escrito en el lenguaje de programación *Perl* y se utilizó en esta Tesis para el cálculo de la función dieléctrica macroscópica de metamateriales compuestos. En esta Tesis, dado el problema planteado, se utilizan sistemas de más de dos fases, compuestas por un metal (Ag) embebido en una mezcla de ligandos alquílicos y vacío.

Referencias

[1] W. L. Mochán and R. G. Barrera, "Electromagnetic response of systems with spatial fluctuations. i. general formalism," *Physical Review B*, vol. 32, no. 8, p. 4984, 1985.

[2] G. Zaldivar, Y. A. Perez Sirkin, G. Debais, M. Fiora, L. L. Missoni, E. Gonzalez Solveyra, and M. Tagliazucchi, "Molecular theory: A tool for predicting the outcome of self-assembly of polymers, nanoparticles, amphiphiles, and other soft materials," *ACS omega*, vol. 7, no. 43, pp. 38109–38121, 2022.

[3] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer physics*. Oxford university press, 2003.

[4] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.

[5] D. J. Gardner, D. R. Reynolds, C. S. Woodward, and C. J. Balos, "Enabling new flexibility in the sundials suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers," *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, vol. 48, no. 3, pp. 1–24, 2022.

[6] A. C. Hindmarsh, P. N. Brown, K. E. Grant, S. L. Lee, R. Serban, D. E. Shumaker, and C. S. Woodward, "SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers," *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, vol. 31, no. 3, pp. 363–396, 2005.

[7] J. D. Jackson and R. F. Fox, "Classical electrodynamics," 1999.

[8] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.

[9] M. N. Polyanskiy, "Refractiveindex. info database of optical constants," *Scientific Data*, vol. 11, no. 1, p. 94, 2024.

[10] W. D. Wright, "The golden jubilee of colour in the cie 1931–1981," *Color Research & Application*, vol. 7, no. 1, pp. 12–15, 1982.

[11] T. Smith and J. Guild, "The cie colorimetric standards and their use," *Transactions of the optical society*, vol. 33, no. 3, p. 73, 1931.

[12] V. A. Markel, "Introduction to the maxwell garnett approximation: tutorial," *JOSA A*, vol. 33, no. 7, pp. 1244–1256, 2016.

[13] A. H. Sihvola and J. A. Kong, "Effective permittivity of dielectric mixtures," *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, vol. 26, no. 4, pp. 420–429, 1988.

[14] G. P. Ortiz and W. L. Mochán, "Keller's theorem revisited," *New Journal of Physics*, vol. 20, no. 2, p. 023028, 2018.

[15] R. Jansson and H. Arwin, "Selection of the physically correct solution in the n-media bruggeman effective medium approximation," *Optics communications*, vol. 106, no. 4-6, pp. 133–138, 1994.

[16] D. J. Bergman, "Exactly solvable microscopic geometries and rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite material," *Physical Review Letters*, vol. 44, no. 19, p. 1285, 1980.

[17] G. W. Milton, "Bounds on the complex dielectric constant of a composite material," *Applied Physics Letters*, vol. 37, no. 3, pp. 300–302, 1980.

[18] W. L. Mochán, G. P. Ortiz, and B. S. Mendoza, "Efficient homogenization procedure for the calculation of optical properties of 3d nanostructured composites," *Optics express*, vol. 18, no. 21, pp. 22119–22127, 2010.

[19] R. Haydock, "The recursive solution of the schrödinger equation," *Computer Physics Communications*, vol. 20, no. 1, pp. 11–16, 1980.

[20] W. L. Mochán, R. Singla, L. Juárez, and G. P. Ortiz, "Recursive calculation of the optical response of multicomponent metamaterials," *physica status solidi (b)*, vol. 257, no. 5, p. 1900560, 2020.

Capítulo 3

Efectos del solvente en el autoensamblado de SCNPs

La formación de SCNPs a partir de suspensiones de NPs monodispersas es una de las estrategias más utilizadas en la preparación de estos materiales. Durante el proceso de autoensamblado, las NPs se acomodan en un determinado arreglo supercristalino debido al balance entrópico y energético que ocurre por interacciones entre los ligandos y el solvente. Si bien la estructura final de los SCNPs no contiene solvente, la presencia de este influye en los estadíos iniciales e intermedios de la formación de los SCNPs, por lo que su estudio es relevante a la hora de diseñar una estructura que posea un dado arreglo.

En esta Tesis, se han estudiado los efectos de la presencia de solvente en SCNPs, utilizando la Teoría Molecular como herramienta debido a su capacidad de incorporar los efectos de ligandos en las NPs de una forma computacionalmente eficiente. Esto permite explorar las propiedades estructurales y termodinámicas de los SCNPs en función de diversos parámetros de diseño, tales como el tamaño de las NPs y el largo de los ligandos.

3.1. Composición de los SCNPs estudiados

En este Capítulo, se presentará el estudio mediante MOLT de 4 fases supercristalinas de alta simetría en SCNPs: cúbico simple (sc, *simple cubic*), cúbico centrado en el cuerpo (bcc, *body centered cubic*), cúbico centrado en las caras (fcc, *face centered cubic*) y hexagonal compacto (hcp, *hexagonal compact packing*). Dichos arreglos son relevantes debido a que

su alta simetría permite un análisis sencillo de las tendencias observadas. Además, los arreglos bcc, fcc y hcp son importantes debido a que son observados en gran parte de los SCNPs sintetizados a partir de NPs monodispersas. En la Figura 3.1, se muestran las celdas unidades de las estructuras estudiadas. Para los casos fcc y hcp, se muestran en color las celdas unidades tetragonales que se utilizaron en los cálculos, tanto para minimizar el número de NPs por celda, como para evitar el uso de una celda hexagonal. Los parámetros geométricos de cada celda, en función del lado más corto a, se muestran en la Tabla 3.1, así como los ángulos que describen la celda. Además de la geometría, se tomaron condiciones periódicas de borde para representar el sistema periódico infinito que forma cada SCNP.

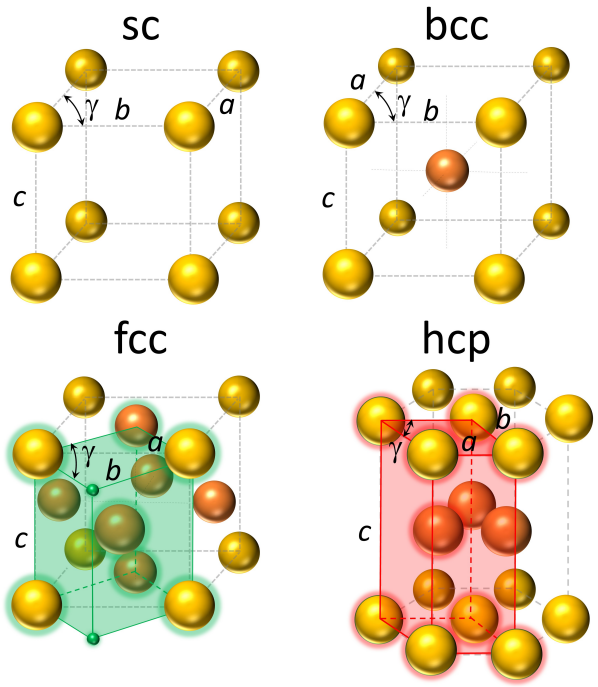


Figura 3.1: Celdas unidades de los arreglos supercristalinos estudiados: cúbico simple (sc, *simple cubic*), cúbico centrado en el cuerpo (bcc, *body centered cubic*), cúbico centrado en las caras (fcc, *face centered cubic*) y hexagonal compacto (hcp, *hexagonal compact packing*). Para los casos fcc y hcp, se muestran en color las celdas unidades tetragonales utilizadas en su representación.

Las nanopartículas que forman los SCNPs modelados corresponden a NPs con un núcleo esférico y un recubrimiento de ligandos alquílicos de tipo $CH_3(CH_2)_{n_P}-S-NP$, con n_P = 6-20. Los núcleos de las NPs son tratados como esferas impenetrables, sobre las cuales los ligandos se encuentran distribuidos de forma homogénea, con una densidad superficial σ. La

Estructura	b/a	c/a	α (°)	β (°)	γ (°)	Posiciones fraccionarias de las NPs
sc	1	1	90	90	90	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
bcc	1	1	90	90	90	(0, 0, 0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
fcc	1	$\sqrt{2}$	90	90	90	(0, 0, 0), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
hcp	1	$\sqrt{8/3}$	90	90	60	(0, 0, 0), $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

Tabla 3.1: Parámetros estructurales de las celdas unidades tetragonales utilizadas para representar los SCNPs estudiados.

identidad química de las NPs es incluida en el modelo a partir de las interacciones de Van der Waals efectivas entre las NPs, las cuales pueden ser estimadas mediante el modelo de Hamaker. Para dos partículas de diámetro D y separación d, la energía libre de interacción βF_{Ham} es:

$$\beta F_{Ham} = -\frac{A}{12}\left[\frac{D^2}{d^2 - D^2} + \frac{D^2}{d^2} + 2\ln\left(\frac{d^2 - D^2}{d^2}\right)\right] \tag{3.1}$$

donde A es la constante de Hamaker del material que compone el núcleo de las NPs, D es el diámetro del núcleo de la NP y d es la distancia entre los centros de las NPs consideradas. El valor de la constante A es dependiente del medio en el cual se halle sumergido el material considerado, por lo que es necesario utilizar un valor de A distinto para cada medio. En este trabajo, se usó un valor de $A = 75\ k_BT$, el cual corresponde a la interacción entre partículas de oro en hexano.[1]

Los ligandos alquílicos son modelados como cadenas RIS de n_P segmentos de grano grueso, cada uno de volumen $v_P = 0,027$ nm^3, correspondiente a un grupo metileno. La distancia segmento-segmento es de $L_P = 0{,}124$ nm.

Por último, el solvente que consideramos es n-hexano, considerado como una partícula sin estructura interna de volumen molecular $v_s = 0,217$ nm^3. Debido a que los ligandos y el solvente son similares químicamente, se puede asumir que la magnitud de las interacciones entre cualquier par de moléculas, ya sea ligando o solvente, son iguales. Así, la energía libre de exceso para la formación de la mezcla ligando-solvente es nula. En estas condiciones, se dice que el hexano es un buen solvente para los ligandos. De esta manera, no es necesario considerar el término βF_{VdW} en el funcional de MOLT, el cual generalmente es un término que aporta significativamente al tiempo de cómputo, debido a la necesidad de realizar una

integral doble sobre todo el espacio del sistema.

La fracción volumétrica de solvente en el sistema $\phi_{SV} = N_S v_S / V$ es el parámetro característico que nos permite modificar el parámetro de red de un dado SCNPs. Esto es debido a que, dado un número de NPs por celda unidad (N_{NP}) con un recubrimiento superficial σ, la restricción de empaquetamiento fija el parámetro de red. Por ejemplo, para una red cúbica, tenemos que:

$$a_L = \left(N_S v_S + 4\pi r_{NP}^2 N_{NP} \sigma n_P v_P + 4\pi r_{NP}^3\right)^{1/3} \tag{3.2}$$

3.2. Estructura interna de un SCNP en presencia de solvente

En la Figura 3.2, se muestran diversas propiedades de la estructura interna obtenida por MOLT para un SCNPs cúbico centrado en las caras (fcc). En la Figura 3.2a, se muestra la organización espacial de las NPs, mostrando explícitamente un plano (100) de la estructura. Los huecos octaédricos O_h en este plano se muestran con líneas punteadas. En la Figura 3.2b, se muestra la densidad de ligandos en un corte del plano (100) para el SCNP, para tres largos de ligandos alquílicos distintos, $n_P = 8; 12; 17$. Para interpretar los resultados, es conveniente introducir el parámetro adimensional $\lambda = l_P / r_{NP}$ donde l_P es la longitud del ligando y r_{NP} es el radio de la NP. Este parámetro caracteriza la "blandura" de las NPs, es decir, que tanto distan del comportamiento de una NP rígida. A medida que aumenta λ, las NPs se comportan de manera más blanda, mientras que si $\lambda \to 0$, se comportará más parecido a una NP rígida. Para los valores elegidos en la Figura, los valores de λ corresponden a $\lambda = 0{,}66; 0{,}99; 1{,}4$. En todos los casos, se observan regiones en los que la densidad local de ligandos es cercana a 1, lo que indica regiones de muy bajo contenido en solvente, debido a la restricción de empaquetamiento. También, es posible encontrar regiones de baja densidad de ligandos ($< 0{,}2$), por lo que indica que el solvente ocupa la mayor parte del volumen en esta región ($> 0{,}8$). Esta organización espacial es muy similar a lo encontrado en simulaciones de dinámica molecular para SCNPs sin solvente.[2, 3] El aumento de λ produce una disminución del contenido en solvente en los huecos de la estructura, a un determinado ϕ_{SV}. Este resultado indica que el aumento de ϕ_{SV} produce una distribución más homogénea de los ligandos en la estructura, en comparación con sistemas de bajo λ. Trivialmente, una disminución de ϕ_{SV} genera una disminución en la densidad local de solvente en toda la estructura.

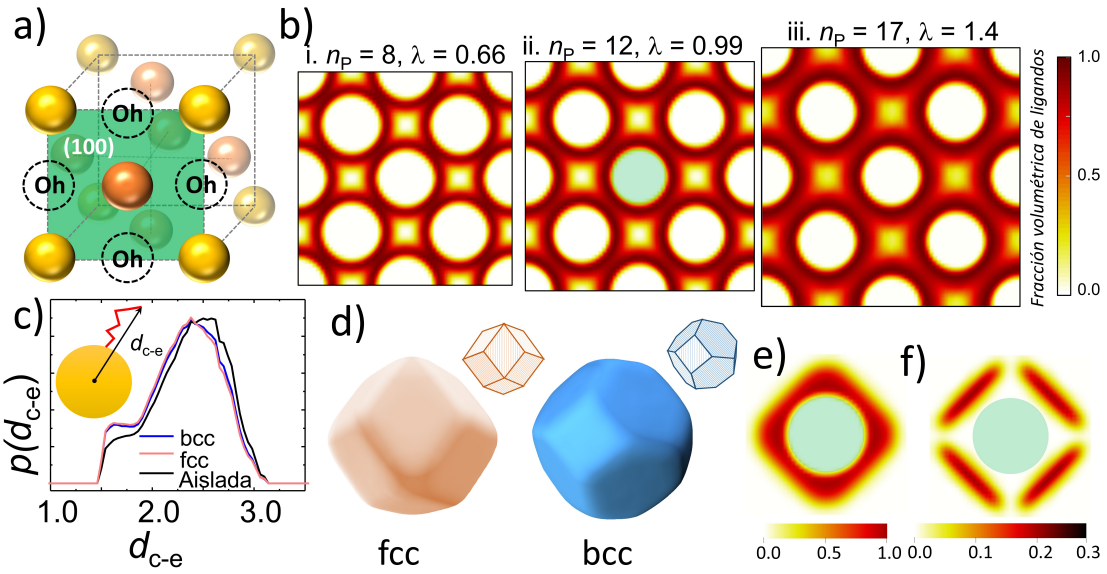


Figura 3.2: (a) Celda unidad de la estructura fcc, en la que se muestra un plano (100) y sus correspondientes sitios octaédricos (O_h). (b) Distribución espacial de la fracción total de volumen de los ligandos en un plano (100) de la estructura fcc, para una fracción de solvente $\phi_{SV} = 0{,}16$ y diferentes largos de ligando n_P. En todos los casos, el diámetro de las NPs es de 3 nm. (c) Histograma de las distancias desde el centro de una NP aislada y los casos fcc y bcc. (d) Superficies de isodensidad de ligandos ($\langle\phi_P\rangle = 0{,}8$) para los casos fcc y bcc. Se muestra también las celdas de Wigner-Seitz correspondientes para cada caso. (e) Distribución de ligandos para una sola NP en el plano (100) de la estructura fcc. (f) Producto de las densidades de ligandos originadas por los ligandos de la NP mostrada en (e) con las densidades de los ligandos de NPs vecinas. Valores altos de esta cantidad indican una mayor interpenetración entre los ligandos. Parámetros de cálculo: $\phi_{SV} = 0{,}08$ (c, d), $n_P = 12$ (c-f), $\sigma = 4$ nm^{-2} (todos los casos), $r_{NP} = 1,5$ nm (todos los casos).

Existen diversos modelos simples[4–6] que describen la disposición espacial de los ligandos en SCNPs, los cuales difieren con respecto a sus postulados acerca del empaquetamiento e interpenetración de los ligandos. Por ejemplo, el modelo de Goodfellow *et al.* [4] asume que los ligandos se estiran para ocupar todo el espacio disponible y, por lo tanto, los segmentos terminales adoptan una disposición que se asemeja a la celda de Wigner-Seitz de la estructura supercristalina. En la Figura 3.2c, se muestran histogramas de la distribución de distancias entre el centro de la NP y el extremo terminal de los ligandos. Los resultados calculados mediante MOLT se asemejan a los obtenidos mediante dinámica molecular en bibliografía,[2] los cuales muestran que las distribuciones para sistemas fcc y bcc son muy semejantes entre sí y difieren de lo esperado para ligandos completamente estirados que

ocupan toda la celda de Wigner-Seitz correspondiente a su NP. Sin embargo, cuando se grafica un mapa de isodensidad para una sola NP (Figura 3.2d), se observa que la misma posee una forma semejante a las celdas de Wigner-Seitz para los casos fcc y bcc, los cuales corresponden a un dodecaedro rómbico y a un octaedro truncado, respectivamente. Este resultado indica que los ligandos se empaquetan adoptando una distribución semejante a la de las celdas de Wigner-Seitz correspondientes, pero sus extremos terminales no se ubican necesariamente en los bordes más alejados de las NPs en estas celdas. También se observa que aumentar ϕ_{SV} (y por lo tanto, aumentar el parámetro de red de cada celda, a_L) genera que las superficies de isodensidad evolucionen hacia una distribución esférica, la cual corresponde a NPs aisladas.

Finalmente, el modelo de MOLT predice que los ligandos poseen un alto grado de interpenetración a bajas fracciones de solvente, lo cual puede observarse en la Figura 3.2e y f. En la Figura 3.2e, se muestra la distribución de ligandos provenientes de una sola NP de una estructura fcc en el plano (100) (NP en verde de la Figura 3.2b). En la Figura 3.2f, se grafica el producto entre las fracciones volumétricas de ligandos de esta misma NP con las fracciones volumétricas de ligandos provenientes de sus primeras vecinas. De esta manera, se puede observar que existe un grado de interpenetración altos en las regiones centrales entre cada par de NPs, la cual es relevante en los bordes de las celdas de Wigner-Seitz correspondientes.

3.3. Energía libre de Helmholtz en función del contenido de solvente

En esta Sección se analizará la estabilidad termodinámica relativa entre distintas fases supercristalinas de SCNPs de alta simetría, en presencia de solvente.

Dado que nuestro objetivo es comparar la estabilidad relativa entre diversas estructuras, es importante aclarar dos aspectos de la teoría utilizada en este trabajo. El primero está relacionado con el sistema de referencia utilizado, el cual corresponde a NPs infinitamente separadas entre sí, es decir, $\phi_{SV} \to 1$. Por lo tanto, las energías libres de Helmholtz correponden a:

$$\Delta F^{\infty}(\phi_{SV}) = F(\phi_{SV}) - F(\phi_{SV} \to 1) \tag{3.3}$$

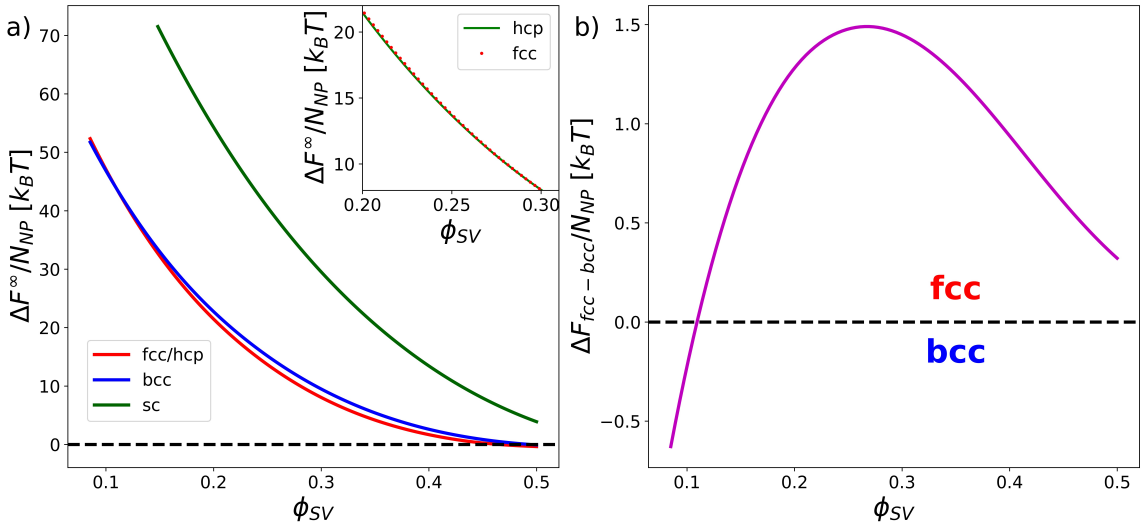


Figura 3.3: (a) Energía libre de Helmholtz de exceso por NP en función de la fracción de solvente ϕ_{SV} para las estructuras fcc, bcc y sc. El recuadro muestra la comparación entre los casos fcc y hcp, los cuales son indistintos entre sí, a nivel numérico de MOLT. (b) Diferencia entre las energías libres de exceso para las estructuras bcc y fcc en función de ϕ_{SV}. Los valores positivos indican la estabilidad de la fase supercristalina fcc. Parámetros de cálculo: $r_{NP} = 1,5$ nm, $n_P = 12$ y $\sigma = 4$ nm^{-2}.

El estado de referencia es hipotético, en el sentido que cuando $\phi_{SV} \to 1$, las NPs son capaces de moverse libremente en el solvente. Sin embargo, en los cálculos realizados en esta Tesis, las posiciones fraccionarias de las NPs en la red son fijas, lo que implica que la entropía traslacional de las NPs no se encuentra incluída en dichos cálculos. Esta aproximación es razonable cuando la distancia entre las partículas es igual o menor a $2(r_{NP} + h)$, donde h es el espesor de la capa de ligandos, ya que en estas condiciones las repulsiones entre los ligandos impiden que las NPs se muevan a distintos sitios de la red. Para celdas cúbicas, se tiene que:

$$\phi_{SV} = 1 - \frac{\pi r_{NP}^2}{a_L^3}\left(\frac{4}{3}r_{NP} + 4N_{NP}\sigma v_p n_p\right) \tag{3.4}$$

El segundo aspecto a analizar es la elección de la energía libre de Helmholtz (F) por NP como criterio de estabilidad termodinámica. Las variables naturales de F son la temperatura (T), el volumen (V), el número total de NPs (N_{NP}) y el número total de moléculas de solvente (N_s). Por lo tanto, la energía libre de Helmholtz nos permite comparar la estabilidad relativa entre sistemas en equilibrio a (T, V, N_{NP}, N_s) constantes. Sin embargo,

debido a la restricción de empaquetamiento, en nuestro modelo sólo 3 de éstas variables son independientes entre sí. Dado que los cálculos se realizaron a la misma temperatura ($T = 298$ K), podemos utilizar F/N_{NP} como criterio de estabilidad entre distintos sistemas que poseen el mismo N_s. Dado que el número total de moléculas puede obtenerse a partir de la fracción de solvente ϕ_{SV} y N_{NP} (Ecuación 3.2), podemos ver que F/N_{NP} es criterio de estabilidad para sistemas a (ϕ_{SV}, N_{NP}) constante.

En la Figura 3.3, se grafica la energía libre de Helmholtz por NP con respecto al sistema $\phi_{SV} \to 1$ ($\Delta F^{\infty}/N_{NP}$) en función de la fracción de solvente para sistemas fcc, bcc y sc. Para todos los casos, se observa que ΔF^{∞} aumenta monotónicamente a medida que ϕ_{SV} disminuye. Esto se diferencia de los cálculos presentados en bibliografía,[2, 3, 7, 8] donde se obtiene generalmente un mínimo de energía libre en función del parámetro de red del SCNPs, proveniente de la competencia entre las interacciones atractivas de Van der Waals con las interacciones repulsivas y efectos entrópicos de los ligandos. La diferencia con los cálculos obtenidos por MOLT se debe a que el solvente utilizado es un buen solvente para los ligandos, por lo que las interacciones de Van der Waals entre ligandos y solvente son iguales entre sí, eliminando las interacciones atractivas netas. En este caso, la formación del SCNPs en un buen solvente sólo puede realizarse disminuyendo la fracción de solvente del sistema. Dicha situación es la misma a la utilizada habitualmente en experimentos de cristalización de SCNPs por evaporación del solvente.

En todos los cálculos realizados, se observó que la diferencia de energía libre entre las estructuras fcc y hcp son despreciables con respecto al error numérico introducido por la discretización del sistema y el muestreo conformacional (ver recuadro en la Figura 3.3a). El hecho de que las redes fcc y hcp posean aproximadamente la misma energía libre se debe a que ambos sistemas (considerados como empaquetamientos de esferas rígidas) tienen la misma fracción de llenado ($f_{fcc/hcp} = \pi/3\sqrt{2} \approx 0{,}74$), el número de coordinación con los primeros vecinos (12) y la distancia a primeros vecinos con respecto al parámetro de red ($a_L/\sqrt{2}$). En el caso de esferas rígidas, la diferencia de energías libres son menores a 0,001 k_BT por partícula, por lo que su cristalización generalmente produce estructuras localmente fcc/hcp, pero desordenadas a grandes distancias (fases fcc/hcp aleatorias). Por otro lado, se observa que, para todas las fracciones de solvente analizadas, la estructura sc posee una mayor energía libre con respecto a las estructuras fcc y bcc. Este resultado es esperable debido a la baja fracción de llenado de un sistema de esferas rígidas sc ($f_{sc} = \pi/6 \approx 0{,}52$) es mucho menor que para las estructuras fcc y bcc ($f_{bcc} = \sqrt{3}\pi/8 \approx 0{,}68$), lo que genera

que las distancias entre las NPs en el caso sc se encuentren más cerca (a la misma ϕ_{SV}), aumentando las repulsiones ligando-ligando. Es interesante remarcar que no existen reportes en literatura sobre SCNPs con estructura sc.

La Figura 3.3b muestra la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras bcc y fcc ($\Delta F_{bcc-fcc} = \Delta F^{\infty}_{bcc} - \Delta F^{\infty}_{fcc}$) por NP en función de ϕ_{SV}. En este gráfico, cuando $\Delta F_{bcc-fcc}/N_{NP} > 0$, la fase más estable es la estructura fcc. Debido a que MOLT no tiene la capacidad numérica para distinguir las diferencias en energía libre entre las estructuras hcp y fcc, tomamos como referencia el sistema fcc, el cual se observa habitualmente en experimentos. Se puede observar que la estabilidad relativa de la estructura bcc aumenta con la disminución del contenido en solvente del sistema, siendo la estructura más estable a $\phi_{SV} < 0{,}1$. Esta es una conclusión importante, ya que muestra que el contenido en solvente puede determinar el arreglo supercristalino de un SCNPs. Este tipo de transiciones fcc $\rightarrow$ bcc han sido reportadas en literatura. Por ejemplo, en el trabajo de Bian *et al.* [9] se muestran transiciones bcc $\rightarrow$ bct (*body centered tetragonal*, un tipo de estructura bcc distorsionada en un eje) $\rightarrow$ fcc en SCNPs formados por PbS recubiertas de ácido oleico bajo la exposición a cantidades crecientes de vapor de tolueno y n-octano. También se demostró que esta transición es reversible, lo cual permite suponer que cada estadío estudiado se encuentra en equilibrio termodinámico. Por otro lado, en el trabajo de Weidman *et al.* [10] se realizaron medidas de difracción de rayos X a ángulo rasante (GISAXS y GIWAXS, por sus siglas en inglés) en tiempo real para la cristalización de NPs de PbS semejantes a las utilizadas por Bian. En este trabajo, los autores reportaron que en la primera etapa de la cristalización por evaporación del solvente se forma una estructura de tipo fcc, que luego se transforma en bcc a medida que disminuye la presión de vapor del solvente en la celda en la que se realizó el experimento.

3.4. Contribuciones a la energía libre de Helmholtz

Para comprender el origen de las transiciones bcc-fcc por cambios en el contenido de solvente, se analizaron las diferentes contribuciones a la energía libre de Helmholtz por NP obtenidas a partir de los cálculos de MOLT. En la Figura 3.4, se muestran gráficos de la contribución de la entropía traslacional del solvente ($\Delta F^{\infty}_{Tr,S}$), energía libre conformacional de los ligandos (ΔF^{∞}_{Lig}) y energía libre de Hamaker (ΔF^{∞}_{Ham}) para distintos casos.

En la Figura 3.4a, se graficaron las contribuciones para una estructura fcc, en función

del contenido de solvente ϕ_{SV}. Se observa que la energía libre total $\Delta F^{\infty}/N_{NP}$ aumenta monotónicamente con la disminución de ϕ_{SV}. Por otro lado, se observa que la entropía traslacional del solvente aporta la mayor parte de la energía libre del sistema. La compresión del sistema provoca la expulsión del solvente intercalado en las capas de ligandos, liberando el solvente y aumentando la entropía traslacional del solvente. Esto es debido al aumento de la interacción entre las capas de ligandos de NPs vecinas y la intercalación entre ellas, como se muestra en la Figura 3.2f.

La contribución a la energía libre por las interacciones entre los núcleos de las NPs dada por la interacción de Hamaker, $\Delta F^{\infty}_{Ham}/N_{NP}$, disminuye con el aumento del contenido de solvente. Dado que esta interacción sólo depende de las distancia entre las NPs, este efecto se debe simplemente a que la restricción de empaquetamiento fija la distancia entre NPs (o el parámetro de red a_L) a una determinada ϕ_{SV}. Por otro lado, la contribución de esta interacción es menor al 5 % de la energía libre total.

La contribución de la energía libre conformacional de los ligandos, $\Delta F^{\infty}_{conf+gauche}/N_{NP}$, posee un mínimo alrededor de $\phi_{SV} = 0{,}27$. La existencia de este mínimo se debe a que esta energía libre tiene dos aportes. El primer aporte es la entropía conformacional, la cual disminuye a medida que se comprime el sistema, debido a que los ligandos tienden a perder libertad conformacional dadas las repulsiones con ligandos de NPs vecinas. El segundo aporte corresponde a la diferencia de energía entre configuraciones locales tipo *gauche* y tipo *trans*, la cual tiende a favorecer a las configuraciones más estiradas de los ligandos, las cuales son más probables a ϕ_{SV} más altas.

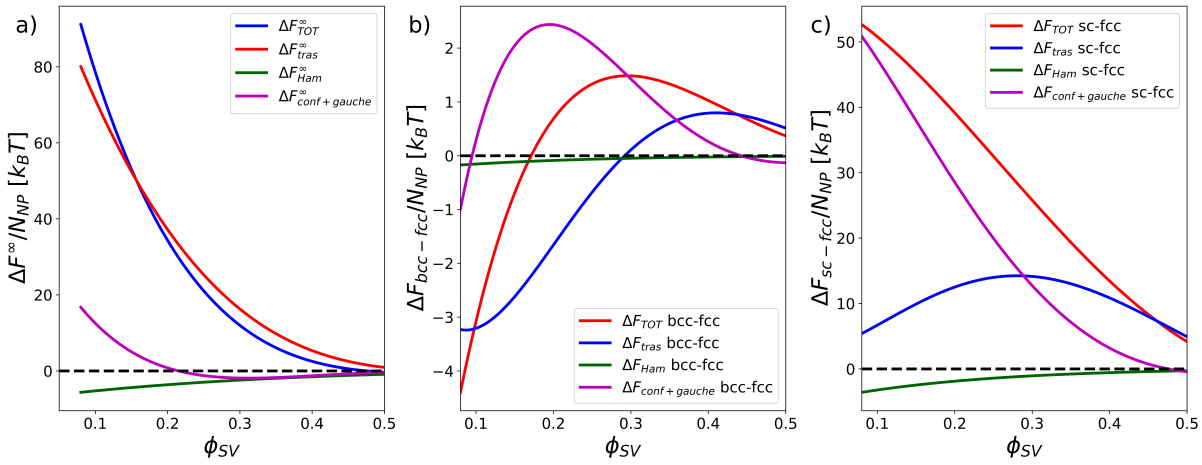


Figura 3.4: (a) Contribuciones a la energía libre de Helmholtz por NP para la estructura fcc, con respecto al sistema $\phi_{SV} \to 0$ para la estructura fcc, en función del contenido de solvente ϕ_{SV}. Contribuciones a la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras (b) fcc y bcc y (c) fcc y sc. Parámetros de cálculo: $r_{NP} = 1,5$ nm, $n_P = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}.

La Figura 3.4b muestra las contribuciones a la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras bcc y fcc, $\Delta F_{bcc-fcc}/N_{NP}$. La contribución de la energía libre de Hamaker es muy baja con respecto a las demás contribuciones, lo cual implica que dicha interacción no es determinante en la estabilización de una determinada estructura. Las mayores contribuciones provienen de la energía libre traslacional del solvente y de la energía libre configuracional de los ligandos. En el caso de la energía libre configuracional de los ligandos, $\Delta F_{conf+gauche}$, se observa que posee un comportamiento complejo en relación a ϕ_{SV}, pero favorece la estructura fcc en todo el rango de ϕ_{SV}. Este efecto puede ser causado debido a que el área de interacción de los ligandos de una NP con sus primeros vecinos (aproximado por el área de la celda de Wigner-Seitz correspondiente) es mayor para el caso fcc que para el bcc, a una determinada ϕ_{SV}. En la Figura 3.5, se muestra $\Delta F_{conf+gauche}$ separado en sus contribuciones entrópicas (ΔF_{conf}) y energéticas (ΔF_{gauche}). Se puede observar que la contribución entrópica, que es la mayoritaria, tiende a favorecer la estructura fcc en casi todo el rango de ϕ_{SV} analizado.

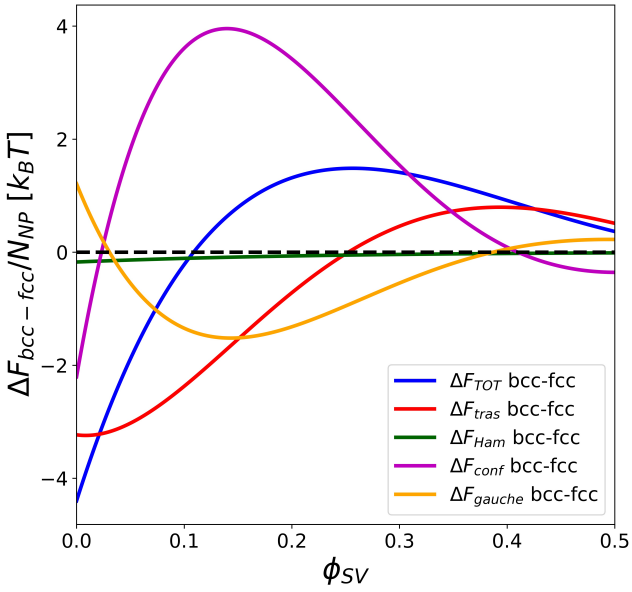


Figura 3.5: Contribuciones a la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras fcc y bcc. La entropía configuracional de los ligandos se encuentra separada en la contribución entrópica y energética.

La entropía traslacional del solvente posee un comportamiento complejo en función de ϕ_{SV}, el cual favorece la estructura bcc a bajas ϕ_{SV}. Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho de que, para un dado valor de ϕ_{SV}, las NPs en la red bcc tiene menos primeros vecinos (8) que la red fcc (12), pero la distancia interpartícula es menor en la red bcc. A bajas ϕ_{SV}, las capas de ligandos se encuentran muy comprimidas y se encuentran deformadas respecto de la forma esférica, para reducir el contacto con las capas de ligando en NPs vecinas (como se muestra en la Figura 3.2d), lo cual baja la penalidad entrópica del solvente al ser expulsado de dichas capas. Esta deformación es más eficiente en la estructura bcc, debido a que tener menos primeros vecinos, la forma que adopta la capa de ligandos es menos esférica que para el caso fcc. Esto genera que a bajos ϕ_{SV} la estructura bcc sea estabilizada por la entropía traslacional del solvente. A altas ϕ_{SV}, la deformación es mínima, por lo que el efecto de la distancia entre NPs es dominante, favoreciendo a la estructura fcc debido a que su mayor distancia a primeros vecinos aumenta el volumen que puede ocupar el solvente en la red.

Finalmente, en la Figura 3.4c se muestra las contribuciones a la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras sc y fcc, $\Delta F_{sc-fcc}/N_{NP}$. En este caso, se observa

que tanto las contribución entrópica traslacional del solvente como la energía libre configuracional de los ligandos estabilizan a la estructura fcc en todo el rango de ϕ_{SV}.

3.5. Efectos de las NPs en la estabilidad relativa entre las fases fcc y bcc

En esta Sección se analizará el efecto de las propiedades de las NPs que componen los SCNPs en la estabilidad relativa de las fases bcc y fcc. En la Figura 3.6 se muestran mapas 2D de $\Delta F_{fcc-bcc}/N_{NP}$ que representan el efecto de dichas propiedades, en función de ϕ_{SV}. En todos los casos, se observa que a bajas ϕ_{SV}, la estructura bcc es más estable que la fcc, lo cual se analizó en la Sección 3.4.

Las Figuras 3.6a y 3.6b muestran que tanto el aumento del número de segmentos de los ligandos, como la disminución del radio del núcleo de las NPs (para un dado ϕ_{SV}) estabiliza a la estructura bcc por sobre la fcc. Esta predicción se observa tanto experimentalmente[11–15] como en simulaciones de dinámica molecular.[2, 5, 7, 16] Dicho efecto puede racionalizarse utilizando el parámetro adimensional λ, que describe la blandura de las NPs. A medida que $\lambda \to 0$, las NPs tienden a comportarse como esferas duras, por lo que tienden a formar estructuras compactas fcc/hcp. Dicho parámetro es muy utilizado en trabajos sobre SCNPs sin solvente, tanto experimentales como de simulación. En la Figura 3.6d, se graficaron los límites de estabilidad para las estructuras fcc y bcc como función de ϕ_{SV} y λ, obtenidos a partir de los datos de las Figuras 3.6a y 3.6b. Se observa que ambos conjuntos de datos poseen tendencias semejantes, lo que indica que λ puede ser un buen parámetro para evaluar el comportamiento de los SCNPs aún en sistemas con solvente. Los experimentos realizados en SCNPs sin solvente sobre la transición fcc $\to$ bcc a bajos ϕ_{SV} muestran que dicha transición ocurre a $\lambda \lesssim 0{,}7$.[2, 5] Para el caso de menor ϕ_{SV} estudiado por MOLT, el modelo predice que dicha transición ocurre a $0{,}5 < \lambda < 0{,}75$, lo cual es consistente con los resultados experimentales.

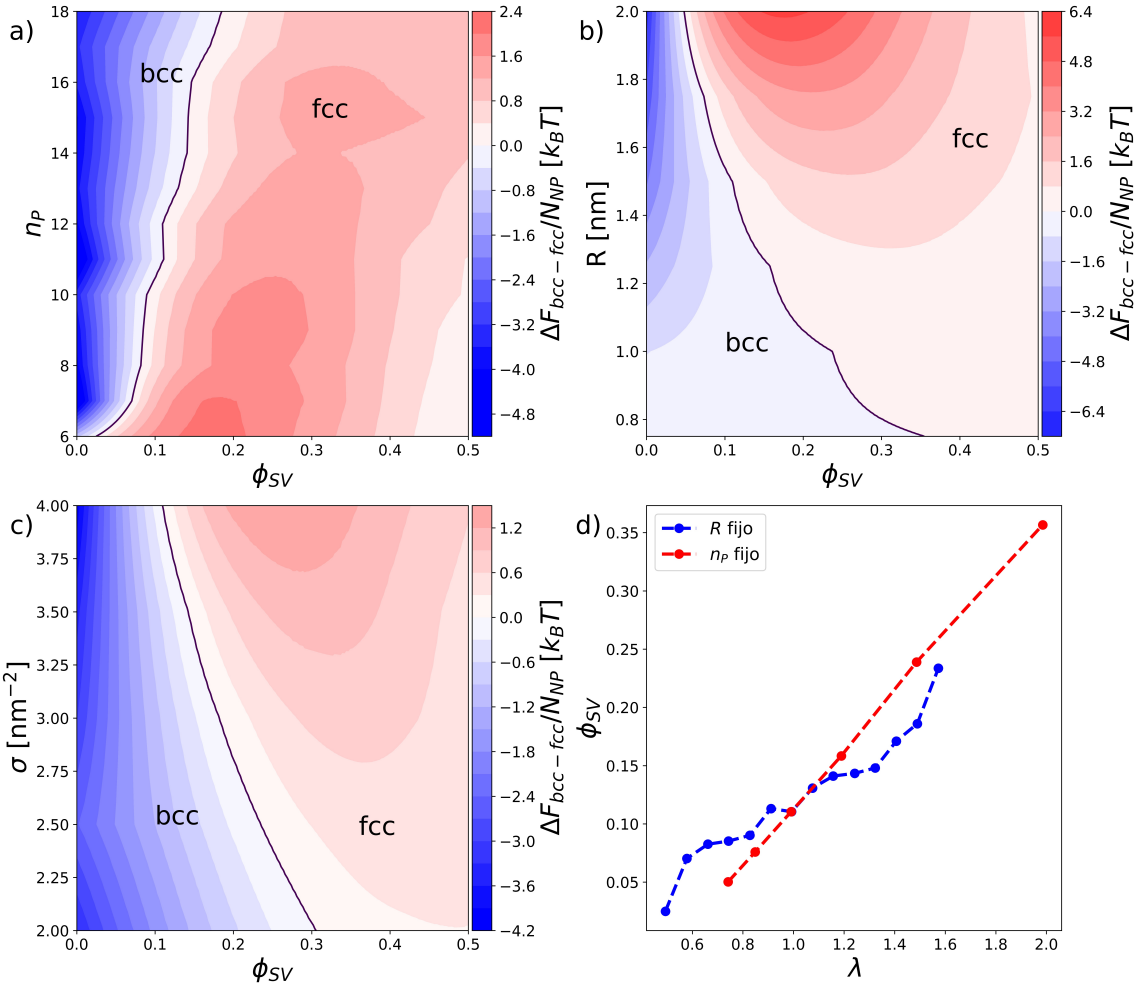


Figura 3.6: Mapas de color de la diferencia de energía libre de Helmholtz por NP entre las estructuras fcc y bcc, $\Delta F_{fcc-bcc}/N_{NP}$ en función de (a) número de segmentos del ligando n_P, (b) Radio del núcleo de las NP, r_{NP} y (c) densidad superficial de los ligandos, σ. (d) Límites de estabilidad entre las estructuras fcc y bcc en función del parámetro adimensional $\lambda = l_P/r_{NP}$, determinados a partir de los datos de (a) en azul y (b) en rojo. Los límites de estabilidad son aquellos en donde $\Delta F_{fcc-bcc}/N_{NP} = 0$. Parámetros de cálculo: $R = 1{,}5$ nm (a y b), $n_P = 12$ (b, c), $\sigma = 4$ nm^{-2} (a, b, d).

La Figura 3.6c muestra la dependencia de $\Delta F_{fcc-bcc}/N_{NP}$ con la densidad superficial de los ligandos, σ. Se puede observar que, para un determinado ϕ_{SV}, la estructura fcc se encuentra favorecida a altos σ. Este hecho puede interpretarse a partir de la Fig. 3.4b, dado que un incremento en la cantidad de ligandos por unidad de superficie produce un aumento de la contribución energética y entrópica de los ligandos a la energía libre ($\Delta F_{conf+gauche}$),

con respecto a la entropía traslacional del solvente. Debido a que $\Delta F_{conf+gauche}$ favorece la estructura fcc por sobre la bcc, un aumento de σ favorece la estructura fcc. Esta predicción se condice tanto con los experimentos y simulaciones de dinámica molecular descritas en los trabajos de Choi *et al.* [17] y Yun *et al.* [18]

3.6. Efectos de interacciones de muchos cuerpos entre las NPs

Se ha demostrado en experimentos[19] y simulaciones[20–22] que las interacciones entre NPs recubiertas por ligandos no cumplen con la aproximación de interacciones aditivas de a pares. Dicha aproximación implica que la energía libre $F(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}})$ asociada a un determinado sistema de N_{NP} nanopartículas puede describirse mediante una energía libre efectiva que sólo depende de la distancia entre dos NPs, $F(||\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i||)$, mediante la suma entre todos los pares de NPs:

$$F^{pares}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{NP}} \sum_{j=1}^{N_{NP}} F(||\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i||) \tag{3.5}$$

La diferencia entre la energía libre y la energía libre de a pares corresponde a la energía libre de muchos cuerpos, $F^{MC}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}}) = F(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}}) - F^{pares}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}})$. La Teoría Molecular explícitamente incluye las interacciones de muchos cuerpos, ya que encuentra la organización espacial del solvente y los ligandos del supercristal en su conjunto, por lo que todos los resultados obtenidos incluyen estas interacciones. Con el objetivo de cuantificar estos efectos, utilizamos MOLT para calcular la energía libre de exceso entre dos NPs en solvente, en función de su separación. El potencial de dos cuerpos obtenido fue usado para calcular $F^{pares}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}})$ para las distintas estructuras, lo cual se muestra en la Fig. 3.7a. Se puede observar que, en todos los casos, la aproximación de a pares subestima las interacciones repulsivas entre las NPs. Esto se puede explicar debido a que la interacción entre dos NPs deforma y comprime la corona de ligandos en una región de la superficie. Cuando se agrega una tercera NP, esta deformación se da en una región previamente deformada, lo cual aumenta las repulsiones efectivas totales. En el recuadro de la Fig. 3.7 se grafica $F^{MC}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{N_{NP}})$ para cada estructura en función de ϕ_{SV}, en donde se observa que esta es positiva en todo el rango.

La Fig. 3.7b se grafica la diferencia de energía libre entre las estructuras fcc y bcc, calculadas por MOLT y mediante la aproximación de a pares. Se puede observar que la aproximación de a pares predice que la estructura fcc es la más estable en todo el rango de ϕ_{SV}. Esto se debe a que el error asociado a la aproximación de a pares para ambas estructuras no se compensan entre sí, lo cual puede verse en el recuadro de la Fig. 3.7a, donde se observa que los efectos de muchos cuerpos son mayores en la estructura fcc a bajos ϕ_{SV}. Esto se debe a que el número de primeros vecinos en la estructura fcc (12) es mayor que en la bcc (8). Debido a esto, es importante observar que el uso de aproximaciones de a pares puede llevar a predicciones cualitativamente erróneas a la hora de evaluar la estabilidad relativa de distintas fases supercristalinas.

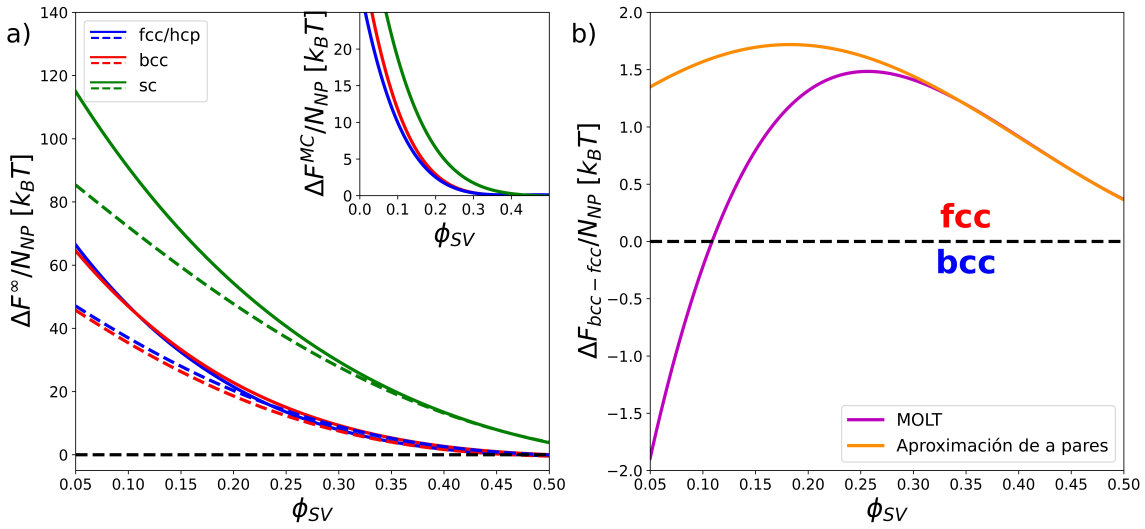


Figura 3.7: (a) Energía libre de Helmholtz de las estructuras fcc, bcc y sc en función de ϕ_{SV} (datos de la Fig. 3.3a), comparadas a las energías libres calculadas mediante la aproximación de potenciales aditivos de pares, en línea punteada. El recuadro muestra la energía libre de Helmholtz asociada a las interacciones de muchos cuerpos (ΔF^{MC}) por NP para cada caso. (b) Diferencias de energía libre de Helmholtz en función de ϕ_{SV} para las estructuras fcc y bcc, calculadas en el sistema completo y mediante la aproximación de a pares.

3.7. Conclusiones parciales

En este Capítulo, se realizó un análisis teórico del efecto del solvente en la estabilidad relativa entre las fases supercristalinas fcc, bcc y sc de un SCNPs. El resultado más importante es la predicción de una transición de fase fcc → bcc con la disminución del contenido de

solvente en el SCNPs. Dicha transición es el resultado de cambios en la entropía traslacional del solvente, que favorecen a la estructura bcc con respecto a la fcc para bajas fracciones de solvente. Estos resultados se condicen con los experimentos realizados por Bian *et al.* [9] y Weidman *et al.* [10] en donde se observan transiciones fcc $\rightarrow$ bcc durante la cristalización inducida por evaporación de solvente en suspensiones de NPs. Notablemente, las predicciones de MOLT sugieren que la formación de SCNPs con estructura bcc por evaporación de solvente debe ocurrir a partir del intermediario fcc, que se formaría en las etapas iniciales de la cristalización. Otro resultado importante es que el parámetro $\lambda = l_P/r_{NP}$, que caracteriza que tan blandas son las NPs debido a la presencia de sus ligandos, puede utilizarse como parámetro descriptor en el contexto de SCNPs con solvente. Sin embargo, se debe considerar que el parámetro λ crítico para la transición fcc $\rightarrow$ bcc aumenta a medida que crece el contenido de solvente. Por otro lado, dado que MOLT incorpora de forma natural las interacciones entre muchos cuerpos en el cálculo de energías libres, se demostró que las mismas tienen un efecto importante en la predicción de la estabilidad relativa entre distintas fases supercristalinas. En particular, la aproximación de interacciones efectivas de a pares puede resultar en predicciones cualitativamente erróneas en este aspecto, como se demostró en el caso fcc/bcc.

La Teoría Molecular utilizada para modelar los SCNPs posee la característica de tratar explícitamente a las NPs como objetos sólidos, las cuales se encuentran en posiciones fijas de la red supercristalina, mientras que las densidades de ligandos y solvente son tratados a nivel de una aproximación de campo medio. El uso de conformaciones explícitas de los ligandos permite incorporar la libertad conformacional y la energía interna de forma tal que se mantiene un bajo costo computacional, cuando se compara con métodos de dinámica molecular. Además, MOLT permite el cálculo de propiedades termodinámicas de manera directa, incluyendo la energía libre total del sistema y sus diferentes contribuciones. Estas capacidades permiten el estudio sistemático de la estructura y la termodinámica de SCNPs formadas por un tipo de NPs, incluyendo los efectos del solvente en la red, lo cual no fue abordado en trabajos teóricos o de simulación previos.

Referencias

[1] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011.

[2] Z. Fan and M. Gruenwald, "Energy vs. entropy in superlattices of ligand-covered nanoparticles," 2019.

[3] Z. Fan and M. Grünwald, "Orientational order in self-assembled nanocrystal superlattices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 5, pp. 1980–1988, 2019.

[4] B. W. Goodfellow, Y. Yu, C. A. Bosoy, D.-M. Smilgies, and B. A. Korgel, "The role of ligand packing frustration in body-centered cubic (bcc) superlattices of colloidal nanocrystals," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 13, pp. 2406–2412, 2015.

[5] U. Landman and W. Luedtke, "Small is different: energetic, structural, thermal, and mechanical properties of passivated nanocluster assemblies," *Faraday Discussions*, vol. 125, pp. 1–22, 2004.

[6] P. Schapotschnikow and T. J. Vlugt, "Understanding interactions between capped nanocrystals: Three-body and chain packing effects," *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 12, 2009.

[7] X. Zha and A. Travesset, "Stability and free energy of nanocrystal chains and superlattices," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 40, pp. 23153–23164, 2018.

[8] E. R. Liepold, A. Smith, B. Lin, J. De Pablo, and S. A. Rice, "Pair and many-body interactions between ligated au nanoparticles," *The Journal of chemical physics*, vol. 150, no. 4, 2019.

[9] K. Bian, J. J. Choi, A. Kaushik, P. Clancy, D.-M. Smilgies, and T. Hanrath, "Shape-anisotropy driven symmetry transformations in nanocrystal superlattice polymorphs," *ACS nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2815–2823, 2011.

[10] M. C. Weidman, D.-M. Smilgies, and W. A. Tisdale, "Kinetics of the self-assembly

of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ x-ray scattering," *Nature materials*, vol. 15, no. 7, pp. 775–781, 2016.

[11] M. A. Boles, M. Engel, and D. V. Talapin, "Self-assembly of colloidal nanocrystals: from intricate structures to functional materials," *Chemical reviews*, vol. 116, no. 18, pp. 11220–11289, 2016.

[12] K. J. Si, Y. Chen, Q. Shi, and W. Cheng, "Nanoparticle superlattices: the roles of soft ligands," *Advanced Science*, vol. 5, no. 1, p. 1700179, 2018.

[13] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, and A. Wilkinson, "Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays," *Accounts of chemical research*, vol. 32, no. 5, pp. 397–406, 1999.

[14] B. Prasad, C. Sorensen, and K. J. Klabunde, "Gold nanoparticle superlattices," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 9, pp. 1871–1883, 2008.

[15] A. Reichhelm, D. Haubold, and A. Eychmüller, "Ligand versatility in supercrystal formation," *Advanced Functional Materials*, vol. 27, no. 39, p. 1700361, 2017.

[16] A. P. Kaushik and P. Clancy, "Explicit all-atom modeling of realistically sized ligand-capped nanocrystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, no. 11, 2012.

[17] J. J. Choi, C. R. Bealing, K. Bian, K. J. Hughes, W. Zhang, D.-M. Smilgies, R. G. Hennig, J. R. Engstrom, and T. Hanrath, "Controlling nanocrystal superlattice symmetry and shape-anisotropic interactions through variable ligand surface coverage," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 9, pp. 3131–3138, 2011.

[18] H. Yun, J. W. Yu, Y. J. Lee, J.-S. Kim, C. H. Park, C. Nam, J. Han, T.-Y. Heo, S.-H. Choi, D. C. Lee, *et al.*, "Symmetry transitions of polymer-grafted nanoparticles: Grafting density effect," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 14, pp. 5264–5273, 2019.

[19] M. A. Boles and D. V. Talapin, "Many-body effects in nanocrystal superlattices: departure from sphere packing explains stability of binary phases," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 13, pp. 4494–4502, 2015.

[20] T. Waltmann, C. Waltmann, N. Horst, and A. Travesset, "Many body effects and icosahedral order in superlattice self-assembly," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 26, pp. 8236–8245, 2018.

[21] X. Liu, Y. Ni, and L. He, "Molecular dynamics simulation of interparticle spacing and many-body effect in gold supracrystals," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 13, p. 135707, 2016.

[22] G. Bauer, N. Gribova, A. Lange, C. Holm, and J. Gross, "Three-body effects in triplets of capped gold nanocrystals," *Molecular Physics*, vol. 115, no. 9-12, pp. 1031–1040, 2017.

Capítulo 4

Distorsiones tetragonales en SCNPs

La cristalización de SCNPs en estructuras bcc en sistemas con bajo contenido en solvente ha sido estudiada experimentalmente en diversos sistemas, en particular en autoensamblados de NPs de calcogenuros de plomo recubiertos con ligandos tales como el ácido oleico. En algunos casos, se ha determinado que dichas estructuras se forman a partir de estructuras fcc que luego pasan por intermediarios tetragonales (*body centered tetragonal*, bct por sus siglas en inglés).

En este Capítulo, se estudiará de manera teórica e independiente las distintas hipótesis que tratan de explicar la ocurrencia de estructuras bct en SCNPs tanto en *bulk* como películas delgadas, donde las interacciones con la superficie pueden favorecer la ruptura de simetría fcc/bcc.

4.1. Estructuras bct como intermediarios en la transición fcc/bcc

La transición fcc $\rightarrow$ bcc en estructuras cristalinas puede darse a partir de diversos mecanismos, pero uno de los más simples es la distorsión de Bain. Este mecanismo ha sido ampliamente estudiado en la transición de fase entre el Fe-γ (fcc, austenita) y el Fe-α (bcc, ferrita), en las llamadas transformaciones martensíticas.[1] El mecanismo de la distorsión de Bain se representa en la Figura 4.1. El parámetro de orden que describe la coordenada

de la transformación es la relación c/a, es decir, la relación entre los parámetros de red en las direcciones z y x para la celda unidad de dos NPs de la estructura bcc. La relación b/a se mantiene constante e igual a la unidad durante la transformación. Cuando $c/a = 1$, se obtiene la estructura bcc, mientras que cuando $c/a = \sqrt{2}$, se tiene la estructura fcc. Los casos intermedios $1 < c/a < \sqrt{2}$ corresponden a las estructuras bct. Sin embargo, la existencia de transiciones fcc $\rightarrow$ bct $\rightarrow$ bcc no implica que los intermediarios bct sean estables desde el punto de vista termodinámico.

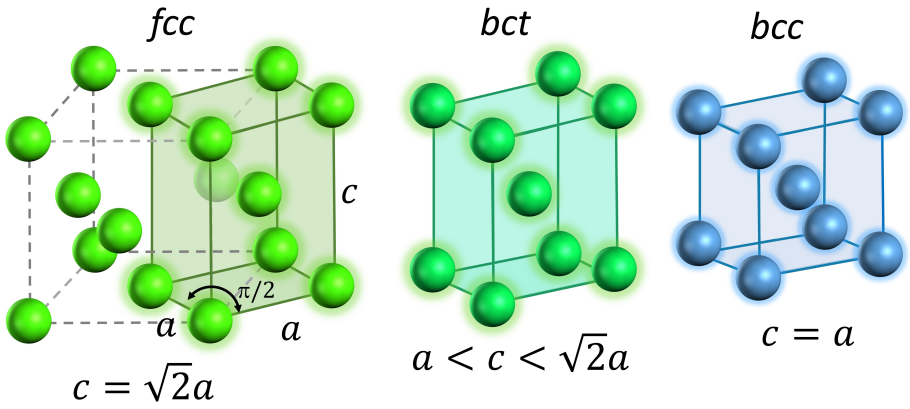


Figura 4.1: Esquema de la transformación de Bain entre las estructuras bcc y fcc, a través de intermediarios bct.

4.2. Hipótesis del origen de los intermediarios bct en SCNPs

La formación de SCNPs de estructura bct se puede considerar como un fenómeno de ruptura de la simetría con respecto a las estructuras bcc y fcc. Se han propuesto dos hipótesis principales para explicar el origen de esta ruptura de simetría en SCNPs: (i) La influencia del sustrato en el cual se encuentra depositado el supercristal,[2, 3] (ii) La presencia de distintos grados de cubrimiento de ligandos en las facetas de las NPs, las cuales pueden provocar interacciones anisotrópicas entre las NPs vecinas.[4–6] Este último argumento es aplicable en el caso de NPs semiconductoras, en las cuales la cristalinidad propia de las NPs es relevante, como en el caso del PbS y PbSe. Estos compuestos forman NPs de morfología cubo-octaédrica o de octaedro truncado, cuyas caras hexagonales y cuadradas poseen una composición atómica superficial diferentes entre sí.[7, 8] Sin embargo, ninguno de estos dos mecanismos puede explicar por sí solo la evidencia experimental encontrada en bibliografía.

Por ejemplo, los SCNPs de estructura bct han sido observados en películas de más de 15 capas de NPs, lo que sugiere que la presencia del sustrato no es un factor determinante en su estabilización.[9] Se han realizado estudios de dinámica molecular en SCNPs *bulk* de morfologías cubo-octaédricas en las cuales se predice la existencia de estructuras bct, si bien no se ha comparado con casos de NPs esféricas.[10] Por otro lado, la hipótesis del recubrimiento heterogéneo de las NPs es específico para NPs compuestas por calcogenuros de plomo o cadmio. Por lo tanto, dicho argumento no puede aplicarse *a priori* para los casos de estructuras bct en SCNPs de plata[11] u oro.[12, 13] Finalmente, se ha demostrado que la deposición de NPs de PbS en sustratos recubiertos por una capa de NPs puede resultar en la formación de estructuras fcc o bct, dependiendo de la morfología de las NPs de la primera capa.[3] Este estudio sugiere una fuerte influencia del sustrato en la estructura final del SCNPs, al menos para las películas delgadas analizadas en este estudio.

4.3. Estructuras bct en supercristales *bulk* de NPs esféricas

En primer lugar, se estudiaron SCNPs formados por NPs esféricas, con el objetivo de establecer la posible existencia de estructuras bct estables en algún rango de fracciones de solvente. Al igual que en el caso de las estructuras analizadas en el Capítulo 3, las celdas unidades utilizadas para los cálculos presentados corresponden a las celdas tetragonales de dos partículas, con condiciones periódicas de borde para representar el cristal infinito. En la Figura 4.2 se muestra la diferencia de energía libre de Helmholtz para distintas estructuras bct, con respecto al caso fcc, ΔF_{FCC}. En este caso, al evaluar distintos parámetros de distorsión c/a, la estructura más estable según el modelo corresponde a aquella con la menor energía libre a una dada ϕ_{SV}. Se puede observar que $\phi_{SV} \approx 0{,}105$ existe una transición fcc $\rightarrow$ bcc al disminuir ϕ_{SV}, lo que se corresponde con los resultados presentados en la Sección 3.3. En este caso, las estructuras bct son inestables con respecto a bcc y fcc en todo el rango de ϕ_{SV}.

En la Figura 4.3, se muestra la evolución de ΔF_{FCC} en función de c/a, para tres valores de ϕ_{SV}. Para el caso $\phi_{SV} = 0,08$, se observa que las estructuras bcc ($c/a = 1$) y fcc ($c/a = \sqrt{2}$) son mínimos locales en este parámetro, lo que corresponde a estados localmente estables. Al aumentar ϕ_{SV}, el mínimo correspondiente a la estructura bcc desaparece, lo que se relaciona con el análisis presentado en la Sección 3.4.

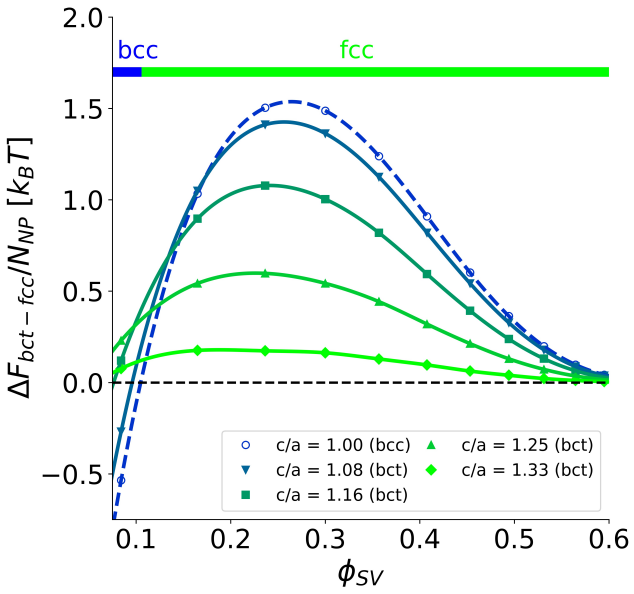


Figura 4.2: Diferencias de energía libre de Helmholtz entre las diferentes estructuras bcc/bct y la estructura fcc (ΔF_{fcc}) en función de la fracción de solvente ϕ_{SV}. La barra de color indica la estructura más estable a una determinada ϕ_{SV}. Parámetros de cálculo: $R = 1,5$ nm, $n_P = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}.

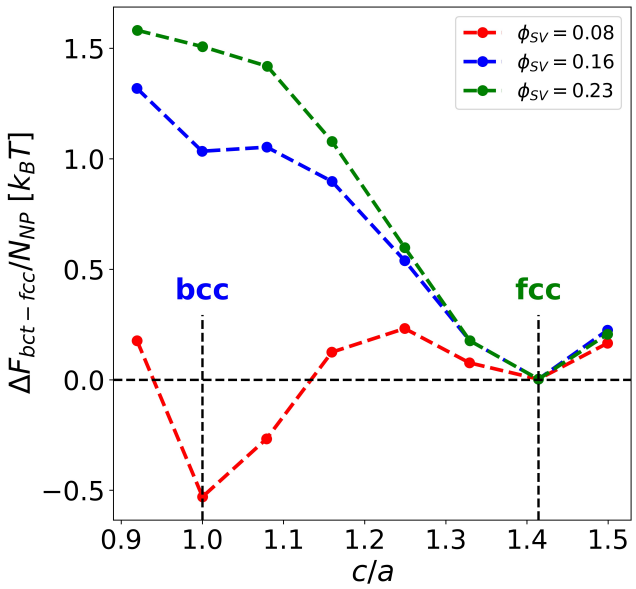


Figura 4.3: Diferencias de energía libre de Helmholtz entre las diferentes estructuras bcc/bct y la estructura fcc por NP ($\Delta F_{bct-fcc}/N_{NP}$) en función del parámetro de distorsión c/a, a distintas fracciones de solvente. Parámetros de cálculo: $R = 1,5$ nm, $n_P = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}.

4.4. Estructuras bct en películas delgadas de NPs esféricas

El modelado de un SCNPs depositado sobre una superficie es considerablemente más complejo que el caso *bulk*, debido a que existen parámetros estructurales adicionales que definen el sistema, como por ejemplo: la orientación del SCNPs, la distancia del mismo a la superficie (d_{NP-sup}), el número de capas de NPs y la naturaleza de la interfaz entre la superficie y las NPs. En principio, para encontrar la estructura de equilibrio, se debería considerar la energía libre de cada combinación de parámetros. Generalmente, esto es una tarea demandante por el esfuerzo computacional requerido. Debido a esto, se decidió restringir la orientación del SCNPs con respecto a la superficie y el número de capas de NPs, tomando como referencia los parámetros que se midieron en el trabajo de Weidman *et al.* ,[14] en el cual se estudiaron SCNPs formados por PbS mediante técnicas de difracción de rayos X de ángulo pequeño de incidencia rasante (GISAXS, por sus siglas en inglés). En la Figura 4.4 se muestra un esquema del arreglo de NPs descrito en este trabajo. Dados los resultados de la Sección 4.3, los sistemas *bulk* de NPs esféricas no poseen estructuras bct estables con respecto a bcc/fcc, por lo que cualquier efecto de estabilización de sistemas

bct será más pronunciado en las películas más delgadas. Por esto, se eligió considerar una película de tres capas de NPs.

La orientación elegida se encuentra descrita en diversos trabajos experimentales,[4, 6, 9, 13] en los cuales se muestra que el plano (110) del SCNPs es el que se encuentra apoyado sobre el sustrato. Las tres capas de NPs se encuentran confinadas entre el sustrato y la interfaz SCNPs-aire, las cuales se encuentran representados como superficies impenetrables para el núcleo de las NPs, los ligandos y el solvente. Se consideraron condiciones periódicas de contorno para los ejes paralelos al sustrato. Para modelar la energía de interacción entre la superficie y el SCNPs, se debe incluir un término de Hamaker. Este término puede ser derivado de la Ecuación 3.1, tomando el límite cuando el diámetro de una de las NPs tiende a infinito ($D \to +\infty$). De esta manera, se llega a que la energía libre de Hamaker para la interacción NP-superficie, βF_{Ham}^{NP-sup}, es:

$$\beta F_{Ham}^{NP-sup} = -\frac{A}{6}\left[\frac{R}{d_{NP-sup}-R} + \frac{R}{d_{NP-sup}+R} + \ln\left(\frac{d_{NP-sup}-R}{d_{NP-sup}+R}\right)\right] \tag{4.1}$$

donde d_{NP-sup} es la distancia entre la NP y la superficie, R es el radio de la NP y A es la constante de Hamaker entre los dos materiales y el solvente. Se decidió utilizar valor de $A = 1,55$ k_BT, el cual es el valor reportado para PbS en hexano.[15] Es importante aclarar que esta última contribución a la energía libre es la menos importante, con respecto a la contribución traslacional del solvente y a la contribución entrópica y energética de los ligandos, al igual que lo descrito en la Sección 3.4.

La estructura completa de la película se describe a partir del parámetro de distorsión tetragonal c/a, la fracción volumétrica de solvente ϕ_{SV}, la separación entre las interfases $d_{sup-sup}$ y la separación entre las NPs más cercana y la superficie d_{NP-sup}. Para este último parámetro, consideramos que es idéntico para ambas superficies. Debido a la restricción de empaquetamiento, sólo tres de estos parámetros son independientes, por lo que se utilizó ϕ_{SV}, c/a y $d_{NP-sup}/d_{sup-sup}$ para describir el sistema.

En la Figura 4.5a se muestra el diagrama de morfologías calculado para los mismos parámetros que los utilizados en el caso de la Figura 4.2, en función de ϕ_{SV} y la relación $d_{NP-sup}/d_{sup-sup}$. Se puede observar que, a un dado valor de $d_{NP-sup}/d_{sup-sup}$, el aumento de la fracción volumétrica de solvente tiende a estabilizar la estructura fcc por sobre la bcc, en coincidencia con los resultados mostrados en la Figura 4.2. Por otro lado, una disminución en $d_{NP-sup}/d_{sup-sup}$ a ϕ_{SV} fijo estabiliza a la estructura fcc por la misma razón, pero el

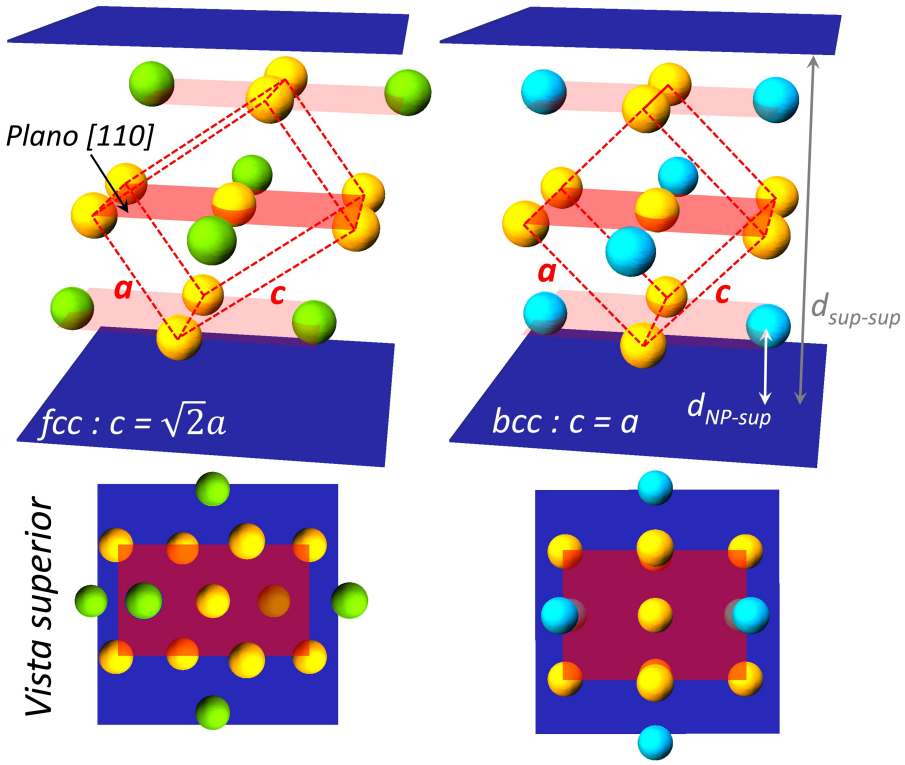


Figura 4.4: Esquema de las películas delgadas de NPs esféricas utilizadas para modelar los efectos de superficie en SCNPs. La pared inferior modela la superficie donde se encuentra apoyado el supercristal, mientras que la parte superior modela la interfase aire/película. El sistema presenta condiciones periódicas de borde en las direcciones paralelas a las paredes. El SCNPs se encuentra orientado con su plano (110) (definido a partir de la celda tetragonal de dos NPs) paralelo a las paredes. La distancia entre las dos superficies es $d_{sup-sup}$, mientras que la distancia entre la superficie y las NPs más cercanas es d_{NP-sup}.

análisis de este caso es más complejo. En principio, uno puede disminuir $d_{NP-sup}/d_{sup-sup}$ a ϕ_{SV} constante, por ejemplo, manteniendo constante $d_{sup-sup}$. y disminuyendo d_{NP-sup}. Esto provoca una expansión del sistema, aumentando las distancias entre las NPs, y finalmente estabilizando la estructura fcc.

Una característica importante del diagrama de morfologías presentado en la Figura 4.5 es el hecho de que se encuentra una región donde la estructura bct con $c/a = 1{,}08$ es la más estable entre todos los sistemas evaluados. Sin embargo, esta región es relativamente pequeña en comparación con las regiones de estabilidad de las estructuras bcc y fcc. A partir de estos resultados, se puede suponer que en ciertas ocasiones la presencia del sustrato puede

ayudar a estabilizar estructuras bct. Sin embargo, el frecuente hallazgo de estructuras bct en los experimentos reportados en bibliografía y la escasa cantidad de parámetros en la región de estabilidad que se encontraron por MOLT sugiere que la presencia de una superficie no es el factor principal en la estabilización de SCNPs bct.

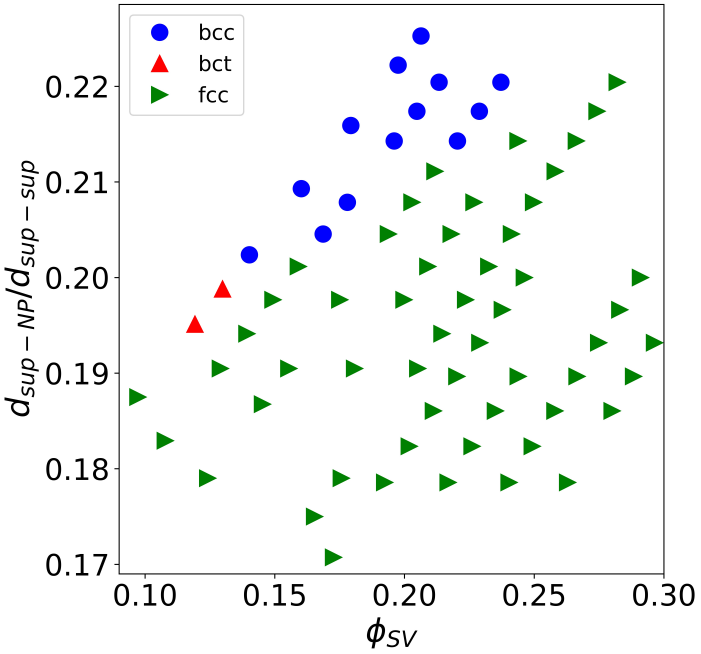


Figura 4.5: Diagrama de morfologías calculado para películas delgadas de NPs en función de $d_{sup-NP}/d_{sup-sup}$ y la fracción de solvente ϕ_{SV}. Los puntos indicados como bct corresponden a valores de $c/a = 1{,}08$. Parámetros de cálculo: $R = 1,5$ nm, $n_P = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}.

4.5. Estructuras bct en supercristales de NPs no esféricas

En esta Sección, se evaluará el efecto de la morfología de las NPs en la estabilización de estructuras bct. Al igual que el caso de la interacción con superficies, incluir una morfología particular a las NPs involucra una gran cantidad de parámetros posibles, en particular de geometría y orientación de las NPs en la red supercristalina. Al igual que en el caso de las superficies, se tomó como referencia los resultados experimentales reportados por Weidman *et al.* [14] Por lo tanto, se eligió considerar una familia de posibles morfologías para las NPs, relacionadas con los octaedros truncados. La elección de esta familia de poliedros se debe a que dicha morfología es común en nanocristales de calcogenuros de plomo, los cuales

son utilizados para la síntesis de SCNPs en diversos trabajos experimentales.[16–18] Dichos poliedros se forman por el truncado de un octaedro regular por un cubo, ambos centrados en la misma posición y orientados como se muestra en la Figura 4.6b. Para definir dichas morfologías, se utilizaron dos parámetros: la distancia entre dos vértices opuestos del octaedro regular, L_{octa} y la longitud de la arista del cubo, L_{cubo}. Adoptando esta convención, es importante notar que, si $L_{octa} = L_{cubo}$, el poliedro obtenido es un octaedro. Se consideraron en todos los casos un $L_{octa} = 4,5$ nm. En la Figura 4.6b, se muestran algunas de las morfologías estudiadas, en función de L_{cubo}. La orientación de las NPs en la celda unidad se muestra en la Figura 4.6a. Dicha orientación se encuentra reportada en el trabajo de Weidman,[14] pero también se ha utilizado en otros trabajos tanto experimentales[4, 6] como de simulación.[10].

El cubrimiento superficial de las NPs es importante en casos no esféricos, debido a que en principio, distintas facetas de los nanocristales pueden poseer distintos grados de cubrimiento, dependiendo del plano cristalino expuesto. En un trabajo de Zherebetskyy *et al.* [7] se reportó este tipo de cubrimientos heterogéneos en NPs de PbS. Sin embargo, se decidió utilizar en los cálculos presentados en esta Sección un cubrimiento homogéneo en todas las facetas de las NPs, con el objetivo de determinar si las estructuras bct pueden ser estabilizadas sólo por el efecto de la morfología de las NPs. Es interesante notar que existen reportes de estructuras bct en SCNPs de Au[12] y Ag.[11], las cuales no presentan la morfología cubo-octaédrica presentada.

En la Figura 4.7a, se muestra la diferencia de energía libre de Helmholtz con respecto a la estructura fcc (ΔF_{fcc}) en función de ϕ_{SV} para SCNPs formados por NPs con forma de octaedro truncado con $L_{cubo} = 2,8$ nm. El tamaño de las NPs es semejante al utilizado en la Figura 4.3, al igual que el número de segmentos de los ligandos ($n_P = 12$) y la densidad superficial de los ligandos $\sigma = 4$ nm^{-2}. Se puede observar que las estructuras bct son las más estables en una amplia región de ϕ_{SV}. En la Figura 4.7b se muestra un resumen de los resultados obtenidos para diversas morfologías de NPs, en función de L_{cubo}. Es interesante notar que las estructuras bct son las más estables en la mayor parte del diagrama.

En la Figura 4.7b, se muestra que a medida que L_{cubo} aumenta (es decir, la morfología de las NPs se parece más a un octaedro), la estructura bcc es estabilizada. Esta observación puede compararse con los resultados de Wan *et al.* [19], en el cual se reporta que NPs de morfología poliédrica sufren una transición de fase fcc $\rightarrow$ bcc (sin intermediarios bct) cuando las NPs evolucionan desde un cubooctaedro ($L_{cubo} = 2,25$ nm para nuestro caso), pasando a

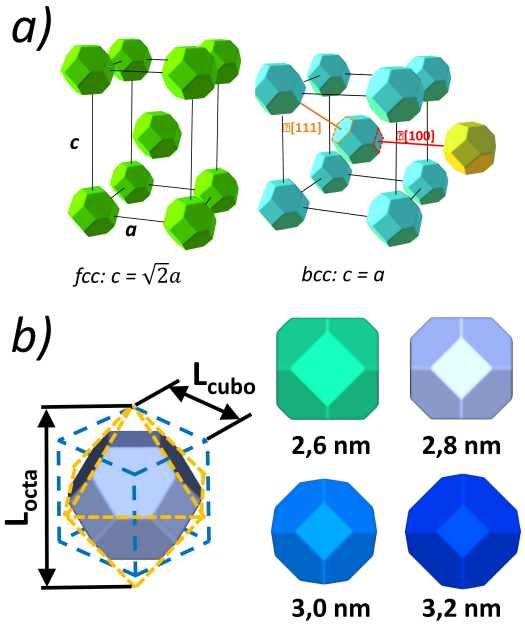


Figura 4.6: (a) Celdas unidades de las estructuras fcc y bcc de SCNPs formados por NPs con forma de octaedro truncado. En la celda unidad fcc se muestran las interacciones de a pares entre primeros vecinos en las direcciones [111] y [100]. (b) Esquema de las NPs utilizadas para evaluar el efecto de la morfología en la estabilización de estructuras bct. Las NPs poseen forma de octaedro truncado, obtenido al truncar un octaedro regular de $4,5$ nm de largo (L_{octa}) por un cubo de lado variable (L_{cubo}).

un octaedro truncado ($L_{cubo} = 3,0$ nm) hasta llegar a un octaedro ($L_{cubo} = 4,5$ nm). En los cálculos obtenidos por MOLT, se obtuvo evidencia de que las transiciones fcc $\rightarrow$ bcc ocurren a través de intermediarios bct. La diferencia importante entre las dos metodologías es el hecho de que las NPs de Wan *et al.* [19] son tratadas como estructuras rígidas, mientras que la incorporación de ligandos en el modelo de MOLT generan NPs blandas, con potenciales de interacción suaves entre las NPs. Estos resultados sugieren que la presencia de estructuras bct estables en este sistema se debe a la presencia de los ligandos.

Por último, la Figura 4.7 muestra que la disminución de la cantidad de solvente ϕ_{SV} (para un determinado L_{cubo}) provoca una transición de fase bct $\rightarrow$ bcc, al igual que lo observado por Weidman *et al.* [14]. Sin embargo, estos experimentos también reportan una transición inicial fcc $\rightarrow$ bct durante el proceso de evaporación del solvente, lo cual no se encuentra en el diagrama obtenido por MOLT. Esta diferencia puede deberse a distintos factores, incluyendo las aproximaciones de la Teoría Molecular,[20] el método de grano grue-

so utilizados en la representación de los ligandos, y las diferencias entre las NPs utilizadas en los experimentos con respecto a los cálculos realizados en MOLT. Las NPs utilizadas en este Capítulo son de 3,54-3,78 nm de diámetro (considerando una esfera del mismo volumen que la NP no esférica) son más pequeñas que en el trabajo citado (de aproximadamente 5,6 nm de diámetro). El ligando utilizado posee 12 grupos metilenos, mientras que en el trabajo experimental es ácido oleico (que posee una cadena de 17 átomos de carbono). A pesar de estas diferencias, los tamaños utilizados son comparables con los resultados presentados en el trabajo de Weidman *et al.* [14] debido a que el parámetro adimensional $\lambda = l_P/r_{NP}$ en la Figura 4.7b ($0,78 < \lambda < 0,84$) es muy cercano al de las NPs utilizadas en los experimentos ($\lambda = 0,75$). El parámetro de red de la estructura bcc reportada en este trabajo posee un parámetro de red de 9,05 nm. En el caso de los cálculos de MOLT presentados en la Figura 4.7a ($L_{cubo} = 2,8$ nm), la estructura bcc es la más estable en el rango de $0,10 < \phi_{SV} < 0,24$, lo que corresponde a parámetros de red $4,8$ nm $< a_L < 5,1$ nm. Tomando la relación a_L/r_{NP}, se puede observar que este es 1,6 para el experimento, lo cual es cercano a los valores obtenidos en los cálculos, entre 1,32 y 1,40.

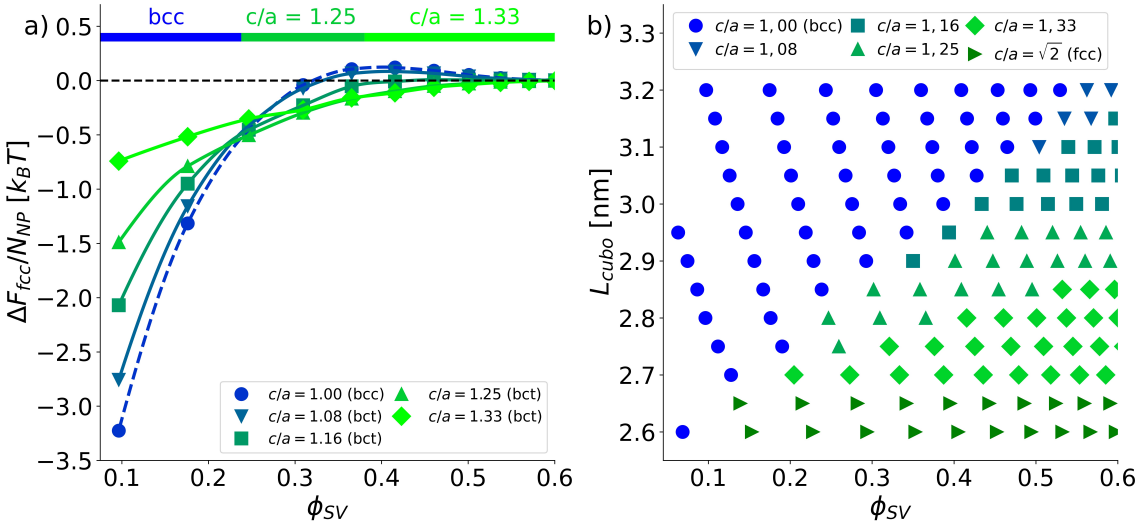


Figura 4.7: (a) Diferencias de energía libre de Helmholtz entre distintas estructuras bcc/bct con respecto a la estructura fcc, en función de la fracción de solvente ϕ_{SV}. La barra de color indica la estructura más estable a una determinada ϕ_{SV}. (b) Diagrama de morfologías calculado para SCNPs formados por NPs con forma de octaedro truncado, en función de la fracción de solvente ϕ_{SV} y el parámetro L_{cubo}. Parámetros de cálculo: $n_P = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}, $L_{cubo} = 2,8$ nm (sólo para el panel a).

4.6. Origen de las estructuras bct en NPs no esféricas

En esta Sección, se tratarán las razones por las cuales la presencia de NPs con morfologia de octaedro truncado produce la estabilización de SCNPs con estructura bct, mientras que las NPs esféricas no tienen esta propiedad. En este sentido, aplicaremos la aproximación de interacciones aditivas de a pares, presentada en la Sección 3.6, es decir, no se considerarán las interacciones de muchos cuerpos. Dichas interacciones son relevantes en los SCNPs, en particular a parámetros de red bajos, tal como se demostró en la Sección 3.6.

En el caso de NPs esféricas mediante la aproximación de a pares, en la Figura 4.8 se muestran los resultados de $\Delta F_{fcc,pares}$ para distintos c/a. Dada la simetría esférica, el potencial de interacción efectivo entre 2 NPs no tiene dependencia angular. Para $\phi_{SV} > 0,15 - 0,2$, la estructura más estable es la fcc. En el caso de NPs con forma de octaedro truncado, la estructura más estable para este rango de ϕ_{SV} son bct. Cada NP de la estructura fcc tiene 12 primeros vecinos, que para el caso de NPs esféricas, interaccionan mediante el mismo potencial efectivo. En ese caso, la estructura es estable con respecto al estiramiento en el eje c.

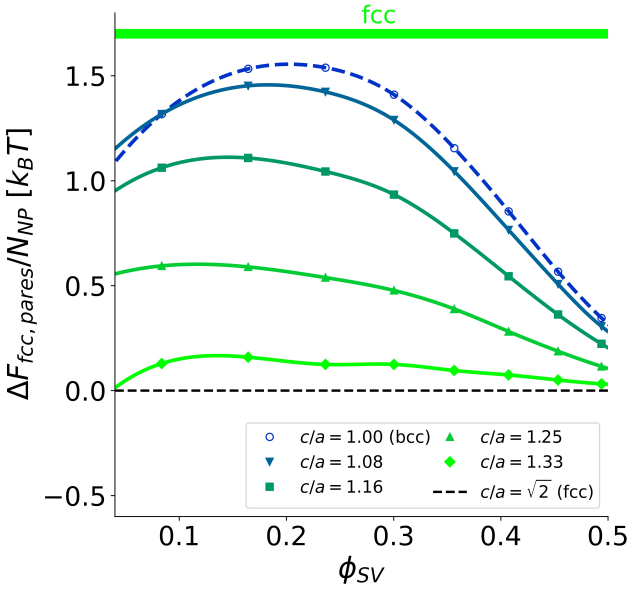


Figura 4.8: Diferencias de energía libre entre las diferentes estructuras bct/bcc con respecto a la estructura fcc, calculado a partir de la aproximación de potenciales aditivos de a pares, para NPs esféricas. Parámetros de cálculo: $n_p = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}, $R = 1,5$ nm.

Para el caso de las NPs con forma de octaedro truncado, la simetría de las interacciones a primeros vecinos se rompe por el efecto de la morfología. La interacción en la dirección [111] (y equivalentes) corresponde al acercamiento entre dos facetas hexagonales de las NPs, mientras que en la dirección [100] (y equivalentes) corresponden al acercamiento entre facetas cuadradas (ver Figura 4.6b). En la Figura 4.9 se muestra la energía libre de Helmholtz F_{par} para un par de NPs en función de la distancia, con respecto a las NPs separadas. Dichas energías libres de Helmholtz son positivas, debido a que la disminución de la distancia entre las NPs produce una pérdida de libertad conformacional de los ligandos y del solvente en el sistema, produciendo una interacción repulsiva entre las mismas. Debe tenerse en cuenta que la interacción atractiva de Hamaker entre los núcleos es muy baja con respecto a la contribución a la entropía conformacional de ligandos.

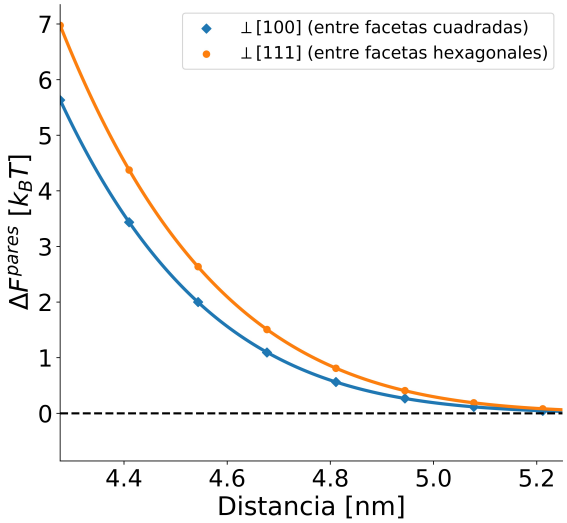


Figura 4.9: Energía libre de Helmholtz calculada entre 2 NPs con forma de octaedro truncado. Las direcciones de acercamiento corresponden a las direcciones [100] y [111] de la celda tetragonal de 2 nanopartículas. Parámetros de cálculo: $n_p = 12$, $\sigma = 4$ nm^{-2}, $R = 1,5$ nm.

La Figura 4.10 muestra los resultados de ΔF_{FCC}^{pares} en función de ϕ_{SV} para las mismas condiciones que las presentadas en la Figura 4.7a, calculado a partir de la aproximación de a pares. Si se comparan estos resultados con los mostrados en la Figura 4.7a, se puede observar que la aproximación aditiva de a pares captura cualitativamente la transición bcc $\rightarrow$ bct al incrementar ϕ_{SV}. Como es esperado, la calidad de esta aproximación se pierde a bajos ϕ_{SV}, lo cual puede verse al observar $\Delta F_{FCC} \approx -1{,}0\ k_BT$ en comparación con los

obtenidos usando el sistema completo, en los cuales se encuentran valores de $\Delta F_{FCC} \approx 3{,}0$ $k_B T$.

El modelo de interacciones de a pares predice que las interacciones en la dirección [100] son más repulsivas que en la dirección [111], como se puede observar en la Figura 4.9. Esta diferencia se debe a que, dada una determinada distancia entre los centros de las NPs, las facetas cuadradas se encuentran más cerca entre sí que las hexagonales, generando una mayor restricción conformacional entre los ligandos en su superficie. La distancia entre las superficies es:

$$D_{sup-sup} = D_{centro-centro} - 2d_{centro-sup} \tag{4.2}$$

En la dirección [100], se puede ver que $d_{centro-sup} = L_{cubo}/2$ toma valores entre 1,3 y 1,6 nm para los sistemas estudiados en este Capítulo. Por otro lado, para la dirección [111], la Ecuación 4.2 no es exacta, debido a que el vector normal a las caras hexagonales no es paralelo al vector de la dirección [111], salvo en el caso de la estructura fcc. Si la distorsión es pequeña, se puede aproximar que son paralelos, por lo que se puede mostrar que $d_{centro-sup} = (\sqrt{3}/6)L_{octa}$, que corresponde a 1.3 nm para las NPs consideradas. Debido a esto, la diferencia entre las distancias de $D_{sup-sup}$ para cada dirección es de entre 0 y 0,6 nm para las NPs consideradas.

Debido a que las repulsiones en la dirección [100] son mayores que en la dirección [111], la distorsión tetragonal en una estructura fcc puede disminuir la energía libre total del sistema, por lo que se pueden encontrar sistemas bct estables con respecto a fcc/bcc. En este punto, se debe enfatizar que la estabilización encontrada se debe puramente a razones geométricas ya que la densidad superficial de ligandos utilizados en el modelo es la misma, independientemente de la faceta considerada. En reportes previos, se ha tratado de dar una explicación para la estabilización de SCNPs con distorsión tetragonal en términos de las diferencias de cubrimiento de ligandos tanto en su densidad con en su estructuración en la superficies de nanocristales de calcogenuros de plomo, según su plano cristalino.[4, 21] Los resultados presentados en esta Sección no pueden contradecir esta hipótesis, sin embargo, demuestra que no es necesario que las facetas de las NPs posean propiedades superficiales diferentes en la distribución de ligandos para la estabilización de SCNPs con distorsión tetragonal.

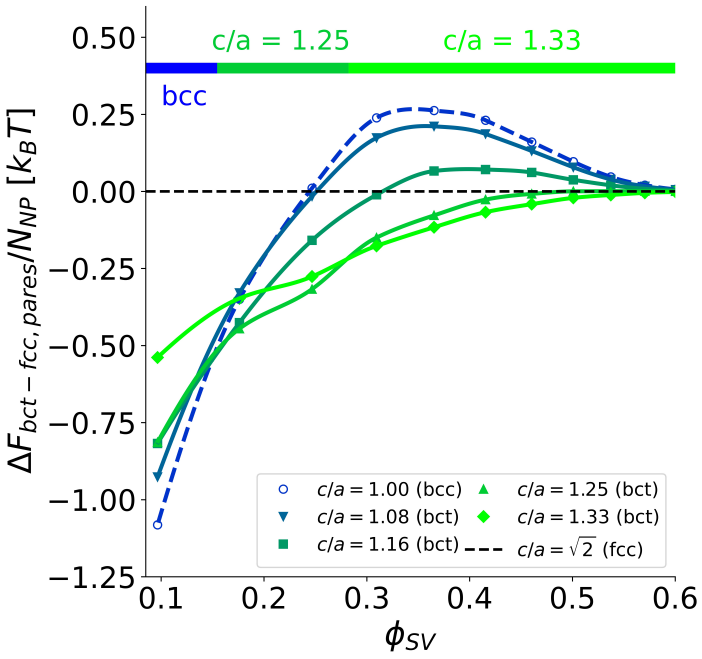


Figura 4.10: Diferencias de energía libre entre las diferentes estructuras bct/bcc con respecto a la estructura fcc, calculado a partir de la aproximación de potenciales aditivos de a pares, $\Delta F_{bct-fcc,pares}$, para NPs con morfología de octaedro truncado.

4.7. Conclusiones parciales

En este Capítulo, se estudió mediante MOLT la formación de SCNPs que presentan distorsiones tetragonales con respecto a las estructuras fcc/bcc. Se probaron las dos hipótesis discutidas en literatura previa para explicar la presencia de dichas estructuras en experimentos, las cuales son la influencia del sustrato y la anisotropía de las NPs que forman el SCNPs, en casos no esféricos. Los resultados más importantes realizados son:

1. Para SCNPs *bulk*, las estructuras bct resultaron ser inestables con respecto a fcc/bcc en todos los casos estudiados.

2. Las películas delgadas formadas por NPs esféricas estabilizan estructuras bct solamente en una pequeña región del diagrama de morfologías (Figura 4.5), lo cual muestra que la presencia del sustrato no es determinante en la formación de estas estructuras.

3. Para NPs con morfología de octaedro truncado en SCNPs *bulk*, se encontró que las estructuras bct son estables con respecto a fcc/bcc en una amplia región del diagrama

de morfologías (Figura 4.7). Este resultado apoya la hipótesis por la cual la presencia de estructuras bct en experimentos se relaciona a la forma no esférica de los nanocristales utilizados, en particular para el caso de SCNPs formados por calcogenuros de plomo y cadmio.

4. En los cálculos realizados en el Ítem 3, se asumió que las distribuciones de ligandos son independientes del plano cristalino al cual se hallan ligados. Por lo tanto, las diferencias cristalográficas no son un requerimiento necesario para la estabilización de sistemas bct. Este resultado puede explicar las observaciones de estructuras bct en SCNPs formados por NPs de Ag[11] y Au[12] recubiertas de ligandos alquílicos. Los núcleos de estas NPs no son esféricos, pero tampoco tiene la morfología de octaedro truncado. Sin embargo, la distribución anisotrópica de distancias entre el centro de la NP y la superficie de la misma puede explicar la ruptura de simetría que se encuentra experimentalmente, favoreciendo las estructuras bct por sobre las estructuras fcc/bcc de alta simetría.

Los resultados presentados a lo largo de este Capítulo pueden relacionarse con diversas observaciones experimentales, para distintos materiales del núcleo de las NPs. Aunque el modelo utilizado fue parametrizado específicamente para nanocristales de PbS en hexano, se espera que las predicciones puedan extrapolarse a diferentes solventes cuando: (i) los ligandos utilizados sean neutros y (ii) las NPs se encuentren en un buen solvente para estos ligandos, tales como tolueno y octano. En el caso de solventes polares tales como el cloroformo, se espera que las predicciones no sean cualitativamente correctas, debido a que las contribuciones a la energía libre dadas por las interacciones ligando-ligando serán importantes respecto a las contribuciones entrópicas de los ligandos. Es importante notar que las interacciones entre los núcleos son bajas con respecto a la energía libre total, tal como se demostró en el Capítulo 3.

La parametrización utilizada para la morfología de las NPs no esféricas (Sección 4.5) y la orientación en la superficie (Sección 4.4) se tomaron del trabajo de Weidman *et al.* [14] para NPs de PbS. Esta elección se debe a que la exploración completa de todos los parámetros estructurales que describen al sistema (en particular, las orientaciones con respecto a la celda unidad) es una tarea costosa desde el punto de vista computacional.

Referencias

[1] F. Milstein, H. E. Fang, and J. Marschall, "Mechanics and energetics of the bain transformation," *Philosophical Magazine A*, vol. 70, no. 4, pp. 621–639, 1994.

[2] Z. Wang, C. Schliehe, K. Bian, D. Dale, W. A. Bassett, T. Hanrath, C. Klinke, and H. Weller, "Correlating superlattice polymorphs to internanoparticle distance, packing density, and surface lattice in assemblies of pbs nanoparticles," *Nano letters*, vol. 13, no. 3, pp. 1303–1311, 2013.

[3] S. Maiti, A. André, S. Maiti, M. Hodas, M. Jankowski, M. Scheele, and F. Schreiber, "Revealing structure and crystallographic orientation of soft epitaxial assembly of nanocrystals by grazing incidence x-ray scattering," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, no. 20, pp. 6324–6330, 2019.

[4] J. Novaák, R. Banerjee, A. Kornowski, M. Jankowski, A. Andre, H. Weller, F. Schreiber, and M. Scheele, "Site-specific ligand interactions favor the tetragonal distortion of pbs nanocrystal superlattices," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 34, pp. 22526–22533, 2016.

[5] J. J. Choi, C. R. Bealing, K. Bian, K. J. Hughes, W. Zhang, D.-M. Smilgies, R. G. Hennig, J. R. Engstrom, and T. Hanrath, "Controlling nanocrystal superlattice symmetry and shape-anisotropic interactions through variable ligand surface coverage," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 9, pp. 3131–3138, 2011.

[6] I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, A. André, O. Y. Gorobtsov, M. Rose, P. Skopintsev, I. Besedin, A. V. Zozulya, M. Sprung, F. Schreiber, *et al.*, "Quantifying angular correlations between the atomic lattice and the superlattice of nanocrystals assembled with directional linking," *Nano letters*, vol. 17, no. 6, pp. 3511–3517, 2017.

[7] D. Zherebetskyy, M. Scheele, Y. Zhang, N. Bronstein, C. Thompson, D. Britt, M. Salmeron, P. Alivisatos, and L.-W. Wang, "Hydroxylation of the surface of pbs nanocrystals passivated with oleic acid," *Science*, vol. 344, no. 6190, pp. 1380–1384, 2014.

[8] M. L. Kessler and J. L. Dempsey, "Mapping the topology of pbs nanocrystals through displacement isotherms of surface-bound metal oleate complexes," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 6, pp. 2561–2571, 2020.

[9] S. W. Winslow, D.-M. Smilgies, J. W. Swan, and W. A. Tisdale, "Reversible temperature-induced structural transformations in pbs nanocrystal superlattices," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 24, pp. 13456–13466, 2020.

[10] Z. Fan and M. Grünwald, "Orientational order in self-assembled nanocrystal superlattices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 5, pp. 1980–1988, 2019.

[11] B. A. Korgel, S. Fullam, S. Connolly, and D. Fitzmaurice, "Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices: ordered "soft spheres"," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 43, pp. 8379–8388, 1998.

[12] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, and A. Wilkinson, "Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays," *Accounts of chemical research*, vol. 32, no. 5, pp. 397–406, 1999.

[13] H. Yun, Y. J. Lee, M. Xu, D. C. Lee, G. E. Stein, and B. J. Kim, "Softness-and size-dependent packing symmetries of polymer-grafted nanoparticles," *ACS nano*, vol. 14, no. 8, pp. 9644–9651, 2020.

[14] M. C. Weidman, D.-M. Smilgies, and W. A. Tisdale, "Kinetics of the self-assembly of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ x-ray scattering," *Nature materials*, vol. 15, no. 7, pp. 775–781, 2016.

[15] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, A. V. Titov, and P. Kral, "Dipole-dipole interactions in nanoparticle superlattices," *Nano letters*, vol. 7, no. 5, pp. 1213–1219, 2007.

[16] P. Simon, E. Rosseeva, I. A. Baburin, L. Liebscher, S. G. Hickey, R. Cardoso-Gil, A. Eychmüller, R. Kniep, and W. Carrillo-Cabrera, "Pbs–organic mesocrystals: The relationship between nanocrystal orientation and superlattice array," *Angewandte Chemie*, vol. 124, no. 43, pp. 10934–10939, 2012.

[17] N. Wang, X. Cao, L. Guo, S. Yang, and Z. Wu, "Facile synthesis of pbs truncated octahedron crystals with high symmetry and their large-scale assembly into regular patterns by a simple solution route," *ACS nano*, vol. 2, no. 2, pp. 184–190, 2008.

[18] C. Cheng, G. Xu, and H. Zhang, "Facile solvothermal synthesis of nanostructured pbse with anisotropic shape: Nanocubes, submicrometer cubes and truncated octahedron," *Journal of crystal growth*, vol. 311, no. 5, pp. 1285–1290, 2009.

[19] D. Wan, C. X. Du, G. van Anders, and S. C. Glotzer, "Fcc-bcc phase transitions in convex and concave hard particle systems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 123, no. 42, pp. 9038–9043, 2019.

[20] L. L. Missoni and M. Tagliazucchi, "The phase behavior of nanoparticle superlattices in the presence of a solvent," *ACS nano*, vol. 14, no. 5, pp. 5649–5658, 2020.

[21] K. Bian, J. J. Choi, A. Kaushik, P. Clancy, D.-M. Smilgies, and T. Hanrath, "Shape-anisotropy driven symmetry transformations in nanocrystal superlattice polymorphs," *ACS nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2815–2823, 2011.

Capítulo 5

Teoría Molecular para Fluidos Compresibles (MOLT-CF) y su aplicación en SCNPs

La Teoría Molecular presentada hasta este Capítulo logra capturar varias de las propiedades estructurales y termodinámicas de los SCNPs. Sin embargo, una de las limitaciones importantes que posee es la incapacidad de modelar sistemas a $\phi_{SV} = 0$, debido a la hipótesis de incompresibilidad que subyace en su formulación. En este Capítulo, se introducirá una nueva implementación de MOLT, llamada MOLT-CF (por sus siglas en inglés, *Molecular Theory for Compressible Fluids*), la cual es capaz de prescindir de esta aproximación, permitiendo así el estudio de SCNPs secos y con solvente mediante el control del potencial químico del solvente en equilibrio con el sistema.

5.1. Interacciones repulsivas en MOLT

Las interacciones repulsivas en MOLT son tomadas en cuenta como interacciones de volumen excluido. En particular, son consideradas en dos instancias. La primera de ellas es en la generación de las cadenas de ligandos y solventes. A medida que las cadenas son generadas, mediante el modelo RIS, se verifica que los segmentos no se solapen entre ellos en el espacio, tanto los provenientes de la misma cadena generada (lo que se conoce como cadenas autoexcluyentes) como a las cadenas vecinas. Por otro lado, también se rechazan

las conformaciones que se superponen con el núcleo inorgánico de las NPs en el sistema. De esta forma, se asegura que el conjunto de conformaciones utilizado sea consistente con el sistema físico representado en el modelo.

Por otro lado, se utiliza la restricción de empaquetamiento, que se incluye en el lagrangiano de MOLT (ver Sección 2.1.2). En esta aproximación, se propone que en cada punto del espacio el volumen disponible para las moléculas se encuentra completamente ocupado. En términos de la fracción volumétrica de cada componente $\phi_i(\mathbf{r})$, debe cumplirse que en toda posición $\mathbf{r}$:

$$\sum_i \phi_i(\mathbf{r}) = 1 \tag{5.1}$$

donde $\phi_i(\mathbf{r})$ corresponde a la fracción volumétrica del componente i, en la posición $\mathbf{r}$. Dada la discretización en las coordenadas espaciales, dicha condición corresponde a que el volumen de cada celda de la grilla, la cual posee un determinado volumen $v_0 = \delta^3$, debe cumplir que:

$$\sum_i \phi_i(h\delta, k\delta, l\delta) = 1 \tag{5.2}$$

para todo $1 < h, k, l < L/\delta$ posible en el sistema discretizado, asumiendo una grilla cúbica.

La restricción de empaquetamiento corresponde a considerar que el sistema descrito es incompresible, debido a que el volumen total del sistema será $L_x L_y L_z \delta^3$, independientemente de la presión ejercida sobre el sistema, a una determinada temperatura. En el estado líquido, esta hipótesis resulta razonable, dado que los líquidos presentan coeficientes de compresibilidad isotérmica $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ relativamente bajos, del orden de 10^{-10}-10^{-9} Pa^{-1}. Sin embargo, en el caso de un fluido real, a bajas presiones y altas temperaturas se espera encontrar una fase gaseosa, la cual posee una densidad molecular promedio del orden de 0,025 moléculas/nm^3 (estimado para un gas ideal a 298 K y 1 bar). Debido a que típicamente, para los cálculos realizados en MOLT, el volumen de 1 celda de la grilla $\delta^3 \approx 0{,}016$ nm^3, esto implica que cada 2500 celdas del sistema contendría en promedio 1 molécula de gas. Es claro que en esta situación, la restricción de empaquetamiento no puede ser cumplida en la mayor parte del sistema. En el caso de los SCNPs, aún en el caso libre de solvente, no se llega a tener una densidad de moléculas tan baja en ninguna celda del sistema, sin embargo, en los huecos de la red supercristalina puede darse el caso de tener muy bajas densidades de segmentos de los ligandos, por lo que existirán regiones en las cuales

la restricción de empaquetamiento no podrá cumplirse. Debido a esto, surge la necesidad de reformular parte de la Teoría Molecular con el objetivo de poder estudiar con un mismo marco teórico tanto sistemas con solvente (tales como los considerados en los Capítulos 3 y 4) como sistemas sin solvente.

5.2. Teoría Molecular para Fluidos Compresibles (MOLT-CF)

La diferencia fundamental entre MOLT y MOLT-CF es la manera de considerar las interacciones repulsivas en el sistema. En particular, la generación de conformaciones de ligandos autoexcluyentes y que no solapen con superficies sólidas es utilizada en ambas metodologías. Sin embargo, MOLT-CF prescinde de la restricción de empaquetamiento, reemplazándola por un término repulsivo que toma en cuenta la energía libre de exceso de un sistema de esferas rígidas, donde cada esfera representa un segmento de la molécula de solvente o de ligando. En particular, debido a que los sistemas analizados corresponden a solventes alquílicos (tales como el hexano) y los ligandos representados son también moléculas alquílicas, se aproximará que todos los segmentos poseen el mismo volumen molecular. De esta manera, es posible utilizar una ecuación de estado para fluidos de esferas rígidas llamada ecuación de Carnahan-Starling[1]:

$$\frac{\beta p}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3} \tag{5.3}$$

donde ρ es la densidad de esferas por unidad de volumen, η es la fracción volumétrica de las esferas, es decir, $\eta = \frac{N v_0}{V}$ donde N es el número de esferas en el volumen V y v_0 es el volumen de una esfera. Teniendo en cuenta la relación termodinámica entre la energía libre de Helmholtz con la presión:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{5.4}$$

se puede encontrar la energía libre de exceso $\beta F_{CS}^{exc}/N$ con respecto al gas infinitamente diluido para el caso de Carnahan-Starling. Para ello, consideramos la diferencia de energía libre:

$$F_{CS}(V) - F_{CS}(V \to +\infty) = F_{CS}^{exc}(V) + F^{ideal}(V) - F^{ideal}(V \to +\infty) \tag{5.5}$$

La diferencia de energía libre de Helmholtz para un gas ideal en función de su volumen es:

$$F^{ideal}(V) - F^{ideal}(V \to +\infty) = -\int_{V\to+\infty}^{V} pdV' = \int_{\eta\to 0}^{\eta} \frac{\rho V}{\beta}\frac{d\eta'}{\eta'} \tag{5.6}$$

Multiplicando la última expresión por β/N, nos queda que:

$$\frac{\beta F^{ideal}(V)}{N} - \frac{\beta F^{ideal}(V \to +\infty)}{N} = \int_{\eta\to 0}^{\eta} \frac{d\eta'}{\eta'} \tag{5.7}$$

Por otro lado, tenemos que $\beta F_{CS}/N$ es:

$$\frac{\beta F_{CS}}{N} = \int_{\eta\to 0}^{\eta} \frac{\beta p}{\rho}\frac{d\eta'}{\eta'} \tag{5.8}$$

y por lo tanto, la energía libre de Helmholtz de exceso nos queda como:

$$\frac{\beta F_{CS}^{exc}}{N} = \int_{\eta\to 0}^{\eta} \left(\frac{\beta p}{\rho} - 1\right)\frac{d\eta'}{\eta'} = \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2} \tag{5.9}$$

Para usar la última expresión en MOLT-CF, debemos considerar que es válida localmente en cualquier región del sistema que contenga segmentos, tanto del solvente como de los ligandos. Por lo tanto, considerando que $\eta(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})v_0$, podemos encontrar βF_{CS}^{exc} a partir del funcional:

$$\beta F_{CS}^{exc} = \int \frac{n(\mathbf{r})v_0(4-3n(\mathbf{r})v_0)}{(1-n(\mathbf{r})v_0)^2} n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{5.10}$$

Este término de Carnahan-Starling se suma a las contribuciones de MOLT para incluir las repulsiones entre los segmentos.

Finalmente, es necesario agregar la contribución de las interacciones de Van der Waals entre los segmentos de las distintas moléculas presentes. A diferencia del modelo utilizado en los Capítulos 3 y 4, es necesario incluir explícitamente estas interacciones debido a que la calidad del solvente depende de la densidad del mismo.

5.3. Validación de MOLT-CF para un solvente puro

El modelo MOLT-CF permite la descripción de sistemas fluidos que poseen una transición de fase de primer orden, debido a la existencia de interacciones atractivas y repulsivas junto con la capacidad de comprimir (o expandir) el sistema a temperatura constante por medio de un cambio en la presión. En la Figura 5.1, se muestran las isotermas de presión-volumen calculadas por MOLT-CF para un solvente de interés, en este caso hexano. La representación de dicha molécula se realizó mediante 6 segmentos unidos de forma lineal. Para lograr un comportamiento semejante al solvente a una determinada temperatura de trabajo, se parametrizaron tanto el volumen de los segmentos como el parámetro de interacción de Van der Waals de manera que las isotermas calculadas reproduzcan tanto la temperatura crítica (507,8 K) como la presión de vapor del solvente a 387 K (0,33 MPa).[2, 3] El comportamiento general de las isotermas p-V obtenidas es consistente con la presencia de una transición de fase de primer orden: a $T < T_C$ el fluido presenta una región de bajo volumen molar (alta densidad) correspondiente a la fase líquida y una región de alto volumen molar (baja densidad) correspondiente a la fase gaseosa, junto con una región intermedia correspondiente al equilibrio líquido-vapor; al aumentar la temperatura, la región de coexistencia se reduce hasta llegar a la isoterma crítica, a partir de la cual el fluido deja de tener dos fases diferenciadas, debido a la presencia de un fluido supercrítico. En este caso, se observa que para $T < T_C$, la derivada del potencial químico respecto de la presión presenta una discontinuidad debida la transición líquido-vapor. Esta discontinuidad se pierde para $T \geq T_C$.

Debido a que en general los SCNPs de interés se encuentran inmersos en un solvente líquido, es importante que MOLT-CF recupere algunas de las propiedades esperables para este caso. En particular, se puede obtener el volumen específico del hexano líquido en equilibrio con su fase vapor a 387 K, el cual es de 2,0 kg/m^3, el cual es comparable con el valor experimental de 1,8 kg/m^3.

5.4. Criterio de estabilidad termodinámica para SCNPs

La Teoría Molecular para Fluidos Compresibles presentada en este Capítulo se formula en términos de un potencial semi-gran canónico $\beta\Omega$, cuyas variables naturales son la temperatura T, el volumen V, el número de nanopartículas N_{NP} y el potencial químico del

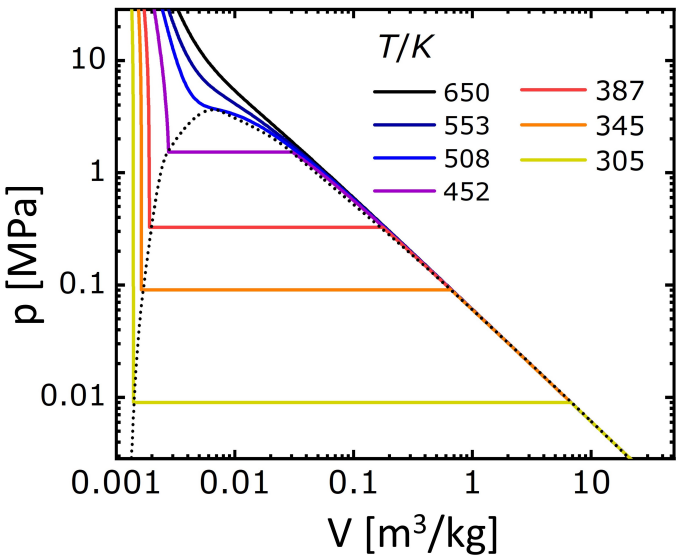


Figura 5.1: Isotermas de presión-volumen obtenidas para hexano mediante MOLT-CF, para distintas temperaturas.

solvente μ_{SV}. Por lo tanto, el mismo es criterio de estabilidad para comparar sistemas a igual (T, V, N_{NP}, μ_{SV}). Consideremos el problema de encontrar el parámetro de red óptimo para un SCNPs en equilibrio con una determinada presión de vapor del solvente. En este caso, debemos considerar sistemas que poseen distintos volúmenes por celda unidad, pero su presión externa p es igual a la del solvente p_{SV}. La presión de vapor de solvente fija el potencial químico μ_{SV} del sistema. Por lo tanto, debe cumplirse que:

$$p = p_{SV} = -\left(\frac{\partial \Omega(T, V, N_{NP}, \mu_{SV})}{\partial V}\right)_{T, N_{NP}, \mu_{SV}} \tag{5.11}$$

Esta condición puede ser reescrita introduciendo la función $\beta\tilde{\Omega}$:

$$\beta\tilde{\Omega} = \beta\Omega(T, V, N_{NP}, \mu_{SV}) + \beta pV \tag{5.12}$$

por lo que, en el equilibrio $p = p_{SV}$ se cumple que:

$$\left(\frac{\partial \beta\tilde{\Omega}(T, V, N_{NP}, \mu_{SV})}{\partial V}\right)_{T, N_{NP}, \mu_{SV}} = 0 \tag{5.13}$$

por lo que el mínimo de $\beta\tilde{\Omega}$ en función del volumen (o el parámetro de red) corresponderá

al estado de equilibrio del SCNPs.

La ecuación anterior implica que, en el caso de que la presión interna y externa del sistema se igualen, $\beta\tilde{\Omega}$ es la transformación de Legendre de $\beta\Omega$ con respecto del volumen. Debido a esto, para sistemas en equilibrio, $\beta\tilde{\Omega}(T, p, N_{NP}, \mu_{SV})$ es el potencial termodinámico que permite comparar sistemas en iguales condiciones de (T, p, N_{NP}, μ_{SV}), los cuales pueden tener distintos volúmenes entre sí. Por lo tanto, $\beta\tilde{\Omega}(T, p, N_{NP}, \mu_{SV})$ será el potencial utilizado en este Capítulo para comparar la estabilidad relativa de distintas estructuras supercristalinas de SCNPs en equilibrio con una determinada presión de vapor del solvente. Es interesante notar que en el límite de un SCNPs seco (es decir, $N_{SV} = 0$, $p = 0$ y $\mu_{SV} \to -\infty$), el potencial $\tilde{\Omega}$ se reduce a la energía libre de Helmholtz y de Gibbs, dado que $p = 0$.

5.5. SCNPs en ausencia de solvente

El estadío final de la cristalización de SCNPs corresponde a un sistema seco, sin solvente en los intersticios de la estructura supercristalina. En la Figura 5.2, se muestra la energía libre de Helmholtz en función del volumen por NP, V/N_{NP}, calculada mediante MOLT-CF para diversas estructuras sin solvente. Para todos los casos, se observa que existe un mínimo de energía libre, el cual indica que cada sistema posee un determinado valor de V/N_{NP} que es el más estable, con respecto a expansiones/contracciones de la red supercristalina. Sin embargo, para los casos que se muestran en la Figura 5.2, se observa que el sistema bcc es el más estable de todos. Los casos fcc y hcp poseen casi la misma energía libre de Helmholtz para todo el rango estudiado, debido a que los entornos de la NPs que componen estos sistemas son idénticos, con 12 primeros vecinos en cada caso. Este hecho se encuentra descrito para el caso de MOLT en la Sección 3.3. La estructura sc es la menos estable de las fases consideradas. También se incluyó a modo comparativo, y para demostrar la capacidad de MOLT-CF para representar sistemas complejos, una fase de Frank-Kasper conocida como C14, la cual se encontró experimentalmente en supercristales de NPs de Au.[4] La celda unidad de esta estructura posee 12 NPs, la cual se muestra en el recuadro de la Figura 5.2.

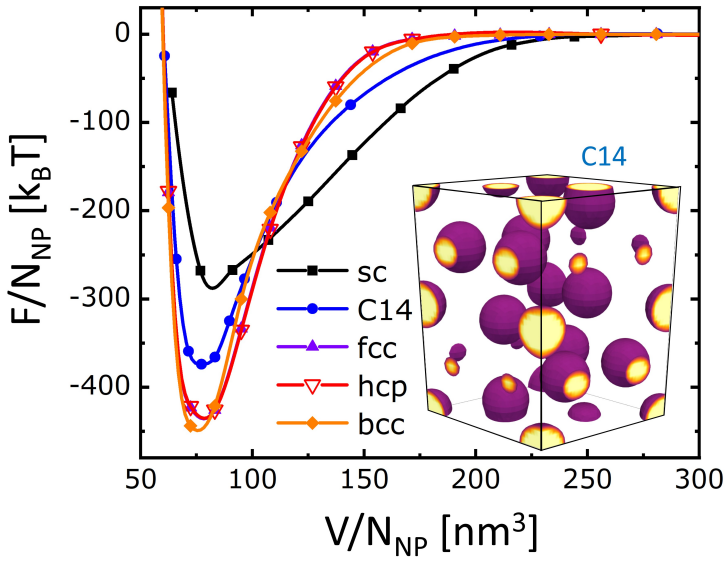


Figura 5.2: Energía libre de Helmholtz para SCNPs de NPs esféricas y sin solvente, en función del volumen específico por NP, para distintas estructuras supercristalinas. Parámetros de cálculo: $T = 387$ K, $r_{NP} = 1,5$ nm, $\sigma = 5,85$ nm^{-2}, $n_p = 12$.

La Figura 5.3 presenta la diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras bcc y fcc en el mínimo de cada una de sus respectivas curvas de F *vs.* V/N_{NP}, en función del largo del ligando $L_{\mathrm{CH_2}}$ y del parámetro adimensional $\lambda = \frac{l_P}{r_{NP}}$. Se puede observar que MOLT-CF predice una transición fcc $\rightarrow$ bcc aproximadamente a $\lambda = 0,6$ ($L_p = 9$). Este valor se asemeja tanto al valor experimental como al obtenido a bajas fracciones de solvente mediante MOLT, como se describe en la Sección 3.5.

Suponiendo que la fracción de empaquetamiento tanto para la estructura fcc como bcc es la misma, se puede estimar la relación entre las distancias de primeros vecinos para cada caso, d_{fcc} y d_{bcc} respectivamente. Teniendo en cuenta que las distancias entre primeros vecinos en función de los parámetros de red son $d_{fcc} = a_{L,fcc}/\sqrt{2}$ y $d_{bcc} = \sqrt{3}a_{L,fcc}/2$, se puede llegar a la relación:

$$\frac{d_{bcc}}{d_{fcc}} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}}\right)^{1/3} \approx 0,97 \tag{5.14}$$

La relación obtenida a partir de la Figura 5.2 es de $d_{bcc}/d_{fcc} = 0,96$, lo que indica que la

aproximación de incompresibilidad para estos sistemas es válida, lo cual es una verificación importante a los resultados que se presentaron en los Capítulos 3 y 4. Esta relación se observa en algunos trabajos experimentales tales como los trabajos de Bian *et al.* [5] y Lotkeva *et al.* [6]

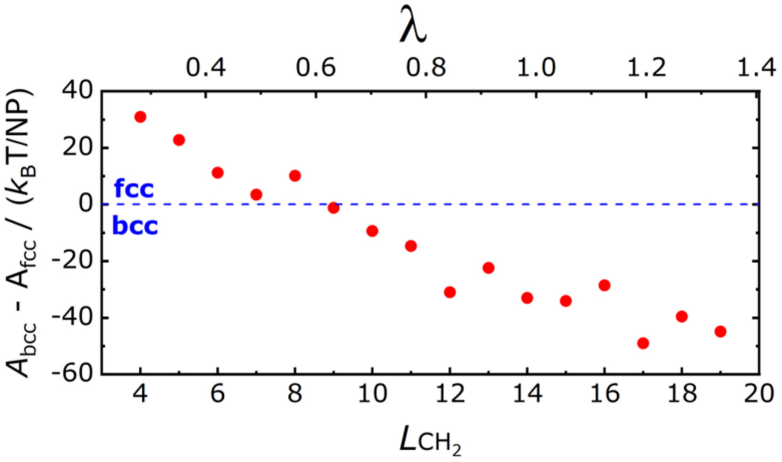


Figura 5.3: Diferencia de energía libre de Helmholtz entre las estructuras bcc y fcc en función del largo de los ligandos superficiales y del parámetro adimensional λ. Parámetros de cálculo: $T = 387$ K, $\sigma = 5,85$ nm^{-2}, $L_{\mathrm{CH}_2} = 12$, $L_{cubo} = 3,56$ nm.

5.6. SCNPs en presencia de solvente

En esta Sección, se estudiarán las propiedades termodinámicas de un SCNPs de estructura bcc, compuesto por NPs de morfología de octaedro truncado, en presencia de distintas cantidades de solvente en equilibrio con su vapor. Dicha presión determina el potencial químico del solvente μ_{SV} en el sistema. Se trabajará en presiones reducidas p_{SV}/p^*_{SV} donde p^*_{SV} es la presión de vapor del solvente puro a $T = 387$ K, que equivale a 0,33 MPa.

En la Figura 5.4a, se muestra el comportamiento del potencial semi-gran canónico $\tilde{\Omega}$ en función del parámetro de red a_L, para diferentes presiones reducidas de solvente p_{SV}/p^*_{SV}. Se puede observar que, para el caso de $p_{SV}/p^*_{SV} > 1$, donde el potencial químico del solvente es suficiente para generar su fase líquida en los intersticios de la estructura, la curva no presenta un mínimo. Esto se debe a que el potencial efectivo entre NPs es netamente repulsivo debido a las restricciones entrópicas y estéricas entre los ligandos de distintas NPs. En estas condiciones, el SCNPs se disolvería en el solvente líquido.

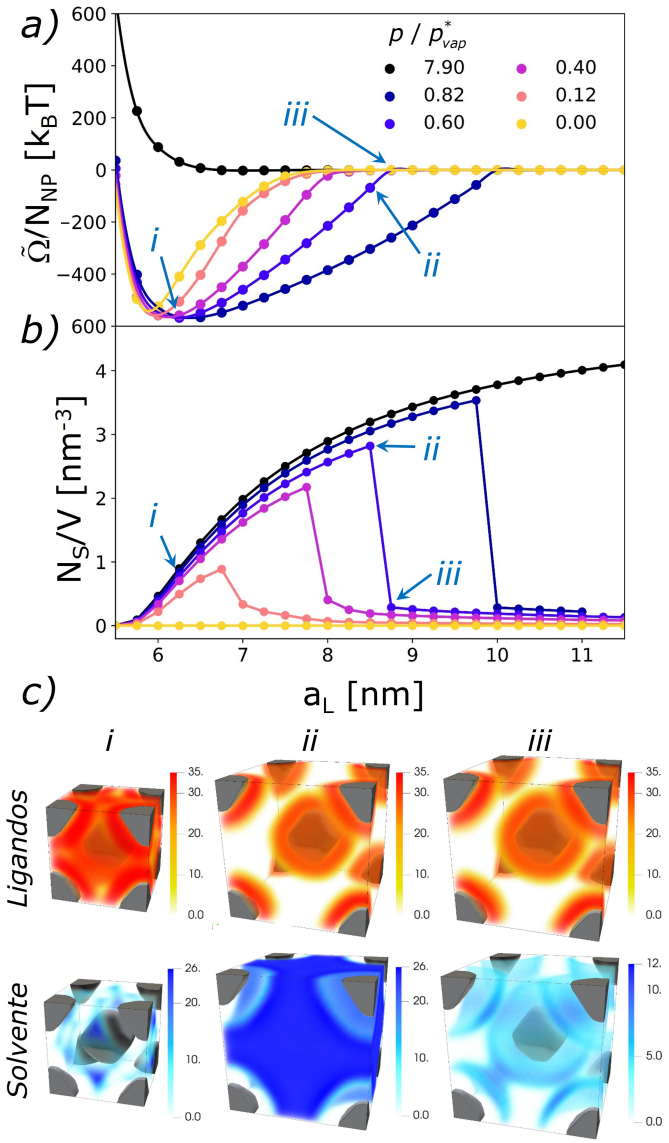


Figura 5.4: (a) Energía libre semi-gran canónica por NP ($\tilde{\Omega}/N_p$) en función del parámetro de red para una estructura bcc de NPs con morfología de octaedro truncado, a diferentes valores de p_{SV}/p^*_{SV}. (b) Densidad numérica promedio de moléculas de solvente (N_S/V) en función del parámetro de red en las estructuras consideradas en el panel (a). (c) Densidades numéricas de los segmentos en la estructura de solventes y ligandos en los puntos indicados en (i), (ii) y (iii). Las escalas de color corresponden a nm^{-3}. Parámetros de cálculo: $T = 387$ K, $\sigma = 5,85$ nm^{-2}, $L_{\text{CH}_2} = 12$, $L_{cubo} = 3,56$ nm.

La disminución de p_{SV}/p^*_{SV} hasta un valor de 0,82 produce la aparición de un pozo

de potencial atractivo para el SCNPs, debido a las atracciones de Van der Waals entre los segmentos de los ligandos. A medida que la presión de solvente decrece, el pozo de potencial se hace más estrecho, pero el valor de $\tilde{\Omega}/N_p$ se mantiene aproximadamente constante en $-550\ k_BT/NP$.

En la Figura 5.4b se muestra la densidad numérica de las moléculas de solvente N_{SV}/V en la celda unidad de los SCNPs estudiados, en función del parámetro de red a_L. Se debe notar que el experimento considerado es hipotético, en el sentido que la única estructura posible de medir en equilibrio para estos sistemas corresponde a los mínimos de $\tilde{\Omega}/N_{NP}$ que se muestran en la Figura 5.4a. Si se pudiera fijar las NPs en el espacio, la Figura 5.4b muestra el efecto de variar el potencial químico de solvente sobre la cantidad de solvente atrapado en el SCNPs. Uno de los aspectos más notables de estas curvas es el salto que se produce en las isotermas de $p_{SV}/p^*_{SV} < 1$, el cual describe la desorción del solvente. Este hecho se ve claramente en la Figura 5.4c, en el que se grafica la densidad numérica los segmentos de solventes y ligandos en la celda unidad para los puntos indicados como (i), (ii) y (iii) de las Figuras 5.4a y b, para $p_{SV}/p^*_{SV} = 0,6$. A altos parámetros de red, las NPs no interactúan entre ellas, y se observa que el solvente se inserta en la capa de ligandos, como se muestra en la Figura 5.4c.iii. A medida que se comprime el sistema, disminuyendo a_L, se observa una repentina condensación del solvente en los intersticios de la estructura, tal como se observa en la Figura 5.4c.ii. Al seguir disminuyendo el parámetro de red, se expulsa progresivamente solvente del SCNPs, disminuyendo $\tilde{\Omega}/N_p$ hasta que se alcanza la estructura de equilibrio, que se muestra en la Figura 5.4c.i. La progresión observada permite interpretar el ancho del pozo de potencial como el rango de parámetros de red donde ocurre la condensación del solvente en los SCNPs.

En la Figura 5.5, se presentan las densidades numéricas de los segmentos de ligandos, solventes y la suma de ambos obtenidas para los mínimos de energía libre de algunas de las isotermas de la Figura 5.4a. También, se muestran a modo de comparación los resultados obtenidos mediante dinámica molecular realizados para los mismos sistemas (ver Sección 5.7). Se puede observar un buen acuerdo cualitativo entre ambas metodologías. En ambos casos, se observa que a medida que el SCNPs se seca, el solvente se localiza en los huecos tetraédricos de la red supercristalina. En el caso de la suma de las contribuciones de los segmentos de todas las moléculas, es interesante notar que su distribución es homogénea y no depende de la presión del solvente. Este hecho explica la capacidad predictiva de MOLT, donde se asume la incompresibilidad del sistema. Si bien MOLT-CF permite el

estudio de sistemas que presentan desviaciones de empaquetamiento líquido observado a altos parámetros de red, los estados de equilibrio encontrados con esta teoría presentan una densidad de segmentos total aproximadamente homogénea, aún en el estado seco. También, esto explica el valor constante de $\tilde{\Omega}$ en las posiciones de equilibrio con respecto a p_{SV}/p^*_{SV}. A medida que el descenso en p_{SV}/p^*_{SV} genera una reducción de la cantidad de solvente en la red, se produce una contracción efectiva del sistema para mantener constante el número de segmentos totales por celda unidad. El potencial de atracción efectivo entre NPs se mantiene aproximadamente constante durante este proceso. Este efecto puede cambiar en el caso de solventes no alifáticos, parámetros de blandura (λ) bajos (donde los ligandos no pueden llenar los huecos de la red supercristalina) o bajas temperaturas (debido a la posibilidad de que el sistema quede atrapado en un estado vítreo, sin la capacidad de llegar a un mínimo de energía libre).

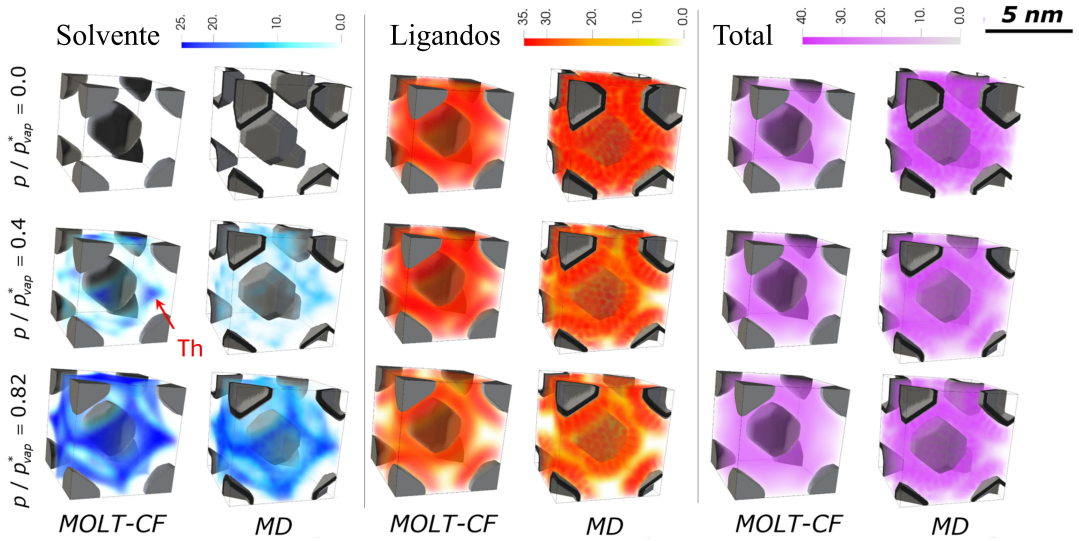


Figura 5.5: Estructuras de equilibrio, correspondientes a los mínimos de $\tilde{\Omega}/N_p$ de la Figura 5.4a. Los gráficos muestran la densidad local de segmentos CH_2/CH_3 provenientes de ligandos, solventes y su correspondiente suma, en unidades de nm^{-3}. Además, se muestra la comparación entre los valores obtenidos por MOLT-CF y dinámica molecular (DM).

En la Figura 5.6a se muestra que el parámetro de red a_L y el número de moléculas de solvente por celda unidad N_{SV} aumenta de manera aproximadamente lineal con p_{SV}/p^*_{SV}. Ambos parámetros siguen una dependencia semejante entre ellos debido a la homogeneidad de la distribución de los segmentos. La evolución continua del parámetro de red con la

evaporación del solvente durante el secado se compara favorablemente con experimentos realizados en bibliografía.[6–9] Sin embargo, en todos los casos (con excepción del trabajo de Bian *et al.* [5]), el parámetro de red fue medido en función del tiempo de secado, en lugar de la presión del solvente. Por lo tanto, se propone que futuros experimentos con presiones de solvente controladas podrían verificar cuantitativamente los resultados obtenidos a partir de MOLT-CF.

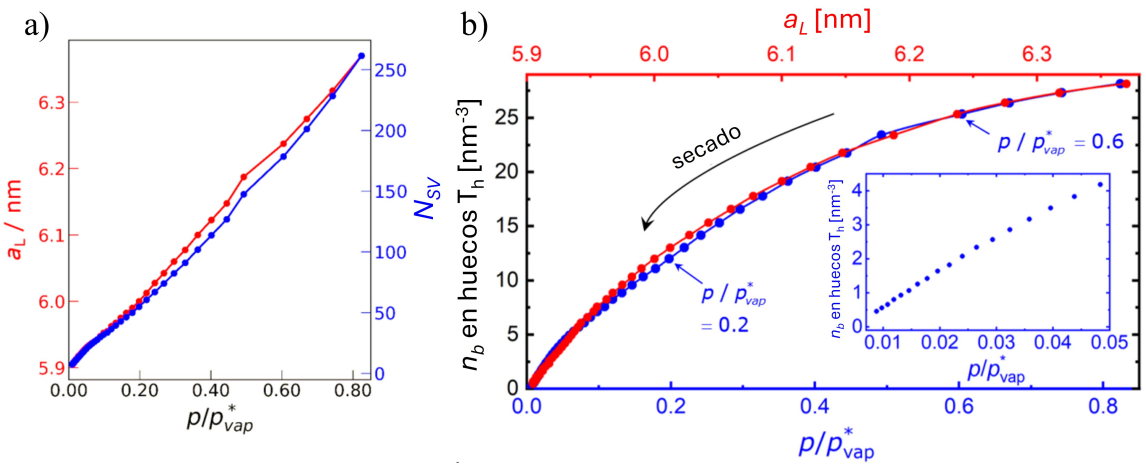


Figura 5.6: (a) Parámetro de red a_L (eje izquierdo, rojo) y número de moléculas de solvente por celda unidad N_{SV} (eje derecho, azul), en función de p_{SV}/p^*_{SV}. (b) Densidad numérica de los segmentos CH_2/CH_3 (n_b) en los huecos tetraédricos en función de p_{SV}/p^*_{SV} (eje inferior, azul) y el parámetro de red a_L (eje superior, rojo). En el recuadro se muestra el detalle a bajas presiones de solvente.

En la Figura 5.6b, se grafica el número de moléculas de solvente en los huecos tetraédricos del SCNPs, en función de p_{SV}/p^*_{SV} y el parámetro de red a_L. Se observa una relación no lineal con ambas variables. En la región de $0,6 < p_{SV}/p^*_{SV} < 1,0$, el valor de n_b se mantiene aproximadamente constante en ≈ 25 moléculas, mientras que el parámetro de red disminuye ≈ 1 nm. Al seguir disminuyendo la presión de solvente, en la región de $0,2 < p_{SV}/p^*_{SV} < 0,6$, la densidad de solvente en los huecos T_h disminuye rápidamente, mientras que el parámetro de red lo hace más lentamente. El solvente es prácticamente eliminado del SCNPs a $p_{SV}/p^*_{SV} < 0,2$, pero su evaporación completa se da a $p_{SV}/p^*_{SV} \approx 0,01$, como se muestra en el recuadro de la Figura 5.6b.

Por otro lado, se estudió la estabilidad relativa entre las estructuras fcc y bcc en función de la presión de solvente. En la Figura 5.7, se graficó la dependencia de la diferencia de

energía libre semi-gran canónica entre las estructuras bcc y fcc por NP $[\tilde{\Omega}_{bcc} - \tilde{\Omega}_{fcc}]/N_p$ en función de la presión del solvente p_{SV}/p^*_{SV}, calculada con MOLT-CF. Se puede observar que el modelo predice una transición fcc $\rightarrow$ bcc al disminuir la presión de solvente a $p_{SV}/p^*_{SV} \approx 0,27$. Como se explica en la Sección 3.3, este tipo de transiciones por evaporación del solvente en SCNPs es predicha por MOLT y ha sido reportada en experimentos.[5, 7] En el caso particular del control de la presión de solvente, Bian *et al.* [5] han reportado transiciones bct/bcc $\rightarrow$ fcc reversibles en SCNPs de PbS y PbSe recubiertas de ácido oleico, las cuales fueron producidas por un aumento en la presión de un solvente (*n*-octano).

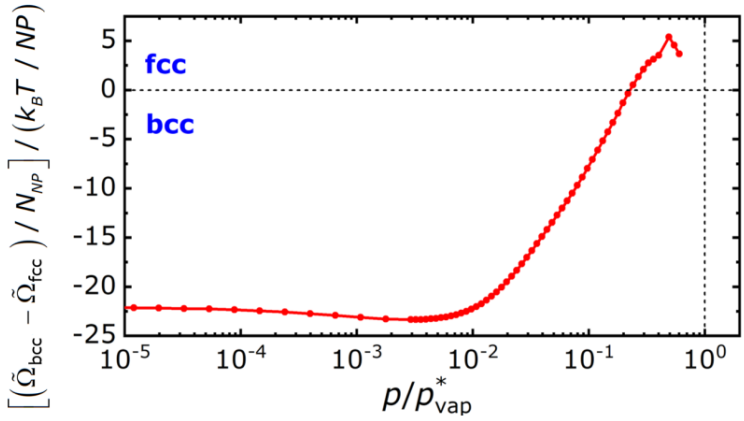


Figura 5.7: Diferencia de energía libre semi-gran canónica entre las estructuras bcc y fcc por NP $[\tilde{\Omega}_{bcc} - \tilde{\Omega}_{fcc}]/N_p$ en función de la presión de vapor del solvente. Parámetros de cálculo: Iguales a los de las Figuras 5.3 y 5.4.

5.7. Validación de MOLT-CF mediante dinámica molecular

Finalmente, se realizaron simulaciones de dinámica molecular utilizando un *software* optimizado para el modelado de SCNPs, conocido como HOODLT (*Highly Optimized Object Oriented Dynamic Lattice Theory*), el cual utiliza el paquete HOOMD-Blue (*Highly Optimized Object-oriented Many-particle Dynamics - Blue Edition*),[10] mediante una interfaz escrita en Python, con el objetivo de comparar y validar algunas de las predicciones realizada con MOLT-CF.

Se simularon NPs de oro de 1072 átomos, recubiertas por 230 moléculas del ligando $(CH_2)_{11}-SH$. La morfología de las NPs se asemeja a la de un octaedro truncado, con $L_{cubo} = 3,23$ nm y $L_{octa} = 4,48$ nm. La densidad superficial de ligandos es de aproximadamente

5,85 nm^{-2}. El campo de fuerzas utilizado se conoce como *Optimized Potential for Liquid Simulations* (OPLS),[11] el cual utiliza un modelo de grano grueso para los segmentos alquílicos (CH_2 y CH_3).

Los enlaces covalentes entre distintos segmentos y los ángulos entre tres segmentos consecutivos son representados mediante potenciales armónicos $U^{enlace}(r)$ y $U^{angulo}(\theta)$, de manera que:

$$\begin{aligned} U^{enlace}(r) &= \frac{1}{2}k_r(r-r_0)^2 \\ U^{angulo}(\theta) &= \frac{1}{2}k_\theta(\theta-\theta_0)^2 \end{aligned} \tag{5.15}$$

donde k_r y k_θ son las constantes armónicas de cada potencial, r y θ son la distancia entre segmentos y el ángulo de enlace considerado y r_0 y θ_0 son la distancia y el ángulo de equilibro.

Los ángulos diedros son considerados mediante un potencial del tipo:

$$\begin{aligned} U^{diedro}(\phi) = \frac{1}{2}k_1[1+\cos(\phi)] + \frac{1}{2}k_2[1+\cos(2\phi)] + \\ + \frac{1}{2}k_3[1+\cos(3\phi)] + \frac{1}{2}k_4[1+\cos(4\phi)] \end{aligned} \tag{5.16}$$

Los potenciales de interacción débiles entre dos tipos de segmentos son modelados mediante potenciales de Lennard-Jones $U^{LJ}(r)$, es decir:

$$U^{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{5.17}$$

donde ϵ es el potencial mínimo entre los segmentos y σ es la distancia entre los segmentos tal que $U(\sigma) = 0$.

Los parámetros de interacción de Lennard-Jones, parámetros de los enlaces armónicos, parámetros de ángulos y ángulos diedros utilizados en el modelo OPLS se detallan en el Apéndice II de este Capítulo.

En la Figura 5.8, se muestra la energía libre de Helmholtz calculada para un SCNPs bcc, mediante MOLT-CF y simulaciones de dinámica molecular (MD), en función del parámetro de red a_L. El SCNPs considerado no posee moléculas de solvente en su estructura ($\phi_{SV} = 0$,

$\mu_{SV} \to -\infty$) y el estado de referencia corresponde a un sistema con $a_L \to +\infty$. Los detalles del cálculo de energía libre se encuentran en el Apéndice I de este Capítulo. Se puede observar que ambas curvas poseen un mínimo correspondiente a un estado de equilibrio en $a_L \approx 5,9$ nm y la energía libre en el mínimo es de alrededor de -500 k_BT por NP. Es interesante notar que la energía de cohesión total es mucho mayor que la energía térmica. El acuerdo entre ambas metodologías provee evidencia de que la estructura supercristalina es efectivamente un estado de equilibrio del sistema. Esto es debido a que, si bien la energía de cohesión es alta, las interacciones segmento-segmento tienen energías del orden de k_BT, por lo que su reordenamiento sucede muchas veces a lo largo de la dinámica molecular utilizada. También, la alta energía de cohesión no dificulta las transiciones estructurales fcc $\to$ bcc debido a que las barreras de energía entre ellas también son del orden de la energía térmica, como se demuestra en la Sección 4.3.

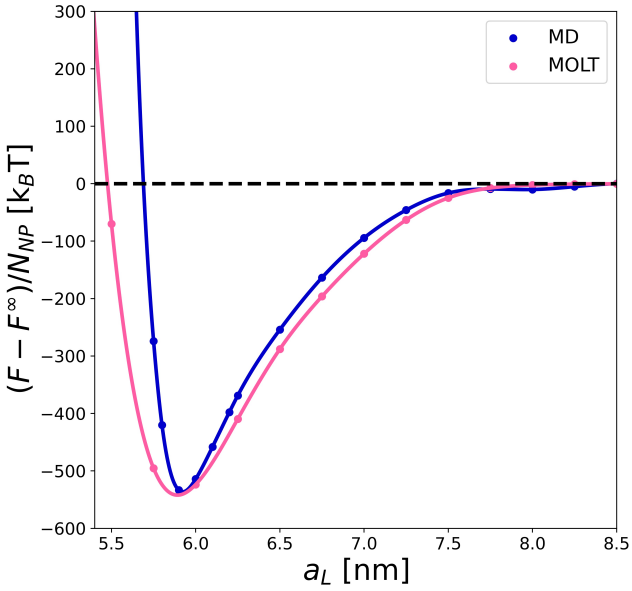


Figura 5.8: Energía libre de Helmholtz calculada para un SCNPs bcc, mediante MOLT-CF y simulaciones de dinámica molecular.

5.8. Conclusiones parciales

En este Capítulo, se presentó una nueva implementación de la Teoría Molecular, llamada MOLT-CF (por sus siglas en inglés, *Molecular Theory for Compressible Fluids*), la cual

es una metodología basada en una aproximación de campo medio capaz de describir el comportamiento termodinámico de sistemas de materia blanda compresibles. En particular, MOLT-CF utiliza la ecuación de estado de Carnahan-Starling para esferas rígidas para la descripción de las repulsiones entre los segmentos moleculares, a fin de prescindir de la hipótesis de incompresibilidad de la formulación original de MOLT.

La capacidad de MOLT-CF para modelar las isotermas de $p - V$ de un solvente típico (hexano) es demostrada dada la presencia de una transición de fase de primer orden a temperaturas menores a la temperatura crítica. También, se observa un buen acuerdo entre el volumen específico del hexano líquido en equilibrio con su vapor a 387 K, la cual es la temperatura a la cual se realizaron los cálculos mostrados en este Capítulo.

Se demostró que las predicciones obtenidas mediante MOLT-CF se condicen con las presentadas previamente mediante MOLT (Capítulos 3 y 4). Se encontró que esto es debido a que en SCNPs en equilibrio, se observa que la densidad de segmentos de ligandos y solventes en la red supercristalina es aproximadamente constante, con respecto a la variación del parámetro de red. La posibilidad de controlar el parámetro de red con un cambio en la presión de solvente surge como una estrategia para el control preciso de las propiedades de un SCNPs.

Por otro lado, se realizaron simulaciones de dinámica molecular de grano grueso para validar los resultados tanto estructurales como termodinámicos obtenidos por MOLT-CF. Se encontró una excelente correlación entre la energía libre de Helmholtz para ambas metodologías en un SCNPs en ausencia de solvente. Los cálculos de propiedades termodinámicas de MOLT-CF resultan capaces de ser utilizados para la exploración sistemática de parámetros, dado que sus requerimientos computacionales son más bajos que otras metodologías. Sin embargo, debido al uso del modelo de Carnahan-Starling, no es posible estudiar sistemas que contengan segmentos de tamaños muy distintos, debido a que las esferas consideradas deben tener el mismo tamaño. Sin embargo, es posible extender este formalismo a funcionales de mezclas binarias, tales como la ecuación de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland.[1]

Existen varios fenómenos relevantes en el campo de los SCNPs que pueden ser estudiados mediante MOLT-CF, por ejemplo, el efecto de ligandos ramificados o ligandos con enlaces dobles que poseen estereoquímica *cis-trans* y ligandos de cadena larga ($L_{\mathrm{CH_2}} > 20$). También, el comportamiento de estos sistemas a temperatura ambiente es importante,[12, 13] aunque presenta desafíos debido a su facilidad para formar estados vítreos. Por otro lado, el estudio sistemático de SCNPs con distintas morfologías[14] del núcleo de las NPs y sus

orientaciones relativas[15] supone un desafío importante en vistas al diseño de SCNPs. Finalmente, MOLT-CF tiene la capacidad para estudiar otros tipos de sistemas relevantes en el campo de la materia blanda que involucren el equilibrio líquido-vapor en materiales complejos. Algunos ejemplos son la adsorción/absorción de solventes en cepillos poliméricos[16] y en copolímeros en bloque.[17]

5.9. Apéndice I: Obtención de la energía libre de Helmholtz mediante dinámica molecular

Con el objeto de calcular la energía libre de Helmholtz, se realizaron simulaciones de dinámica molecular de SCNPs bcc para diferentes parámetros de red a_L. La celda unidad elegida corresponde a una supercelda cúbica de 16 NPs, que corresponde a una extensión de $2 \times 2 \times 2$ de la celda unidad bcc de 2 NPs, con condiciones periódicas de borde. Las NPs se mantuvieron conectadas entre sí mediante enlaces armónicos. Se calculó el tensor virial a partir de la simulación en cada caso y se interpoló el mismo para sistemas intermedios, con el objetivo de utilizarlo para realizar una integración termodinámica de la presión:

$$F(T,V,N) - F(T,V_0,N) = -\int_{a_0}^{a_L} \left(\frac{3Nk_BT}{a'_L} + \frac{1}{a'_L}\delta^{\alpha\beta}\Pi_{\alpha\beta}(a'_L) - \frac{2}{a'_L}\langle W \rangle \right) da'_l \qquad (5.18)$$

donde $F(T,V,N) - F(T,V_0,N)$ es la diferencia de energía libre del sistema a volumen V con respecto al sistema a volumen de referencia V_0, $\Pi_{\alpha\beta}$ es el tensor virial (presión) y $\langle W \rangle$ es la energía promedio de los enlaces armónicos que conectan las NPs. Cada una de las simulaciones se realizaron en el ensamble canónico, es decir, a número de moléculas, volumen y temperatura constantes. El estado de referencia $(N, V_0(a_{L,0}), T)$ se tomó a $a_{L,0} = 8,75$ nm, en la cual las interacciones NP-NP son despreciables. El núcleo de las NPs de Au se construyó según la Referencia [18] y el tensor virial se obtuvo según el método descrito en la Referencia [19].

Los datos del tensor virial fueron medidos durante la simulación cada 10^5 pasos de tiempo (32,2 fs cada uno). Una simulación típica para un determinado parámetro de red consiste en 3,5 $\times$ 10^7 pasos de tiempo (1,13 μs), luego de una equilibración de 1,5 $\times$ 10^7 pasos de tiempo (0,48 μs).

5.10. Apéndice II: Parámetros del modelo OPLS

	ϵ (kJ/mol)	σ (Å)
CH_2	0,466	3,96
CH_3	0,898	3,76
S	1,048	4,45
Au	224,490	1.00

Tabla 5.1: Parámetros de Lennard-Jones entre los segmentos de un mismo tipo (ϵ_{ii} y σ_{ii}) utilizados en el campo de fuerzas OPLS.

	k_r (kJ/mol/nm^2)	r_0 (Å)
S$-$CH$_2$	246,037	1,82
CH$_2-$CH$_2$	246,037	1,53
NP$-$NP	100,000	0,00

Tabla 5.2: Parámetros de los enlaces armónicos utilizados en el campo de fuerzas OPLS.

	k_θ (kJ/mol/rad^2)	θ_0 (rad)
S$-$CH$_2-$CH$_2$	520,05	1,996
CH$_2-$CH$_2-$CH$_2$	520,05	1,911

Tabla 5.3: Parámetros de los ángulos armónicos entre 3 segmentos consecutivos utilizados en el campo de fuerzas OPLS.

	k_1 (kJ/mol)	k_2 (kJ/mol)	k_3 (kJ/mol)	k_4 (kJ/mol)
S$-$CH$_2-$CH$_2-$CH$_2$	2,784	0,278	0,824	-3,891
CH$_2-$CH$_2-$CH$_2-$CH$_2$	20,533	-12,254	22,088	-5,692

Tabla 5.4: Parámetros de los ángulos diedros entre 4 segmentos consecutivos utilizados en el campo de fuerzas OPLS.

Referencias

[1] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids: with applications to soft matter*. Academic press, 2013.

[2] P. Pruzan, "Thermophysical properties of liquid n-hexane at temperatures from 243 k to 473 k and at pressures to 500 mpa," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 23, no. 3, pp. 247–259, 1991.

[3] S. A. Beg, N. M. Tukur, D. K. Al-Harbi, and E. Z. Hamad, "Saturated liquid densities of benzene, cyclohexane, and hexane from 298.15 to 473.15 k," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 38, no. 3, pp. 461–464, 1993.

[4] S. Hajiw, B. Pansu, and J.-F. Sadoc, "Evidence for a c14 frank–kasper phase in one-size gold nanoparticle superlattices," *ACS nano*, vol. 9, no. 8, pp. 8116–8121, 2015.

[5] K. Bian, J. J. Choi, A. Kaushik, P. Clancy, D.-M. Smilgies, and T. Hanrath, "Shape-anisotropy driven symmetry transformations in nanocrystal superlattice polymorphs," *ACS nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2815–2823, 2011.

[6] I. Lokteva, M. Koof, M. Walther, G. Grübel, and F. Lehmkühler, "Coexistence of hcp and bct phases during in situ superlattice assembly from faceted colloidal nanocrystals," *The journal of physical chemistry letters*, vol. 10, no. 20, pp. 6331–6338, 2019.

[7] M. C. Weidman, D.-M. Smilgies, and W. A. Tisdale, "Kinetics of the self-assembly of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ x-ray scattering," *Nature materials*, vol. 15, no. 7, pp. 775–781, 2016.

[8] I. Lokteva, M. Koof, M. Walther, G. Grübel, and F. Lehmkühler, "Monitoring nanocrystal self-assembly in real time using in situ small-angle x-ray scattering," *Small*, vol. 15, no. 20, p. 1900438, 2019.

[9] C. Lu, A. J. Akey, C. J. Dahlman, D. Zhang, and I. P. Herman, "Resolving the growth of 3d colloidal nanoparticle superlattices by real-time small-angle x-ray scattering," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 45, pp. 18732–18738, 2012.

[10] J. A. Anderson, J. Glaser, and S. C. Glotzer, "Hoomd-blue: A python package for high-performance molecular dynamics and hard particle monte carlo simulations," *Computational Materials Science*, vol. 173, p. 109363, 2020.

[11] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *Journal of the american chemical society*, vol. 118, no. 45, pp. 11225–11236, 1996.

[12] D. Monego, T. Kister, N. Kirkwood, P. Mulvaney, A. Widmer-Cooper, and T. Kraus, "Colloidal stability of apolar nanoparticles: role of ligand length," *Langmuir*, vol. 34, no. 43, pp. 12982–12989, 2018.

[13] E. Marino, D. J. Rosen, S. Yang, E. H. Tsai, and C. B. Murray, "Temperature-controlled reversible formation and phase transformation of 3d nanocrystal superlattices through in situ small-angle x-ray scattering," *Nano Letters*, vol. 23, no. 10, pp. 4250–4257, 2023.

[14] L. Missoni and M. Tagliazucchi, "Body centered tetragonal nanoparticle superlattices: why and when they form?," *Nanoscale*, vol. 13, no. 34, pp. 14371–14381, 2021.

[15] Z. Fan and M. Grünwald, "Orientational order in self-assembled nanocrystal superlattices," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, no. 5, pp. 1980–1988, 2019.

[16] G. C. Ritsema van Eck, L. Chiappisi, and S. De Beer, "Fundamentals and applications of polymer brushes in air," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 3062–3087, 2022.

[17] Y. Wang, "Nondestructive creation of ordered nanopores by selective swelling of block copolymers: toward homoporous membranes," *Accounts of chemical research*, vol. 49, no. 7, pp. 1401–1408, 2016.

[18] K. C. Lai, X. Zha, J. W. Evans, and A. Travesset, "Structure of polydisperse fcc nanocrystals: Implications for crystal fractionalization," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 14, pp. 9528–9537, 2019.

[19] J. Glaser, X. Zha, J. A. Anderson, S. C. Glotzer, and A. Travesset, "Pressure in rigid body molecular dynamics," *Computational Materials Science*, vol. 173, p. 109430, 2020.

Capítulo 6

Metamateriales 2D de sección superelipsoidal: desde la termodinámica hacia la respuesta óptica

En el ámbito de la ciencia de materiales, los *metamateriales* se definen como sistemas conformados por diversos componentes cuya estructuración y orden dan lugar a propiedades que difieren significativamente de las características originales de sus constituyentes, tal como se explica en Capítulo 1. En este Capítulo, se tratara el desarrollo de una metodología híbrida que utiliza las configuraciones moleculares de equilibrio obtenidas mediante MOLT-CF para el estudio de la respuesta dieléctrica macroscópica de metamateriales metal-dieléctrico. Con este objetivo, se estudiaron sistemas periódicos bidimensionales de nanovarillas (NVs) con simetría axial, los cuales se utilizaron como sistema modelo para el desarrollo de la metodología propuesta.

6.1. Descripción de los metamateriales estudiados

El sistema elegido para el estudio consiste en un arreglo de NVs metálicas, dispuestas en un patrón cuadrado y periódico. En la Figura 6.1 se muestra un esquema de las estructuras estudiadas. Dado que el sistema presenta simetría axial, será representado mediante

una celda unidad bidimensional en la cual se haya centrada la NV. Las NVs poseen una sección superelipsoidal, cuyo borde es descrito por la ecuación $|x|^p + |y|^p = |a|^p$, donde a es el semieje de la superelipse y p es un factor que determina la forma de la superelipse. Se puede notar que si $p = 2$, la superelipse es un círculo de radio a, mientras que si $p \to +\infty$, la superelipse es un cuadrado de arista $2a$. En la Figura 6.1a se muestran algunos ejemplos de superelipses utilizadas en esta Tesis. La forma elegida para representar las NVs se eligió debido a que típicamente las nanoestructuras sintetizadas por vías químicas no presentan una geometría perfectamente cilíndrica (o de sección cuadrada), por lo que considerar sistemas superelipsoidales permite tomar en cuenta el efecto de las imperfecciones en la respuesta óptica. Se utilizaron valores de $p = [2 - 10]$ y $a = 2,0$ nm. Como fue mencionado en capítulos anteriores, es usual que las NPs que forman los SCNPs sean sintetizadas con ligandos orgánicos en su superficie, los cuales modulan las distancias NP-NP. En este Capítulo, se utilizaron recubrimientos de ligandos alquílicos de largo variable $n_P = 6, 12, 18$ y densidad superficial $\sigma = 4{,}0$ nm^{-2}. En las Figuras 6.1b y c, se muestran esquemas de las celdas unidades cuadradas utilizadas, y el arreglo periódico representado. Se utilizó MOLT-CF para estudiar el efecto de la capa de ligandos sobre el parámetro de red de equilibrio para estos materiales. Se eligió modelar sistemas sin solvente $\phi_{SV} = 0$, para representar el estadío final de la formación del autoensamblado de NVs. Para ello, el potencial químico del solvente en la red fue fijado en un valor muy bajo, de tal manera que $\phi_S < 10^{-9}$ para todos los casos.

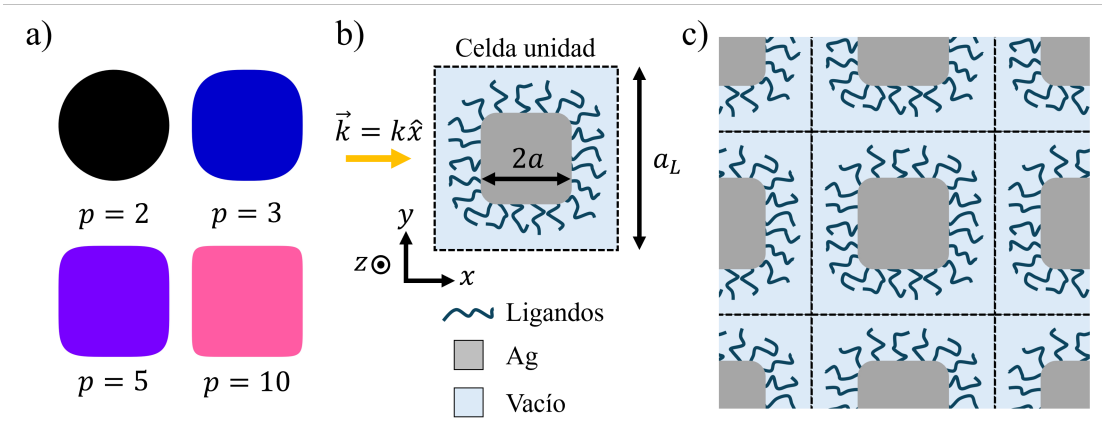


Figura 6.1: Esquema de los metamateriales estudiados. a) Ejemplos de superelipses utilizadas en este Capítulo. b) Esquema de una celda unidad del sistema periódico bidimensional. El vector de onda **k** se encuentra en la dirección $\hat{x}$. c) Representación del arreglo de celdas bidimensionales de los metamateriales propuestos.

6.2. Modelado termodinámico

Mediante la metodología MOLT-CF presentada en el Capítulo 5, se realizaron cálculos del potencial semi-gran canónico $\beta\Omega$ para la estructuras propuestas, en las cuales se varió el parámetro de red entre 4,5 y 9 nm. Al igual que lo estudiado en la Sección 5.4, debido a que $\phi_{SV} = 0$, el potencial semi-gran canónico equivale a la energía libre de Helmholtz para estos sistemas. El sistema de referencia utilizado corresponde a las NVs aisladas, el cual se obtuvo utilizando un parámetro de red alto. En este caso, se utilizó como referencia un sistema con $a_L = 10$ nm. En la Figura 6.2, se muestran los gráficos de $\Omega - \Omega^{\infty}$ en función del parámetro de red, para cada longitud de ligando considerada. En todos los casos, se puede observar que las curvas presentan un mínimo de $\Omega - \Omega^{\infty}$, lo que indica la existencia de una estructura estable (con respecto a las NVs aisladas) para algún valor de parámetro de red. En particular, se observa que este mínimo depende fuertemente del largo de los ligandos considerado, a la vez que presenta una dependencia menos marcada con el factor de forma p. En el caso del largo de los ligandos, se observa que la estructura de equilibrio posee un parámetro de red más alto a medida que se aumenta n_P, debido a que los ligandos ocupan más espacio entre las NVs. Por otro lado, el valor de p tiene dos efectos. Cuando se aumenta p, se observa que el mínimo de $\Omega - \Omega^{\infty}$ se encuentra a parámetros de red más altos, a la vez que el valor de $\Omega - \Omega^{\infty}$ en el mínimo aumenta. Ambos efectos pueden explicarse debido a la facilidad que tienen los ligandos en las NVs de acomodarse en la red cuadrada considerada. A medida que se aumenta p, la sección de las NVs es más cuadrada, lo que aumenta la superficie de contacto entre los ligandos de celdas vecinas. Esto aumenta la energía de Van der Waals atractiva, lo que disminuye $\Omega - \Omega^{\infty}$. Sin embargo, el aumento de la superficie de contacto entre los ligandos también disminuye la entropía conformacional de los ligandos, contribuyendo a un mayor parámetro de red de equilibrio para p altos.

6.3. Método de integración numérica entre MOLT-CF y *Photonic*

La distribución de NVs y ligandos obtenidas por MOLT-CF permite encontrar la función dieléctrica microscópica del sistema, la cual describe la permitividad eléctrica en cada punto del espacio en función de la longitud de onda de la luz incidente, $\epsilon(x, y, \lambda)$. A partir de esta función, es posible utilizar el método de Mochán *et al.* [1] implementado en *Photonic* para

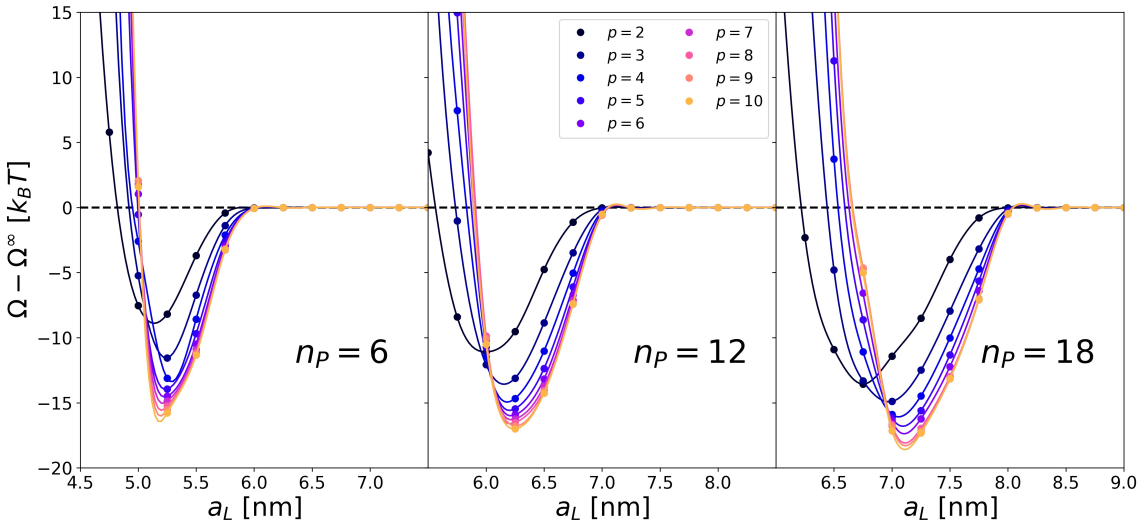


Figura 6.2: Potencial semi-gran canónico de exceso para los metamateriales estudiados, para los casos $n_P = 6, 12, 18$. Parámetros de cálculo: $a = 2,0$ nm, $\sigma = 4,0$ nm^{-2}.

obtener la función dieléctrica macroscópica $\epsilon_M(\lambda)$ del metamaterial. Esta función permitirá explorar el efecto de estos metamateriales en estructuras fotónicas 1D, que serán estudiadas en el Capítulo 7.

La distribución molecular en la celda unidad del metamaterial nos permite encontrar la función dieléctrica microscópica $\epsilon(x, y, \lambda)$, la cual es necesaria para calcular la respuesta óptica efectiva del sistema. Dado que en cada celda unidad o celdilla determinada por la grilla es posible encontrar dos o más constituyentes del sistema, se propuso el uso de una regla de mezcla local sobre cada una de las celdillas de la grilla discreta obtenida mediante MOLT-CF para obtener $\epsilon(x, y, \lambda)$, la cual posee tres términos:

$$\epsilon(x, y, \lambda) = f_{metal}(x, y)\epsilon_{metal}(\lambda) + f_{lig}(x, y)\epsilon_{lig} + [1 - f_{metal}(x, y) - f_{lig}(x, y)]\epsilon_0 \qquad (6.1)$$

donde $f_{metal}(x, y)$ y $f_{lig}(x, y)$ son las fracciones volumétricas del metal y de los ligandos respectivamente ($0 \leq f_{metal}(x, y), f_{lig}(x, y) \leq 1$), mientras que ϵ_{metal} y ϵ_{lig} corresponden a las permitividades eléctricas de dichos materiales. El tercer término proviene de la contribución del espacio vacío en el sistema. Se consideró que las NVs se encuentran formadas por plata, por lo que se utilizaron los datos de Johnson *et al.* [2] mientras que $\epsilon_{lig} = 2,31$.

Este último valor fue tomado como referencia para la permitividad eléctrica del polietileno de baja densidad dentro del rango UV-visible.[3]

Si bien MOLT-CF permite obtener la distribución de fracciones volumétricas de cada uno de los materiales de la celda unidad para el cálculo de $\epsilon(x, y, \lambda)$, existe una dificultad para el traspaso directo de estos datos a un cálculo de ϵ_M. MOLT-CF utiliza una discretización gruesa ($\delta = 0,25$ nm), lo que provoca que el número de celdillas totales sea entre 400 y 1600 celdillas, para parámetros de red entre 5 y 10 nm, respectivamente. Debido a esto, las secciones metálicas de las NVs presentan "escalones" (ver Figura 6.3a), los cuales pueden llevar a la aparición de resonancias espurias en la función dieléctrica del material. Por lo tanto, se desarrolló un método que permite la extrapolación de la grilla de MOLT-CF a una grilla refinada. En la Figura 6.3a, se presenta un esquema simplificado del método utilizado. En primer lugar, la matriz que describe $f_{lig}(x, y)$ obtenida por MOLT-CF, de dimensión $N \times N$, se aumentó a un tamaño de $kN \times kN$, donde $k = 2, 4, 8, 16$. En particular, se encontró que para $k = 8$ y $k = 16$ los resultados obtenidos para la función dieléctrica macroscópica no presentan diferencias significativas entre sí, por lo que se eligió utilizar $k = 8$ en los cálculos presentados. La sección metálica de las NVs se describió como una superelipse en la grilla refinada, asignando $f_{metal}(x, y) = 1$ en las regiones donde $|x|^p + |y|^p < |a|^p$ y siendo $f_{metal}(x, y) = 0$ fuera de esta región. Por otro lado, se asignaron los valores de f_{lig} a todas las regiones con $f_{metal} = 0$, con los provenientes del cálculo de MOLT-CF. Por último, se aplicó un filtro gaussiano con $\sigma = kN/100$ sobre $f_{lig}(x, y)$, de forma tal de suavizar la distribución de los mismos en la celda unidad. En la Figura 6.3b, se muestran un ejemplo para el caso $p = 10$ y $a_L = 10$ nm, tanto para la sección metálica, como para el ligando obtenida por MOLT-CF y la distribución final utilizada para el proceso de homogeneización de ϵ. Se puede observar que el método descrito preserva las fracciones de ligando alrededor de las NVs metálicas, lo que puede apreciarse tanto en los mapas de distribución bidimensional como en los perfiles para la región central de las NVs, mostrados en la Figura 6.3c. Es importante notar que para este sistema es necesario utilizar el método de Mochán [1] para sistemas multicomponente, debido a que cada celda unidad puede contener tres materiales, metal, ligando y vacío, cada uno con su correspondiente fracción volumétrica por celdilla. Debido a la presencia de múltiples fases efectivas en el sistema, llamaremos *método multifásico* a este procedimiento de cálculo de ϵ_M.

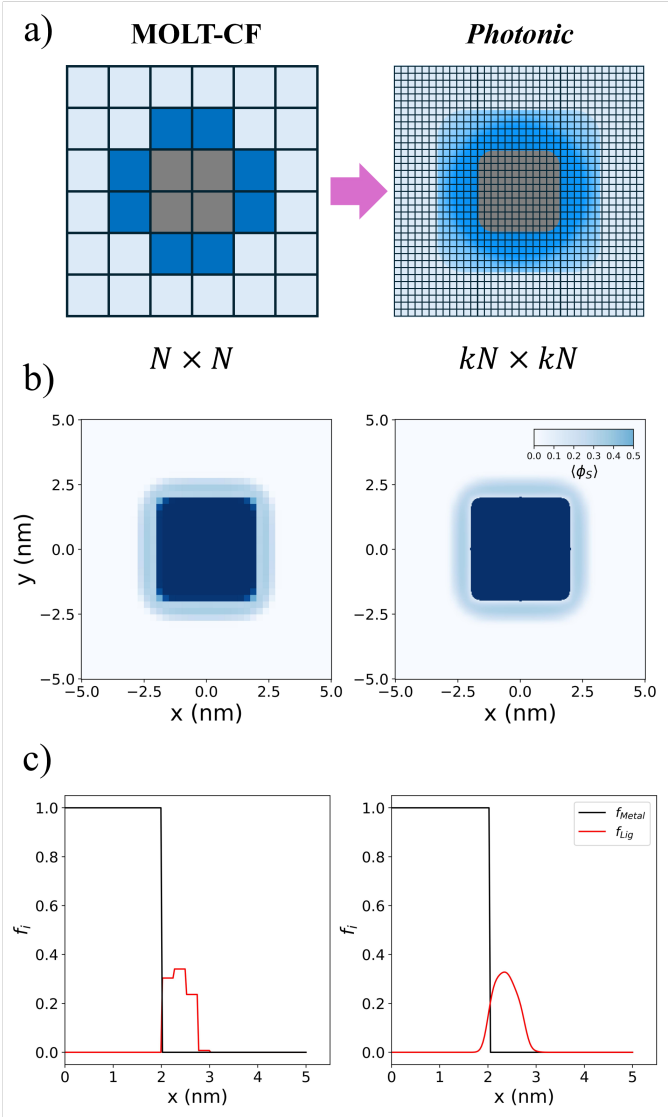


Figura 6.3: a) Esquema del método de traspaso de las densidades volumétricas calculadas mediante MOLT-CF a *Photonic* para el cálculo de la respuesta dieléctrica de los metamateriales estudiados. b) Fracción volumétrica de metal (color saturado) y ligandos para un caso particular, antes y después del tratamiento numérico propuesto. b) Perfiles de densidad volumétrica f_i para el metal y los ligandos, el centro de la celda unidad. Parámetros de cálculo: $p = 10$, $a = 2,0$ nm, $n_P = 6$, $a_L = 10$ nm, $\delta = 0{,}25$ nm, $k = 8$.

6.4. Efecto de la distribución de fases en la respuesta óptica

Con el objetivo de estudiar la importancia de la distribución de fases en el cálculo de ϵ_M por el método multifásico, se compararon los resultados con modelos más simples: un modelo de dos fases, donde consideramos las NVs en un medio dieléctrico de $\epsilon = \epsilon_{lig}$ y un modelo de tres fases *core-shell*, donde consideramos las NVs recubiertas de una capa de ligandos de espesor d_{shell} en un medio de ϵ_0. En la Figura 6.4, se muestran las funciones dieléctricas microscópicas para cada uno de los modelos utilizados, para el caso $p = 10$ y $a_L = 10$ nm, el cual es el parámetro de referencia utilizado en los cálculos de MOLT-CF. La capa de ligandos para el modelo *core-shell* es de $d_{shell} = 0,75$ nm, que es el espesor de dicha capa obtenida en el cálculo de MOLT-CF. Mediante *Photonic*, se obtuvieron las funciones dieléctricas macroscópicas $\epsilon_M(\lambda)$ para cada uno de los casos, las cuales se muestran en la Figura 6.5.

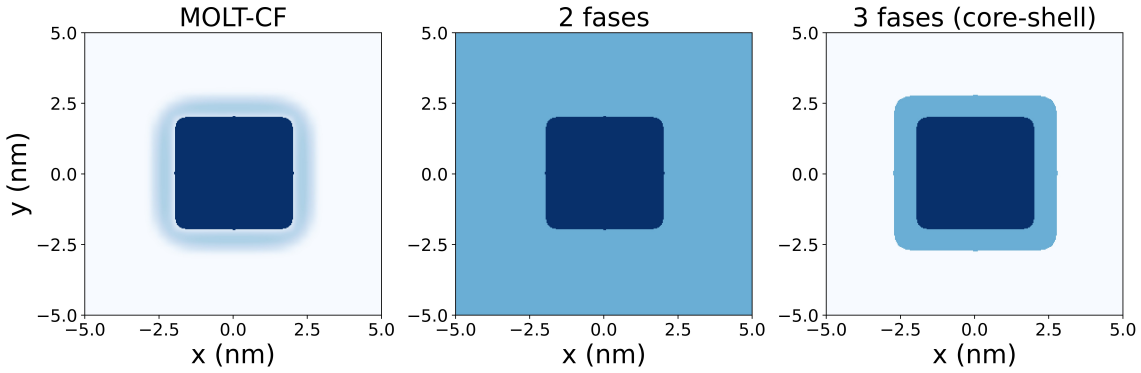


Figura 6.4: Distribución de fracciones volumétricas para metal (color saturado) y ligandos para cada uno de los modelos comparados al método multifásico. En el caso de dos y tres fases, las fracciones de ligandos son unitarias o nulas, dependiendo de la región en la celda unidad. Parámetros de cálculo: $p = 2$, $a_L = 10$ nm, $d_{shell} = 0,75$ nm.

Para entender la posición de la resonancia encontrada para cada caso, es posible utilizar la condición de Frölich para cilindros aislados en un medio de ϵ_{medio} como una aproximación a λ_0. En este caso, dado que las NV metálicas se componen de Ag, la condición es [4]:

$$Re[\epsilon_{\mathrm{Ag}}(\lambda_0) + \epsilon_{medio}] = 0 \tag{6.2}$$

Para el caso de $\epsilon_{medio} = 1$ (vacío) se obtiene que $\lambda_0 = 336,7$ nm, mientras que para $\epsilon_{medio} = 2,31$ (ligandos), se tiene que $\lambda_0 = 359{,}5$ nm. En la Figura 6.5, se muestran los

resultados de la parte imaginaria (a) y real (b) para cada uno de los método propuestos, para el caso $p = 2$ y $a_L = 10$ nm, incluyendo el modelo de 2 fases, donde $\epsilon_{medio} = \epsilon_0$. Se puede observar que las longitudes de onda a las cuales aparecen las resonancias de los modelos de dos fases son $\lambda_0 = 342,5$ nm ($\epsilon_{medio} = \epsilon_0$) y $\lambda_0 = 353,8$ nm ($\epsilon_{medio} = \epsilon_{lig}$), los cuales son valores muy cercanos a los encontrados por la condición de Frölich. La diferencia observada proviene de un acoplamiento entre las NVs de celdas vecinas, pero este efecto es relativamente débil. Se observa que el modelo de MOLT-CF posee una función dieléctrica macroscópica cercana al caso del modelo de dos fases con $\epsilon_{medio} = \epsilon_0$, mientras que en el mismo caso para $\epsilon_{medio} = \epsilon_{lig}$ difiere tanto en la posición de la resonancia como en su intensidad. Esto es debido a que para las NVs aisladas ($a_L = 10$ nm), una fracción muy alta de la celda se encuentra vacía, haciendo que la respuesta dieléctrica macroscópica se asemeje mucho al caso de 2 fases con Ag y un medio vacío.

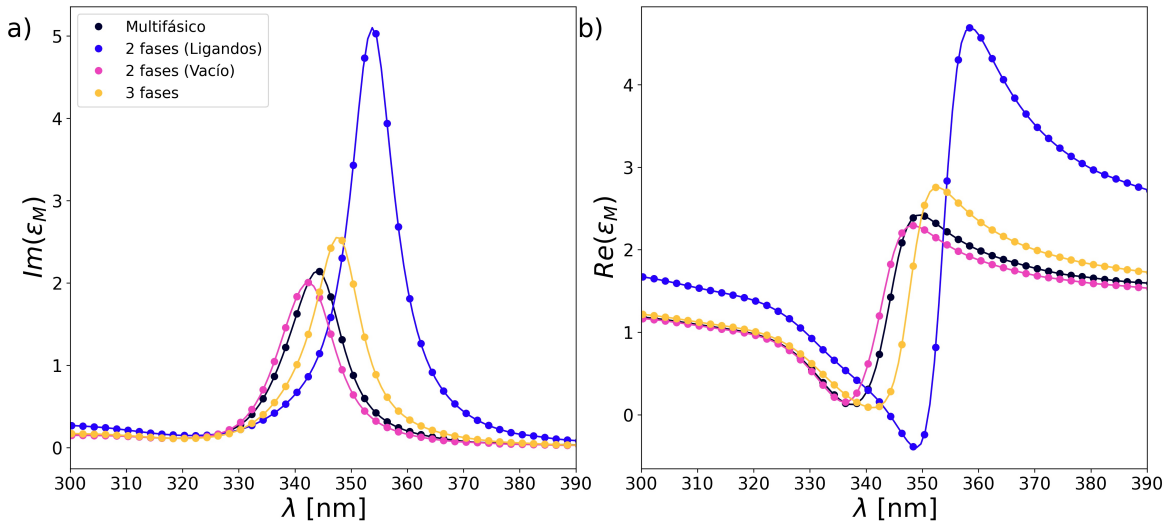


Figura 6.5: Función dieléctrica macroscópica obtenida para cada modelo. Parámetros de cálculo: $p = 2$, $a_L = 10$ nm, $d_{shell} = 0,75$ nm, $n_H = 100$.

En la Figura 6.6 se muestran los resultados de las mismas comparaciones realizadas para el caso $a_L = 5,25$ nm, el cual se halla en la posición de equilibrio para las NVs de $p = 2$, como se mostró en la Figura 6.2. Esta configuración es más compacta que en el caso de $a_L = 10$ nm y se puede observar que las posiciones de las resonancias para los modelos de dos fases difieren de la condición de Frölich ($\lambda_0 = 370,2$ nm para $\epsilon_{medio} = \epsilon_0$ y $\lambda_0 = 400,2$ nm para $\epsilon_{medio} = \epsilon_{lig}$). Esto es debido a que en este caso, el acoplamiento entre NVs de

celdas vecinas produce un efecto importante en las resonancias dipolares, desplazándolas hacia el rojo y aumentando su intensidad. Es interesante notar que el modelo *core-shell* da un resultado muy semejante al del caso de dos fases con $\epsilon_{medio} = \epsilon_{lig}$, a diferencia que el caso $a_L = 10$ nm. Esto es debido a que los ligandos ocupan prácticamente toda la celda unidad, aún cuando se restrinjan a la zona del *shell* de espesor 0,75 nm.

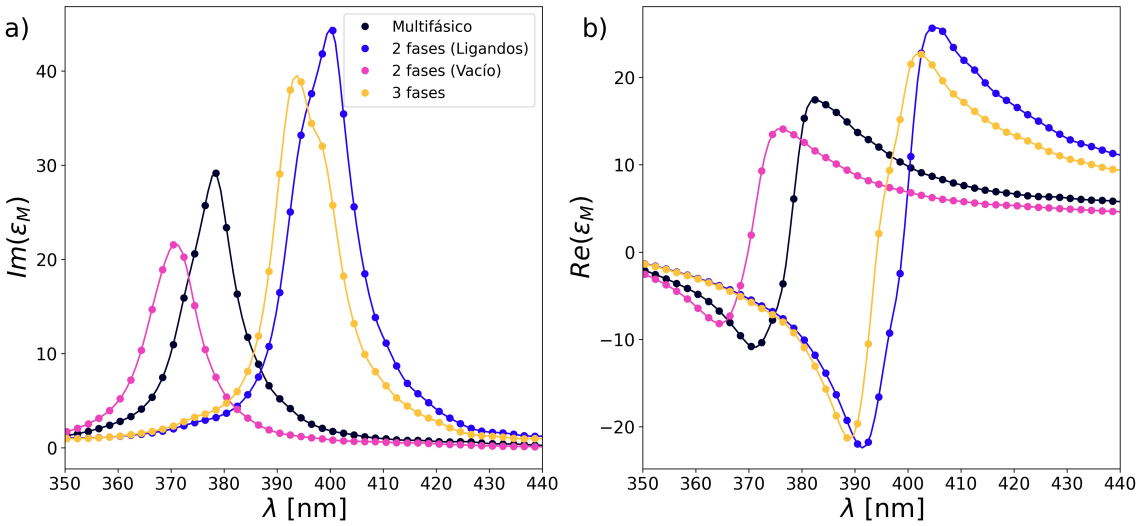


Figura 6.6: a) Función dieléctrica microscópica para cada uno de los modelos comparados a MOLT-CF. b) Función dieléctrica macroscópica obtenida para cada modelo. Parámetros de cálculo: $p = 2$, $a_L = 5,25$ nm, $d_{shell} = 0,75$ nm, $n_H = 100$.

En todos los casos estudiados, es interesante notar que ninguno de los modelos sencillos de dos y tres fases reproduce la función dieléctrica macroscópica para el método multifásico. Esta es una conclusión importante, ya que indica que el modelo propuesto predice respuestas que no pueden ser representadas correctamente por modelos simples. Además, las diferencias entre los modelos simples y el modelo multifásico es dependiente del parámetro de red, lo que resulta difícil de corregir si se desea utilizar estos modelos.

6.5. Función dieléctrica macroscópica de los metamateriales

Para estudiar el efecto de la forma sobre la respuesta dieléctrica de las NVs, se realizaron cálculos de MOLT-CF sobre sistemas de NVs aisladas, es decir, que no presentan acoplamientos significativos entre sí. Para esto, se utilizó un valor de $a_L = 10,0$ nm en todos los casos, variando el valor de p entre 2 y 10. Estos son los sistemas utilizados como

referencia de energía libre en la Figura 6.2. Utilizando el método descrito en la Sección 6.3, se obtuvieron las funciones dieléctricas mostradas en la Figura 6.7. Para la obtención de estas funciones dieléctricas, se estudió en *Photonic* la convergencia de las simulaciones para diversos números de coeficientes de Haydock n_H, cuya convergencia se obtuvo para $n_H = 100$.

La respuesta dieléctrica macroscópica de las NVs aisladas presentan algunas características comunes en todos los sistemas. En primer lugar, se observa una resonancia de mayor intensidad en todos los casos, la cual varía su posición al cambiar el factor de forma p. Esta resonancia principal corresponde al modo dipolar del material. En particular, las NVs cilíndricas ($p = 2$) presentan una sola resonancia, ubicada a $\lambda \approx 343$ nm, la cual posee la forma típica de un oscilador de Lorentz, tanto en su parte real como imaginaria.

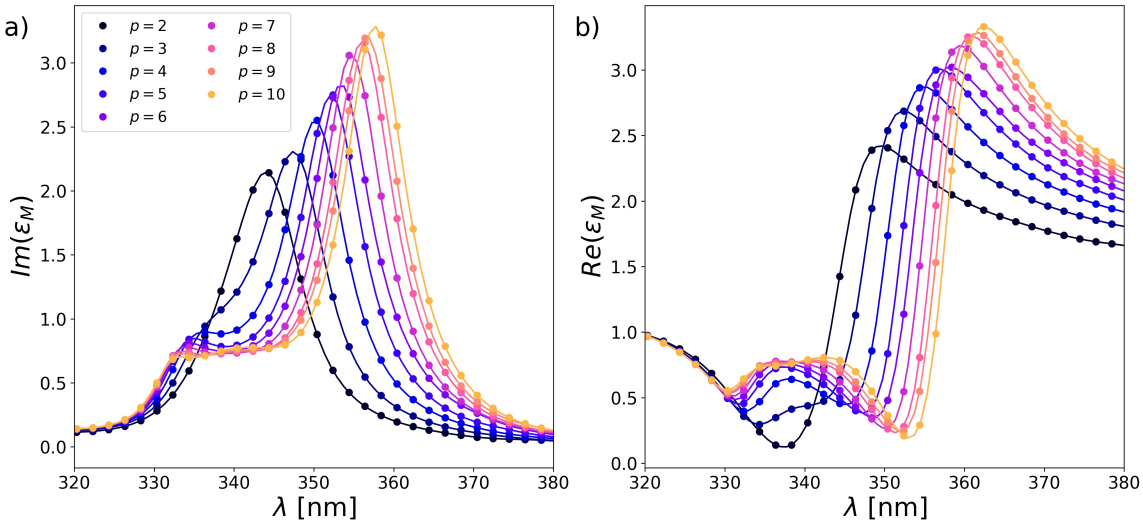


Figura 6.7: Parte imaginaria (izquierda) y real (derecha) de la función dieléctrica macroscópica de los metamateriales estudiados, para distintos parámetros de forma p de las secciones superelipsoidales. Parámetros de cálculo: $n_P = 6$, $a_L = 10$ nm, $a = 2,0$ nm, $\sigma = 4,0$ nm^{-2}, $N = 320$, $n_H = 100$.

A medida que se incrementa p, aparecen resonancias de menor intensidad a longitudes de onda menores, que corresponden a la aparición de otras resonancia de mayor energía. Es posible ajustar las curvas obtenidas mediante una suma de dos osciladores de Lorentz en función de la frecuencia $\omega = 2\pi/\lambda$, de la forma:

$$\epsilon_M(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_{P,1}^2}{\omega_{0,1}^2 - \omega^2 - i\Gamma_1\omega} + \frac{\omega_{P,2}^2}{\omega_{0,1}^2 - \omega^2 - i\Gamma_2\omega} \tag{6.3}$$

donde ϵ_∞ es la permitividad macroscópica a frecuencia infinita, $\omega_{P,i}$ es la frecuencia de plasma del oscilador, $\omega_{0,i}$ es la frecuencia de resonancia del oscilador i y Γ_i es el factor de pérdida del oscilador. De esta manera, se obtuvieron los parámetros de ajuste presentados en la Tabla 6.1, donde $\lambda_j = 2\pi c/\omega_j$.

p	ϵ_∞	$\lambda_{0,1}$ (nm)	$\lambda_{P,1}$ (nm)	Γ_1 (eV)	$\lambda_{0,2}$ (nm)	$\lambda_{P,2}$ (nm)	Γ_2 (eV)
2	1,28	343,8	1325	0,111	-	-	-
3	1,32	347,4	1396	0,099	338,3	2693	0,098
4	1,34	350,0	1341	0,097	336,8	2491	0,111
5	1,35	352,0	1306	0,095	336,4	2347	0,126
6	1,36	353,3	1277	0,097	336,2	2297	0,136
7	1,36	354,6	1274	0,091	336,6	2130	0,158
8	1,37	355,9	1266	0,089	337,2	2022	0,175
9	1,37	356,7	1265	0,089	337,8	1959	0,184
10	1,37	357,6	1264	0,087	338,3	1901	0,189

Tabla 6.1: Parámetros de ajuste obtenidos el modelo de dos osciladores de Lorentz para los metamateriales presentados en la Figura 6.7.

Se puede observar que el modo dipolar presenta un corrimiento de $\lambda_{0,1}$ hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta p. La longitud de onda de plasma $\lambda_{P,1}$ disminuye como también lo hace el factor de pérdida Γ_1 a medida que aumenta p. Ambos factores dan lugar entonces a un aumento controlado de la intensidad de la resonancia dipolar. Las resonancias de mayor energía tienen un comportamiento opuesto al de la resonancia dipolar, ya que mantienen aproximadamente la misma posición espectral en función de p, encontrándose que en $\lambda_{0,2} \approx (337 \pm 2)$ nm en todos los casos. Además, se observa que $\lambda_{P,2}$ disminuye fuertemente a medida que aumenta p, al igual que Γ_2, lo que es consecuencia de la baja intensidad de estas resonancias con respecto al modo dipolar.

Cabe destacar que los casos de la Figura 6.2 para las distribuciones de equilibrio dadas por $a_L = 5,25$ nm, las estructuras predichas por MOLT-CF se encuentran más cerca entre sí que en el caso mostrado en la Figura 6.7 ($a_L = 10$ nm). En la Figura 6.8, se muestran los resultados obtenidos para el caso $n_P = 6$ a distintos valores de p, pero con $a_L = 5,25$ nm, el cual corresponde a la distancia de equilibrio para el caso $p = 2$. Se pueden observar varias

diferencias con respecto a los sistemas con $a_L = 10$ nm. Se observa por un lado que debido a la cercanía de las NVs de celdas vecinas respecto del caso $a_L = 10$ nm, los corrimientos hacia longitudes de onda mayores son mucho más marcados, desplazando aproximadamente 50 nm la resonancia dipolar. Es de notar además que las intensidades de estas resonancias dipolares son hasta 20 veces más intensas respecto al caso de NVs aisladas, lo que da cuenta de la importancia de la cercanía de NVs de celdas vecinas a la hora de diseñar una respuesta resonante deseada. En la Tabla 6.2, se presentan los datos correspondientes a un ajuste lorentziano de las curvas de la Figura 6.8, donde se observa que el aumento en la intensidad de la resonancia dipolar proviene de que λ_P disminuye un 25 % al aumentar p mientras que para el caso de NVs aisladas, donde solo varía un 5 %. Al estudiar el cambio en el factor de pérdida se puede observar que también para el caso de NVs en cercanía la variación es mayor. Ambos parámetros dan lugar entonces a un importante incremento de la resonancia plasmónica dipolar, lo que da lugar a que no se observen los modos de orden superior en los espectros de la Figura 6.8, que queda oculta debajo de la respuesta dipolar. En particular, para el caso $p = 2$, se puede notar que la resonancia que aparece a $\lambda = 377,6$ nm no es completamente simétrica respecto al máximo de $Im(\epsilon_M)$, lo que indica la presencia de modos de orden superior.

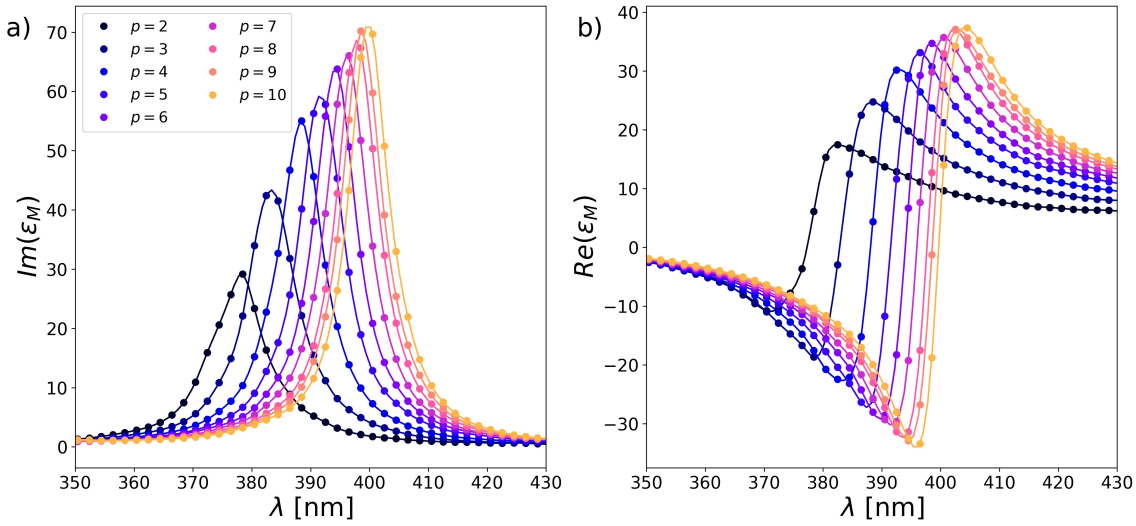


Figura 6.8: Parte imaginaria (izquierda) y real (derecha) de la función dieléctrica macroscópica de los metamateriales estudiados, para distintos parámetros de forma p de las secciones superelipsoidales. Parámetros de cálculo: $n_P = 6$, $a_L = 5,25$ nm, $a = 2,0$ nm, $\sigma = 4,0$ nm^{-2}, $N = 168$, $n_H = 100$.

p	ϵ_∞	λ_0 (nm)	λ_P (nm)	Γ (eV)
2	2,42	377,6	413,4	0,097
3	2,61	383,2	360,3	0,085
4	2,69	388,3	340,5	0,077
5	2,74	391,7	331,5	0,074
6	2,79	394,1	329,1	0,071
7	2,82	396,1	325,2	0,070
8	2,86	397,8	324,2	0,068
9	2,88	398,7	323,3	0,067
10	2,91	399,8	322,9	0,066

Tabla 6.2: Parámetros de ajuste obtenidos para el modelo de oscilador de Lorentz aplicado a los metamateriales presentados en la Figura 6.8.

Los resultados obtenidos para la Figura 6.8 fueron constatados para un parámetro de red más bajo. En particular, se utilizó el valor de $a_L = 4,75$ nm, el cual es el mínimo al cual se pudo acceder a su estructura mediante MOLT-CF. Es importante notar que, al igual que el caso aislado, nos encontramos en una condición fuera del equilibrio. En la Figura 6.9, se muestran los resultados obtenidos para dichos sistemas. Se puede observar que la posición de la respuesta dipolar presenta un corrimiento hacia el rojo de aproximadamente 30 nm con respecto del caso $a_L = 5,25$ nm, y su valor máximo de $Im(\epsilon_M)$ es aproximadamente 50 veces más intenso. Ambos comportamientos son acordes a la tendencia observada anteriormente, sin embargo es posible distinguir modos de orden superior que, para los casos $p = 4$ y $p = 5$, incluso invierten la intensidad de los máximos de resonancia respecto de la respuesta dipolar. Tanto en la Fig 6.8 como en la 6.9 se observa que la región metálica del metamaterial se encuentra dentro de la región visible del espectro, a diferencia del caso aislado donde no se encuentran regiones de comportamiento metálico ($Re(\epsilon_M) < 0$). Además, se demuestra que los metamateriales estudiados presentan la capacidad de actuar como un metal o un dieléctrico controlado por diversos parámetros tales como la compresión de los ligandos o la forma de las NVs.

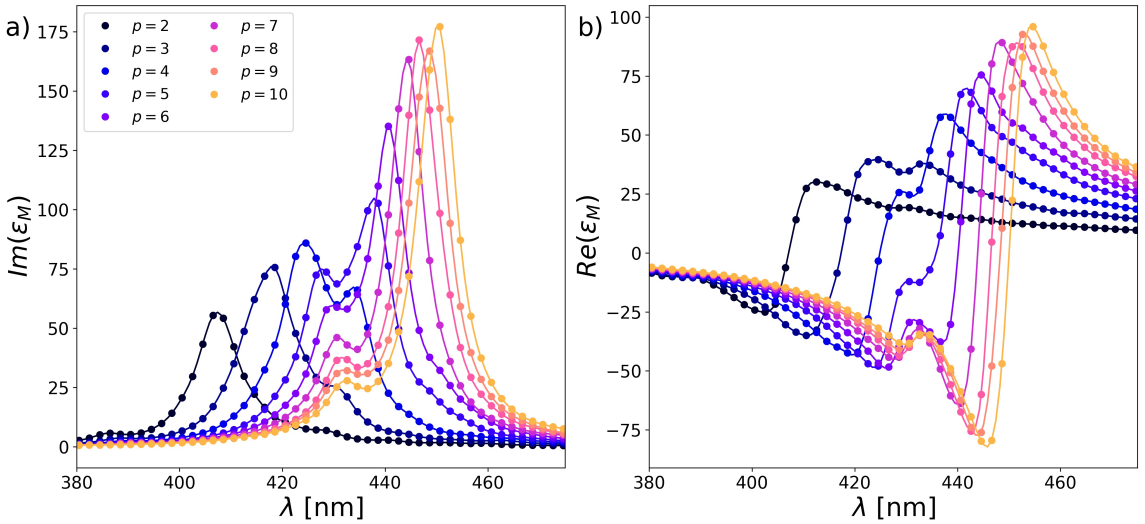


Figura 6.9: Parte imaginaria (izquierda) y real (derecha) de la función dieléctrica macroscópica de los metamateriales estudiados, para distintos parámetros de forma p de las secciones superelipsoidales. Parámetros de cálculo: $n_P = 6$, $a_L = 4,75$ nm, $a = 2,0$ nm, $\sigma = 4,0$ nm^{-2}, $N = 152$, $n_H = 100$.

6.6. Conclusiones parciales

El uso de MOLT-CF permite calcular los parámetros termodinámicos de sistemas periódicos de NVs superelipsoidales, lo que cual permite encontrar la estructura más estable respecto a ciertas restricciones. Hemos demostrado que es posible utilizar las distribuciones moleculares obtenidas por MOLT-CF para encontrar una buena aproximación de la función dieléctrica que se espera encontrar en un experimento de autoensamblado de los metamateriales estudiados. Así, se puede descartar los sistemas con parámetros de red muy altos, los cuales tienden a disolverse en el solvente por efecto de la entropía traslacional del las NVs en el solvente. También, se deben evitar sistemas con parámetros de red muy bajos, debido a que tienden a expandirse dada la repulsión entrópica provocado por empaquetamiento de los ligandos. Hemos demostrado la importancia de la conjunción del cálculo mediante MOLT-CF con un método multifásico para el cálculo de ϵ_M, ya que su comparación con otros métodos más simples dan frecuencias de resonancia lejanas a la que corresponde al considerar toda la distribución de ligandos. El uso del método multifásico posee además la ventaja de poder trabajar con la distribución periódica de las NVs típica de estos autoensamblados gracias a su formulación basada en el desarrollo de Fourier, como se mostró en

el Capitulo 2. Esta posibilidad permite evaluar el comportamiento ante distintos grados de empaquetamiento, dados por el largo del ligando.

En la Figura 6.10, se muestra a modo de resumen las funciones dieléctricas macroscópicas de las estructuras de equilibrio (mínimos de $\beta\Omega$) para $p = 2$, y $p = 10$ y los largos de ligando $n_P = 6$, $n_P = 12$ y $n_P = 18$ mostradas en la Figura 6.2, tanto su parte real como imaginaria. Como se observó en esta Figura, el largo de los ligandos afecta al parámetro de red de equilibrio de la estructura, lo que conlleva como muestra la Figura 6.10 a que la intensidad de la resonancia aumente a medida que los ligandos se acortan, obteniéndose resonancias 6 ó 7 veces más intensas que para cadenas largas. Esta respuesta dieléctrica se debe a que un menor parámetro de red provoca un mayor acoplamiento entre los campos cercanos electromagnéticos de las NVs vecinas. A su vez, el mayor acoplamiento provoca que las posiciones de las resonancias se encuentren a longitudes de onda mayores, lo cual es una consecuencia del acoplamiento dipolar entre las NVs. En general, las funciones dieléctricas macroscópicas obtenidas presentan un fuerte componente dipolar, pero también se puede observar la presencia otros modos a menores longitudes de onda.

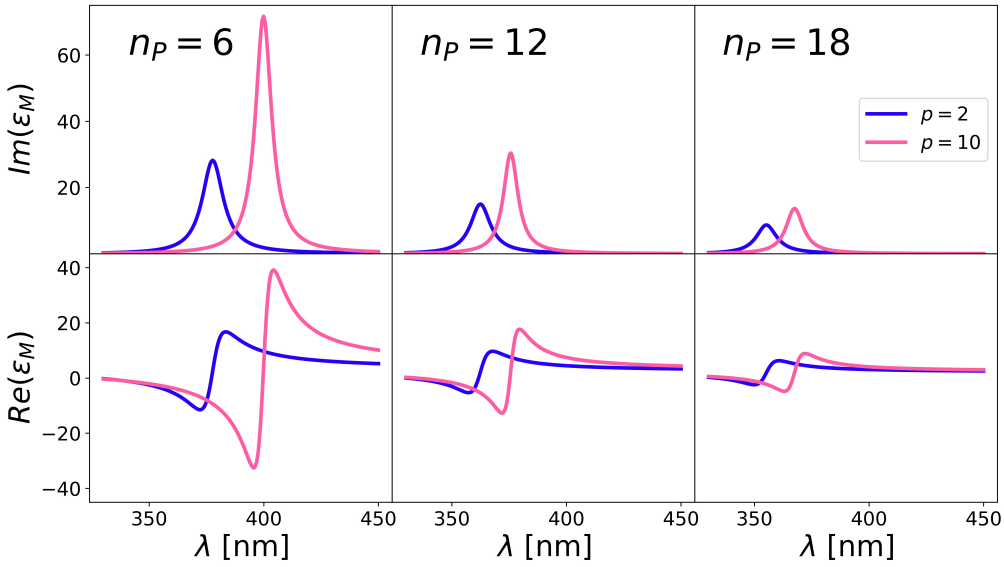


Figura 6.10: Parte imaginaria (arriba) y real (abajo) de la función dieléctrica macroscópica de los metamateriales estudiados, para $n_P = 6, 12, 18$. Parámetros de cálculo: $a = 2,0$ nm, $\sigma = 4,0$ nm^{-2}, $n_H = 100$.

El efecto de la forma también afecta a la intensidad de las resonancias debido a la

fracción volumétrica total de Ag en la celda unidad del metamaterial. Considerando el área que ocupa una superelipse A_{SE} en una celda de parámetro de red a_L, se tiene que la fracción de metal f_{metal} es:

$$f_{metal} = \frac{A_{SE}}{a_L^2} = \frac{4a^2}{pa_L^2} B(1/n, 1/n+1) \tag{6.4}$$

donde $B(x, y)$ es la función beta, definida como $B(x, y) = \int_0^1 t^{x-1}(1-t)^{y-1}dt$. Para un determinado largo de ligando, a medida que p aumenta el valor de f_{metal} aumenta, debido a que el empaquetamiento de las NVs en la red periódica cuadrada es más alto. En la Tabla 6.3, se muestran los parámetros del ajuste de la función dieléctrica para el modelo de un oscilador de Lorentz. Se puede observar que el aumento de la fracción metálica f_{metal} produce una disminución del factor de pérdida del oscilador, lo que da como resultado resonancias más intensas.

Nomenclatura	n_P	a_L (nm)	p	f_{metal}	ϵ_∞	λ_0 (nm)	λ_P (nm)	Γ (s^{-1})
$Meta_6^2$	6	5,25	2	0,456	2,41	377,7	413,4	0,097
$Meta_6^{10}$	6	5,25	10	0,572	2,91	399,9	322,9	0,066
$Meta_{12}^2$	12	6,00	2	0,349	2,09	362,4	549,2	0,099
$Meta_{12}^{10}$	12	6,25	10	0,404	2,34	375,7	477,6	0,067
$Meta_{18}^2$	18	6,75	2	0,276	1,86	355,2	691,4	0,106
$Meta_{18}^{10}$	18	7,25	10	0,300	1,96	367,5	632,9	0,081

Tabla 6.3: Valores del máximo de ϵ_M obtenidos para algunos de los metamateriales estudiados.

El resumen de la Figura 6.10 y la Tabla 6.3 será importante para la última sección del Capítulo 7, en el cual se estudiará la combinación de dichos metamateriales con estructuras fotónicas 1D, en los cuales la presencia de regiones de comportamiento metálico y dieléctrico en la región visible pueden ser utilizadas para generar estados ópticos localizados. Se incluye en la primera columna la nomenclatura de cada estructura que se utilizará en el Capítulo 7 para hacer referencia a los distintos metamateriales.

Referencias

[1] W. L. Mochán, R. Singla, L. Juárez, and G. P. Ortiz, "Recursive calculation of the optical response of multicomponent metamaterials," *physica status solidi (b)*, vol. 257, no. 5, p. 1900560, 2020.

[2] P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.

[3] J. Ashok, P. Varaprasad, and J. Birch, "Polyethylene (c2h4) n," in *Handbook of Optical Constants of Solids*, pp. 957–987, Elsevier, 1997.

[4] G. P. Ortiz and W. L. Mochán, "Keller's theorem revisited," *New Journal of Physics*, vol. 20, no. 2, p. 023028, 2018.

Capítulo 7

Aplicaciones: Resonancias Tamm en estructuras fotónicas con metamateriales

En los Capítulos anteriores, se han estudiado las propiedades termodinámicas de nanoestructuras autoensambladas y la utilización de los parámetros estructurales encontrados para el cálculo de la función dieléctrica macroscópica de nanoestructuras bidimensionales. En este último Capítulo, se pondrá foco en la integración de metamateriales con estructuras fotónicas unidimensionales (PhS, por sus siglas en inglés, *Photonic Structures*), dando lugar a un tipo de resonancias ópticas conocidas como plasmones polaritónicos Tamm (TPPs, por sus siglas en inglés, *Tamm Plasmon Polaritons*) o modos Tamm, los cuales se generan por la interacción de una estructura fotónica con un metal.

Desde la perspectiva óptica, el acoplamiento entre metamateriales y estructuras fotónicas es de gran interés para la sintonización de respuestas ópticas específicas, contando con diversos grados de libertad del sistema que permiten buscar respuestas ópticas definidas. La concentración de energía lumínica en regiones sub-longitud de onda es un tema de relevancia en la comunidad de óptica tanto desde el punto de vista fundamental como de sus posibles aplicaciones.[1] En las últimas décadas, se han desarrollado diferentes tipos de nanocavidades tipo Fabry-Pérot, en estructuras fotónicas complejas así como en plasmones polaritónicos de superficie (SPPs, por sus siglas en inglés, *Surface Plasmon Polaritons*). Recientemente, otro tipo de estados de superficie muy interesantes son los que correspon-

den a los plasmones polaritónicos tipo Tamm que fueron primeramente introducidos por Kaliteevski *et al.* [2] en analogía con los estados electrónicos Tamm. Estos estados de superficie aparecen cuando una estructura unidimensional de películas delgadas es seguida de una película metálica muy delgada. A diferencia de los SPPs, los estados Tamm pueden ser excitados sin necesidad de una configuración de acople óptico,[3] y pueden ser generados tanto en polarización TE como TM. Se estudiarán en primer lugar algunos aspectos de la dependencia de los modos Tamm con la simetría de las estructuras fotónicas para comprender y optimizar el factor de calidad de las resonancias de estas estructuras. En una segunda parte, se analizará la generación de modos híbridos Tamm con subestructuras Metal-Aislante-Metal (MIMs, por sus siglas en inglés, *Metal-Insulator-Metal*). Por último, se utilizarán los conceptos estudiados en estas secciones para comprender el comportamiento de los modos Tamm generados por el acoplamiento entre estructuras fotónicas y los metamateriales estudiados en el Capítulo anterior. Las capas de dieléctricos que se utilizan a lo largo de todo este Capítulo corresponden a dos tipos de materiales muy utilizados tanto en el ámbito académico como industrial, sílica (SiO_2) y titania (TiO_2), los cuales son interesantes debido a que son sintetizables por procesos químicos tales como el proceso sol-gel.[4] Esto nos permite estudiar respuestas ópticas de sistemas que, en principio, pueden ser llevadas a cabo experimentalmente.

7.1. Modos Tamm en estructuras fotónicas 1D

Los estados ópticos localizados en la interfase entre dos materiales han sido ampliamente estudiados por su capacidad para confinar energía en regiones sub-longitud de onda. Uno de los casos más estudiados de este tipo de estados son los plasmones polaritónicos de superficie (*surface plasmon polaritons*, SPPs, por sus siglas en inglés), los cuales son ondas electromagnéticas longitudinales que se encuentran confinadas en la interfase entre un metal y un dieléctrico.[5] Los SPPs han sido generados en diversas plataformas, dado que su característico decaimiento exponencial dentro de los materiales que componen la interfase permiten su utilización como sonda de superficie. Sin embargo, la sintonización de los SPPs no es sencilla a nivel experimental, debido a la necesidad de utilizar redes de difracción o prismas para lograr el acoplamiento de la onda de luz incidente con los SPPs, ya que las ondas electromagnéticas propagantes en un medio dieléctrico no pueden acoplarse a los SPPs de manera directa.

Más recientemente, otro tipo de estados de superficie conocidos como plasmones polaritónicos Tamm (*Tamm plasmon polaritons*, TPPs, por sus siglas en inglés) han sido introducidos por Kaliteevski *et al.* [2], en analogía a los modos Tamm electrónicos encontrados en multicapas de semiconductores.[6] Los TPPs son estados ópticos de superficie, que se generan en la interfaz entre un cristal fotónico (PhC, por sus siglas en inglés, *Photonic Crystal*) y un metal. Los cristales fotónicos son materiales en los cuales el índice de refracción del medio presenta periodicidad espacial, en una, dos ó tres dimensiones y por ello presentan bandas prohibidas para la propagación de la luz en determinadas regiones del espectro electromagnético, conocidas como *band gaps* fotónicos (BGF).[7] Los TPPs son generados por el acoplamiento entre un PhC unidimensional (cuya celda unidad contiene dos capas de dieléctrico) y una capa de metal (o metamaterial). En particular, los modos Tamm se reconocen en el espectro de reflectancia de una estructura fotónica como una disminución de la reflectividad, dentro de la zona del BGF. La posición espectral del modo Tamm se puede encontrar considerando los coeficientes de reflexión (ver Ecuación 2.47) del PhC y del metal en contacto, a partir de la relación:

$$r_{metal} r_{PhC} = 1 \tag{7.1}$$

En el caso ideal de un PhC seminfinito dentro del BGF, $r_{PhC} = -1$, mientras que en un metal ideal a energías mayores que la energía de plasma $\hbar\omega_P$, se cumple que $r_{metal} = -1$, por lo que es posible la generación del modo Tamm dentro del BGF. Por otro lado, es posible demostrar que esta condición sólo puede cumplirse si la capa de la celda unidad de mayor índice del PhC se encuentra en contacto con la capa metálica.[2] Esta condición se relaja cuando el PhC es finito y el metal es un metal real, lo que da lugar a TPPs con reflectividades mayores que la ideal. Debido a esto, una característica importante de estos estados localizados es su factor de calidad $Q = \omega_0/\Delta\omega$, donde $\Delta\omega$ es el ancho a media altura de la resonancia, ya que suelen ser usados como sensores por cambio de índice de refracción. Típicamente, es deseable un factor de calidad alto, lo que implica que $\Delta\omega << \omega$. Es posible modificar el factor de calidad de la resonancia al cambiar el contraste de índices entre las capas de PhC, el número de periodos del mismo y el espesor de la capa metálica. Un ejemplo de TPP se muestra en la Figura 7.1, donde se grafica el espectro de reflectancia calculado para un PhC formado por tres períodos de SiO_2 y TiO_2 de 100 nm de espesor cada una, acoplado a una capa de Ag de 25 nm. Dichas capas serán referenciadas como L

para el SiO_2, H para el TiO_2, por las siglas en inglés de *Low refractive index* (bajo índice de refracción) y *High refractive index* (alto índice de refracción). Los índices de refracción de SiO_2 y TiO_2 en función de la longitud de onda corresponden a los reportados por Malitson *et al.* [8] y Siefke *et al.* [9], respectivamente. La capa de metal se referenciará como M y estará constituida de Ag, cuyo índice de refracción corresponde al reportado por Johnson *et al.* [10]. Toda la estructura se encuentra embebida en aire $n_{Aire} = 1,00$. En todos los casos presentados, el ángulo de incidencia es normal a la interfaz entre el superestrato y la primera capa de dieléctrico (o metal). El gráfico de reflectancia del PhC $(LH)_3$ se muestra en línea punteada en gris como referencia, para el que se puede observar la existencia del BGF fundamental ubicado a $\lambda_{BGF-1} \approx 821$ nm, a la vez que existe un segundo BGF a $\lambda_{BGF-2} \approx 395$ nm. En línea azul, se observa el espectro de reflectancia de la estructura completa $(LH)_3-M$, la cual presenta una resonancia debida a la presencia de un TPP a $\lambda_{TPP} = (908 \pm 35)$ nm, el cual se ubica dentro del BGF fundamental. Otra característica de los modos localizados de estas estructuras es la concentración de energía en la capa de dieléctrico en contacto con el metal, a la longitud de onda del TPP. Dicha concentración de energía puede observarse en el gráfico de $|E|^2$ en función de la distancia z y la langitud de onda λ, el cual se muestra a la derecha de la Figura 7.1. En dicho gráfico se observa una intensificación de $|E|^2$ en la región de la capa de TiO_2 en contacto con la capa de Ag. Este tipo de sistemas formados por una estructura fotónica en contacto con un metal ha sido ampliamente estudiada en bibliografía.[2, 11, 12]

7.2. Estructuras *Metal-Insulator-Metal* (MIM)

Los MIMs son nanoestructuras formadas por una capa de material dieléctrico, confinada dentro de dos capas ultrafinas de un metal. Esta configuración es análoga a una cavidad de Fabry-Pérot, por lo que presentan resonancias características debido a la interferencia originada por el confinamiento de las ondas electromagnéticas entre los metales. La diferencia más importante con dichas cavidades es el hecho de que los espesores de las capas dieléctricas de los MIMs se encuentran en el orden de las longitudes de onda de trabajo, mientras que en las cavidades de Fabry-Pérot estos espesores son generalmente de varias veces la longitud de onda de excitación. Así, la interferencia modula el espectro de transmitancia y reflectancia de los MIMs, a la vez que genera resonancias en las cuales se produce un confinamiento del campo eléctrico y magnético en su interior. En la Figura 7.2, se mues-

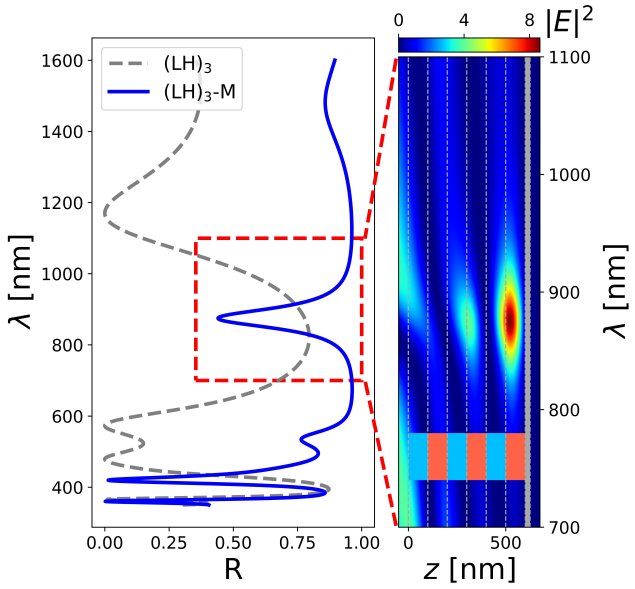


Figura 7.1: Espectro de reflectancia y distribución espacial de $|E|^2$ en función de la longitud de onda simulados para el sistema $(\mathrm{LH})_3-\mathrm{M}$. Parámetros de cálculo: $d_\mathrm{L} = d_\mathrm{H} = 100$ nm, $d_\mathrm{M} = 25$ nm.

tra el espectro de reflectancia de un MIM formado por dos capas de Ag de 25 nm cada una, entre las cuales se ubica una capa de SiO_2 de 600 nm de espesor. Todo el material se encuentra embebido en aire. Se observa que el material presenta una reflectividad muy alta ($R \approx 1$, $T \approx 0$) en todo el espectro, salvo para aquellas longitudes de onda donde se produce interferencia constructiva y por lo tanto, el MIM se vuelve transparente ($R \approx 0$, $T \approx 1$) alrededor de $\lambda = 949; 636; 481$ nm. Por otro lado, en la Figura 7.2, se graficó el módulo del campo eléctrico al cuadrado $|E|^2$ en función de la distancia en z y la longitud de onda. Las resonancias observadas en el espectro se caracterizan por poseer una intensificación de $|E|^2$ en ciertas regiones del SiO_2. En particular, es interesante notar que las distribuciones presentan nodos (regiones donde $|E|^2 \approx 0$), cuyo número aumenta en función de la energía de la resonancia. Este resultado puede interpretarse mediante una analogía clásica, a partir de las oscilaciones transversales de una cuerda con extremos fijos.[1, 13] Los modos ópticos observados son modos de cavidad análogos a los modos de dicha cuerda, los cuales aparecen a $\lambda = 2nd^*/m$ donde n es el índice de refracción del dieléctrico y $m = 1, 2, 3...$ es un número entero que caracteriza al modo de resonancia. El número de nodos del modo m es de $m-1$. Así por ejemplo, se puede ver que el modo $m = 2$ corresponde a $\lambda = 949$ nm, donde se observa que la distribución de $|E|^2$ posee un nodo en el centro del dieléctrico.

El espesor utilizado en la analogía con el largo de la cuerda se define como la suma del espesor del SiO_2 (d_{SiO_2}) más dos veces la longitud de penetración de Ag ($d_{p,Ag}$), uno por cada capa metálica de la estructura:

$$d^* = d_{SiO_2} + 2d_{p,Ag} \tag{7.2}$$

La longitud de penetración en un material con índice de refracción complejo $\tilde{n} = n + ik$ se define como:

$$d_p = \frac{\lambda}{4\pi k} \tag{7.3}$$

donde λ es la longitud de onda. Es importante notar que, a diferencia de la cuerda que posee extremos fijos, la longitud de penetración en el metal depende de la longitud de onda. Sin embargo, en el rango amplio del espectro (entre 600 y 1000 nm), la longitud de penetración de Ag es de aproximadamente 23 nm.

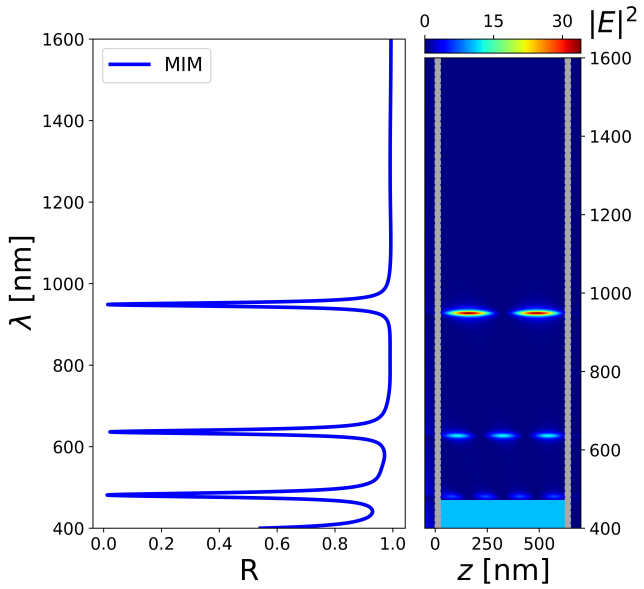


Figura 7.2: Espectro de reflectancia y distribución de $|E|^2$ de un MIM formado por una capa de SiO_2 de 600 nm entre dos capas de Ag de 25 nm.

El efecto de confinamiento de campo eléctrico dentro de un MIM puede ser utilizado

para mejorar las características de los modos Tamm. Este efecto se puede prever mediante la comparación de una estructura MIM con una IM formada por una capa de SiO_2 de 600 nm y una capa de Ag de 25 nm. La Figura 7.3 muestra el correspondiente espectro y distribución de $|E|^2$ para esta estructura donde se observan resonancias a $\lambda = 1191; 716; 520; 408$ nm que, en comparación del caso MIM, presentan un menor confinamiento de energía, el cual puede observarse comparando los valores máximos de $|E|^2$ en cada caso (alrededor de 30 para el MIM y 3 para el IM). Al igual que el caso MIM, la forma general del espectro puede analizarse mediante una analogía clásica, a través de los modos de una cuerda que posee un extremo fijo (la capa de Ag) y un extremo abierto (el aire en el superestrato). En este caso, la condición de resonancia es $\lambda = 4nd^*/(2m-1)$, donde $d^* = d_{SiO_2} + d_{p,Ag}$, dado que la estructura sólo posee una capa metálica.

La comparación anterior muestra que tener estructuras en las cuales el sustrato y el superestrato son metálicos permitiría generar resonancias con mayores confinamientos del campo electromagnético y mayores factores de calidad. La utilización de estas modificaciones en sistemas que permiten la existencia de modos Tamm pueden resultar en una sinergia capaz de mejorar las respuestas ópticas de los materiales propuestos.

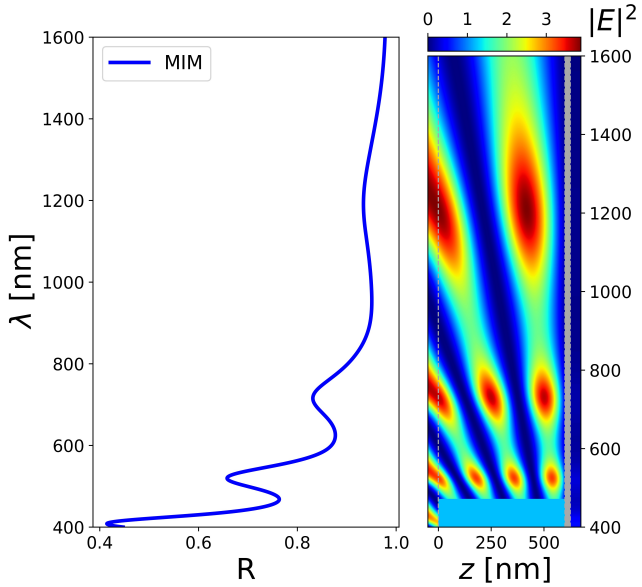


Figura 7.3: Espectro de reflectancia y distribución de $|E|^2$ de un IM formado por una capa de SiO_2 de 600 nm y una capa de Ag de 25 nm.

7.3. Efectos de simetría en modos Tamm

En esta Sección, se analizará el efecto de la simetría tanto de la estructura fotónica como de la posición del metal (en el sustrato y/o superestrato) en el factor de calidad y el confinamiento de energía dado por los TPPs. Para ello, se estudiarán PhS formadas por periodos de 2 capas de H y L, cuyo número total de capas es par o impar. Dado que los sistemas con un número total de capas impar poseen un eje de simetría de reflexión en el centro del PhS, llamaremos a estas estructuras *simétricas*. Asimismo, los PhS con un número par de capas totales se denominarán como *asimétricas* y corresponde al caso particular conocido como PhC. A su vez, se considerará la presencia de una o dos capas de metal, tanto entre el PhS y el sustrato (aire) como entre la última capa de dieléctrico y el superestrato (aire). En la Figura 7.4, se muestran esquemas de PhS simétricos y antisimétricos, con dos capas de metal cada una.

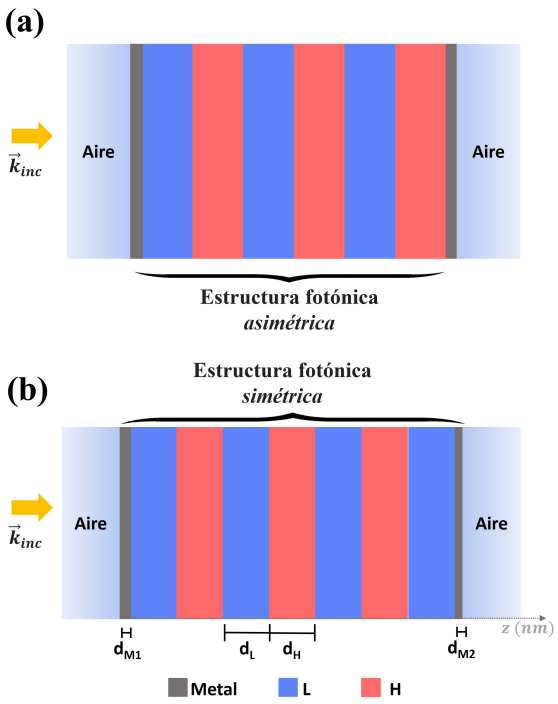


Figura 7.4: Esquema de algunas de las estructuras fotónicas acopladas a metales que se estudian en este Capítulo. (a) Estructura fotónica asimétrica acoplada a dos capas de metal, M$-$(LH)$_3-$M. (b) Estructura fotónica simétrica acoplada a dos capas de metal, M$-$(LH)$_3$L$-$M.

Cabe destacar que el efecto de utilizar estructuras fotónicas simétricas no ha sido repor-

tado previamente. En la Figura 7.5, se observan los espectros de reflectancia y la distribución de $|E|^2$ para la estructura simétrica $(HL)_2H{-}M$. Dicho sistema corresponde a quitar la primera capa de SiO_2 a la estructura analizada previamente en la Figura 7.1. Es interesante notar que este sistema también posee un modo Tamm, ubicado aproximadamente en la misma localización espectral ($\lambda_{TPP} = 894$ nm), pero presenta una reflectancia más baja en comparación al modo Tamm de la estructura $(HL)_2H{-}M$. Por otro lado, la estructura $(HL)_2H{-}M$ también presenta una intensificación en la concentración de $|E|^2$ en la interfaz TiO_2-Ag de 10,1 veces (con respecto al campo incidente) en su máximo a λ_{TPP}, el cual también es mayor que en el caso $(LH)_3{-}M$ (8,10 veces en su máximo a λ_{TPP}). Estas diferencias denotan que el aumento de la simetría de la estructura fotónica 1D genera un TPP más ligado a la interfaz TiO_2-Ag, aumentando su capacidad de localizar la energía luminíca.

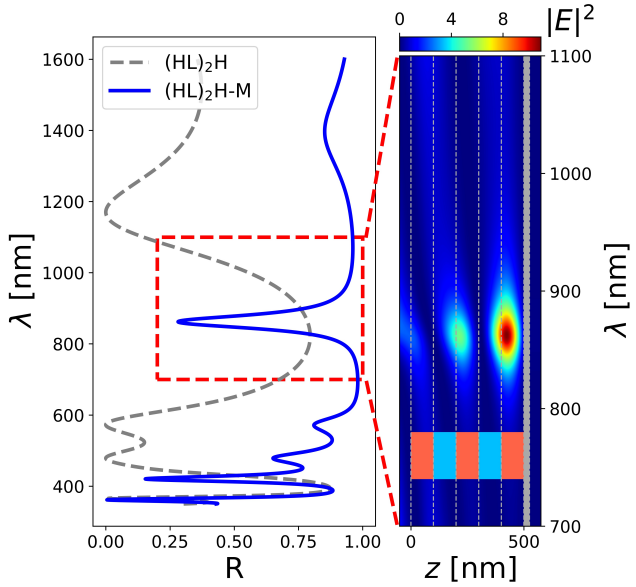


Figura 7.5: Espectro de reflectancia y distribución espacial de $|E|^2$ en función de la longitud de onda simulados para el sistema $(HL)_2H{-}M$. Parámetros de cálculo: $d_L = d_H = 100$ nm, $d_M = 25$ nm.

Con el objetivo de cuantificar las propiedades espectrales de los TPPs encontrados, se realizaron ajustes no lineales de las resonancias observadas en el espectro de reflectancia de cada sistema, mediante la ecuación de una lorentziana invertida:

$$f(\lambda) = B - \frac{A}{1 + 4\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma_0}\right)} \tag{7.4}$$

donde A representa la amplitud de la función lorentziana, λ_0 es la posición de la resonancia, γ_0 es el ancho a media altura de la resonancia (*Full Width at Half Maximum*, FWHM, por sus siglas en inglés) y B es el parámetro que invierte la forma de la función lorentziana. En todos los casos estudiados, $B \approx 1$. En la Tabla 7.1, se muestran los valores ajustados para los TPPs encontrados en $(LH)_3$−M y $(HL)_2$H−M, al igual que la intensificación máxima de $|E|^2_{max}$ a λ_{TPP} y el factor de calidad Q_A. Éste último corresponde a un factor propuesto en esta Tesis para la comparación de la capacidad de distintas resonancias para su utilización como filtros ópticos, y se define como $Q_A = A\lambda_0/\gamma_0$. Este factor toma en cuenta tanto el FWHM como la amplitud de la resonancia, por lo que un valor alto de Q_A implica resonancias más finas y con mayores amplitudes. Esto resulta beneficioso a la hora de definir corrimientos de los TPPs en su uso como sensores.

Estructura	A	λ_0 (nm)	γ_0 (nm^{-1})	Q_A	$\lvert E\rvert^2_{max}$
$(LH)_3$−M	0,53	908	72,7	6,7	8,10
$(HL)_2$H−M	0,67	894	49,7	12,1	10,14

Tabla 7.1: Datos de los ajustes lorentzianos realizados para las resonancias Tamm de los sistemas $(LH)_3$−M y $(HL)_2$H−M.

El aumento de confinamiento de la energía y/o del factor de calidad de las resonancias puede incrementarse mediante otras estrategias de simetría/asimetría. Tal como se describió en el análisis de los MIMs en la Sección 7.2, una estrategia para aumentar el confinamiento de la energía y el factor de calidad de las resonancias es generando una cavidad entre dos capas metálicas, entre las cuales se coloca la estructura fotónica. A través de esta estrategia, en la Figura 7.6 se muestran los espectros y las distribuciones espaciales de $|E|^2$ para las estructuras M−$(LH)_3$−M y M−$(HL)_3$−M, que corresponden a la estructura asimétrica de la Figura 7.4 entre 2 capas de metal ultrafinas. Esto abre la posibilidad de espejar el orden de las capas del PhS, dado que al haber dos capas metálicas, la capa de indice alto H está siempre en contacto con alguno de los metales. Se puede observar claramente la aparición de resonancias más agudas en los espectros, cuyos factores de calidad Q_A se resumen en la Tabla 7.2. Además, la localización de energía en los modos Tamm aumenta en comparación con los

sistemas que solo poseen metal en el sustrato. Es importante notar que dicha localización se posiciona en diferentes regiones, con su máximo en la capa de mayor índice de refracción en contacto con el metal (cerca del sustrato en el sistema M−$(LH)_3$−M, o en el superestrato en el caso M−$(HL)_3$−M). En los espectros de reflectancia también se observan otras resonancias agudas que pertenecen a los modos de cavidad de las PhS, los cuales no se encuentran dentro de los BGFs de cada sistema y poseen características distintas a los modos Tamm, como se mostrará más adelante.

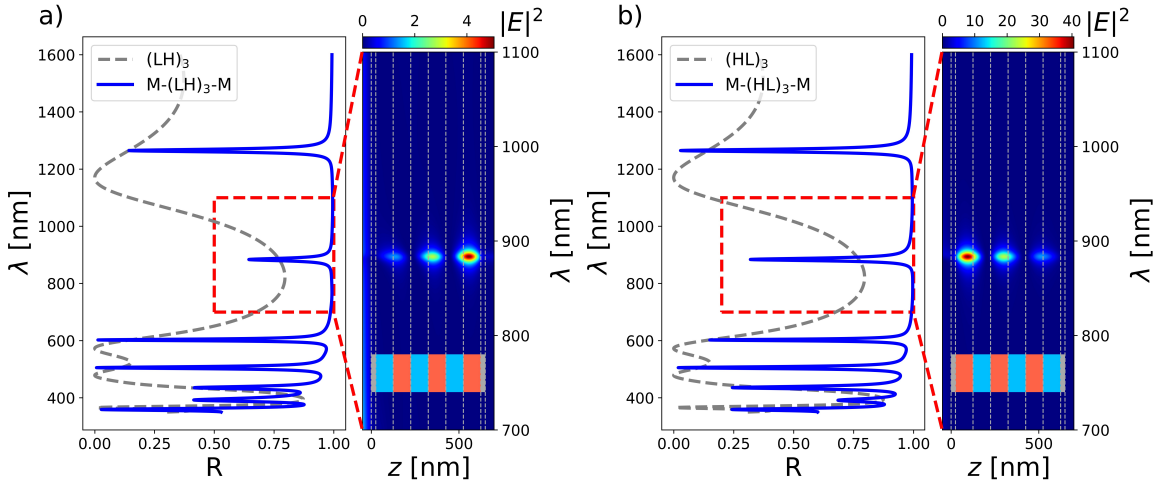


Figura 7.6: Espectros de reflectancia y distribución espacial de $|E|^2$ en función de la longitud de onda simulados para los sistemas (a) M−$(LH)_3$−M y (b) M−$(HL)_3$−M. Parámetros de cálculo: $d_L = d_H = 100$ nm, $d_M = 25$ nm.

En la Tabla 7.2, se presentan los datos obtenidos de los ajustes de las resonancias Tamm para las estructuras M−$(LH)_3$−M, M−$(HL)_3$−M y M−$(HL)_2$H−M. Es interesante notar que los casos asimétricos con doble capa metálica presentan un aumento marcado del factor de calidad Q_A. Además, las intensificaciones de energía en la interfaz aumentan considerablemente, aunque sus distribuciones de energía presentan una clara diferencia entre sí. El cambio en la ubicación de la interfaz entre la capa de mayor índice y el metal genera que la distribución de $|E|^2$ se tenga su máximo en dos regiones distintas, lo que evidencia la formación de un modo localizado tipo Tamm. En particular, para el caso M−$(HL)_3$−M se obtuvo un factor de intensificación de aproximadamente 40 veces con respecto al campo incidente, lo que es casi un orden de magnitud mayor que para el caso más estudiado en

literatura, que corresponde al de la Figura 7.1.

Estructura	A	λ_0 (nm)	γ_0 (nm^{-1})	Q_A	$\lvert E\rvert^2_{max}$
M−$(LH)_3$−M	0,36	884	11,0	28,5	4,90
M−$(HL)_3$−M	0,65	884	11,7	48,7	**40,60**
M−$(HL)_2$H−M	0,98	821	13,1	67,5	10,82

Tabla 7.2: Datos de los ajustes lorentzianos realizados para las resonancias Tamm de los sistemas M−$(LH)_3$−M, M−$(HL)_3$−M y M−$(HL)_2$H−M.

Finalmente, se estudió el sistema M−$(HL)_2$H−M, el cual presenta las dos estrategias utilizadas para aumentar el factor de calidad y la localización de energía, dado que posee la simetría de la estructura $(HL)_2$H, a la vez que se ubica el PhS entre dos capas metálicas. Una estructura simétrica análoga fue estudiada por Durach *et al.* [14], donde se describe la conexión entre los modos de cavidad y los TPPs en un sistema Metal-$(HL)_{20}$H-Metal. En el caso estudiado en esta Sección, en la última fila de la Tabla 7.2, puede observarse que el factor de calidad Q_A para el modo Tamm es máximo para esta estructura completamente simétrica, a la vez que la posición del TPP se desplaza a $\lambda_{TPP} = 821$ nm, el cual corresponde a la región central del BGF de la estructura fotónica. A pesar del aumento en Q_A, la concentración de energía se ve disminuida con respecto a la estructura M−$(HL)_3$−M. En la Figura 7.7a, se muestra el espectro y la distribución de $|E|^2$ para el caso M−$(HL)_2$H−M, donde se puede ver que, a diferencia de los casos asimétricos, la distribución espacial de $|E|^2$ a λ_{TPP} presenta dos máximos, en ambas capas de TiO_2, que son capaces de generar TPPs. Esto provoca que el campo eléctrico se distribuya de manera simétrica en la estructura fotónica y por ende impide una alta concentración de la energía, como se muestra en la Figura 7.7a. A su vez, es posible considerar que este modo óptico es el modo de orden 3 de la cavidad, debido a la presencia de 2 nodos en su distribución de energía. Llamamos a esta generación de TPPs en dos regiones del sistema *TPPs dobles*, para hacer una distinción con los *TPPs simples* que se presentan en estructuras asimétricas como las mostradas en la Figura 7.6. Es importante notar que esta designación no implica la generación de dos TPPs diferentes, sino que solo se refiere a la capacidad de generar concentración de energía en dos regiones distintas en la estructura fotónica con un misma resonancia Tamm. Es interesante notar que el alto valor de Q_A para la estructura M−$(HL)_2$H−M permite suponer que este sistema puede ser utilizado como sensor por cambio de índice de refracción, mientras que su uso como concentrador de energía no resulta de interés.

Por último, debido a que la estrategia conjunta que se utiliza en el sistema totalmente simétrico M−$(HL)_2$H−M no logra aumentar significativamente la concentración de energía en la interfases con las capas de metal, se evaluó el efecto de modificar el espesor de cada una de las capas metálicas por separado. Es decir, se varió el espesor de la capa en contacto con el superestrato (d_{M_1}), manteniendo fijo el espesor de la capa de Ag en contacto con el sustrato (d_{M_2}), el cual posee un espesor $d_{M_2} = 25$ nm. En la Figura 7.7b, se muestra el factor de calidad Q_A y la intensificación máxima de $|E|^2$ dentro de la estructura fotónica. Se puede observar que a medida que los espesores de ambas capas de metal se hacen más parecidas, el valor de Q_A aumenta, lo que indica una vez más que la simetría del PhS es un factor importante para obtener factores de calidad altos. Sin embargo, es notable observar que Q_A presenta un máximo en $d_{M_1} = 30$ nm, cuya estructura no presenta la mayor simetría. Esto puede deberse a que el campo incidente a la estructura provoca una asimetría global en el sistema. Por otro lado, el valor máximo de $|E|^2_{max}$ se encuentra en $d_{M_1} = 20$ nm. Además, existe un cambio en la posición de dicho máximo en la estructura fotónica. Para los casos de $d_{M_1} \leq 25$ nm, el máximo se encuentra localizado en la capa de TiO_2 adyacente a la capa de metal del superestrato, mientras que para los casos de $d_{M_1} \geq 30$ nm, este se encuentra en la capa de TiO_2 adyacente al sustrato. Esto se indica en la Figura 7.7 con la dirección de los marcadores triangulares de la Figura y las leyendas.

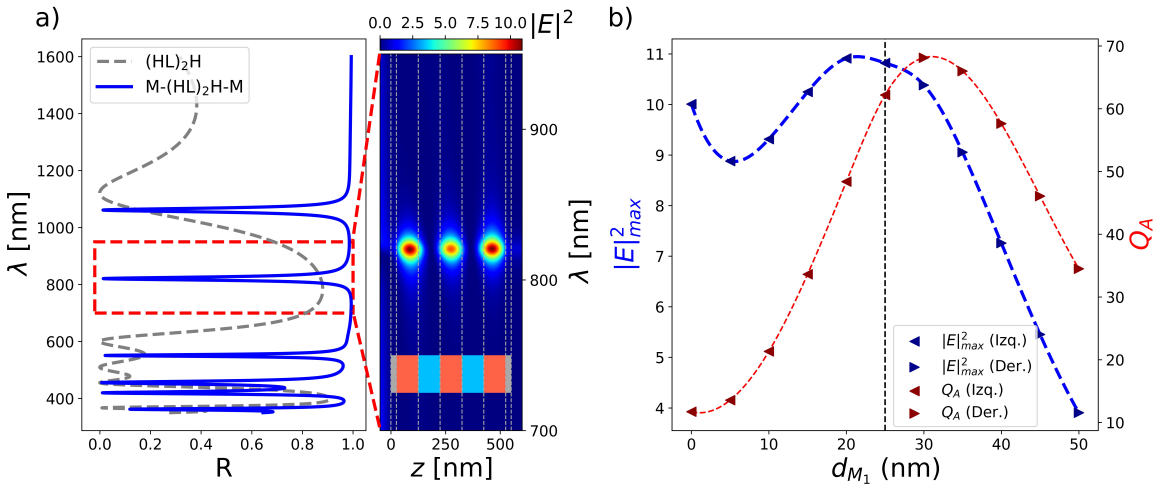


Figura 7.7: (a) Espectro de reflectancia y distribución espacial de $|E|^2$ en función de la longitud de onda simulados para el sistema M$-$(HL)$_2$H$-$M. (b) Dependencia del factor de calidad Q_A y la intensificación máxima de $|E|^2$ en función del espesor de la capa metálica en el superestrato de la estructura M$-$(HL)$_2$H$-$M. Los triángulos indican la dirección en la cual se encuentra el máximo de $|E|^2$ en cada caso. Parámetros de cálculo: $d_{\mathrm{L}} = d_{\mathrm{H}} = 100$ nm, $d_{\mathrm{M}} = 25$ nm.

7.4. Estructuras M-PhS-M como sensores por índice de refracción

Con el objetivo de evaluar las capacidades de las resonancias Tamm de los distintos sistemas para el sensado por índice de refracción, se estudiaron los mismos sistemas que en la Sección 7.3, pero considerando que las capas que forman la estructura fotónica poseen una mesoporosidad del 30 %. Este valor se consideró dado los valores ya reportados para cristales fotónicos sintetizados mediante métodos sol-gel.[15–17] En este caso, las capas de SiO_2 y TiO_2 mesoporosa se designarán como L^P y H^P, respectivamente. El índice de refracción efectivo de cada capa será descrito como la mezcla entre el índice de la matriz de SiO_2 ó TiO_2 y del material en el cual se embebe la estructura fotónica, dado por n_{inh}. Se utilizará la aproximación de Maxwell-Garnett[18] para calcular el índice de refracción efectivo de cada capa mesoporosa. La mesoporosidad permite evaluar la capacidad de cada sistema para cambiar la posición de la resonancia Tamm en función de n_{inh}. En particular, es posible encontrar la sensibilidad al cambio de índice de refracción $S = \Delta\lambda_{TPP}/\Delta n_{inh}$, donde $\Delta\lambda_{TPP}$ corresponde al cambio de posición de la resonancia Tamm, con respecto del

cambio en el índice de refracción de la inhomogeneidad, Δn_{inh} (expresado en *Refractive Index Units*, RIU, por sus siglas en inglés), el cual se evalúa midiendo la pendiente del gráfico de λ_{TPP} *vs.* n_{inh}. También es posible evaluar la figura de mérito FOM, calculada como $FOM = S/FWHM$, la cual es un factor que permite estimar con cuanta precisión es posible distinguir el cambio de índice Δn_{inh} para una determinada resonancia. En este sentido, las resonancias más agudas (es decir, bajo FWHM, bajo γ_0) poseerán un FOM más alto respecto a resonancias más anchas. En la Tabla 7.3, se muestran los datos obtenidos para la sensibilidad y la figura de mérito de cada sistema mesoporoso.

Estructura	S (nm/RIU)	FOM (RIU^{-1})	Q_A
$(\mathrm{L^pH^p})_3$−M	131	1,14	4,2
$(\mathrm{H^pL^p})_2\mathrm{H^p}$−M	112	1,68	10,9
M−$(\mathrm{L^pH^p})_3$−M	114	9,75	28,1
M−$(\mathrm{H^pL^p})_3$−M	114	10,0	44,1
M−$(\mathrm{H^pL^p})_2\mathrm{H^p}$−M	97	7,32	50,0

Tabla 7.3: Sensibilidad S, Figura de mérito FOM y factor de calidad Q_A para diversas estructuras fotónicas mesoporosas acopladas a metales. Parámetros de cálculo: $d_{\mathrm{L^p}} = d_{\mathrm{H^p}} = 100$ nm, porosidad de $\mathrm{L^p}$ y $\mathrm{H^p}$ del 30 %, $d_{\mathrm{M}} = 25$ nm.

En la Figura 7.8, se muestra la comparación entre los espectros de reflectancia en la zona del TPP, para las estructuras $(\mathrm{L^pH^p})_3$−M y M−$(\mathrm{L^pH^p})_3$−Ag, a diferentes valores de n_{inh}. En ambos casos, se observa un corrimiento de la posición espectral de la resonancia Tamm a mayores longitudes de onda, desde $n_{inh} = 1$, que representa el material completamente vacío o con aire en su interior. En ambos casos, la sensibilidad calculada S se encuentra en el orden de ≈ 120 nm/RIU, pero sus Figuras de Mérito son distintas, siendo la estructura M−$(\mathrm{L^pH^p})_3$−M la que posee un mayor FOM (1,14 RIU^{-1}) con respecto a $(\mathrm{L^pH^p})_3$−M (9,75 RIU^{-1}). El confinamiento de las dos capas de Ag en el primer caso permite que las resonancias Tamm tengan un mayor factor de calidad, lo que permite una mejora en la capacidad de resolución de distintos n_{inh}, mejorando así la Figura de Mérito. Los cuadros a color debajo de cada uno de los espectros corresponden al color RGB por transmitancia calculado para cada una de las estructuras, siguiendo el estándar CIE 1931 y utilizando el iluminante D65. Esta simulación fue realizada utilizando un código de *Python* desarrollado en esta Tesis. Se puede observar que el aumento de FOM para el sistema M−$(\mathrm{L^pH^p})_3$−M aumenta las diferencias de color calculadas para los distintos valores de n_{inh}, que en el caso

$(L^PH^P)_3-M$ se ve atenuado por el mayor ancho de banda espectral del TPP. Es importante notar que el cambio de color se debe a cambios en la zona del espectro visible de las estructuras, los cuales no se muestran en la figura, la cual se focaliza en el rango de longitudes de ondas cercanas a los TPPs.

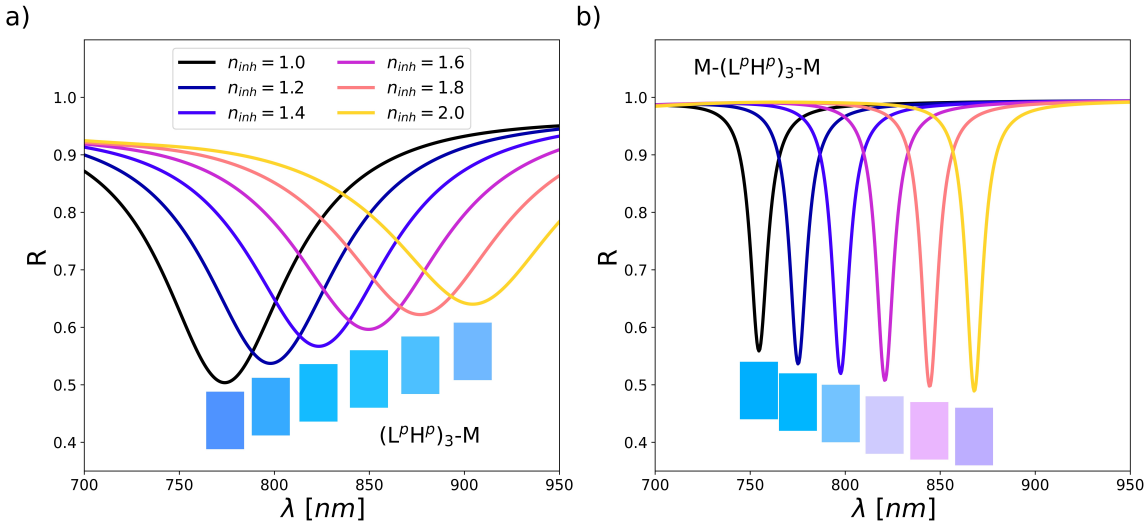


Figura 7.8: Espectros de reflectancia de sistemas fotónicos mesoporosos en la zona del TPP, para distintos índices de refracción de la inhomogeneidad (n_{inh}) para los sistemas (a) $(L^PH^P)_3-M$ y (b) $M-(L^PH^P)_3-M$. Parámetros de cálculo: $d_{L^P} = d_{H^P} = 100$ nm, porosidad de L^P y H^P del 30 %, $d_M = 25$ nm.

7.5. Efectos de simetría en modos acoplados MIM-Tamm

La generación de modos ópticos acoplados (también llamados modos híbridos) puede realizarse mediante la combinación estratégica de estructuras fotónicas. Por ejemplo, en el trabajo de Zappone *et al.* [19] se estudian sistemas de MIMs acoplados, los cuales presentan modos ópticos híbridos análogos a los autoestados de diversos sistemas cuánticos, tales como pozos cuánticos múltiples y el sistema π conjugado del radical alilo. En esta Sección, se estudiarán los modos acoplados que se generan al combinar los sistemas $M-PhS-M$ con MIMs, tanto en entre el PhS y el sustrato como entre el PhS y el superestrato. Este tipo de sistemas es elegido debido a la posibilidad de acoplar estados Tamm con los modos de cavidad del MIM. El estudio de estos acoplamientos resultará importante para comprender las propiedades de los modos Tamm que se generan utilizando metamateriales en lugar de

metales, en la Sección 7.7.

Un ejemplo de estas estructuras se muestra en la Figura 7.9. El dieléctrico utilizado dentro de los MIMs es SiO_2, el cual tendrá un espesor variable d_I, en el rango entre 0 y 1000 nm. Los espesores de las capas de dieléctrico que componen la estructura fotónica central serán de $d_H = d_L = 100$ nm, al igual que los estudiados en la Sección 7.3. El espesor de Ag para todos los casos será de 12,5 nm, lo cual permite recuperar los resultados obtenidos en la Sección 7.3 para el caso $d_I = 0$ nm.

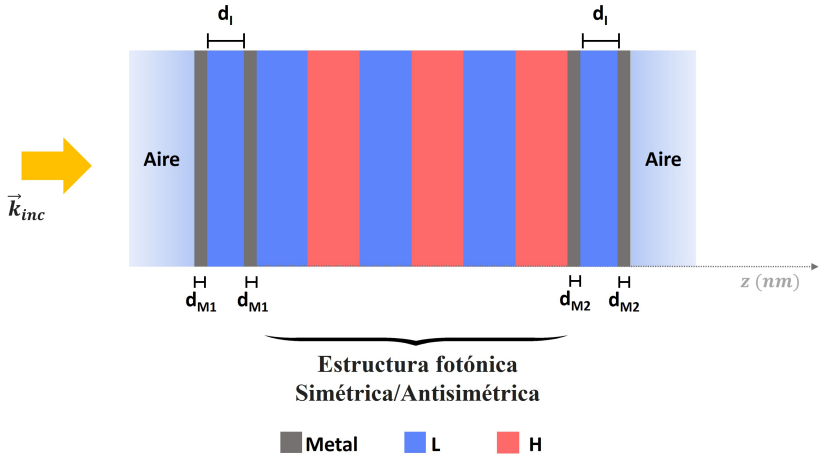


Figura 7.9: Esquema de una estructura MIM−PhS−MIM estudiada en este Capítulo, MIM−$(LH)_3$−MIM.

En la Figura 7.10, se muestran gráficos bidimensionales de reflectancia en función del espesor d_I, para las estructuras MIM−$(HL)_2$H−MIM, MIM−$(LH)_3$−MIM, MIM−$(HL)_3$−MIM y MIM−$(LH)_2$L−MIM. En todos los casos, se puede observar la presencia de diferentes estados ópticos, que se corresponden con las líneas de baja reflectancia de los distintos sistemas (líneas en azul en las gráficas). Se pueden distinguir algunos aspectos fundamentales de las distintas familias de estados, las cuales llamaremos *ramas* del espectro bidimensional, que corresponden a los modos de cavidad del MIM y los modos de cavidad de la estructura fotónica central. Por un lado, se pueden observar líneas en diagonal que aumentan en función de d_I, las cuales cubren todo el espectro. Dichos estados corresponden a los modos de cavidad de los MIMs, en donde cada rama pertenece a un orden de resonancia determinado: a medida que el orden aumenta, la rama aparece a mayores energías (menores longitudes de onda). En particular, en la gráfica se observan las ramas correspondientes a los modos

de primer y segundo orden del MIM. Por otro lado, se observan ramas cuasi-verticales que cruzan los estados MIM, las cuales corresponden a los modos de cavidad de la estructura fotónica central. Finalmente, existen regiones donde ambos tipos de estados se cruzan, lo cual genera estados híbridos MIM-PhS. Veremos que el comportamiento de estas regiones depende fuertemente de la existencia de resonancias Tamm simples o dobles.

En la Figura 7.10a, se observa el espectro de reflectancia del sistema MIM$-(\mathrm{HL})_2\mathrm{H}-$MIM, en función de la longitud de onda λ y el espesor del dieléctrico del MIM d_I. En particular, el caso $d_I = 0$ nm corresponde exactamente a la misma estructura que fue analizada en la Figura 7.7, la cual presenta sus modos de cavidad a $\lambda = 2092; 1114; 821$ nm, cuyos últimos dos modos se pueden observar en la Figura 7.7. Para el primer modo de cavidad del PhS a 2092 nm, existe un acoplamiento con el primer modo de cavidad MIM (marcada en el gráfico como "MIM-1") a $d_I \approx 650$ nm. Esta interacción puede ser descrita como la combinación de tres cavidades MIM, en forma similar a la estudiada por Zappone *et al.* [19], en donde se propone una analogía entre la formación de estados híbridos ópticos con la hibridación de estados entre tres pozos cuánticos adyacentes. En ese caso, la condición para la formación de estados híbridos corresponde a que el solapamiento de las funciones de onda entre pozos vecinos no sea despreciable. En el caso óptico, esto corresponde a que los espesores de las capas metálicas cumplan con la condición $d_M < d_{p,\mathrm{Ag}}$, donde $d_{p,\mathrm{Ag}}$ es la longitud de penetración de la Ag. En el trabajo de Zappone *et al.* ,[19] se muestra que si los espesores de d_I de cada MIM son iguales y $d_M > d_{p,\mathrm{Ag}}$, los estados de cavidad de los MIMs que posean el mismo orden serán degenerados, es decir, tendrán la misma energía. A medida que disminuye d_M, estos estados tendrán la posibilidad de mezclarse entre ellos, lo cual genera una ruptura de la degeneración en cada orden. De esta manera, se generan tres estados híbridos (para cada orden) que son análogos a los estados ligante, no ligante y antiligante en sistemas cuánticos como los orbitales moleculares de simetría π en el radical alilo.[20] El mismo tipo de acoplamiento se observa en el cuarto estado de cavidad del PhS a 600 nm y $d_I \approx 100$ nm, donde también se muestra que, a medida que aumenta d_I, este comportamiento se repite para cada rama de estados MIM de orden superior. Estos acoplamientos se denominan acoplamientos suaves, ya que no se genera una ruptura de la degeneración de los estados de cavidad del MIM.

En el caso del tercer estado de cavidad del PhS, el cual se estudia en la Figura 7.7 y presenta el comportamiento de TPP doble, se puede observar que para $d_I < 100$ nm la posición de TPP se ve poco afectada por la presencia de los MIM. Sin embargo, para

100 nm $< d_I <$ 400 nm se observa un acoplamiento fuerte entre los estados TPP y los modos de cavidad de los MIM. Esto se demuestra por la aparición de una ruptura de la degeneración entre los estados MIM de primer orden (este tipo de rupturas se conoce como *Rabi splitting*, tanto en el contexto cuántico como óptico[21]). A $d_I = 260$ nm, se observan cuatro estados ópticos alrededor de $\lambda = 900$ nm, que corresponde a la ruptura de la degeneración al comienzo y al final de la rama MIM en este rango de d_I. La diferencia de energía encontrada para el cruce evitado (mostrado en la Figura 7.10a como $\Delta\lambda_{RS} = \lambda_{alto} - \lambda_{bajo}$, tal que la diferencia de energía $\Delta E_{RS} = hc\Delta\lambda_{RS}/\lambda_{alto}\lambda_{bajo}$) es de 134 meV, el cual es mayor que el encontrado en estructuras híbridas Tamm-cavidades encontradas en bibliografía.[22]. Es interesante notar que este cruce evitado aparece cuando uno de los estados ópticos que interactúan es el modo TPP, mientras que en otros modos de cavidad del PhS no sucede este comportamiento. Asimismo, se puede observar que a $d_I = 95$ nm y $\lambda = 443$ nm existe otro cruce evitado, que corresponde al TPP de segundo orden, el cual se localiza dentro del BGF de segundo orden de la estructura fotónica. Las ramas correspondientes a los modos Tamm de primer y segundo orden se indican en la Figura 7.10a como "Tamm-1" y "Tamm-2", respectivamente.

Los espectros de reflectancia 2D en la región del acoplamiento entre el TPP y el modo MIM de primer orden para las estructuras fotónicas asimétricas acopladas a MIMs, MIM$-(\mathrm{LH})_3-$MIM y MIM$-(\mathrm{HL})_3-$MIM se muestran en las Figuras 7.10b y c respectivamente. En estos casos, las estructuras fotónicas solo pueden generar un TPP simple, donde la localización de $|E|^2$ se encuentra en la última (MIM$-(\mathrm{LH})_3-$MIM) o en la primera (MIM$-(\mathrm{HL})_3-$MIM) capa de TiO_2. La características generales descritas para el caso simétrico MIM$-(\mathrm{HL})_2\mathrm{H}-$MIM se mantienen con cambios ligeros en las posiciones de las ramas. De nuevo, se observa un cruce evitado en una posición semejante a la encontrada para el caso simétrico. Sin embargo, la diferencia de energía para el cruce evitado es de 47 meV para ambos casos asimétricos, lo que difiere significativamente del caso simétrico. Este resultado evidencia que el acoplamiento fuerte encontrado se debe a que la estructura fotónica es capaz de mantener un TPP doble.

Finalmente, y por completitud, se evaluó el sistema MIM$-(\mathrm{LH})_2\mathrm{L}-$MIM, el cual no posee TPPs debido a que las capas metálicas en contacto con la estructura fotónica se encuentran adyacentes a SiO_2. En la Figura 7.10d se muestra el gráfico de reflectancia 2D que corresponde a la región de interacción entre el tercer modo de cavidad del PhS y el primer modo de los MIMs. Se observa que los estados MIM se ven inalterados por la presencia del

modo de cavidad del PhS, lo que es análogo a todos los modos de cavidad que no generan modos TPP, tal como se describió anteriormente para el sistema MIM−$(HL)_2$H−MIM.

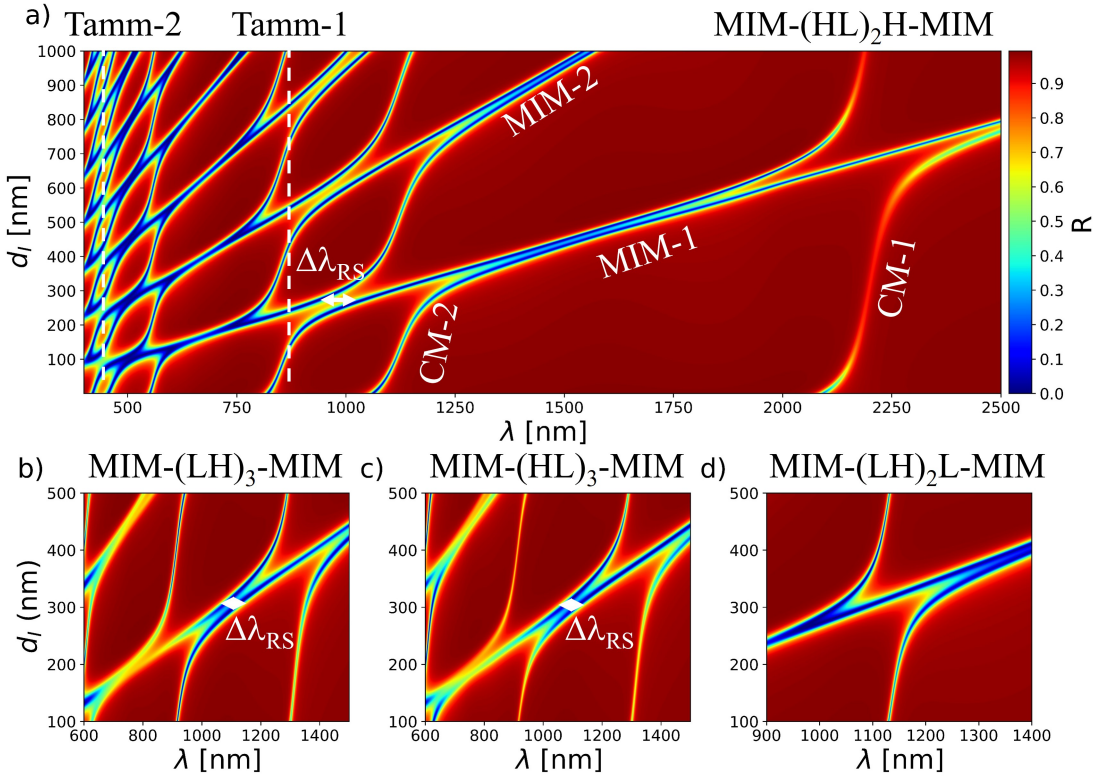


Figura 7.10: Espectros de reflectancia en función del espesor del dieléctrico de los MIMs (d_I) en sistemas acoplados MIM-PhS-MIM: (a) MIM−$(HL)_2$H−MIM; (b) MIM−$(LH)_3$−MIM; (c) MIM−$(HL)_3$−MIM; (d) MIM−$(LH)_2$L−MIM.

7.6. Analogía cuántica del sistema óptico

Con el objetivo de interpretar el acoplamiento entre los estados ópticos descritos en la Sección 7.5, se utilizó un modelo semi-cuantitativo aplicando una analogía cuántica del sistema estudiado. Este tipo de análisis ha sido utilizado previamente para el estudio de sistemas $(MI)_3$M con diversos espesores de dieléctrico por Zappone *et al.* [19]. El modelo se basa en la analogía entre la ecuación de Schrödinger y la ecuación de Helmholtz,[19, 23], el cual se plantea considerando el siguiente hamiltoniano óptico:

$$\hat{H} = \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \tag{7.5}$$

donde $V(z) = k_0[n(z)+ik(z)]^2$ es el potencial óptico del sistema en función de la coordenada espacial z, $n(z)$ y $k(z)$ corresponden a la parte real e imaginaria del índice de refracción respectivamente y $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ es el vector de onda en el vacío. En la Figura 7.11a, se muestra el potencial óptico sobre k_0 para la estructura MIM$-(\mathrm{HL})_2$H$-$MIM, el cual fue elegido como referencia debido a que dicho sistema presenta la máxima hibridación entre los estados MIM y TPP. Para obtener los estados ópticos del sistema, se utilizó el método de Rayleigh-Ritz o método variacional[24], el cual es ampliamente utilizado para encontrar aproximaciones a los autovalores de energía y autofunciones en sistemas cuánticos. Para utilizar este método, es necesario que el operador hamiltoniano propuesto en la Ecuación 7.5 sea hermítico. En el trabajo de Caliuguri *et al.* [23], se demuestra que dicha condición se satisface si $n(z) << k(z)$ ó $n(z) >> k(z)$, para cada z en el potencial óptico considerado. Para el caso de Ag, la primera condición se cumple cuando $\lambda > 390$ nm, donde la parte imaginaria del índice de refracción domina su función dieléctrica con un valor de $k_{\mathrm{Ag}}(900\text{ nm}) = 6,37$, mientras que $n_{\mathrm{Ag}}(900\text{ nm}) = 0,04$.[10] En el caso de SiO_2 y TiO_2, su absorción es muy baja dentro del espectro visible, por lo que puede aproximarse que su índice de refracción es puramente real, teniendo valores de $n_{\mathrm{SiO_2}}(900\text{ nm}) = 1,45$[8] y $n_{\mathrm{TiO_2}}(900\text{ nm}) = 2,33$.[9] Mediante este modelo, se pueden encontrar los autovalores de energía que representan la energía de los modos ópticos del sistema y las autofunciones que representan las distribuciones de campo eléctrico en el sistema fotónico. Para resolver el problema variacional, es necesario elegir una determinada base de funciones, cuya combinación lineal dará como resultado una aproximación para los perfiles de campo eléctrico deseados. Las condiciones de $n > 0$ dentro de los dieléctricos producen que el campo eléctrico en su interior posea un comportamiento ondulatorio. Las regiones metálicas se consideraron como los límites de cada cavidad óptica, generando el efecto de un extremo aproximadamente fijo sobre el campo eléctrico, tal como se describe en la Sección 7.2. Debido a estas condiciones, se propuso utilizar una base compuesta de funciones de Hermite dentro de los MIMs y de la PhS:

$$\phi_q^{z_0}(z) = \frac{\pi^{-1/4}\sqrt{\alpha}}{\sqrt{2^q q!}} e^{-\alpha^2(z-z_0)^2/2} H_q(\alpha(z-z_0)) \tag{7.6}$$

donde q es el orden de la función de Hermite, α es el parámetro de decaimiento de la función, z_0 corresponde al centro de la función y $H_q(z)$ es el polinomio de Hermite de orden q. La

función variacional propuesta corresponde a la combinación lineal de funciones de Hermite, cada una centrada en las cavidades MIM y en la estructura fotónica. Para representar los diversos órdenes que se combinan para dar lugar a los estados ópticos del sistema, se tomaron los primeros órdenes de las funciones de Hermite para cada cavidad. En el caso de los MIMs, se tomaron los primeros 4 órdenes, mientras que en la estructura fotónica se consideraron los primeros 6 órdenes. Así, la función variacional completa es:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=0}^{3} c_i^{\mathrm{MIM}_1} |\phi_i^{\mathrm{MIM}_1}\rangle + \sum_{i=0}^{5} c_i^{\mathrm{PhS}} |\phi_i^{\mathrm{PhS}}\rangle + \sum_{i=0}^{3} c_i^{\mathrm{MIM}_2} |\phi_i^{\mathrm{MIM}_2}\rangle \tag{7.7}$$

donde $|\psi\rangle$ es la representación del campo eléctrico, $|\phi_i^j\rangle$ representa la función de Hermite de orden i centrada en la cavidad $j = \mathrm{MIM}_1$, MIM_2 y PhS c_i^j es el coeficiente de la expansión que corresponde a dicha función, la cual tiene la información del peso relativo que posee cada función de la base en la función de campo eléctrico final.

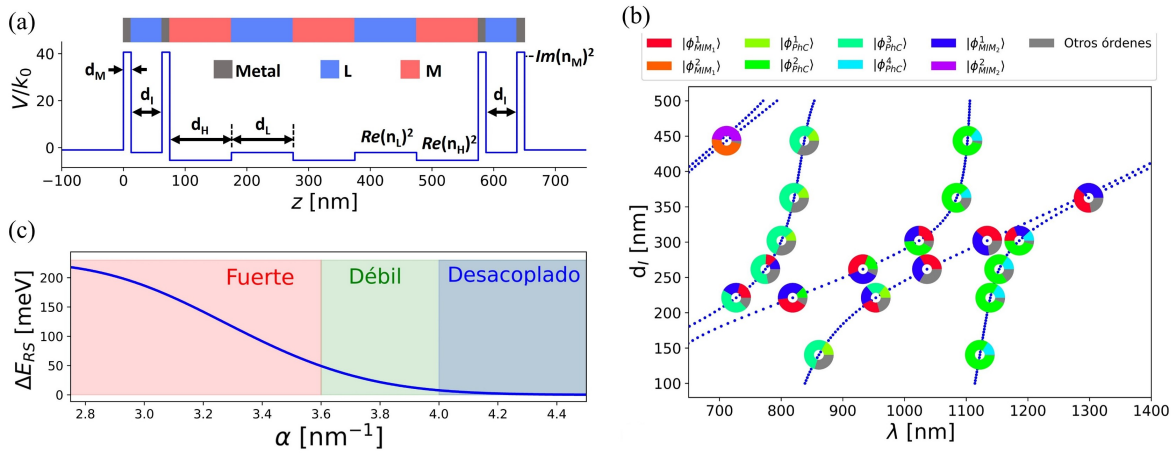


Figura 7.11: (a) Potencial óptico utilizado para el modelo variacional del sistema fotónico. (b) Energías de los estados ópticos encontrados, para distintos espesores de dieléctrico en el MIM, d_I. Los anillos en color representan la proporción relativa de algunas de las funciones de bases para cada estado óptico marcado, calculado como $|c_i|^2 / \sum_i |c_i|^2$. Por claridad, sólo se indican las mayores contribuciones a cada caso, marcando en gris contribuciones de menos del 10 %. (c) Efecto del parámetro de decaimiento en el desdoblamiento de Rabi ΔE_{RS} obtenido por el método variacional.

Tanto los coeficientes como las energías del hamiltoniano se pueden encontrar resolviendo el determinante secular:

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \tag{7.8}$$

donde $\mathbf{H}$ es la matriz que contiene los elementos $H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau$, $\mathbf{S}$ es la matriz de solapamiento que contiene los elementos $S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \int \phi_i^* \phi_j d\tau$ y E es la energía del estado óptico. La ecuación de autovalores es resuelta mediante la implementación de un programa en *Python*, usando las librerías estándar *scipy* y *numpy*.

En la Figura 7.11a, se muestra el potencial óptico utilizado para modelar el sistema MIM$-$(HL)$_2$H$-$MIM. Se puede observar que las capas de Ag actúan como los límites de las distintas cavidades ópticas, análogamente a un sistema de pozos cuánticos unidimensionales. En la Figura 7.11b, se muestran las energías calculadas para distintos espesores de capa del dieléctrico en los MIMs y la contribución relativa de las funciones de base en algunos puntos seleccionados del diagrama. Esta contribución se calcula como $|c_i|^2 / \sum_i |c_i|^2$. La estructura de ramas que se genera a partir del modelo variacional presenta una correspondencia muy buena con el espectro de reflectancia de la Figura 7.10a. En ambos casos, se observa que la diferencia de máxima de energía entre los modos híbridos generados por los estados de cavidad de los MIMs y el modo TAMM doble se encuentran en $d_I = 260$ nm.

El modelo variacional permite identificar que el tercer y el cuarto modo de cavidad de la estructura fotónica son los componentes principales de las ramas marcadas como "CM-1" y "CM-2" en la Figura 7.10a. Análogamente, los modos de cavidad MIM son los componentes principales de las ramas que se extienden diagonalmente en el espectro. Por ejemplo, la rama que se observa entre los puntos (λ, d_I) = (600 nm, 150 nm) y (λ, d_I) = (1400 nm, 420 nm) corresponde al primer modo de cavidad de cada uno de los MIMs, los cuales generan dos estados, cada uno de la forma $|\phi_1^{\mathrm{MIM}_1}\rangle \pm |\phi_1^{\mathrm{MIM}_2}\rangle$. Cuando $\lambda > 1250$ nm, estos modos son degenerados, lo que implica que no se ven perturbados por la presencia de la estructura fotónica central. El mismo comportamiento puede observarse en el caso de los modos de segundo orden de los MIMs, los cuales aparecen en la rama que se extiende entre (λ, d_I) = (600 nm, 380 nm) y (λ, d_I) = (750 nm, 500 nm).

Como se muestra en la Figura 7.10a, en el rango 150 nm $< d_I <$ 350 nm, existe un acoplamiento fuerte entre los modos de cavidad de primer orden de los MIMs y los modos de cavidad de tercer y cuarto orden de la estructura fotónica. En esta región, se puede observar que los estados ópticos que predice el modelo variacional son principalmente combinaciones de dichos estados. Sin embargo, también es posible encontrar una contribución de modos

MIM de orden superior, lo que indica una interacción entre estos estados en la región del acoplamiento fuerte. Finalmente, es posible comprender el efecto de la ruptura de la degeneración de los modos MIM de primer orden debido a la interacción con los modos de cavidad de la estructura fotónica, que aportan alrededor de un 20 % de la contribución total de los estados híbridos.

Para obtener un modelo adecuado para describir el sistema MIM$-(\mathrm{HL})_2\mathrm{H}-$MIM, fue necesario ajustar el parámetro α que aparece en la base de funciones de Hermite utilizado. La variación de este parámetro describe la extensión espacial de cada función de Hermite. A altos valores de α, la función se encuentra más confinada dentro de la cavidad sobre la cual es definida, mientras que valores bajos de α permiten que la función se extienda más allá de los límites definidos por la cavidad. Por lo tanto, la inversa del parámetro α es proporcional a la longitud de penetración de las capas metálicas. La definición de α define el grado de acoplamiento entre los estados híbridos, lo cual se ejemplifica para el valor de ΔE_{RS} a $d_I = 260$ nm en la Figura 7.11c. Para valores de $\alpha > 4,0$ nm^{-1}, no se observa acoplamiento entre las cavidades MIM y de la estructura fotónica. Para el rango de 3,6 nm^{-1} $< \alpha <$ 4,0 nm^{-1} se observa un acoplamiento débil, similar al que se observa en la Figura 7.10d. Finalmente, para $\alpha < 3,6$ nm^{-1} se observan acoplamientos fuertes, los cuales pueden ser comparados con los casos mostrados en las Figuras 7.10a ($\alpha \approx 3,25$ nm^{-1}), b y c ($\alpha \approx 3,6$ nm^{-1}). El análisis del parámetro α en el marco del método variacional permite confirmar que los modos Tamm aparecen como modos de la estructura fotónica combinada con MIMs, pero que por ser estos modos tipo TPP, su longitud de penetración cambia respecto de los modos de cavidad por lo que tienen un valor de α efectivo mayor. Esto se evidencia en la Figura 7.10a, en donde pueden observarse los casos de acoplamiento débiles para el solapamiento entre modos de cavidad (no Tamm) y modos de cavidad MIM y acoplamientos fuertes de variada intensidad según se trate de TPPs simples o dobles.

7.7. Modos Tamm en estructuras fotónicas con metamateriales

La generación y sintonización de modos Tamm ha sido estudiada en las secciones anteriores a través de dos mecanismos: los efectos de la simetría en las PhS y la combinación con subestructuras, tales como los MIMs. En esta Sección, se estudiará el efecto de la combina-

ción de estructuras fotónicas con metamateriales metal-dieléctrico, en lugar de metales tales como la Ag. Para ello, se proponen los metamateriales periódicos bidimensionales estudiados en el Capítulo 6, por lo que se utilizaron las funciones dieléctricas de las estructuras de equilibrio mostradas en la Figura 6.10, que fueron ajustadas mediante el modelo de oscilador de Lorentz (Ecuación 6.3) y los parámetros mostrados en la Tabla 6.3.

Una de las propiedades más interesantes de los metamateriales propuestos es el hecho de que presentan un comportamiento metálico ($Re(\epsilon_M) < 0$) o dieléctrico ($Re(\epsilon_M) > 0$) sintonizable a partir del factor de forma p y de la longitud de los ligandos alquílicos en su superficie, cuya transición se encuentra en la región UV-visible. En el trabajo de Avdeeva *et al.* [25], se estudian los modos Tamm generados mediante el acoplamiento de un PhC con un metamaterial formado por Ag y un dieléctrico, cuya función dieléctrica se obtuvo mediante el modelo de Maxwell-Garnett, asumiendo una fracción de llenado de metal cercana a 0,01. En este artículo, se plantea la existencia de un desdoblamiento del modo Tamm y se estudia la dependencia de la posición espectral de cada modo con parámetros como el espesor del metamaterial y la fracción de llenado de metal en la misma. Sin embargo, el modelo de Avdeeva presenta una simplificación de ciertos parámetros de la PhS, en particular, el metamaterial propuesto sólo puede ser estudiado en la región de bajas fracciones de metal (debido al uso del modelo de Maxwell-Garnett) y la estructura interna de la misma consta únicamente de dos fases bien diferenciadas. En este sentido, en esta Sección se presentará un modelo más realista para el estudio del desdoblamiento del modo Tamm por la presencia de un metamaterial, donde la estructura interna del mismo se encuentra descripta mediante el modelo MOLT-CF presentado en el Capítulo 6. Es importante notar que las fracciones de llenado de metal para estas estructuras son del orden de 0,5, los cuales no pueden ser modelados mediante Maxwell-Garnett. También, se dará una explicación de la aparición de estos acoplamientos y su relación a la transición metal/dieléctrico del metamaterial.

Con este objetivo, se tomó como PhS de referencia una estructura $(\mathrm{LH})_3$ de $d_H = d_L = d_{PhS}$, acoplada a una película delgada de 25 nm de espesor formada por el metamaterial que denominaremos $\mathrm{Meta}^{p}_{n_P}$, con ligandos de $n_P = 6$ segmentos alquílicos y factores de forma $p = 2,10$ para la superelipse. Esta capa reemplazará a la capa metálica utilizada en las Secciones anteriores. El espesor de las capas de dieléctricos d_{PhS} determina la posición del BGF, debido a que sus índices de refracción se mantendrán constantes. En la Figura 7.12, se muestran los resultados para los espectros de reflectancia calculados para las distintas estructuras y su comparación con $(\mathrm{LH})_3-\mathrm{M}$. En la Figura 7.12a, se muestra el

caso $(LH)_3-M$. En la parte inferior, se muestra la variación del espectro de reflectancia en función del parámetro d_{PhS}, donde se puede observar una rama oscura de baja reflectancia, que se extiende entre (d_{PhS}, λ) =(23 nm, 340 nm) hasta (45 nm, 475 nm) y en particular corresponde al modo Tamm generado por la estructura. En el gráfico superior, se muestra el caso correspondiente a $d_{PhS} = 35$ nm, en el que se observa el modo Tamm a $\lambda = 410$ nm, dentro del BGF de la estructura $(LH)_3$ (en línea negra punteada). Cuando se reemplaza la capa de Ag por $Meta_6^2$ y $Meta_6^{10}$, se obtienen los resultados de la Figura 7.12b y c, respectivamente. En primer lugar, analizaremos el caso de $Meta_6^{10}$. En la parte inferior, se observa que el gráfico bidimensional es cualitativamente distinto que para la estructura $(LH)_3-M$. En particular, en la Figura 7.12b se puede observar una rama de baja reflectancia entre (d_{PhS}, λ) =(23 nm, 340 nm) y (60 nm, 475 nm), que posee un corte alrededor de 405 nm. Cuando se observa la función dieléctrica de $Meta_6^{10}$, se observa que la transición metal-dieléctrico se encuentra alrededor de $\lambda_0 = 400$ nm, que coincide con el corte observado en el gráfico inferior. Este tipo de comportamiento es similar al observado por Avdeeva *et al.* [25], con la diferencia que el parámetro d_{PhS} es reemplazado por el espesor de la capa de metamaterial. El efecto en ambos casos es la aparición de dos tipos de estados, evidenciado por la presencia de dos ramas de baja reflectancia: una a longitudes de onda menores al de la transición metal-dieléctrico ($\lambda < \lambda_0$), y otra a mayores ($\lambda > \lambda_0$). Cuando $\lambda < \lambda_0$, la capa de $Meta_6^{10}$ se comporta como un metal, como se observa en la Figura 7.12c donde se grafica $Re(\epsilon_M)$ y $Im(\epsilon_M)$ para este metamaterial. Por lo tanto, la condición de acoplamiento entre la PhS y $Meta_6^{10}$ produce la aparición de un modo Tamm dentro del BGF del PhS. Sin embargo, cuando $\lambda > \lambda_0$, el metamaterial se comporta como un dieléctrico, el cual forma un estado distinto al modo Tamm, pasando a ser otro tipo de estado localizado, tal como un *defecto* en un PhC. Por esto, la localización de la resonancia se ve disminuida con respecto al modo Tamm, lo cual se observa en el mayor ancho de la rama del estado localizado con respecto a la del modo Tamm, a la vez que su reflectancia no se anula completamente en el centro de la resonancia. También, se puede observar la aparición de una rama de baja reflectancia casi vertical centrada en λ_0. Esta rama aparece debido a la presencia del máximo de absorción del de $Meta_6^{10}$, que corresponde al máximo de $Im(\epsilon_M)$. Es interesante notar que esta rama presenta un desdoblamiento cuando $d_{PhS} = 42$ nm, donde la absorción del metamaterial se une a la rama del modo Tamm para $d_{PhS} < 42$ nm y con la rama del estado localizado para $d > 42$ nm. Por este motivo, se postula que en (d_{PhS}, λ) =(42 nm, 405 nm) se genera un acoplamiento fuerte entre la absorción del metamaterial y el modo Tamm, que

se evidencia por la aparición de un cruce evitado, de forma análoga al cruce evitado que se observa en la Figura 7.10a. En la parte superior de la Figura 7.12c, se graficaron tres espectros de reflectancia para $d_{PhS} = 36; 42; 48$ nm, que corresponden a las líneas punteadas de la gráfica inferior. Se puede observar que en todos los casos, existen dos mínimos locales de reflectancia alrededor de λ_0, correspondientes a los modos Tamm y localizado observados. Es interesante notar que el acoplamiento se da con los modos Tamm, y no con los modos de cavidad, lo cual es un efecto análogo al encontrado al analizar los modos híbridos del sistema MIM$-$(HL)$_2$H$-$MIM.

Para el caso de Meta$_6^2$ (Figura 7.12b), el aspecto cualitativo de los datos y su análisis es análogo al del caso Meta$_6^{10}$. Sin embargo, la aparición del cruce evitado en (d_{PhS}, λ) =(37 nm, 378 nm) es menos marcada que en el caso Meta$_6^{10}$. Esto se debe a la menor absorción del metamaterial, el cual provoca que la diferencia entre el comportamiento metálico y dieléctrico sea menos marcado y provoca que los estados Tamm y localizado sean muy semejantes en el cruce con la absorción. Debido a que el efecto de desdoblamiento es más importante cuanto mayor sea la absorción del metamaterial, se utilizaron aquellos formados por ligandos de $n_P = 6$ y $p = 10$ como ejemplos, debido a que permiten el máximo acoplamiento entre NVs en su estructura y, por ende, mayor absorción.

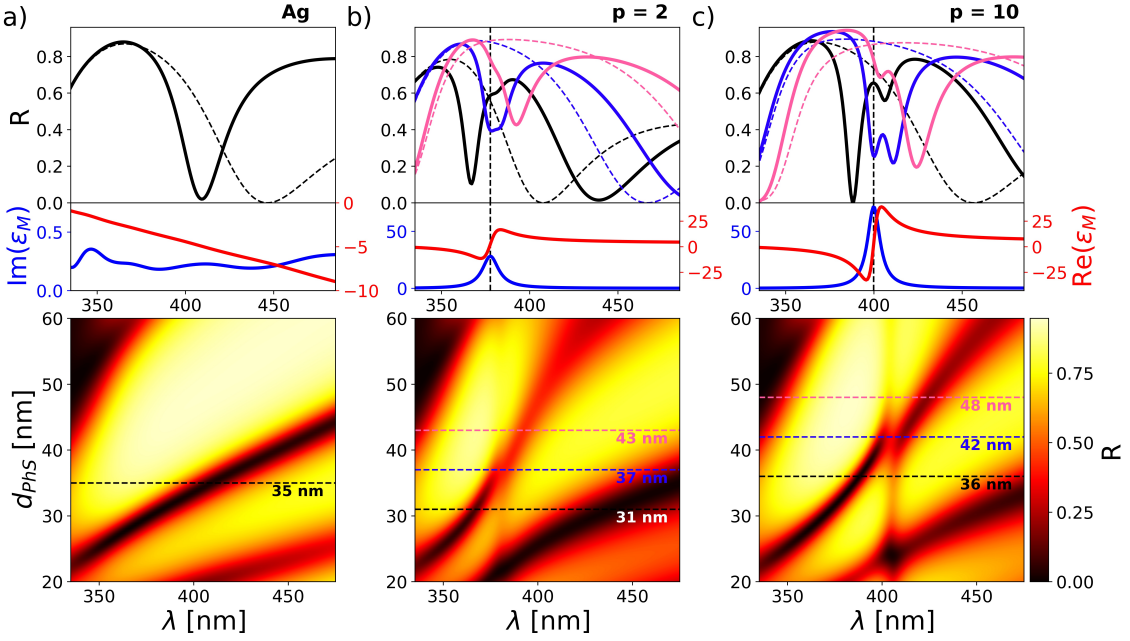


Figura 7.12: Espectros de reflectancia *vs.* d_{PhS} (parte inferior), cortes para d_{PhS} específicos de cada caso y permitividades dieléctricas macroscópicas para (a) $(LH)_3$−M, (b) $(LH)_3$−$Meta_6^2$ y (c) $(LH)_3$−$Meta_6^{10}$. Parámetros de cálculo: $d_H = d_L = d_{PhS}$, $d_{M/Meta} = 25$ nm.

Para analizar el efecto del desdoblamiento en la concentración de energía en el caso $Meta_6^{10}$, se calcularon las distribuciones de $|E|^2$ en función de z y la longitud de onda, para los casos $d_{PhS} = 36, 42, 48$ nm. Estos resultados se muestran en la Figura 7.13, junto con los espectros de reflectancia correspondientes. En la Figura 7.13a, se observa el caso $d_{PhS} = 36$ nm. A 388 nm, se observa un mínimo de reflectancia, que corresponde al modo Tamm del sistema. Tal como se mostró en la Sección 7.1, la PhS presenta una alta concentración de $|E|^2$ en la interfaz entre el metamaterial y la PhS. La máxima concentración observada es de alrededor de 3,5. Esto contrasta con la estructura $(LH)_3$−M, donde las concentraciones máximas encontradas son de alrededor de 8, tal como se observa en la Figura 7.1. Esta diferencia en la concentración de energía se debe a que la absorción provocada por el metamaterial es mayor que para la plata, en la posición del TPP de cada caso (a 400 nm, $Im(\epsilon)_{Ag} = 0{,}21$ y $Im(\epsilon)_{Meta_6^{10}} = 71{,}64$). Por otro lado, se observa un mínimo de reflectancia a 405 nm, cercano al máximo de absorción de $Meta_6^{10}$ (399,9 nm). Este corrimiento no coincide con el máximo de absorción del metamaterial, para el cual de hecho se observa que

no hay un mínimo local de absorción, como consecuencia del acoplamiento fuerte que surge entre el modo Tamm y la absorción del metamaterial. El cruce evitado da lugar a mínimos localizados en posiciones desplazadas de su posición esperada.

En la Figura 7.13b, se observa el caso $d_{PhS} = 42$ nm, que corresponde al cruce evitado de la Figura 7.12. En el espectro de reflectancia se observan dos mínimos de reflectancia, uno a 400 nm y otro a 412 nm. El primero corresponde a la última parte de la rama del modo Tamm de la estructura, mientras que el último corresponde a la primera parte de la rama del modo localizado. En ambos casos, se puede observar una baja concentración de energía en el gráfico de distribución de $|E|^2$, cuyo valor máximo es de alrededor de 1,5 en la interfaz entre el metamaterial y la PhS. Sin embargo, la misma alcanza para poder observar mínimos evidentes en el espectro de reflectancia. Finalmente, en la Figura 7.13c se muestra el caso de $d_{PhS} = 48$ nm. Se observa una resonancia a 425 nm, que corresponde al estado localizado tipo defecto del sistema. La distribución de $|E|^2$ presenta nuevamente un máximo en la zona de la interfaz metamaterial-PhS, con un valor máximo de 1,5. Cuando se compara con el caso $d_{PhS} = 36$ nm, se observa que la resonancia correspondiente al modo Tamm presenta una mayor localización, tanto en la resonancia espectral como en la distribución de $|E|^2$. Este efecto se puede interpretar mediante la analogía de la cuerda con un extremo fijo-libre para el caso en que el metamaterial tiene comportamiento metálico, y libre-libre para el caso en que el metamaterial tiene comportamiento dieléctrico, similar a lo visto en la Sección 7.2 para los casos MIM *vs.* IM.

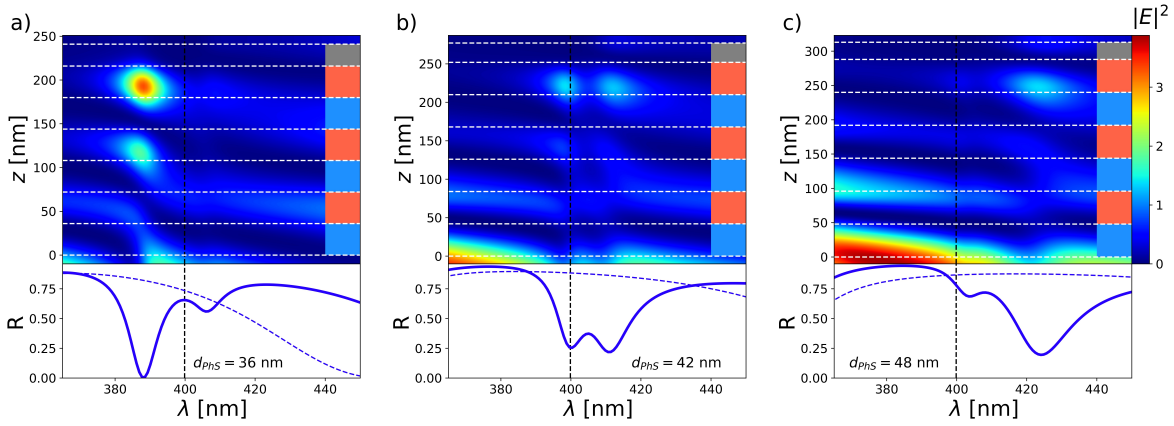


Figura 7.13: Distribuciones de $|E|^2$ y espectros de reflectancia para las estructuras $(\mathrm{LH})_3-\mathrm{Meta}_6^{10}$ (a) $d_{PhS} = 36$ nm, (b) $d_{PhS} = 42$ nm y (c) $d_{PhS} = 48$ nm. Parámetros de cálculo: $d_H = d_L = d_{PhS}$, $d_{\mathrm{M/Meta}} = 25$ nm.

Finalmente, y dados los resultados obtenidos para la estructura simétrica M−$(HL)_2$H−M, se evaluó el efecto de reemplazar la última capa de Ag por $Meta_6^{10}$, rompiendo la simetría original del sistema. Este tipo de estructuras es interesante ya que demostraremos que son capaces de generar dos tipos de modos Tamm distintos, en lugar de los TPPs dobles presentes en el caso original. En la Figura 7.14a, se muestra el espectro de reflectancia en función de d_{PhS}, donde es interesante notar que existen dos ramas de baja reflectancia, en lugar de una única como en los casos anteriores. La rama que se extiende entre (d_{PhS}, λ) =(20 nm, 370 nm) y (47 nm, 500 nm) corresponde al modo Tamm generado por el acople entre la capa de Ag y el PhS, mientras que la rama que se extiende entre (d_{PhS}, λ) = (27 nm, 350 nm) y (42 nm, 400 nm) corresponde al modo Tamm generado por el acople entre el metamaterial y la PhS. En las Figuras 7.14b y c, se grafican los espectros y las distribuciones de $|E|^2$ para los casos d_{PhS} = 36 y 42 nm. Las distribuciones de $|E|^2$ presentan una alta concentración de energía en la interfaz entre la capa de Ag y la PhS, a 444 y 475 nm respectivamente, tal como se espera para el modo Tamm generado por la Ag. También, es importante notar que la rama de este modo Tamm (Ag) se extiende sobre todo el espectro mostrado en la Figura 7.14a. Si bien en 400 nm (el máximo de absorción de $Meta_6^{10}$) la rama presenta un ensanchamiento, esta no desaparece a longitudes de onda mayores, lo cual se debe a que la Ag presenta un comportamiento metálico en todo el rango espectral analizado.

Se observa claramente que el comportamiento de esta rama es cualitativamente distinta a la del Tamm de la Ag. En particular, la progresiva desaparición del modo Tamm del metamaterial a $\lambda > 400$ nm se debe a la transición metal-dieléctrica tal como se discutió para el caso $(LH)_3$−$Meta_6^{10}$. También, se observa la generación de una nueva rama, cuya reflectancia es mayor que el caso Tamm, a $\lambda > 400$ nm, que corresponde a la aparición del modo localizado tipo defecto generada por el metamaterial. Notablemente, se puede ver que, tal como se observó en la Figura 7.12, existe un acoplamiento fuerte entre los estados de resonancia del metamaterial, el estado localizado tipo TPP y el defecto, dando lugar a un acoplamiento mayor que el observado en 7.12c ($(LH)_3$−$Meta_6^{10}$). Nuevamente se muestra que los modos TPP dan lugar a acoplamientos fuertes diferenciándose de los modos de cavidad y que la estrategia de iniciar y finalizar la estructura en capas metálicas/metamaterial ayuda al confinamiento espectral y produce un aumento del acoplamiento entre los distintos estados. En la Figura 7.14b, se observan los modos Tamm tanto del metamaterial como de la Ag para el caso d_{PhS} = 36 nm, a 382 nm y 438 nm respectivamente. La distribución de $|E|^2$

presenta la concentración de energía esperada para un modo Tamm para cada caso, con un máximo ubicado en la interfaz metamaterial-PhS para $\lambda = 382$ nm y en la interfaz Ag-PhS para $\lambda = 438$ nm. Cuando se aumenta d_{PhS} a 42 nm, el modo Tamm correspondiente al metamaterial se atenúa fuertemente, debido a su transición Tamm $\rightarrow$ defecto, como se observa en la Figura 7.14c. Finalmente, un aspecto interesante es la comparación entre los factores de calidad Q_A entre los modos Tamm presentes en la Figura 7.14b, los cuales son de 54,6 para el modo Tamm del metamaterial y de 19,4 para el Tamm de la Ag. La existencia de un factor de calidad alto en el caso del Tamm del metamaterial se debe a que dicho estado se localiza en las cercanías de la transición metal-dieléctrico de Meta_6^{10}, lo que provoca un afinamiento de la resonancia, generando un aumento de Q_A. Por otro lado, es interesante notar que es posible generar modos Tamm con metamateriales que poseen un factor de calidad más alto que un metal simple, aún en la misma estructura, así como la generación de sistemas capaces de concentrar la energía lumínica en distintas regiones de la PhS, dependiendo de la longitud de onda de excitación.

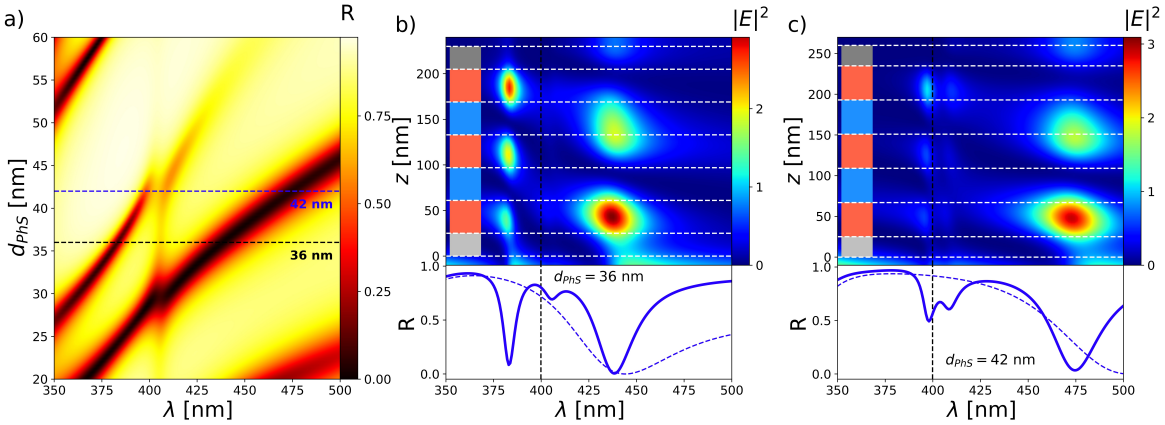


Figura 7.14: (a) Espectro de reflectancia en función de d_{PhS} para la estructura $\text{M}-(\text{HL})_2\text{H}-\text{Meta}_6^{10}$. Distribuciones de $|E|^2$ y espectros de reflectancia para los casos (a) $d_{PhS} = 36$ nm; y (b) $d_{PhS} = 42$ nm. Parámetros de cálculo: $d_H = d_L = d_{PhS}$, $d_{\text{M/Meta}} = 25$ nm.

7.8. Conclusiones parciales

En este Capítulo, se han estudiado la generación y modificación de modos Tamm en estructuras fotónicas, así como sus capacidades para su uso en sensado y concentración de energía lumínica. Las estructuras fotónicas diseñadas presentan un bajo número de ca-

pas, con el objetivo de representar sistemas realizables experimentalmente. El control de la simetría en las estructuras fotónicas encapsuladas entre dos capas metálicas (tanto con PhS de materiales densos como porosos) es un factor determinante en la obtención de resonancias Tamm con altos factores de calidad y figuras de mérito, y la obtención de una alta localización espacial y frecuencial de la energía lumínica, en relación a las resonancias Tamm de estructuras tipo $(LH)_3-M$ típicamente reportadas en bibliografía. Uno de los resultados más interesantes es que la simetría produce dos efectos: las estructura asimétricas producen una intensificación de energía alta, mientras que las estructuras simétricas tipo $M-(HL)_2H-M$ producen los modos Tamm con mayores factores de calidad, pero muy baja intensificación de campo. Esta gran diferencia en el comportamiento de ambas estructuras se debe a la distribución simétrica o asimétrica del campo eléctrico en el interior de la estructura fotónica, dada por la existencia de resonancias Tamm dobles o simples, respectivamente. También, se evaluaron las capacidades de diversas estructuras mesoporosas como sensores por cambio de índice de refracción, donde se observan mejoras significativas en la Figura de Mérito para sistemas embebidos entre dos capas metálicas con respecto a sistemas con una sola capa metálica, debido al aumento del factor de calidad de las resonancia Tamm. Finalmente, se estudiaron estructuras híbridas MIM−PhS−MIM, las cuales pueden presentar efectos de acoplamiento entre los estados ópticos de las distintas cavidades del sistema. La presencia de estados Tamm simples o dobles permitidos en la cavidad central resulta en la generación de modos híbridos entre los estados de cavidad de los MIMs y los estados Tamm. En particular, se demostró que el estado Tamm doble produce un acoplamiento fuerte, generando estados híbridos Tamm-MIM bien diferenciados, en comparación con los casos asimétricos que presentan modos Tamm simples. Para la caracterización de estos acoplamientos, se implementó un modelo semi-cuantitativo basado en la analogía formal entre las ecuaciones de Helmholtz y Schrödinger. Mediante un potencial óptico basado en los índices de refracción de los materiales constituyentes del sistema óptico, se calcularon los autoestados y autofunciones que corresponden a las energías y las distribuciones de campo eléctrico de cada estado óptico. Este modelo permitió confirmar la hibridización entre los estados de cavidad MIM y Tamm que forman las distintas ramas de los espectros de reflectancia de la estructura $MIM-(HL)_2H-MIM$. El parámetro de decaimiento α de las funciones de Hermite utilizadas en el método variacional propuesto permite considerar el grado de acoplamiento entre los distintos modos. El efecto de α sobre los acoplamientos entre estados se correlaciona con la presencia de modos Tamm simples y dobles, siendo estos

últimos lo que poseen valores de α menores.

Los resultados presentados muestran que, a diferencia de los sistemas MIM−I−MIM reportados en bibliografía,[19] los sistemas híbridos MIM−PhS−MIM capaces de generar modos Tamm no sólo permiten la aparición de modos híbridos MIM-Tamm, sino que producen el acoplamiento entre los estados de cavidad de los MIMs tanto en el sustrato como en el superestrato del sistema. Este efecto es análogo al efecto túnel cuántico, donde se conectan a través de ondas que decaen en amplitud dos cavidades que se encuentran a cierta distancia entre ellas. Este tipo de acoplamientos a larga distancia hacen que los sistemas híbridos propuestos resulten atractivos para su utilización en dispositivos optoelectrónicos, ya que pueden permitir la unión de diversos componentes ópticos separados por distancias de varias longitudes de onda.

Finalmente, se estudió la generación de modos Tamm a partir de la interacción de estructuras fotónicas con metamateriales, utilizando los resultados obtenidos por MOLT-CF de sistemas bidimensionales de nanovarillas metálicas, como se explica en el Capítulo 6. Este tipo de modos Tamm presenta diferencias con aquellos generados por metales. En particular, poseen una máxima longitud de onda a la que pueden ser generados, que corresponde a la transición metal-dieléctrico del metamaterial λ_0. Esto se debe a que los modos Tamm solo pueden generarse por acoplamiento entre una estructura fotónica y un material con $Re(\epsilon_M) < 0$. Cuando $\lambda > \lambda_0$, el metamaterial se comporta como un dieléctrico ordinario, por lo que su presencia en la estructura fotónica genera un defecto, el cual es capaz de concentrar energía y posee una resonancia óptica pero con menor factor de calidad y aumento de $|E|^2$ que los modos Tamm. En las cercanías de la transición metal-dieléctrico, se observó que el modo Tamm presenta un desdoblamiento similar al que se observa en la interacción entre los modos Tamm y los modos de cavidad en los sistemas MIM-PhS-MIM. Esto nos permite interpretar estos resultados como el acoplamiento del modos Tamm con la resonancia que poseen los metamateriales. Desde esta perspectiva, se observa que los acoplamientos que producen los modos Tamm con otros modos ópticos presentan un acoplamiento más fuerte que los modos de cavidad simples. También, se estudió la posibilidad de generar dos tipos de modos Tamm en la misma estructura, analizando el caso $\mathrm{M}-(\mathrm{HL})_2\mathrm{H}-\mathrm{Meta}_6^{10}$, donde se observaron las características combinadas de los sistemas $\mathrm{M}-(\mathrm{HL})_2\mathrm{H}-\mathrm{M}$ y $(\mathrm{LH})_3-\mathrm{Meta}_6^{10}$. Este tipo de estructuras tienen el potencial de ser utilizados como sensores multifunción y concentradores de energía multiespectral.

Referencias

[1] L. L. Missoni, G. P. Ortiz, and M. L. M. Ricci, "Understanding the coupling between mim cavities due to single and double tamm plasmon polaritons," *Optical Materials: X*, vol. 20, p. 100273, 2023.

[2] M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R. Abram, J. Chamberlain, A. Kavokin, and I. Shelykh, "Tamm plasmon-polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric bragg mirror," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 16, p. 165415, 2007.

[3] S. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.

[4] M. Catauro, *Sol-Gel Chemistry Applied to Materials Science*. MDPI, 2019.

[5] J. Zhang, L. Zhang, and W. Xu, "Surface plasmon polaritons: physics and applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 11, p. 113001, 2012.

[6] A. Y. Belenkii, "Electronic surface states of crystals," *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 24, no. 5, p. 412, 1981.

[7] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, "Molding the flow of light," *Princet. Univ. Press. Princeton, NJ [ua]*, vol. 12, 2008.

[8] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," *Josa*, vol. 55, no. 10, pp. 1205–1209, 1965.

[9] T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlídal, A. Szeghalmi, E.-B. Kley, and A. Tünnermann, "Materials pushing the application limits of wire grid polarizers further into the deep ultraviolet spectral range," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 11, pp. 1780–1786, 2016.

[10] P. B. Johnson and R.-W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Physical review B*, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.

[11] M. Sasin, R. Seisyan, M. Kalitteevski, S. Brand, R. Abram, J. Chamberlain, A. Y. Egorov, A. Vasil'Ev, V. Mikhrin, and A. Kavokin, "Tamm plasmon polaritons: Slow and spatially compact light," *Applied physics letters*, vol. 92, no. 25, 2008.

[12] C. Kar, S. Jena, D. V. Udupa, and K. D. Rao, "Tamm plasmon polariton in planar structures: A brief overview and applications," *Optics & Laser Technology*, vol. 159, p. 108928, 2023.

[13] J. Israelachvili, "Thin film studies using multiple-beam interferometry," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 44, no. 2, pp. 259–272, 1973.

[14] M. Durach and A. Rusina, "Transforming fabry-perot resonances into a tamm mode," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 86, no. 23, p. 235312, 2012.

[15] R. M. Gazoni, M. G. Bellino, M. C. Fuertes, G. Giménez, G. J. Soler-Illia, and M. L. M. Ricci, "Designed nanoparticle–mesoporous multilayer nanocomposites as tunable plasmonic–photonic architectures for electromagnetic field enhancement," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 14, pp. 3445–3455, 2017.

[16] D. Onna, M. C. Marchi, M. L. Martinez Ricci, and S. A. Bilmes, "Loading insoluble sulfides in mesoporous oxide films from precursors in solution," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 102, no. 1, pp. 264–278, 2022.

[17] M. Fuertes, M. Marchena, M. Marchi, A. Wolosiuk, and G. Soler-Illia, "Controlled deposition of silver nanoparticles in mesoporous single-or multilayer thin films: from tuned pore filling to selective spatial location of nanometric objects," *Small*, vol. 5, no. 2, pp. 272–280, 2009.

[18] A. Sihvola, "Two main avenues leading to the maxwell garnett mixing rule," *Journal of electromagnetic waves and applications*, vol. 15, no. 6, pp. 715–725, 2001.

[19] B. Zappone, V. Caligiuri, A. Patra, R. Krahne, and A. De Luca, "Understanding and controlling mode hybridization in multicavity optical resonators using quantum theory and the surface forces apparatus," *ACS photonics*, vol. 8, no. 12, pp. 3517–3525, 2021.

[20] D. McQuarrie, "Physical chemistry: A molecular approach," *University Science Book*, 1997.

[21] D. Dovzhenko, S. Ryabchuk, Y. P. Rakovich, and I. Nabiev, "Light–matter interaction in the strong coupling regime: configurations, conditions, and applications," *Nanoscale*, vol. 10, no. 8, pp. 3589–3605, 2018.

[22] J. Yang, H. Zhang, T. Wang, I. De Leon, R. P. Zaccaria, H. Qian, H. Chen, and G. Wang, "Strong coupling of tamm plasmons and fabry-perot modes in a one-dimensional photonic crystal heterostructure," *Physical Review Applied*, vol. 18, no. 1, p. 014056, 2022.

[23] V. Caligiuri, M. Palei, G. Biffi, S. Artyukhin, and R. Krahne, "A semi-classical view on epsilon-near-zero resonant tunneling modes in metal/insulator/metal nanocavities," *Nano letters*, vol. 19, no. 5, pp. 3151–3160, 2019.

[24] I. N. Levine, D. H. Busch, and H. Shull, *Quantum chemistry*, vol. 6. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009.

[25] A. Y. Avdeeva, S. Y. Vetrov, and I. V. Timofeev, "Splitting of a tamm plasmon polariton at the interface between a metal and a resonant nanocomposite layer conjugated with a photonic crystal," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 38, no. 6, pp. 1792–1797, 2021.

Capítulo 8

Conclusiones y perspectivas

A lo largo de esta Tesis, se realizó un análisis teórico de diversos aspectos de la termodinámica del autoensamblado de SCNPs utilizando Teoría Molecular (MOLT) y en el uso de sistemas autoensamblados bidimensionales como metamateriales en dispositivos ópticos, mediante la combinación de MOLT con un método de homogeneización del índice de refracción.

En primer lugar, se demostró que MOLT es capaz de reproducir los resultados experimentales encontrados sobre el efecto del solvente en la estabilidad relativa entre las fases supercristalinas fcc y bcc. El resultado más importante fue la predicción de una transición de fase fcc $\rightarrow$ bcc con la disminución del contenido de solvente en el SCNPs. Esta transición se debe a cambios en la entropía traslacional del solvente, que favorecen la estructura bcc con respecto a la fcc en condiciones de baja fracción de solvente. Estos resultados son consistentes con experimentos previos realizados por Bian y Weidman, en donde se observaron transiciones fcc a bcc durante la cristalización inducida por evaporación de solvente en suspensiones de nanopartículas. Notablemente, las predicciones de MOLT sugieren que la formación de SCNPs con estructura bcc por evaporación de solvente ocurre a partir de un estado intermedio bct, que se forma en las etapas iniciales de la cristalización.

Otro resultado importante es que el parámetro adimensional $\lambda = l_P/r_{NP}$, que caracteriza la suavidad de las nanopartículas y sus ligandos, puede usarse como descriptor en el contexto de SCNPs con solvente. Además, se demostró que el valor crítico de λ para la transición fcc a bcc aumenta con el contenido de solvente. Debido a que MOLT incorpora de manera explícita las interacciones entre múltiples cuerpos en el cálculo de energías libres, se

demostró que estas interacciones tienen un efecto significativo en la estabilidad relativa de las diferentes fases supercristalinas. En particular, la aproximación basada en interacciones efectivas de a pares puede llevar a predicciones cualitativamente erróneas en este aspecto, como se evidenció en el caso fcc/bcc.

Mediante el uso de MOLT se investigó la formación de SCNPs que presentan distorsiones tetragonales respecto a las estructuras fcc y bcc. Se evaluaron dos hipótesis discutidas en la literatura para explicar la presencia de dichas estructuras en experimentos: la influencia del sustrato y la anisotropía de las nanopartículas que forman el SCNPs en casos no esféricos. Se encontró que para SCNPs en *bulk*, las estructuras bct resultan inestables respecto a fcc y bcc en todos los casos estudiados. En el caso de películas delgadas formadas por nanopartículas esféricas, las estructuras bct se estabilizan sólo en una pequeña región del diagrama de morfologías, lo que indica que la presencia del sustrato no es un factor determinante en la formación de estas estructuras. Sin embargo, para nanopartículas con morfología de octaedro truncado en SCNPs en *bulk*, se encontró que las estructuras bct son estables en una amplia región del diagrama de morfologías. Este resultado apoya la hipótesis de que la presencia de estructuras bct en experimentos está relacionada con la forma no esférica de los nanocristales utilizados, particularmente en SCNPs formados por calcogenuros de plomo y cadmio.

En los cálculos mencionados, se asumió que las distribuciones de ligandos eran independientes del plano cristalino al que estaban ligadas, lo que indica que las diferencias cristalográficas no son un requisito necesario para la estabilización de estructuras bct. Este resultado puede explicar la observación de estructuras bct en SCNPs formados por nanopartículas de plata y oro recubiertas de ligandos alquílicos, cuyos núcleos no son esféricos, pero tampoco tienen la morfología de octaedro truncado. Sin embargo, la distribución anisotrópica de las distancias entre el centro de la nanopartícula y su superficie podría generar la ruptura de simetría observada experimentalmente, favoreciendo la formación de estructuras bct sobre las estructuras fcc y bcc de mayor simetría.

Los resultados obtenidos pueden relacionarse con diversas observaciones experimentales en diferentes materiales del núcleo de las nanopartículas. Aunque el modelo utilizado fue parametrizado específicamente para nanocristales de PbS en hexano, se espera que las predicciones sean extrapolables a otros solventes, siempre que los ligandos utilizados sean neutros y que las nanopartículas se encuentren en un buen solvente para estos ligandos, por ej.: tolueno y octano. En el caso de solventes polares, como el cloroformo, es probable que

las predicciones no sean cualitativamente correctas, ya que las interacciones entre ligandos se vuelven más relevantes en la energía libre. Es importante notar que las interacciones entre los núcleos de las nanopartículas tienen una contribución pequeña en comparación con la energía libre total.

Con el objetivo de extender el rango de aplicación de MOLT, se presentó una nueva implementación denominada MOLT-CF (*Molecular Theory for Compressible Fluids*), una metodología basada en una aproximación de campo medio que describe el comportamiento termodinámico de sistemas de materia blanda compresibles. MOLT-CF utiliza la ecuación de estado de Carnahan-Starling para esferas rígidas para describir las repulsiones entre segmentos moleculares, eliminando la hipótesis de incompresibilidad de la formulación original de MOLT.

La capacidad de MOLT-CF para modelar las isotermas de presión-volumen de un solvente típico como el hexano fue demostrada mediante la observación de una transición de fase de primer orden a temperaturas menores que la crítica. También se encontró un buen acuerdo entre el volumen específico del hexano líquido en equilibrio con su vapor a 387 K, la temperatura utilizada en los cálculos presentados. Además, los resultados obtenidos con MOLT-CF son consistentes con los obtenidos previamente mediante MOLT, lo cual se debe a que en SCNPs en equilibrio, la densidad de segmentos de ligandos y solventes en la red supercristalina se mantiene aproximadamente constante con respecto a la variación del parámetro de red. Esto sugiere que la manipulación de la presión del solvente podría ser una estrategia para el control preciso de las propiedades de un SCNPs.

Con el objetivo de validar el nuevo modelo, se realizaron simulaciones de dinámica molecular de grano grueso para comparar con los resultados estructurales y termodinámicos obtenidos con MOLT-CF, encontrando una excelente correlación en la energía libre de Helmholtz para un SCNPs bcc en ausencia de solvente. Esto indica que MOLT-CF es adecuado para la exploración sistemática de parámetros (como el largo y densidad superficial de ligandos) debido a su bajo costo computacional en comparación con otras metodologías. Sin embargo, el uso del modelo de Carnahan-Starling limita su aplicación a sistemas donde los segmentos moleculares, tanto del solvente como del ligando, tienen tamaños similares. Esta restricción podría superarse mediante la extensión del formalismo a funcionales de mezclas binarias, como la ecuación de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland.

El modelo de MOLT-CF puede ser utilizado en la predicción de la estabilidad relativa de SCNPs binarios, debido a que la exploración sistemática de los diversos parámetros que

describen el sistema (tales como radios de ambos tipos de NP y sus respectivos ligandos) es de difícil accesibilidad para métodos tradicionales como la dinámica molecular. En este sentido, el grupo de Materiales e Interfases Blandas está trabajando actualmente con el grupo del Dr. Alex Travesset (*Iowa State University*) en la confección de diagramas de fase para SCNPs binarios y su validación por dinámica molecular.

Desde la perspectiva de la óptica de materiales, se ha utilizado MOLT-CF para el estudio de las propiedades dieléctricas de materiales bidimensionales formados por nanovarillas (NVs) metálicas en un entorno dieléctrico. El estudio termodinámico mediante MOLT-CF permitió entender la estabilidad estructural de los metamateriales en función de su parámetro de red y su forma. Se implementó un método capaz de calcular la función dieléctrica del metamaterial, a partir de la estructura y distribución de ligandos en los sistemas de equilibrio estudiados por MOLT-CF. El método electromagnético utilizado tiene una ventaja importante con respecto a otros métodos y modelos analíticos típicamente utilizados, debido que su uso no se limita a sistemas con bajas fracciones de llenado de las inclusiones en el material compuesto, a la vez que incorpora la forma y distribución de todas las especies presentes. Mediante el estudio de las funciones dieléctricas obtenidas, se demostró que la respuesta óptica depende tanto de la fracción metálica como de la forma de las NVs. También, se observó que los resultados obtenidos mediante la metodología propuesta presentan diferencias importantes con modelos más simples, tales como sistemas binarios o de tipo *core-shell*, En particular, el acoplamiento entre NVs influye en la intensidad y posición de las resonancias, con efectos notables a medida que el empaquetamiento se vuelve más compacto. Sin embargo, es importante notar que no es posible acceder a sistemas muy comprimidos (bajos parámetros de red), debido a las repulsiones entre las NVs vecinas, por lo que los valores máximos de acercamiento deben ser considerados cuando se modelan este tipo de metamateriales. Estos hallazgos son clave en la integración de metamateriales con estructuras fotónicas 1D para la generación de estados ópticos localizados en la región visible.

Finalmente, se estudió una posible aplicación de los metamateriales estudiados para la generación de modos Tamm en estructuras fotónicas unidimensionales. Se demostró el potencial para la generación y control de modos Tamm, con aplicaciones en sensado y concentración de energía lumínica. Se comprobó que la simetría de las estructuras, ya sean densas o porosas, influye significativamente en los factores de calidad y localización de las resonancias. Las estructuras con distribución simétrica del campo eléctrico generan resonan-

cias con mayores factores de calidad, mientras que las asimétricas logran intensificaciones de campo superiores en zonas específicas. Se exploraron sistemas mesoporosos para sensado óptico, evidenciando que la incorporación de capas metálicas adicionales mejora la Figura de Mérito de los sensores debido al incremento del factor de calidad de los modos Tamm. Actualmente, se está trabajando en colaboración con el grupo de la Dra. Cecilia Fuertes (Comisión Nacional de Energía Atómica) en la síntesis y caracterización de estructuras M-PhS-M, con resultados prometedores en la observación de los modos Tamm simples y dobles predichos en el Capitulo 7. También se estudiaron estructuras híbridas MIM-PhS-MIM, donde el acoplamiento entre los estados ópticos de diferentes cavidades permitió generar modos híbridos Tamm-MIM, con un comportamiento análogo al efecto túnel cuántico. El análisis mediante un modelo semi-cuantitativo basado en la analogía entre las ecuaciones de Helmholtz y Schrödinger permitió utilizar un modelo sencillo del sistema óptico para caracterizar algunas de sus propiedades. En particular, se comprobó que los estados ópticos observados en ciertas regiones del espectro de reflectancia presentan componentes tanto de los modos Tamm como de los modos de cavidad de los MIMs, caracterizándolos como modos híbridos MIM-Tamm. A partir de estos resultados, se exploró la generación de modos Tamm mediante la interacción con metamateriales, encontrando que estos presentan limitaciones en la longitud de onda a la que pueden ser excitados, dependiendo de la transición metal-dieléctrico del material. La interacción de los modos Tamm con las resonancias propias de los metamateriales en las cercanías de la transición metal-dieléctrico produce estados híbridos, similares a los encontrados en sistemas MIM-Tamm. Nuevamente, los modos Tamm presentaron un acoplamiento mayor que los modos de cavidad de las PhS estudiadas. Uno de los resultados más interesantes en este sentido es la posibilidad de generar múltiples modos Tamm en la misma estructura, al utilizar sistemas combinados M-PhS-Meta. Así, se ha podido verificar la generación de modos Tamm y modos localizados tipo defecto, a distintas longitudes de onda y cuyo confinamiento de energía es dependiente de la posición dentro de la PhS. Esto es un resultado interesante debido al potencial de este tipo de sistemas para la construcción de sensores multifunción y concentradores de energía multiespectral.

Trabajos publicados

Durante el trascurso de la presente Tesis Doctoral, se realizaron diversas publicaciones científicas en revistas internacionales con referato, que se detallan a continuación.

Publicaciones directamente relacionadas con la Tesis

1. **Missoni, Leandro L.**, and Mario Tagliazucchi. "The phase behavior of nanoparticle superlattices in the presence of a solvent." *ACS nano* 14.5 (2020): 5649-5658.

2. **Missoni, Leandro**, and Mario Tagliazucchi. "Body centered tetragonal nanoparticle superlattices: why and when they form?." *Nanoscale* 13.34 (2021): 14371-14381.

3. Zaldivar, G., Perez Sirkin, Y. A., Debais, G., Fiora, M., **Missoni, L. L.**, Gonzalez Solveyra, E., & Tagliazucchi, M. "Molecular theory: A tool for predicting the outcome of self-assembly of polymers, nanoparticles, amphiphiles, and other soft materials." *ACS omega* 7.43 (2022): 38109-38121.

4. **Missoni, Leandro Luis**, Guillermo Pablo Ortiz, and María Luz Martínez Ricci. "Understanding the coupling between MIM cavities due to single and double Tamm plasmon polaritons." *Optical Materials: X* 20 (2023): 100273.

5. **Missoni, L. L.**, Upah, A., Zaldívar, G., Travesset, A., & Tagliazucchi, M. "Solvent Isotherms and Structural Transitions in Nanoparticle Superlattice Assembly." *Nano Letters* 24.17 (2024): 5270-5276.

6. Upah, A., **Missoni, L.**, Tagliazucchi, M., & Travesset, A. "Temperature dependence of phase diagrams and dynamics in nanocrystal assembly by solvent evaporation." *Soft Matter* 21.9 (2025): 1686-1698.

7. **Leandro Luis Missoni**, Guillermo P. Ortiz, Mario Tagliazucchi, and María Luz Martínez Ricci, "Multiscale analysis of 2D metamaterials: from thermodynamics to hybridization of TPP-type localized modes in photonic structures", *en redacción.*

Otras publicaciones

1. **Missoni, L. L.**, Ortiz, G. P., Ricci, M. L. M., Toranzos, V. J., & Mochán, W. L. "Rough 1D photonic crystals: A transfer matrix approach." *Optical Materials* 109 (2020): 110012.

2. Fleite, S. N., García, A. R., De los Santos, C., **Missoni, L. L.**, Torres, R., Lagorio, M. G., & Cassanello, M. "Simulation and optimization of a lamella settler for cattle feedlot wastewater treatment and nutrients recovery. Experimental validation in the field." *Heliyon* 6.12 (2020).

3. Debais, G., **Missoni, L. L.**, Sirkin, Y. A. P., & Tagliazucchi, M. "Theoretical treatment of complex coacervate core micelles: structure and pH-induced disassembly." *Soft Matter* 19.39 (2023): 7602-7612.

4. Bonoli, S. F., **Missoni, L. L.**, Perez Sirkin, Y. A., & Tagliazucchi, M. "Nonohmic Ionic Conductivity and Bulk Current Rectification in Nanoparticle Superlattices." *The Journal of Physical Chemistry C* 128.25 (2024): 10723-10732.