

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

MONOGRAFÍA

**Modelamiento y Simulación del Proceso de Síntesis de
Nano-Partículas BaTiO₃ por el Método de Hydrothermal
Synthesis**

Autor:

Juan Camilo LÓPEZ RAMÍREZ

Director:

Juan Gabriel RAMÍREZ, Dr.Sc.

Monografía para optar por el título de Físico

Nanomagnetismo
Departamento de Física

18 de junio de 2018

Índice general

Resumen	1
1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Estado del arte	4
4. Marco teórico	6
4.1. Descripción del sistema	6
4.2. Estructuras de BaTiO ₃	7
4.3. Simulaciones de dinámica molecular	9
Modelo <i>core/shell</i>	9
Modelo TIP4P del agua	10
5. Metodología	11
5.1. Ejecución de scripts	11
5.2. Creación del sistema a nivel atómico	11
5.3. Evolución del sistema	17
5.4. Difracción de rayos X	18
6. Cálculo del estrés	18
7. Análisis y discusión de resultados	19
8. Conclusiones	24
9. Agradecimientos	27
1. Anexos	31
1.1. Estructura de una molécula de agua	31
1.2. Estructura de una molécula de BaTiO ₃	31
1.3. Ubicación determinista de las moléculas	31
1.4. Locación de recursos	34
1.5. Encabezado del archivo de moléculas de agua	34
1.6. Código para la creación del sistema usando packmol	35
1.7. Encabezado del archivo de BaTiO ₃	35
1.8. Superposición de cajas de simulación por medio del uso de un pistón o aceleración constante	36
1.9. Creación de iones para la simulación	37
1.10. Simulaciones de creación de nanopartículas	38

1.11.	Simulaciones de cambios de fases	40
1.12.	Cálculo de patrón de difracción de rayos X y del perfil atómico de estrés .	41
1.13.	Simulaciones basadas únicamente en el método <i>core/shell</i>	42
	Referencias	45

Índice de figuras

1.	Analogía entre sistema presurizado y caja de simulación (Imagen del reactor tomada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Batch_reactor.2.jpg).	6
2.	Estructura cúbica del BaTiO ₃ , a la izquierda se muestran los espacios octaédricos, y a la derecha los enlaces. En verde se muestra el titanio, en azul el bario y en rojo el oxígeno [25, 26].	7
3.	Estructura tetragonal del BaTiO ₃ [25, 26].	8
4.	Estructura ortorrómbica del BaTiO ₃ [26, 27].	8
5.	Fase rombohédrica del BaTiO ₃ [26, 27].	8
6.	Modelo de 4 sitios de la molécula de agua [30].	11
7.	Molécula de H ₂ O.	12
8.	Molécula de BaTiO ₃ .	13
9.	Compresión del agua en un espacio reducido.	14
10.	Cajas de simulación con H ₂ O (superior) y BaTiO ₃ (Mitad).	15
11.	Agua llenando los espacios disponibles en la caja de simulación.	16
12.	Distribución de Maxwell-Boltzmann [32].	17
13.	Simulación original del sistema de solución acuosa de BaTiO ₃ bajo la descripción de <i>core/shell</i> . Se observa la disociación de los núcleos y cascarones de hidrógeno.	20
14.	Sistema de agua con movimiento libre.	21
15.	Sistema de agua con una pequeña aceleración hacia una de las esquinas de la caja.	22
16.	Aglomeración de moléculas de H ₂ O en el modelo híbrido <i>core/shell</i> -TIP4P.	28
17.	Nanopartículas de BaTiO ₃ .	29
18.	Patrón de difracción de rayos-X obtenido para las nanopartículas de BaTiO ₃ con una longitud de onda de 1.54 Å.	29
19.	Patrón de difracción medido en películas delgadas de BaTiO ₃ que presentan estructura tetragonal [35].	29
20.	Componente \hat{x} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.	30
21.	Componente \hat{y} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.	30
22.	Componente \hat{z} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.	30

Índice de tablas

1.	Parámetros de interacciones atómicas.	10
2.	Parámetros del modelo TIP4P del agua.	11
3.	Parámetros de potenciales de enlaces y ángulos para el agua.	12

1. Resumen

En este trabajo se presenta una metodología para hacer simulaciones de sistemas de dinámica molecular, orientadas a la formación de nanopartículas de titanato de bario (BaTiO_3), por medio del método de *hydrothermal synthesis*, el cual implica la presencia de BaTiO_3 en soluciones acuosas. Para ello se escogió un modelo de interacción de potenciales de Buckingham para el BaTiO_3 , siguiendo los parámetros propuestos para un modelo de *core/shell*, más general; en adición a esto, se usó un modelo de potenciales TIP4P/2005 para el agua, de forma que se capturara su comportamiento en estado líquido. En general, se muestran diferentes métodos para la creación de un sistema estable de dinámica molecular con propiedades basadas en procesos reales de síntesis de BaTiO_3 . En este orden de ideas, se obtuvo que el método más efectivo, para lograr establecer una configuración inicial estable para las simulaciones, implicaba la creación de moléculas de H_2O y BaTiO_3 de forma determinista, para luego empujar el agua hacia el titanato de bario con la ayuda de un pistón (pared móvil), hasta que se lograra la superposición de las cajas de simulación con los dos tipos de partículas. Al sistema resultante se le permitió evolucionar en el tiempo, sujeto a la acción de potenciales intermoleculares. Esto, dio como resultado la formación de dos nanopartículas de BaTiO_3 con un número aproximado de 17 moléculas de BaTiO_3 y un radio de 42.5 nm, a partir de un sistema con 4096 moléculas de H_2O y 125 moléculas de BaTiO_3 , confinadas a una caja de dimensiones $60 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$, a una temperatura de síntesis de 600 K. Las nanopartículas obtenidas son de tamaño inferior a las nanopartículas generadas en el proceso de síntesis, las cuales tienen un tamaño cercano a los 100 nm, se concluyó, entonces que se requiere de un sistema de mayor número de moléculas para aproximarse a la formación de moléculas con propiedades similares a las de los procesos de síntesis.

2. Introducción

El titanato de bario (BaTiO_3) es un material con estructura de perovskita, que exhibe propiedades ferroeléctricas [1]. A nivel de nanopartículas, además se presentan propiedades ferromagnéticas. La presencia de estos dos comportamientos al mismo tiempo, es bastante rara en un material [2], por lo cual es de interés tener una descripción completa del sistema a nivel de nanoescala.

Sobre otros materiales del tipo perovskita se han hecho diferentes observaciones experimentales sobre su estructura, en la ferrita de bismuto (BiFeO_3), por ejemplo, se descubrió que se formaban bandas de estrés [3], las cuales podrían explicar la existencia de las propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas [4]. Se cree que este mismo tipo de patrones se deben poder observar en el BaTiO_3 , al ser similares estructuralmente.

En este sentido, se dice que el que el mecanismo de fabricación de las nanopartículas de BaTiO_3 , puede dar lugar a la formación de estos patrones. Sin embargo, la observación de dichos patrones requiere de la reconstrucción de la fase de mediciones de difracción de rayos-X, hechas sobre una de las nanopartículas en cuestión, para lo cual son necesarias mediciones sobre distintas regiones de la nanopartícula y el uso de algoritmos de reconstrucción de fase a partir de patrones de difracción [5].

Dada la escala de trabajo, esto requiere de acceso a fuentes pulsadas de rayos-X, que permitan obtener suficiente resolución espacial sobre la nanopartícula [6], de forma que sea posible obtener una reconstrucción precisa con los algoritmos disponibles [7], lo cual no es plausible para un gran número de muestras en el corto plazo, dado que esto resulta costoso y este método es destructivo, lo cual dificulta la realización de múltiples mediciones sobre una misma muestra.

Una alternativa mucho menos costosa, y que no implica la reconstrucción de fases de patrones de difracción, consiste en realizar simulaciones atomísticas que permitan reproducir la formación de nanopartículas de BaTiO_3 en un ambiente controlado, como el usado en procesos como sol-gel, *sintering* y *hydrothermal synthesis* [8]. La gran ventaja de hacer una descripción de este tipo radica en el hecho de que se obtiene directamente la estructura de interés sin necesidad de hacer reconstrucciones de ningún tipo, por lo cual se puede proceder a hacer análisis detallados de las propiedades de la muestra de forma directa.

En este trabajo en particular se examinarán las propiedades de las nanopartículas de BaTiO_3 , para tratar de entender el porqué ocurren propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas [1]. Usualmente, las propiedades ferromagnéticas se atribuyen a vacancias de oxígeno en la superficie de las nanopartículas [1], mientras que las propiedades ferroeléctricas se atribuyen a la acumulación de cargas en la muestra [1]. También se da un enfoque hacia los métodos de *hydrothermal synthesis*, en los cuales se hace uso de un recipiente en el cual se encuentran agua y otros reactivos necesarios para la formación de nanopartículas.

En este método se manejan temperaturas de trabajo de 563 K a 693 K y presiones típicas de 30 MPa [9]. En estas condiciones, el agua permanece líquida y reduce considerablemente su polaridad [10], esto hace que compuestos como las sales y los óxidos empiecen a precipitarse en la solución de forma que es posible obtener nanopartículas de compuestos como el BaTiO_3 . En esta situación se tendrá que sitios de nucleación empiezan a aparecer en los lugares de mayor concentración [11], lo cual tiene sentido considerando que en éstos se tiene el mayor acercamiento posible de las moléculas, permitiendo su interacción para dar paso a sistemas de menor energía que el de una solución uniforme.

Para modelar las reacciones y obtener la evolución del sistema existen distintos tipos de métodos. Hay métodos probabilísticos como Monte Carlo que permiten obtener las propiedades macroscópicas de un sistema [12], métodos deterministas como *molecular dynamics* y métodos puramente cuánticos como *density functional theory* (DFT).

Molecular dynamics, permite analizar la forma en la que se dan procesos de cristalización, dando una descripción atomística de los mismos, por medio del uso de potenciales que caractericen la interacción entre moléculas [13]. Este método es altamente determinista, toda vez que su dinámica está dada por la evolución de las ecuaciones diferenciales de Newton, en su nivel más básico. Un método determinista es precisamente lo que se necesita en estos casos, dado que se requiere saber con exactitud la forma en que se organizan las moléculas para formar estructuras más complejas. La componente aleatoria estará dada, entonces, por la ubicación inicial de las moléculas y la distribución probabilística de las velocidades, asegurando que el resultado que se obtenga sea general.

Este tipo de descripciones puede hacerse tan complicada como sea necesario, siendo posible incluir incluso descripciones cuánticas del sistema. Esto es útil si se quiere examinar la formación de enlaces químicos o determinar la distribución de cargas que permiten obtener de manera automática la forma de las moléculas y las reacciones químicas presentes en el sistema de interés.

En este trabajo se busca la descripción más sencilla posible, teniendo un sistema de moléculas sujetas a potenciales intermoleculares, cuyo movimiento se encuentra dado por las ecuaciones de Newton como se describe en la [Subsección 4.3](#). La simulación de efectos cuánticos requiere de un poder computacional mucho mayor al actualmente disponible y además requiere de descripciones mucho más complejas que no se pueden manejar con la disponibilidad actual de tiempo, recursos y conocimientos con los que se inició este trabajo. En este orden de ideas, se plantean simulaciones deterministas en las cuales las moléculas se pueden agregar de forma que minimicen la energía del sistema y alcancen posiciones estables en la simulación. Esto permite reproducir la formación de partículas policristalinas y cambios estructurales en las mismas cuando se cambian parámetros como la presión y la temperatura [14].

Dado que el proceso de síntesis se da a altas temperaturas, es posible que las variaciones en el estrés de las partículas puedan ser capturadas por cambios de fase al bajar la temperatura de las mismas. Para poder reproducir esto, se usan modelos de potencial que sean aptos para la

descripción de sólidos iónicos, como el modelo *core/shell* [14], que ya se ha usado con éxito para reproducir cambios en las constantes de estructura de materiales como el cloruro de sodio y el BaTiO_3 en *bulk*.

3. Estado del arte

En el campo de la teoría de nucleación se han realizado diferentes estudios en la formación de precipitados en soluciones heterogéneas [15] o en líquidos superfríos [16], a partir de simulaciones atomísticas. Sin embargo, existen muy pocos estudios de la formación de precipitados en soluciones acuosas como las que se estudian en este trabajo, lo cual supone un desafío en cuanto al modelado del sistema de interés.

Uno de las mayores dificultades del sistema a estudiar consiste en capturar las interacciones de las moléculas de H_2O . En particular, no se han encontrado potenciales del agua específicos para el trabajo con soluciones, teniendo descripciones únicamente para la interacción del agua con superficies de otros materiales [17] o para sistemas en los que se confina agua como nanotubos de carbono [18].

Existen también modelos complejos de potencial que pueden ser aptos para modelar el sistema completo, tal como el ReaxFF, para el cual se han estudiado potenciales para sistemas de H_2O [19], BaTiO_3 [20] y otros compuestos del tipo perovskita, como el BaZrO_3 [21]. Este modelo es bastante completo en cuanto al estudio de fenómenos de cristalización y formación de enlaces entre moléculas, dado que en éste se permite la formación dinámica de enlaces a partir de parámetros calculados por medio de métodos de mecánica cuántica [22].

Con un modelo de este tipo, el problema se reduce a buscar los parámetros que mejor se ajustan a interacciones entre H_2O y BaTiO_3 , lo cual permitiría simular con dinámica molecular los desplazamientos de las moléculas y posterior formación de nanopartículas como precipitados en la solución. A pesar que solo es necesario ajustar un máximo de 6 interacciones para el total de combinaciones posibles de los átomos que componen las dos moléculas en el sistema, esto no es factible, dado que los potenciales de ReaxFF poseen un gran número de parámetros que son ajustados para cada interacción particular con cálculos de mecánica cuántica [22]; lo cual supone que la realización de dichas simulaciones escapan el alcance de este proyecto, por lo cual se opta por usar otros modelos de potencial.

Las descripciones *core/shell*, pueden ser entonces las más adecuadas para el sistema, puesto que tienen pocos parámetros al tiempo que describen las interacciones de manera precisa, reproduciendo los resultados esperados desde la mecánica cuántica [14]. El único problema con el cual cuenta dicho modelo es la descripción de átomos livianos como el hidrógeno, puesto que se trata de un modelo con cascarones en los cuales se concentra una pequeña parte de la masa total del átomo [14], lo cual en el caso del hidrógeno lleva a divergencias que producen comportamientos no físicos del mismo.

Por esta razón se opta por utilizar un modelo híbrido de *core/shell* para el BaTiO₃ y TIP4P para el agua, toda vez que se ha comprobado que el segundo reproduce las propiedades del agua en sus fases líquida y sólida [23], tomando los potenciales entre las dos especies moléculas de simulaciones hechas por [17] para sistemas de TiO₂.

Cabe anotar que si bien un modelo de interacción híbrido también es posible con el método de ReaxFF, esto acarrea un mayor costo computacional, imposibilitando la realización de simulaciones con ese modelo, dado que un requerimiento clave es el tener un gran número de moléculas de forma que se pueda dar la formación de nanopartículas.

Si el poder computacional no fuera un limitante, sería posible hacer uso de DFT en las moléculas de interés del sistema (BaTiO₃), para tener directamente las reacciones químicas que se dan en el sistema.

De hecho, desde el punto de vista cuántico es posible simular reacciones químicas hacia adelante y hacia atrás en el tiempo, además de obtener la estructura de los orbitales de los átomos y de las moléculas en sí. Una práctica muy común, adoptada por la química computacional desde 1990, ha sido la de aplicar DFT únicamente a las regiones de interés de las moléculas. En un sistema simple como el que se propone en este trabajo, esto implicaría enfocarse en las interacciones cuánticas del BaTiO₃.

A pesar de que ésta es la alternativa más completa disponible, cada molécula en la que se considere DFT implica un incremento exponencial en el uso de recursos computacionales. En un sistema de muchos cuerpos como el propuesto, esto necesitaría muchos recursos y podría demorarse mucho tiempo, por lo cual no se puede usar DFT por sí sola.

Otras posibles aproximaciones a problemas de este tipo, consisten en el uso de métodos de Monte Carlo, que dan una descripción estadística del sistema. Esto es útil por ejemplo en la simulación de deformación de sistemas sólidos, ya que permite extraer propiedades de los mismos [12]. En sistemas de tipo acuoso, este tipo de métodos también permite estimar la formación de precipitados, por medio de cálculos de solubilidad y variables como la energía libre [12]. Sin embargo, se escoge el método de dinámica molecular sobre el método de Monte Carlo, dado que para entender la estructura en la que se forman las nanopartículas, se requiere de una descripción microscópica del sistema y no de la obtención directa de propiedades macroscópicas.

En trabajos futuros, se podría examinar la posibilidad de usar métodos de Monte Carlo en conjunto con métodos de dinámica molecular, dado que se sabe que los procesos de fabricación de nanopartículas por *sintering*, *hydrothermal flow* y *sol-gel*, dependen de un aumento relativo de la concentración de los solutos en una región del espacio [11]. En general, se dice que en regiones de mayor concentración se forman solutos, dado que esto permite reducir la energía libre del sistema y el tamaño de las nanopartículas se ve limitado por ésta.

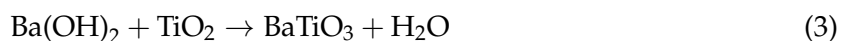
Este tipo de análisis es valioso para determinar distribuciones de tamaños de nanopartículas, descripciones básicas de la forma de las mismas y eficiencia de los procesos de síntesis, pero no es apto para determinar la estructura de las nanopartículas.

4. Marco teórico

4.1. Descripción del sistema

En primer lugar se debe tener una descripción del sistema, por esta razón se recurre a analizar las especies de moléculas presentes, así como sus concentraciones de acuerdo con relaciones estequiométricas.

Las ecuaciones químicas que describen la formación de BaTiO_3 son:



Donde en el proceso de *hydrothermal synthesis* se manejan concentraciones típicas de 0.1 M TiO_2 y 0.12 M Ba(OH)_2 , donde se dan eficiencias de conversión del TiO_2 entre 54 % (a 573 K) y 90 % (a 673 K) [24].

Aquí el sistema simulado consiste de una caja cúbica de fronteras periódicas de 50 Å con las moléculas confinadas en ella, sujetas potenciales como se describe en [Subsección 4.3](#).

En este caso, el número de partículas de la simulación fue calculado a partir de las dimensiones de la caja y condiciones de presión necesarias para aproximarse al experimento. Como tal, lo que se propone es una analogía entre el recipiente presurizado a temperaturas típicas del proceso y un entorno de simulación, como se muestra en la [Figura 1](#).



FIGURA 1: Analogía entre sistema presurizado y caja de simulación (Imagen del reactor tomada de https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Batch_reactor.2.jpg).

Para la formación de las nanopartículas en el sistema propuesto se dividió el proceso en distintos pasos con dinámicas particulares que permitieran llegar a la estructura final esperada de las nanopartículas.

En primer lugar, se consideró un modelo de tipo Buckingham para las interacciones en el BaTiO_3 , con parámetros tomados del modelo *core/shell*, como se describe en la [Sección 4.3](#), sin división de cargas. Al mismo tiempo, se usó un modelo de TIP4P del agua, el cual propone cuatro sitios de carga para el agua y es adecuado para sistemas de agua líquida, como se presenta en la [Sección 4.3](#) [23]. Después, se retiraron las moléculas de agua y se realizó un enfriamiento de 600 K a 300 K usando un modelo completo *core/shell*, buscando obtener la topología real de las partículas a temperatura ambiente, partiendo del caso de estructura cúbica a altas temperaturas.

4.2. Estructuras de BaTiO_3

A temperaturas de trabajo alrededor de los 600 K se tiene que la estructura del BaTiO_3 es cúbica como se observa en la [Figura 2](#). Esto nos permite pensar las moléculas como conjuntos de átomos en los que los enlaces forman ángulos rectos, lo cual es bastante conveniente a la hora de crear el archivo de posiciones de los átomos.

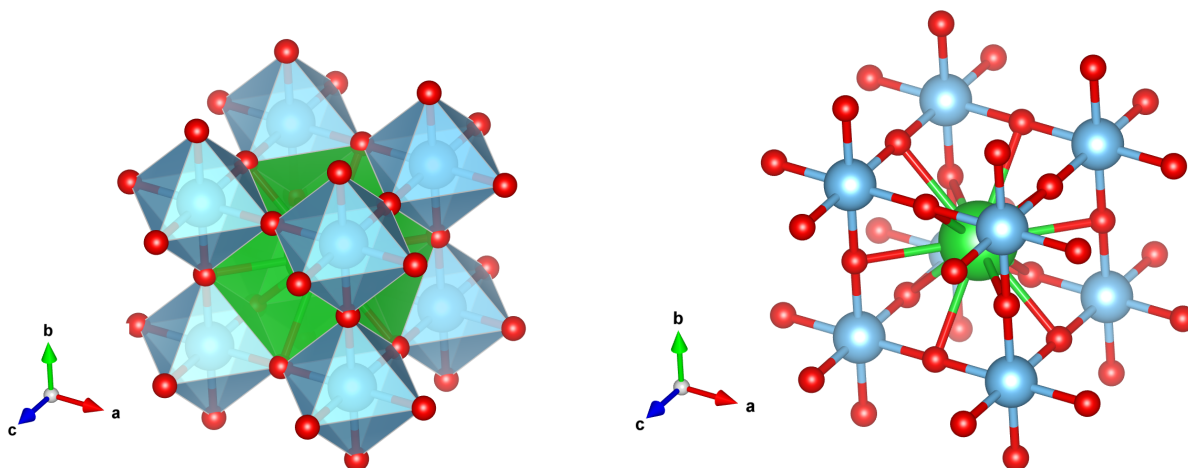
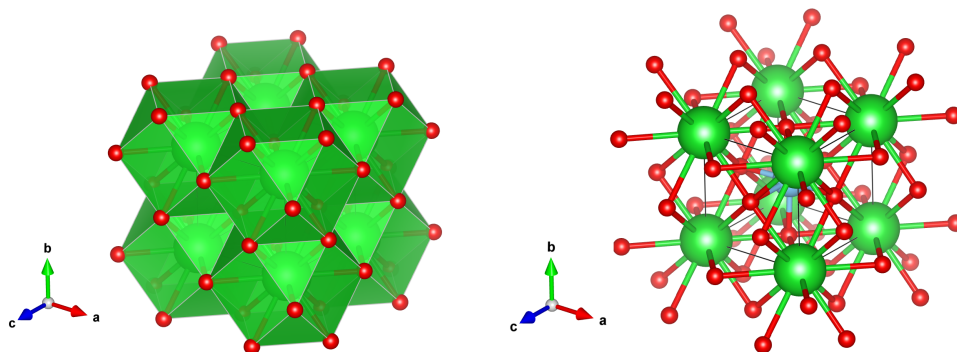
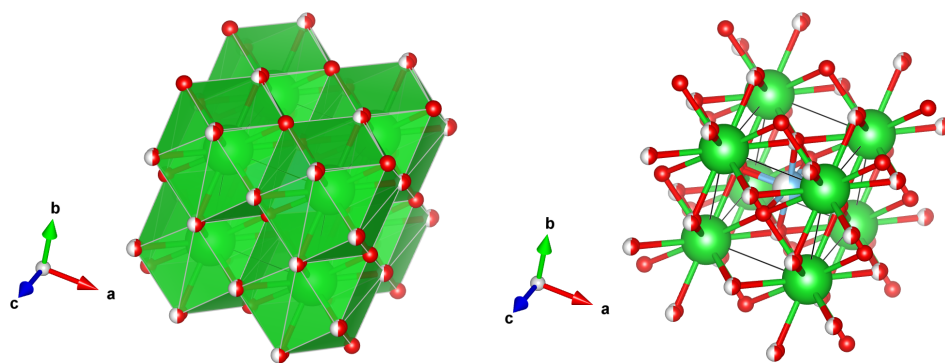
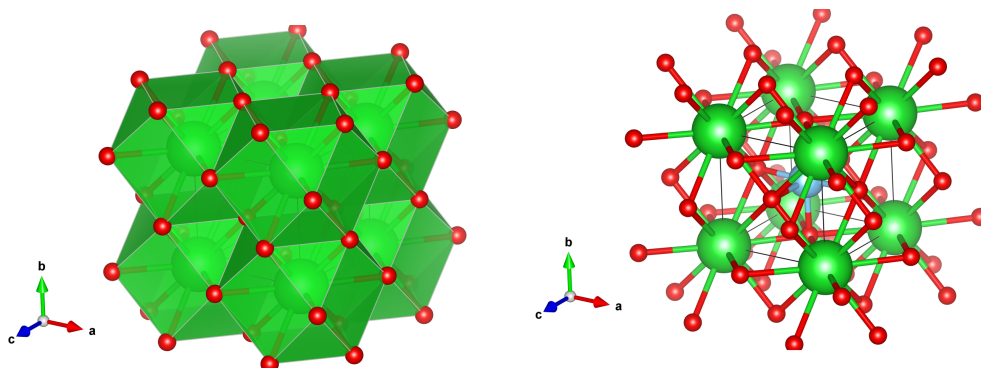


FIGURA 2: Estructura cúbica del BaTiO_3 , a la izquierda se muestran los espacios octaédricos, y a la derecha los enlaces. En verde se muestra el titanio, en azul el bario y en rojo el oxígeno [25, 26].

Al bajar la temperatura, se pasa por las fases tetragonal y ortorrómbica, como se muestra en la [Figura 3](#) y la [Figura 4](#), respectivamente.

En este caso, solo se llega a la fase tetragonal, dado que la temperatura final es 300 K.

Si se bajara aun más la temperatura se llegaría a una fase rombohédrica, como se ve en la [Figura 5](#), siendo esta la fase de más baja temperatura para las nanopartículas de BaTiO_3 .

FIGURA 3: Estructura tetragonal del BaTiO_3 [25, 26].FIGURA 4: Estructura ortorrómbica del BaTiO_3 [26, 27].FIGURA 5: Fase rombohédrica del BaTiO_3 [26, 27].

Es importante considerar las transiciones de fase con cambios en la temperatura, después de formadas las nanopartículas, dado que éstos podrían generar estrés adicional sobre la estructura, lo cual daría lugar a la aparición de las franjas de estrés.

4.3. Simulaciones de dinámica molecular

En general, la dinámica del sistema está dada completamente por un esquema de integración de las ecuaciones de movimiento de Newton (Ecuación 4), en el cual todo se reduce a capturar las interacciones de moléculas a nivel de potencial.

$$m\ddot{\vec{x}}_i = - \sum_j \nabla V_{ij} \quad (4)$$

Se requiere además que el esquema de integración usado conserve la energía, por lo cual se usa el esquema de Verlet [28], el cual viene descrito por:

1. $\vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}\Delta t.$
2. $\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t.$
3. $\vec{a} = \frac{-\sum_j \nabla V_j}{m}.$
4. $\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t.$

Este tipo de simulaciones se puede llevar a cabo fácilmente con software especializado de dinámica molecular, LAMMPS en este caso, siendo necesario especificar únicamente las posiciones iniciales de los átomos, los enlaces de los mismos y la temperatura promedio del sistema a través de la cual se puede calcular la distribución de velocidades de los átomos [29].

Modelo *core/shell*

Un modelo que describe la forma en la que se dan los enlaces en las moléculas de BaTiO₃ es el modelo de *core/shell* propuesto por [14]. Aquí se describen las interacciones entre los átomos del BaTiO₃ como interacciones dadas por un modelo de potencial de Buckingham (Ecuación 5), el cual incluye términos de repulsión de Pauli y del potencial de Van der Waals, además de la interacción de Coulomb usual para partículas cargadas (Ecuación 6).

$$E_{ij}^{Buck} = Ae^{-r_{ij}/\rho} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (5)$$

$$E_{ij}^{Coul} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad (6)$$

En particular, el modelo *core/shell* propone que una forma de capturar la polarización dipolar de los átomos, la cual es determinante en el tipo de enlaces que se forman, consiste en separar el átomo en un núcleo y un cascarón cargados, en los cuales se distribuye la carga de forma que se conserve la carga total esperada para el átomo: Éstos a su vez se encuentran acoplados por un potencial de orden 4, a manera de resorte (Ecuación 7) [14].

En este caso, para que se de la polarización es necesario permitir el movimiento del núcleo y del cascarón, por lo cual se le da una pequeña masa al mismo, de forma que esté sujeto a las fuerzas presentes en el sistema.

En adición a esto, las interacciones de tipo Buckingham se limitan a los núcleos de forma que la mayor parte de la fuerza se encuentre concentrada en los núcleos, evitando comportamientos de inestabilidad en los cuales los cascarones se muevan excesivamente.

$$E_{ij}^{spring} = \frac{1}{2}K_2r_{ij}^2 + \frac{1}{24}K_4r_{ij}^4 \quad (7)$$

Los parámetros usados para las interacciones del BaTiO₃ se pueden observar en [Tabla 1](#), observando que en general domina el término de repulsión de Pauli en las interacciones; la excepción a esto es el oxígeno, el cual presenta atracción entre átomos del tipo Van der Waals. En general, las interacciones presentadas corresponden a la geometría de los enlaces de la molécula de BaTiO₃, razón por la cual no aparecen todas las posibles interacciones.

TABLA 1: Parámetros de interacciones atómicas.

Átomo	Carga del núcleo (<i>e</i>)	Carga del cascarón (<i>e</i>)	K_2 ($eV/\text{Å}^2$)	K_4 ($eV/\text{Å}^4$)
Ba	5.042	-2.870	298.51	0.0
Ti	4.616	-1.544	306.14	500.0
O	0.970	-2.718	36.93	5000.0
Short-range	A	ρ	C	
Ba-O	7149.81	0.3019	0.0	
Ti-O	7200.27	0.2303	0.0	
O-O	3719.60	0.3408	597.17	
O _W -Ba	500.47	0.174	0.0	
O _W -Ti	526.47	0.154	0.0	

Modelo TIP4P del agua

En general, el agua es un sistema complicado en la dinámica molecular, puesto que las cargas en la misma no se encuentran confinadas a los átomos que componen las moléculas, por lo que un modelo atómico de cargas usual no permite, usualmente, replicar las propiedades del agua. Uno de los modelos que solucionan este problema en buena medida es el modelo TIP4P, en el cual se considera un sitio adicional en la molécula de agua como se muestra en la [Figura 6](#). Aquí se tienen tres sitios de carga (H y M) y una interacción de Lennard-Jones entre el átomo de oxígeno y el átomo de agua. En efecto, lo que se logra es redistribuir las cargas en la molécula, al tiempo que se captura la formación de puentes de hidrógeno y demás interacciones del agua [23].

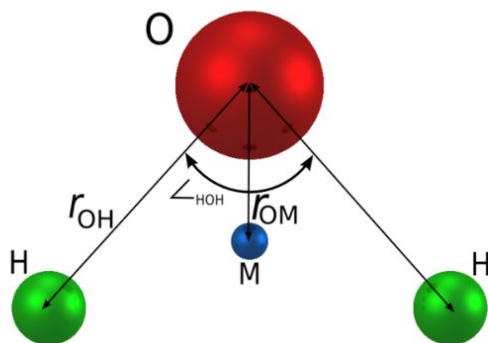


FIGURA 6: Modelo de 4 sitios de la molécula de agua [30].

En este modelo se toman cargas parciales para el hidrógeno de $0,5564 e$, mientras que la carga del sitio M es del doble de la carga del hidrógeno y se considera el potencial de Lennard-Jones (Ecuación 8) para el oxígeno con constantes de $\sigma = 3.1589 \text{ \AA}$ y $\epsilon = 0.1852 \text{ eV}$. Además se fija el ángulo HOH en 104.52° , con longitud de enlaces de $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$. Esto se puede ver resumido en la Tabla 2.

$$E_{ij}^{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (8)$$

TABLA 2: Parámetros del modelo TIP4P del agua.

$r_{OH} \text{ \AA}$	$r_{OM} \text{ \AA}$	$\sigma_{O-O} \text{ \AA}$	$\epsilon_{O-O} \text{ eV}$	cutoff \AA	$q_O e$	$q_H e$
0.9572	0.1546	3.1589	0.1852	8.5	-1.1128	0.5564

5. Metodología

5.1. Ejecución de scripts

Para la ejecución de los scripts de LAMMPS, se hizo uso de computación en paralelo, solicitando en un principio los recursos (Subsección 1.4) para correr las simulaciones. Las simulaciones fueron ejecutadas con un total de 32 núcleos, haciendo uso de los potenciales especialmente diseñados para la computación en paralelo, como se muestra en la Subsección 1.4.

5.2. Creación del sistema a nivel atómico

En un principio se consideró un sistema de solo agua y se implementaron simulaciones usando LAMMPS, como se describe en Subsección 4.3, incrementando progresivamente el número de moléculas, de forma que a una temperatura de 600 K, se alcanzara una presión de 30 MPa. Esto dio como resultado que las simulaciones se pueden hacer con 3624 moléculas de

agua, mientras que para lograr las concentraciones deseadas se ha de usar un total de 90 moléculas de TiO_2 , las cuales se convierten con un 90 % de eficiencia en BaTiO_3 [24]. Así se tiene que en total hay 80 moléculas de BaTiO_3 , 10 moléculas de TiO_3^{2-} en conjunto con sus respectivos 20 iones H^+ y 12 átomos de Ba^{2+} , en conjunto con 24 iones de OH^- ; sin restricciones en la forma en que se pueden asociar, siempre y cuando sigan los modelos de potenciales propuestos en [Subsección 4.3](#).

Ahora, se debe establecer la estructura de las moléculas con el fin de fijar los ángulos y enlaces en la simulación. En el caso del H_2O , esto es bastante simple, dado que solo hay 3 átomos, 2 enlaces y un ángulo, por lo cual, de acuerdo con el modelo de TIP4P, se puede fijar los parámetros como se ve en la [Tabla 2](#) [23]. Con el uso de un potencial de enlaces dado por [Ecuación 9](#) y un potencial de ángulos de la forma [Ecuación 10](#), cuyos parámetros se relacionan en la [Tabla 3](#).

$$E_{bond} = K_2(r - r_0)^2 + K_3(r - r_0)^3 + K_4(r - r_0)^4 \quad (9)$$

$$E_{angle} = K(\theta - \theta_0)^2 \quad (10)$$

TABLA 3: Parámetros de potenciales de enlaces y ángulos para el agua.

	K_2 (eV/Å ²)	K_3 (eV/Å ³)	K_4 (eV/Å ²)	r_0 (Å)	K eV	θ_0 (°)
Enlace	26.3203	-60.1831	80.2742	0.9572		
Ángulo					1.9048	0.5564

Los parámetros de fuerzas, masas y dimensiones de la caja se pueden poner en el encabezado del archivo de la ubicación de las moléculas, como se ve en la [Subsección 1.5](#) Esto da lugar a una molécula de H_2O con la topología esperada, como se observa en la [Figura 7](#).

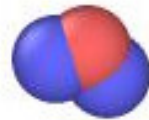


FIGURA 7: Molécula de H_2O .

El caso del BaTiO_3 es ligeramente más complicado, ya que no solo se tienen 5 átomos por molécula, sino que estos se deben mantener una topología cúbica a las temperaturas que se está trabajando. En este orden de ideas, se han de definir 6 ángulos en la molécula, los cuales corresponden a todas las posibles combinaciones de 3 átomos que están enlazados por un átomo central. En este caso, los potenciales de enlace y de ángulo son irrelevantes, dado que

se considera moléculas rígidas con el fin de mantener la estructura cúbica en esta etapa de la simulación. Como tal, la estructura de una sola molécula de BaTiO_3 tiene la forma mostrada en la [Figura 8](#).



FIGURA 8: Molécula de BaTiO_3 .

De igual forma, los parámetros de masa y dimensiones de la caja se pueden leer del encabezado del archivo en el cual se tienen las posiciones de las moléculas ([Subsección 1.7](#)).

Para iniciar las simulaciones de dinámica molecular fue necesario crear por separado el sistema de moléculas. Para esto se escogió el software packmol [31], el cual crea las moléculas de forma aleatoria y luego ejecuta un proceso de maximización de distancias sujeto a las restricciones del tamaño de la caja y la estructura de las moléculas. Para un número pequeño de moléculas (151 de H_2O y 15 de BaTiO_3), se logró ubicar las moléculas de forma exitosa, en una caja cúbica de 50 Å de lado, procediendo a realizar una simulación de dinámica molecular para asegurar que el H_2O y el BaTiO_3 interactuaran correctamente, como se describe en la [Sección 7](#).

Por medio de packmol [31], esto es un proceso bastante sencillo, dado que solo se requiere relacionar las posiciones iniciales de los átomos de las moléculas. En el caso del H_2O , se asignan los números 1 y 2 para el oxígeno y el hidrógeno respectivamente, teniendo un archivo de estructura como se observa en la [Subsección 1.1](#). Mientras que para el BaTiO_3 se le asignan los números 3, 4 y 5 al bario, titanio y oxígeno respectivamente, dando lugar a un archivo de estructura como el que se ve en la [Subsección 1.2](#).

En este caso se nota que se tiene dos números diferentes para el oxígeno dependiendo de la molécula en que se encuentre. Esto se hace, dado que las fuerzas de interacción son diferentes si el átomo pertenece a una molécula de H_2O o a una molécula de BaTiO_3 , por lo cual se clasifican como átomos de distinto tipo. En adición a esto, la implementación de TIP4P disponible en LAMMPS requiere de un orden específico en el cual todos los átomos de oxígeno deben encontrarse inmediatamente detrás de los átomos de hidrógeno (O-H-H, por ejemplo), para que se puedan identificar las moléculas de H_2O .

Para un número de moléculas, cercano al inicialmente propuesto, se halló que, a pesar de realizar el proceso de optimización con restricciones ([Subsección 1.6](#)) se violaban algunas de éstas, lo cual daba lugar a moléculas ubicadas por fuera de la caja de simulación, haciendo que no se pudieran iniciar simulaciones con fronteras no periódicas. En adición a esto, al usar cajas ligeramente más grandes para acomodar las moléculas que violaban las restricciones, el sistema generaba divergencias.

Para solucionar esto, se hizo uso del hecho que las divergencias solo ocurrían cuando se pedía la creación de un sistema con más de una especie de molécula, por lo cual se procedió a crearlas por aparte haciendo uso de packmol [31]. Aquí, el primer paso fue comprimir las moléculas de agua en un espacio de tamaño mucho menor al de la caja de simulación, por medio de una aceleración constante, como se muestra en la **Figura 9**. Después se procedió a expandir el agua en una caja cúbica de 50 Å de lado, observando que se llenaba todo el espacio de la caja (**Figura 9**), con una presión total de 3000 MPa.

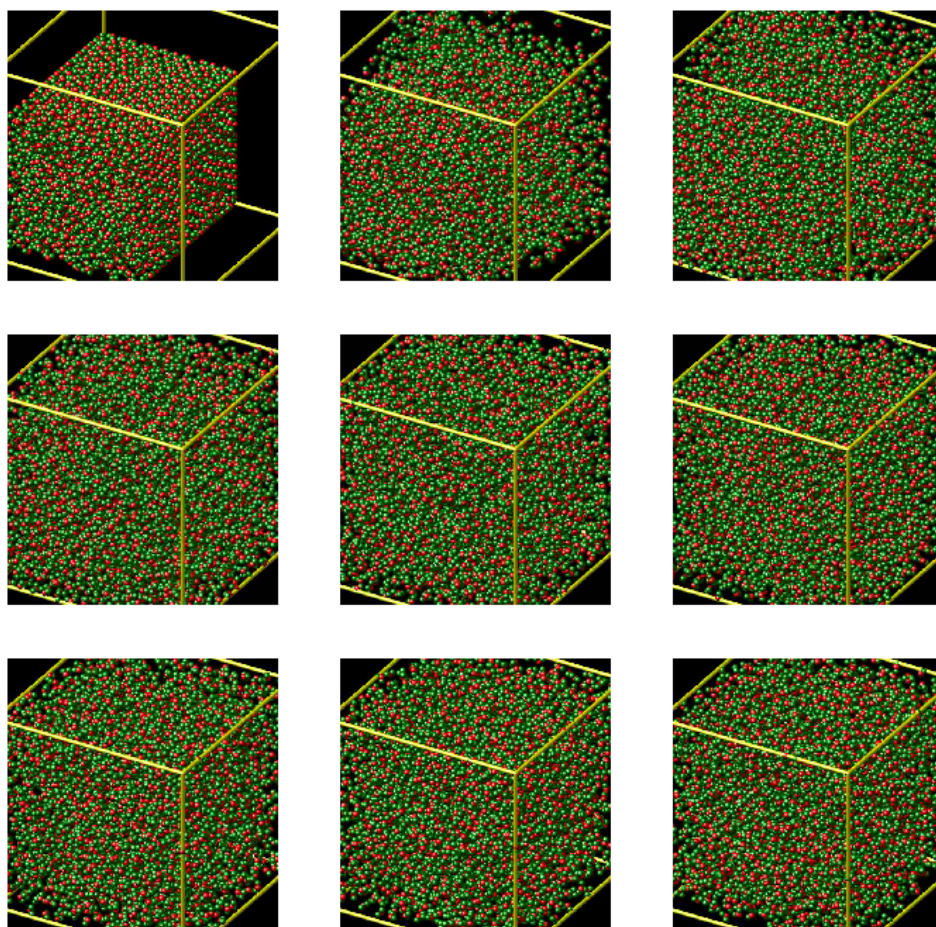


FIGURA 9: Compresión del agua en un espacio reducido.

Una presión de esta magnitud indica que se debe expandir ligeramente la caja. Se usó entonces una caja con 10 Å más de altura para ubicar todas las moléculas del sistema. Entonces, se procedió a minimizar la energía, permitiendo el libre movimiento de las moléculas. En este caso, se generaron divergencias. Por esta razón, se decidió ubicar las moléculas de forma determinista en la caja de simulación, ubicándolas en una red uniforme en tres dimensiones, de tal forma que no hubiera superposición entre moléculas (Subsección 1.3), y se tuviera suficiente distancia entre ellas como para hacer procesos de minimización en tiempos cortos y llegar a configuraciones estables del sistema.

Al hacer esto, se aumentó el número de moléculas de H₂O a 4096 y el número de moléculas de BaTiO₃ a 125, manteniendo las concentraciones iniciales. Vale la pena notar, que si bien era posible mantener el número de moléculas inicialmente propuesto, esto suponía el uso de espaciamientos no uniformes al no tener número de moléculas que fueran potencias cúbicas de números enteros, por lo cual se optó simplemente por aproximar el número de moléculas al cubo más cercano y ajustar posteriormente el tamaño de la caja para obtener la presión adecuada.

Esto dio lugar a la existencia de dos cajas cúbicas de simulación de 50 Å de lado, como se observa en la Figura 10, las cuales no se pueden superponer de forma directa, ya que esto ocasionaría divergencias. Para superponer las cajas se hizo uso de una etapa de dinámica molecular (Subsección 1.8), en la cual se ubicaba la caja de BaTiO₃ sobre la caja de H₂O.

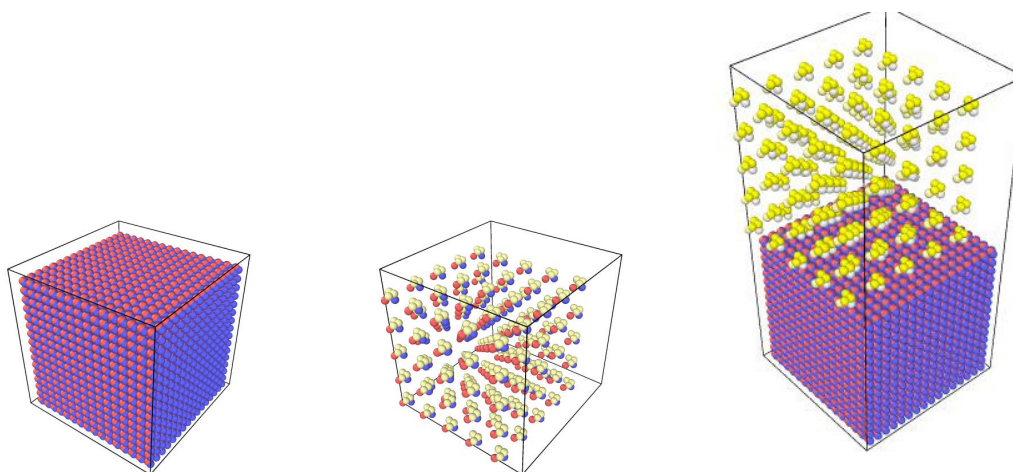


FIGURA 10: Cajas de simulación con H₂O (superior) y BaTiO₃ (Mitad).

Después de fijar los potenciales intermoleculares con el modelo de potenciales de Buckingham para el BaTiO₃ y el oxígeno del H₂O, y el modelo de TIP4P del H₂O, con parámetros relacionados en la Tabla 1 y la Tabla 2, se procedió a imponer una aceleración constante sobre el agua, en dirección de la caja de BaTiO₃, al tiempo que se mantenía las moléculas de BaTiO₃ perfectamente quietas. Con esto se pretendía asegurar que el agua llenara los espacios vacíos en la caja de simulación, asegurando la estabilidad del sistema.

Esto produjo presiones muy altas dentro de la caja de simulación, ocasionando que algunas de las moléculas salieran de la caja, interrumpiendo la simulación. Para solucionar esta serie de problemas, se hizo uso de otra alternativa. En lugar de acelerar el agua, se optó por empujarla con la ayuda de un pistón (Subsección 1.8). Así, al pistón se le asignó una velocidad de $10 \text{ \AA}/\text{ps}$ y una posición inicial en el fondo de la caja de H_2O . Este sistema cuenta con un tiempo de simulación de 4 ps , lo cual le permite terminar en los 40 \AA , teniendo finalmente un sistema con presión de 142 MPa , muy superior a la del experimento.

Lo anterior se hizo en el marco de un ensamble microcanónico, dado el tamaño del sistema y el cambio en el volumen y la presión del mismo. De esta forma, se observó que el agua llenó rápidamente los espacios entre moléculas de BaTiO_3 , al tiempo que era empujada por los pistones. Este proceso se puede observar en la Figura 11. Se aprovecha entonces el hecho de que las moléculas de agua tienden a organizarse en posiciones estables en el espacio, para estabilizar el sistema mismo.

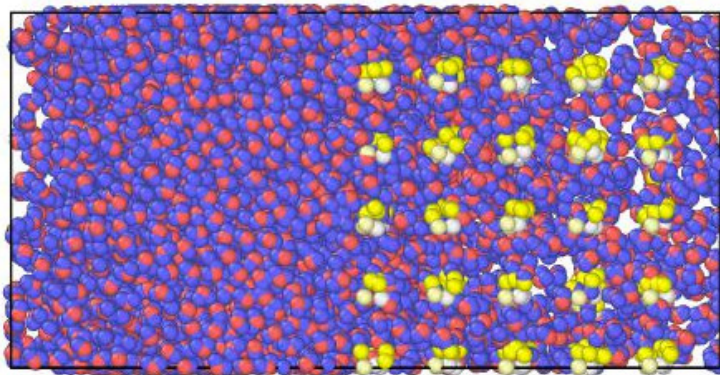


FIGURA 11: Agua llenando los espacios disponibles en la caja de simulación.

Esto se da porque la presión del sistema aumenta artificialmente con la temperatura, dado que el modelo de TIP4P tiende a formar líquidos, razón por la que, el aumentar el espacio de la caja de simulación resulta en presiones negativas, al no haber fase gaseosa, por lo cual se pierde completamente el control sobre la presión, en un sistema de líquido y sólido como el presente. A nivel de sólido, es posible controlar la presión, al añadir términos de restricción en el Hamiltoniano de forma que se pueda tomar muestras de distribuciones de ensambles isocóricos o isobáricos; esto supone el uso del formalismo de los termostatos.

Por último, para asegurar que se tenía una densidad uniforme de moléculas, se implementó un paso adicional de dinámica molecular, en el que se le permitía a las moléculas de H_2O moverse libremente en la caja de simulación, asegurando que se llenara todo el espacio de la caja, al cual se le ajustó la altura (dimensión \hat{x}), con el fin de llegar a presiones de simulación cercanas al experimento. Esto dio como resultado una caja de dimensiones $50 \times 50 \times 60 \text{ \AA}^3$

Finalmente, se añadieron de forma manual 14 moléculas de TiO_3^{2-} , 17 átomos de Ba^{2+} , 28 átomos de H^+ y 34 moléculas de OH^- . Para este paso se generó la distribución de moléculas a añadir por medio de packmol [31] (Subsección 1.9), dado que se tiene un número pequeño de moléculas, siendo muy poco probable que estas ocasionen divergencias al ser añadidas al sistema.

5.3. Evolución del sistema

Ahora que se ubicaron las moléculas en la caja se procede a crear las nanopartículas. Para esto se implementó un ensamble isocórico con temperatura fija de 600 K, 590 K ó 610 K (dependiendo de la temperatura de trabajo de interés) y se permitió el libre movimiento de todas las moléculas en pasos de 0.2 fs por un total de 5000000 de pasos, teniendo 1 ns de tiempo de movimiento de las moléculas (Subsección 1.10), y se verificó la formación de aglomerados de BaTiO_3 , los cuales son, básicamente, las nanopartículas que se espera producir.

Todo esto, se hizo teniendo en cuenta un modelo de potencial de Buckingham para el BaTiO_3 y el oxígeno del H_2O y un modelo de TIP4P para el agua, con los parámetros mostrados en la Tabla 1. En adición a esto, aparece la velocidad aleatoria de las moléculas. En LAMMPS, se tiene la descripción usual de la velocidad de las partículas dependiente de la temperatura, como una distribución de Maxwell-Boltzmann (Figura 12) de la forma:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (11)$$

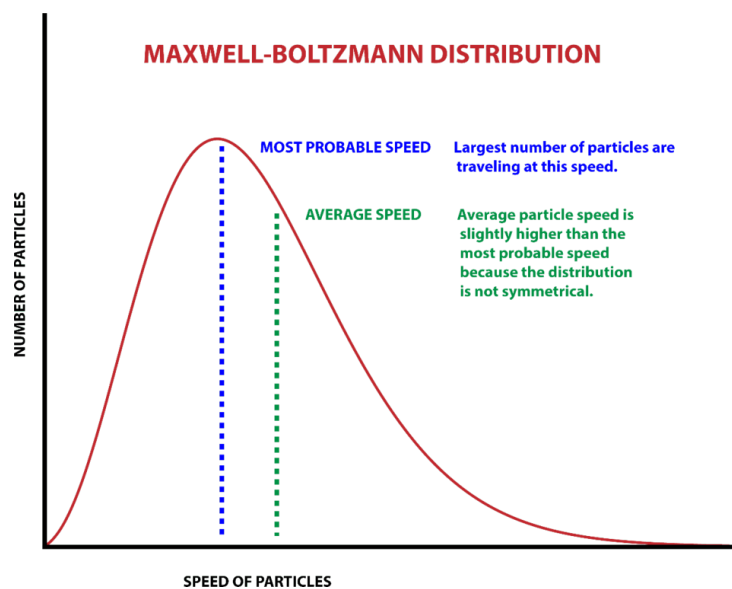


FIGURA 12: Distribución de Maxwell-Boltzmann [32],

Con las nanopartículas formadas, se procedió a hacer un proceso de análisis de cambios de fase, para lo cual se eliminaron las moléculas de H_2O del sistema y se implementó el modelo

completo de *core/shell* para el BaTiO₃ (Subsección 1.11) con los parámetros vistos en la Tabla 1. El proceso de análisis de cambios de fase consiste básicamente en enfriar las moléculas hasta temperatura ambiente, de forma que las nanopartículas que en principio presentaban una estructura cúbica, lleguen a la configuración que tendrían a temperatura ambiente.

En este orden de ideas, se usó un ensamble isocórico en el cual se disminuyó la temperatura de 600 K a 300 K con un parámetro de amortiguación de 100 pasos. Para la simulación, se manejaron tiempos de 0.2 fs y 10000 pasos, después de los cuales se alcanzó la temperatura deseada del sistema. En particular, se habla de un ensamble isocórico en el sentido en que el volumen del sistema permanece constante, más que tomar muestras de distribuciones del ensamble isocórico con la ayuda de termostatos.

5.4. Difracción de rayos X

Con el fin de comprobar que las nanopartículas formadas siguen alguna de las estructuras cristalinas conocidas para el BaTiO₃, se ejecutó un análisis de difracción de rayos X en LAMMPS [29] y se graficó un histograma como se sugiere en el manual [29]. El cálculo del patrón de difracción sigue la metodología del cálculo de la transformada de Fourier (Ecuación 13) en el espacio recíproco y se conserva únicamente la intensidad calculada como:

$$I = L_p(\theta) \frac{F^* F}{N} \quad (12)$$

Donde L_p es el factor de polarización de Lorentz y F denota el factor de estructura, calculados así:

$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N f_j(\theta) e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (13)$$

$$L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta) \sin^2(\theta)} \quad (14)$$

Donde los puntos de la red recíproca están distanciados como:

$$\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = \frac{|\mathbf{k}|}{2} \quad (15)$$

6. Cálculo del estrés

Una vez se llegó a la temperatura ambiente, se procedió a hacer un cálculo del estrés experimentado por cada átomo dentro de la molécula, con el fin de identificar franjas de estrés, como en el caso del BiFeO₃. Esto se hizo por medio del cálculo de las fuerzas totales sobre los átomos como se muestra en la Ecuación 16, con la ayuda de LAMMPS, como se muestra en la Subsección 1.12.

$$F_{ab} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (\mathbf{r}_{1a} \mathbf{F}_{1b} + \mathbf{r}_{2a} \mathbf{F}_{2b}) \quad (16)$$

En general, el tensor de estrés cuenta con 6 componentes, (XX, YY, ZZ, XY, XZ y YZ), por lo cual el perfil de estrés observado en los átomos será la magnitud de éste. Como tal, el cálculo correspondiente del perfil de estrés observado es:

$$F = \sqrt{F_{XX}^2 + F_{YY}^2 + F_{ZZ}^2 + F_{XY}^2 + F_{XZ}^2 + F_{YZ}^2} \quad (17)$$

Por lo que se refleja la fuerza total por el desplazamiento de los átomos. Como tal, lo que se obtiene es una medida del *strain*.

7. Análisis y discusión de resultados

Una primera aproximación al problema consistió en aplicar el modelo *core/shell* en su forma más básica, dando únicamente una descripción de las cargas de los núcleos y cascarones atómicos, sin ningún tipo de enlace (Este código se puede ver en la [Subsección 1.13](#)), siguiendo exactamente los mismos parámetros de interacciones entre átomos sugeridos por [14], que se muestran en la [Tabla 1](#), con la adición de una descripción del hidrógeno en la cual el cascarón conservaba una carga de aproximadamente el 10% de la carga total del átomo, con el mismo porcentaje en masa.

Esto dio como resultado un amplio desplazamiento de los cascarones de hidrógeno ([Figura 13](#)) de manera que se separaban completamente del núcleo, ocasionando una eventual interrupción de la simulación, sin dar lugar a la formación de aglomerados de BaTiO₃, como se esperaba.

Incluso si se ignora el evidente problema del hidrógeno, se tiene que un modelo puro de *core/shell* sin enlaces no es apto para hacer aproximaciones a nuestro sistema. Esto se debe a que al no tener enlaces interatómicos fijos, las colisiones pueden arrancar átomos de las moléculas dando lugar a un sistema con comportamiento caótico en el que, en el mejor de los casos, todos los átomos se agregan entre sí sin una estructura organizada, por lo cual no se da la formación de las nanopartículas que se buscan.

Por esta razón, se usó esta descripción únicamente para el cambio de fases de las nanopartículas, ya que estas si constituyen un sistema sólido organizado, en el cual la posición de los átomos permanece aproximadamente constante. Los cambios de estructura, usualmente, no involucran movimientos abruptos de los átomos en cuestión.

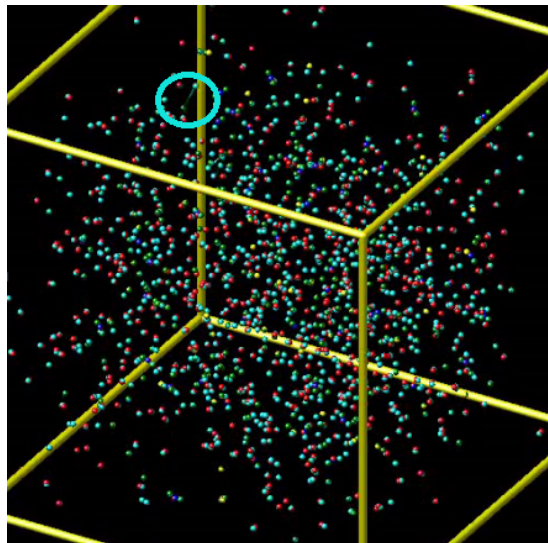


FIGURA 13: Simulación original del sistema de solución acuosa de BaTiO_3 bajo la descripción de *core/shell*. Se observa la disociación de los núcleos y cascarones de hidrógeno.

Volviendo a la simulación general, se sabe que el primer paso para asegurar una correcta simulación del agua consiste en observar el comportamiento de las 151 moléculas de agua en la caja de simulación. Para lograr esto, se analizó su comportamiento con movimiento completamente libre y sujeta a una pequeña aceleración, como se relaciona en la [Figura 14](#) y en la [Figura 15](#), respectivamente. Aquí se observó la formación de aglomerados de agua, lo cual se espera del un modelo diseñado para las fases líquidas y sólidas.

Posterior a esto, se planteó el modelo híbrido que se describe en detalle en la [Sección 4](#), iniciando con un sistema de 15 moléculas de BaTiO_3 y 151 moléculas de H_2O , lo cual resultó en un desplazamiento de las moléculas de BaTiO_3 , producto de las colisiones con H_2O , y además se observó la aglomeración de las moléculas de H_2O , también esperada al tener una descripción de sistema líquido en el cual las moléculas se atraen entre si, como se observa en la [Figura 16](#).

El hecho de que se agreguen las moléculas de H_2O , demuestra que es posible simular la formación de aglomeración de moléculas con este modelo, por lo cual se propuso a aumentar el número de moléculas de H_2O y ajustar la presencia de las otras moléculas de acuerdo con concentraciones típicas del laboratorio y eficiencias de reacción conocidas.

Se propuso, entonces, un sistema inicial de 4096 moléculas de H_2O , 125 moléculas de BaTiO_3 , 14 moléculas de TiO_3^{2-} , 17 átomos de Ba^{2+} , 28 iones de H^+ y 34 iones de OH^- . Dicho sistema pasó por un proceso de maximización de distancias intermoleculares, sujeto a que las moléculas no podían abandonar la región de la caja de simulación. Esto se hizo con el objetivo de evitar configuraciones que llevaran a la inestabilidad de las simulaciones por la presencia de fuerzas excesivamente altas entre los átomos. Este proceso implica realizar simulaciones de estabilización del sistema, previo a la simulación de interés, como se describió en la [Subsección 5.2](#).

Posterior a esto se procedió a hacer la descripción de los enlaces en cada molécula de BaTiO_3

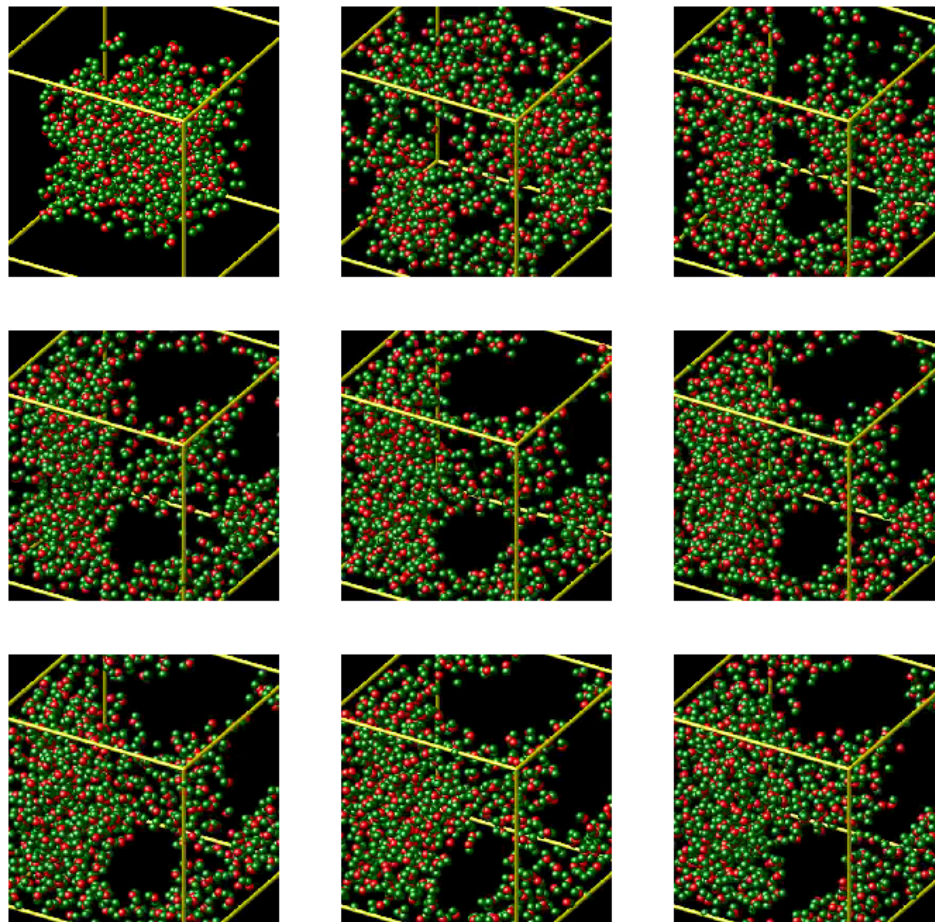


FIGURA 14: Sistema de agua con movimiento libre.

de acuerdo con [33], para asegurar la correcta geometría de las mismas en la simulación. La simulación se corrió por un total de 2 ns en pasos de 0.2 fs a temperatura fija de 600 K (El código usado para esta simulación puede encontrarse en la [Sección 1](#)). Aquí, por medio de la herramienta de visualización OVITO [34], se puede ver la aglomeración de partículas de BaTiO_3 como se observa en la [Figura 17](#). De esta manera se puede apreciar la formación de dos complejos con un número de entre 30 y 40 partículas cada uno y un radio aproximado de 17 Å.

Uno de los complejos presenta una forma casi esférica, lo cual indica que ha llegado a una configuración estable. En contraste, el otro complejo tiene una forma elongada, por lo que es

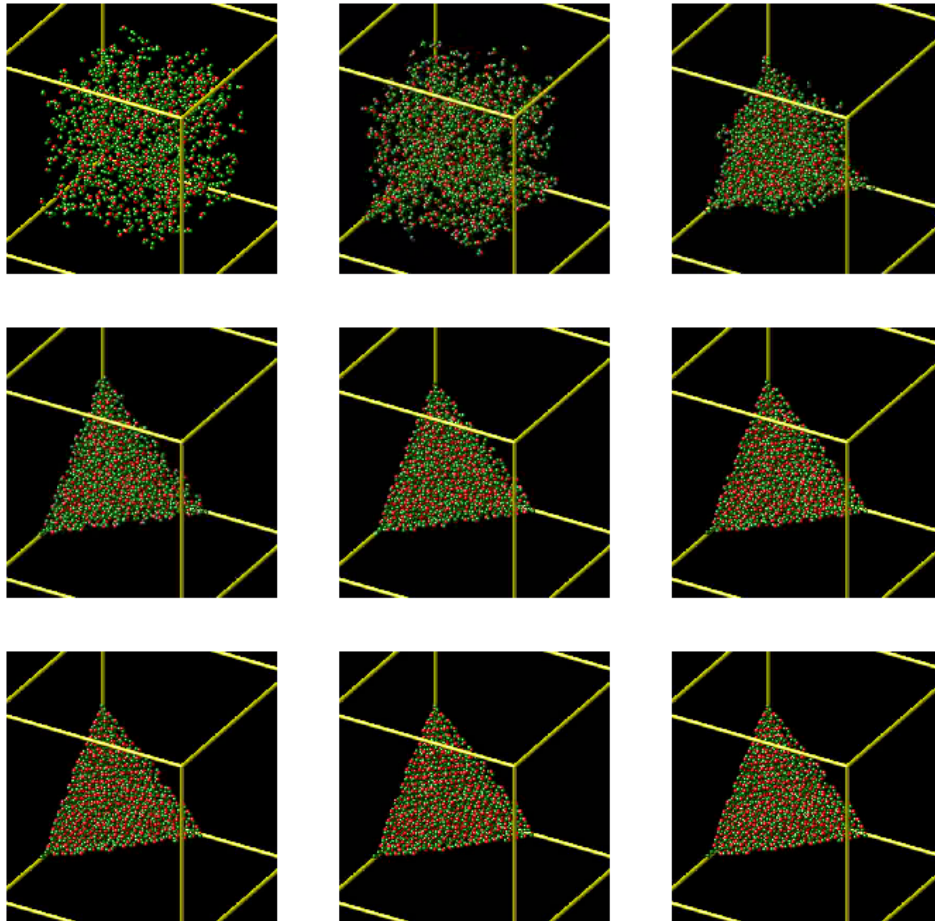


FIGURA 15: Sistema de agua con una pequeña aceleración hacia una de las esquinas de la caja.

posible que este no haya llegado a una configuración estable. Esto quiere decir que es necesario aumentar considerablemente los tiempos de simulación, con tal de asegurar que las nanopartículas mostradas corresponden a los productos finales del proceso de síntesis y no pasos intermedios del mismo.

Dado el tamaño del sistema modelado, en el cual es poco probable que se de la formación de nanopartículas con radios que se acerquen a un orden de magnitud de 100 nm, lo más probable es que los complejos aquí mostrados correspondan a los núcleos de cristalización a partir de los cuales se han de formar las nanopartículas que se están buscando. Se tiene, entonces, que en la

simulación se observan, por lo menos, precursores de las nanopartículas que se obtendrían en un proceso real de síntesis.

De aquí se calculó el patrón de rayos-X producido por las nanopartículas Å de acuerdo con la metodología presentada en la [Subsección 5.4](#). Esto se hizo a una longitud de onda de 1.54 Å, de forma que se aseguró que la longitud de onda fuera, por mucho, igual a la mitad de las constantes de *lattice* que se tienen, las cuales se encuentran alrededor de los 4 Å. Lo anterior, asegura que sea posible reconstruir la estructura cristalina a partir de los rayos X, de acuerdo con el teorema de Nyquist.

De esta forma, se obtuvo el patrón mostrado en la [Figura 18](#). Donde no se observan picos particularmente definidos. El único pico visto se encuentra en el ángulo de 20 ° y corresponde al plano [1 0 0] del BaTiO₃, como de ve en la estructura rombohédrica de la [Figura 19](#). La presencia de éste pico indica que por lo menos hay formación de un tipo de plano en la nanopartícula. El orden en el que se organizó el sistema en un principio, también puede alterar el patrón visto, dado que se tomó una sola orientación posible para las moléculas, si bien se esperaba que por medio de las interacciones con el H₂O, se introdujeran rotaciones en el sistema.

La ausencia de picos angostos y definidos es evidencia clara de que existen muy pocos planos en la muestra. Lo más probable es que los aglomerados formados son muy pequeños como para obtener una lectura adecuada de un patrón de difracción, si no se aumenta su concentración. Con un mayor número de nanopartículas o un mayor tamaño de las mismas, debería ser posible observar otros planos de los cristales, a pesar de que sus multiplicidades se vean afectadas por el orden que se pudo haber introducido en el sistema de forma artificial.

En adición a esto, se sabe que el patrón de rayos X calculado corresponde a un histograma, por lo que es posible que se de una suavización de los picos, de forma similar a lo que ocurriría con un filtro de media. Es importante notar que la forma en que se mide las intensidades en este caso es por medio de conteos, por lo cual, la existencia de *bins* finitos en un histograma, es equivalente a promediar la señal en una región del mismo ancho del *bin*.

En este sentido, se requiere de simulaciones con una mayor cantidad de nanopartículas formadas o con nanopartículas más grandes, si se desea poder calcular de forma adecuada el patrón de difracción de las nanopartículas y así determinar adecuadamente su estructura cristalina. No sólo, se deberían observar más planos, sino que los conteos del histograma deberían aumentar considerablemente, teniendo el efecto de evitar la suavización de los picos.

Posterior a esto se procedió a calcular el tensor de estrés por átomo, como se propone en la [Ecuación 16](#). Con esto se procedió a observar el perfil de estrés en la posición aproximada del centro de masa de las nanopartículas, con slices de 3 Å de grosor en las orientaciones \hat{x} ([Figura 20](#)), \hat{y} ([Figura 21](#)) y \hat{z} ([Figura 22](#)). Donde hay indicios de la formación de franjas de estrés en el centro de las nanopartículas en las orientaciones \hat{x} , \hat{y} y \hat{z} de las nanopartículas.

Si bien, la existencia de estas franjas es un fenómeno esperado para las perovskitas, todavía es muy temprano para decir que lo observado corresponde, efectivamente, a franjas de estrés. Dada la escala de las observaciones, el estrés puede ser producto de dislocaciones o vacancias,

de las cuales no se pueden dar distribuciones con las observaciones disponibles. Cabe aclarar, que la presencia de estos defectos, también contribuye a la formación de bandas de estrés, pero sin un análisis más detallado de las mismas, no se puede asegurar nada.

El experimento se repitió con temperaturas de 590 K y 610 K, de manera que se pudiera mantener el mismo número de especies de cada partícula usadas al mantener la eficiencia, y en un principio, se deseaba mostrar los efectos de la temperatura sobre el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, las simulaciones produjeron dos nanopartículas con la misma forma presentada anteriormente y con el mismo número de moléculas por aglomerado. Por lo cual se concluye que, por lo menos en este rango de temperaturas, no hay variaciones significativas en el tamaño y forma de las nanopartículas.

8. Conclusiones

Por medio del esquema de simulación propuesto se observó la formación de nanopartículas de BaTiO_3 , mostrando además indicios de la formación de franjas de estrés similares a las observadas para nanopartículas de BiFeO_3 por [3]. Sin embargo, no es posible hacer conclusiones generales sobre sistemas de nanopartículas de BaTiO_3 , dado que no solo se tienen pocas moléculas de este tipo en la simulación, sino que las nanopartículas formadas son de un tamaño muy reducido en comparación con el tamaño conseguido en los procesos de síntesis conocidos (del orden de los 100 nm).

En este sentido, se dice que se observó de manera exitosa la formación de nanopartículas de BaTiO_3 a nivel atómico, comprobando la existencia de estrés al interior de las nanopartículas que podría conducir a los efectos ferroeléctricos observados para el BaTiO_3 . Pero, se requieren experimentos con un número mucho más grandes de moléculas si se desea observar sistemas más parecidos a obtenidos en los experimentos.

Aun más, es necesario reemplazar la simulación directa de moléculas de H_2O como solvente de este sistema, porque el gran limitante para obtener sistemas más grandes y complejos está dado por el número de moléculas de agua necesarias para llenar una caja de simulación. Actualmente, se tiene una muy buena descripción de las dinámicas del agua en un sistema medianamente grande, pero se sabe muy poco de la dinámica de las moléculas de BaTiO_3 en solución.

En este sentido, se propone que para simulaciones futuras se ha de observar primero las interacciones de pocas moléculas de BaTiO_3 en un sistema mucho más pequeño con moléculas de H_2O , en el cual se siga detenidamente las interacciones del BaTiO_3 , de forma que se puedan aproximar los potenciales efectivos experimentados por el BaTiO_3 . Para esto, se requiere del uso de potenciales de largo alcance, los cuales están implementados en LAMMPS, pero son mucho más costosos computacionalmente.

No solo es necesario usar mayores recursos computacionales, sino que se requiere cambiar todas las condiciones de simulación si se ha implementar la simulación con LAMMPS. Potenciales como el TIP4P de largo alcance están limitados a potenciales periódicos [29], por lo que los métodos previamente usados para generar el sistema inicial, dejan de ser válidos. El uso de aceleraciones, por ejemplo, requiere de potenciales fijos por obvias razones, la desaparición de fronteras fijas ocasionaría aceleraciones infinitas. En el caso del pistón, es claro que por lo menos una de las fronteras ha de ser fija, lo cual no permite el uso de potenciales de largo alcance.

En general, se espera que para cualquier implementación de dinámica molecular que soporte potenciales de largo alcance, se deban implementar fronteras periódicas, dado que son estas las que permiten que el sistema sea descrito en término de sus interacciones con moléculas mucho más lejanas de lo que permitiría la caja de simulación. Esto es crucial a la hora de obtener modelos precisos de las interacciones de moléculas en soluciones acuosas.

El objetivo es, entonces, obtener modelos de potenciales efectivos de las moléculas en soluciones acuosas, para el BaTiO_3 y materiales similares. Hoy en día, la mayor parte de los estudios sobre interacciones de moléculas de este tipo en solución, se ha dado en el estudio de aleaciones o compactación de polvos. Es decir, es posible simular la formación de cristales en estos sistemas en fases sólidas o líquidas de los materiales en si, pero se conoce muy poco de cómo se comportan en sistemas de agua. Se requieren análisis más detallados que permitan obtener o descartar la existencia de estas franjas de forma clara, sometiendo las nanopartículas a variaciones en la presión, lo cual no es posible de la forma en que se produjo el sistema, de momento, dado que se requiere confinar cada nanopartícula a un espacio reducido en el cual se pueda controlar la presión, por lo que no es posible lograr esto a nivel de cajas de simulación con movimientos libres de las moléculas.

Este tipo de análisis, también concierne a la dinámica molecular e implica la inducción de deformaciones directamente sobre la estructura, a la cual se le han de definir cuidadosamente los enlaces e interacciones sólidas, con el fin de conservar la integridad de las estructuras al hacer análisis de deformación.

Con respecto a los rayos X, se puede decir que se requiere de formas de simulación más eficientes de los procesos de producción de nanopartículas, haciendo que se pueda conseguir un mayor número de las mismas, de manera tal que se las pueda juntar en un solo sistema, para poder tener configuraciones similares a las de las nanopartículas en el laboratorio. Es decir, las nanopartículas se encuentran apiladas unas sobre otras y en realidad, hay poco espacio vacío entre las mismas.

El tener una configuración con mayor densidad de nanopartículas, debería ser posible observar los demás picos del patrón de difracción de rayos X y determinar así, la estructura cristalina de las nanopartículas, para comparar con los experimentos. Como recomendación final, lo mejor es cambiar la forma en como se extrae el espectro de rayos X a una forma directa en lugar de histogramas, con el fin de observar los picos esperados de las estructuras cristalinas por pequeños que sean. En este caso, es importante mantener una descripción simple del sistema,

toda vez que la demanda computacional crece exponencialmente con el número de moléculas del sistema. Como se mencionó anteriormente, el enfoque debe estar dirigido al desarrollo de potenciales efectivos para el BaTiO₃.

En simulaciones más complejas de este tipo, con amplios rangos de concentración de reactivos, temperaturas y presiones, en conjunto con un gran número de partículas, existe la posibilidad de obtener superficies de respuesta en variables como el tamaño de nanopartícula, circularidad y variación del tamaño de las mismas. Esto se puede hacer con la descripción presentada en este trabajo, con algunas modificaciones.

En primer lugar, es necesario realizar un ajuste de la función de eficiencia de reacción con la temperatura. Esto, con el fin de implementar modelos de reacción química que permitan automatizar la obtención de las especies de simulación para el posterior desarrollo de las simulaciones de dinámica molecular. Sin embargo, esto representa uno de los mayores desafíos, puesto que no se tiene un modelo computacionalmente eficiente para la simulación de enlaces químicos, que reproduzca las tasas de reacción hacia adelante y hacia atrás, de manera que se reproduzca la efectividad de las reacciones a distintas temperaturas. Se requiere entonces de una descripción cuántica del sistema, para aproximarse aún más a la forma en que se llevan a cabo las reacciones químicas. Modelos como el potencial de ReaxFF, propuesto por [22], pretenden lograr esto, pero se ha de generar una descripción única para las interacciones presentes en cada sistema particular.

Finalmente, un estudio completo de las propiedades de las nanopartículas de BaTiO₃ debería incluir observaciones sobre la magnetización del sistema. Sin embargo, esto requiere de una descripción adecuada del espín de los átomos del sistema, lo cual no está contemplado en el esquema propuesto de dinámica molecular.

La forma más adecuada tanto de obtener los enlaces químicos, como de hacer estudios de magnetización, implica la aplicación de DFT. Claro está, que no se puede hacer DFT con todo el sistema. Sin embargo, es posible hacer cálculos *a priori* de las condiciones necesarias para la formación de enlaces químicos y calcular indirectamente las tasas de reacción de los reactivos presentes en el sistema para incorporar una descripción probabilística a la reacción de las especies moleculares del sistema a lo largo de la simulación. Esto debería permitir, entre otras cosas, observar cambios químicos que se dan en las nanopartículas. Un ejemplo de esto, es el desprendimiento del bario que ocurre en la superficie de las nanopartículas de acuerdo a los reportes de [24]. Este tipo de reacciones puede tener grandes efectos sobre las propiedades del material, por ejemplo, la formación de vacancias de bario y oxígeno en la superficie puede dar lugar a la aparición de momentos de espín diferentes de 0 que pueden alterar las propiedades ferromagnéticas del material. Además, si se da desprendimiento de átomos en la superficie, se abre la posibilidad a que se de la formación de otros compuestos si estos están presentes en el ambiente de las muestras. Esto puede cambiar drásticamente sus propiedades y ser un factor determinante en la adecuada medición de las propiedades del BaTiO₃, es un hecho que si no se contienen adecuadamente las muestras, éstas se pueden degradar.

Otra aplicación mucho más interesante de DFT, en este sistema, consiste en la descripción de los momentos de espín de los átomos después de formar las nanopartículas. Con esto es posible hacer un cálculo completo de la magnetización de las nanopartículas, la formación de dominios y las interacciones que se dan entre nanopartículas (compactación, por ejemplo). Además, al tener descripciones de espín, se abre campo al estudio de la respuesta de las nanopartículas a campos magnéticos externos.

En adición a esto, al tener también la distribución de cargas de los átomos, se puede hallar la polarización de las nanopartículas y estudiar a fondo su interacción con campos eléctricos, de manera que se puede obtener información de las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema. El entendimiento de estas propiedades es de vital importancia para el diseño de componentes electrónicos, como capacitores (hay capacitores que usan el BaTiO_3 como dieléctricos) y sensores. El entendimiento de su respuesta a variables eléctricas debería permitir explorar nuevas alternativas de diseño con mayor seguridad.

9. Agradecimientos

El autor de este documento desea agradecer, en primer lugar al HPC de la facultad de ciencias de la Universidad de los Andes, por el apoyo brindado en la instalación de software de dinámica molecular en el *cluster* y el mantenimiento del mismo. En segundo lugar, se agradece el apoyo de Juan Gabriel Ramírez, quien asesoró el presente trabajo y dio una guía clara de la dirección en la cual se debía dirigir este trabajo, desde su comienzo. Por último, se agradece a Juan Sebastián Barbosa por su gran colaboración en la edición del presente documento y asesoría en la presentación de los resultados obtenidos, y a Juan Camilo Gallego por su asesoría en los detalles del proceso experimental de la fabricación de BaTiO_3 .

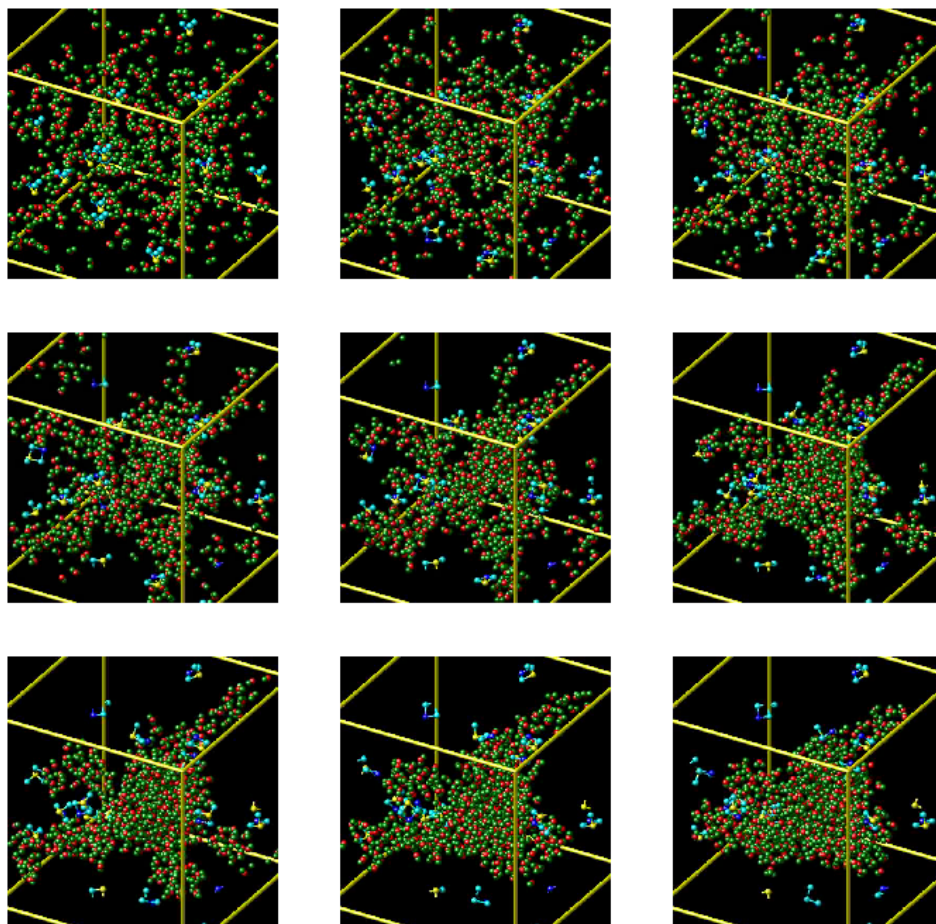
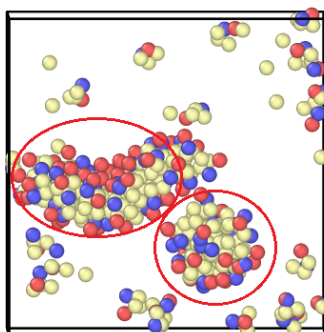
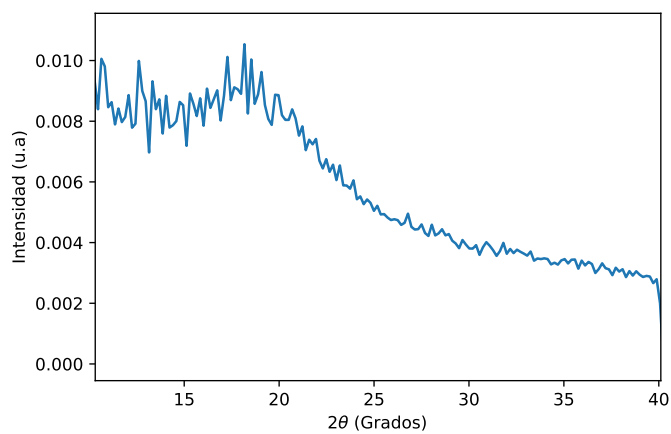
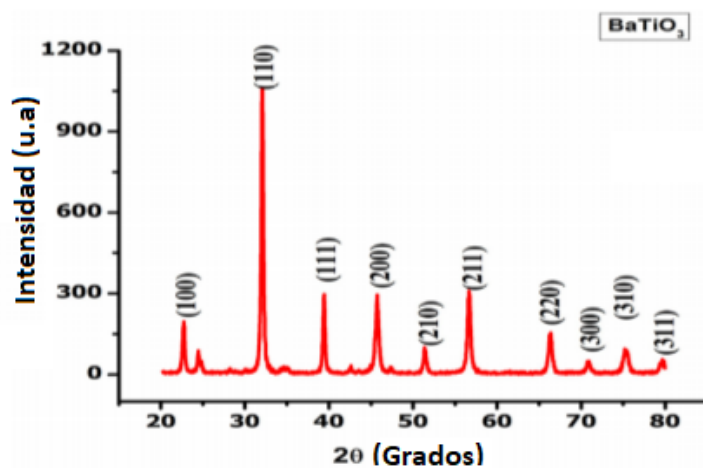


FIGURA 16: Aglomeración de moléculas de H_2O en el modelo híbrido *core/shell-TIP4P*.

FIGURA 17: Nanopartículas de BaTiO₃.FIGURA 18: Patrón de difracción de rayos-X obtenido para las nanopartículas de BaTiO₃ con una longitud de onda de 1.54 Å.FIGURA 19: Patrón de difracción medido en películas delgadas de BaTiO₃ que presentan estructura tetragonal [35].

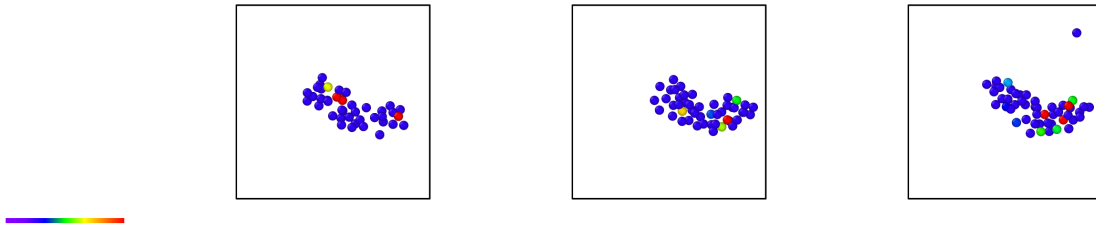


FIGURA 20: Componente \hat{x} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.

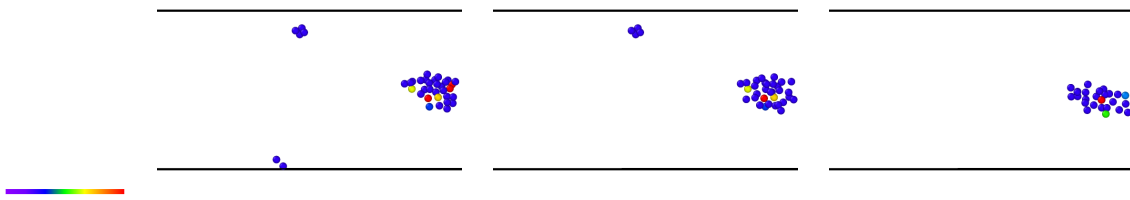


FIGURA 21: Componente \hat{y} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.



FIGURA 22: Componente \hat{z} del perfil de estrés de átomos adyacentes en el centro de una nanopartícula.

1. Anexos

1.1. Estructura de una molécula de agua

```
3
water
1 2.03838 3.006160005 0.70119
2 1.57887 3.73862 0.45421
2 2.928250005 3.019410005 0.239033
```

1.2. Estructura de una molécula de BaTiO₃

```
5
BaTiO3
3 0 0 0
4 1.9995 1.9995 0
5 1.9995 0 2.2018
5 0 1.9995 2.2018
5 1.9995 1.9995 2.2018
```

1.3. Ubicación determinista de las moléculas

```
#This creates the file header for the water system
file1 = open('data.water', 'w+')
file1.write('This system consists of only water\n\r')
file1.write('12288 atoms\n')
file1.write('8192 bonds\n')
file1.write('4096 angles\n\r')
file1.write('2 atom types\n')
file1.write('1 bond types\n')
file1.write('1 angle types\n\r')
file1.write('0 50 xlo xhi\n')
file1.write('0 50 ylo yhi\n')
file1.write('0 50 zlo zhi\n\r')
file1.write('Masses\n\r')
file1.write('1 15.9994\n')
file1.write('2 1.0080\n\r')
file1.write('Bond Coeffs\n\r')
file1.write('1 0.9572 26.3203099 -60.1831948 80.2742528\n\r')
file1.write('Angle Coeffs\n\r')
file1.write('1 1.904797 107.4\n\r')
file1.write('Atoms\n\r')

#This writes the atom positions id's and charges for the water
l = 0
for i in range(16):
```

```

for j in range(16):
for k in range(16):
file1.write('%d %d 1 -1.1128 %f %f %f\n'
%(3*1+1,1+1,2.03838+i*3,3.00616005+j*3,0.70119+k*3))
file1.write('%d %d 2 0.5564 %f %f %f\n'
%(3*1+2,1+1,1.57887+i*3,3.73862+j*3,0.45421+k*3))
file1.write('%d %d 2 0.5564 %f %f %f\n'
%(3*1+3,1+1,2.928250005+i*3,3.019420005+j*3,0.239033+k*3))
l = l + 1
file1.write('\nBonds\n\r')

#This writes the bond id's, atoms and types for the water
l = 0
for i in range(16):
for j in range(16):
for k in range(16):
file1.write('%d 1 %d %d\n'
%(2*1+1,3*1+1,3*1+2))
file1.write('%d 1 %d %d\n'
%(2*1+2,3*1+1,3*1+3))
l = l + 1
file1.write('\nAngles\n\r')

#This writes the angle id's, atoms and types for the water

file1.close()

#This writes the file header for the BTO
file2 = open('data.bat', 'w+')
file2.write('This system consists of only batio3\n\r')
file2.write('625 atoms\n')
file2.write('625 bonds\n')
file2.write('750 angles\n\r')
file2.write('3 atom types\n')
file2.write('2 bond types\n')
file2.write('3 angle types\n\r')
file2.write('0 50 xlo xhi\n')
file2.write('0 50 ylo yhi\n')
file2.write('0 50 zlo zhi\n\r')
file2.write('Masses\n\r')
file2.write('1 137.327\n')
file2.write('2 47.867\n')
file2.write('3 15.9994\n\r')
file2.write('Bond Coeffs\n\r')
file2.write('1 2.8408 150.0 50.0 100.0\n')
file2.write('2 2.8408 150.0 50.0 100.0\n\r')
file2.write('Angle Coeffs\n\r')
file2.write('1 40.0 90\n')

```



```
file2.write('2 40.0 90\n')
file2.write('3 40.0 90\n\r')
file2.write('Atoms\n\r')

#This writes the atom id's, charges and poositions for BTO
c=10
l = 0
for i in range(5):
for j in range(5):
for k in range(5):
file2.write('%d %d 1 2.172 %f %f %f\n'
%(5*l+1,l+1,i*c,j*c,k*c))
file2.write('%d %d 2 3.172 %f %f %f\n'
%(5*l+2,l+1,1.9995+i*c,1.9995+j*c,k*c))
file2.write('%d %d 3 -1.748 %f %f %f\n'
%(5*l+3,l+1,1.9995+i*c,j*c,2.018+k*c))
file2.write('%d %d 3 -1.748 %f %f %f\n'
%(5*l+4,l+1,i*c,1.9995+j*c,2.018+k*c))
file2.write('%d %d 3 -1.748 %f %f %f\n'
%(5*l+5,l+1,1.9995+i*c,1.9995+j*c,2.018+k*c))
l = l + 1
file2.write('\nBonds\n\r')

#This writes the bond id's, atoms and types for BTO
l = 0
for i in range(5):
for j in range(5):
for k in range(5):
file2.write('%d 1 %d %d\n'
%(5*l+1,5*l+1,5*l+3))
file2.write('%d 1 %d %d\n'
%(5*l+2,5*l+1,5*l+4))
file2.write('%d 2 %d %d\n'
%(5*l+3,5*l+2,5*l+3))
file2.write('%d 2 %d %d\n'
%(5*l+4,5*l+2,5*l+4))
file2.write('%d 2 %d %d\n'
%(5*l+5,5*l+2,5*l+5))
l = l + 1
file2.write('\nAngles\n\r')

#This writes the angle id's, atoms and types for BTO
l = 0
for i in range(5):
for j in range(5):
for k in range(5):
file2.write('%d 1 %d %d %d\n'
%(6*l+1,5*l+3,5*l+1,5*l+4))
```

```

file2.write('%d 2 %d %d %d\n'
% (6*1+2,5*1+3,5*1+2,5*1+4))
file2.write('%d 2 %d %d %d\n'
% (6*1+3,5*1+3,5*1+2,5*1+5))
file2.write('%d 2 %d %d %d\n'
% (6*1+4,5*1+4,5*1+2,5*1+5))
file2.write('%d 3 %d %d %d\n'
% (6*1+5,5*1+1,5*1+3,5*1+2))
file2.write('%d 3 %d %d %d\n'
% (6*1+6,5*1+1,5*1+4,5*1+2))
l = l + 1

file2.close()

```

1.4. Locación de recursos

```

#PBS -N test_scheduler
#PBS -l nodes=8:ppn=4
#PBS -M juanclopezr2@hotmail.com
#PBS -m abe

module load imp_mpi
cd $PBS_O_WORKDIR
NPROCS='wc -l < $PBS_NODEFILE'
imp_mpi -sf omp -pk omp 32 < in.coreshell

```

1.5. Encabezado del archivo de moléculas de agua

```

This system consists of only water

12288 atoms
8192 bonds
4096 angles

2 atom types
1 bond types
1 angle types

0 50 xlo xhi
0 50 ylo yhi
0 50 zlo zhi

Masses

1 15.9994
2 1.0080

```

```
Bond Coeffs
1 0.9572 26.3203099 -60.1831948 80.2742528

Angle Coeffs
1 1.904797 107.4
```

1.6. Código para la creación del sistema usando packmol

```
#
# The system mixture
#

tolerance 2.0
filetype xyz
output system.xyz

structure water.xyz
  number 3624
  inside box 0 0 0 50 50 50
end structure

structure batio3.xyz
  number 90
  inside box 0 0 0 50 50 50
end structure
```

1.7. Encabezado del archivo de BaTiO₃

```
This system consists of only BTO

625 atoms
625 bonds
750 angles

3 atom types
2 bond types
3 angle types

0 50 xlo xhi
0 50 ylo yhi
0 50 zlo zhi

Masses
```

```

1 137.327
2 47.867
3 15.9994

Bond Coeffs

1 2.8408 150.0 50.0 100.0
2 2.8408 150.0 50.0 100.0

Angle Coeffs

1 40.0 90
2 40.0 90
3 40.0 90

```

1.8. Superposición de cajas de simulación por medio del uso de un pistón o aceleración constante

```

units          metal
atom_style     full
#boundary      f f f #Use this for gravity
boundary       f f sf

pair_style     hybrid/overlay buck/omp 8.5 coul/cut/omp 8.5 lj/cut/tip4p/cut/omp 1 2 1 1
              0.1546 8.5
bond_style     class2
angle_style    harmonic

read_data      data.water extra/atom/types 3 extra/bond/types 2 extra/angle/types 3
              extra/bond/per/atom 3 extra/angle/per/atom 6
read_data      data.bat add append offset 2 1 1 0 0 shift 0.0 0.0 50.0
pair_coeff     * * lj/cut/tip4p/cut/omp 0 0
pair_coeff     1 1 lj/cut/tip4p/cut/omp 0.1550 3.1536
pair_coeff     * * buck/omp 0.0 1.0 0.0
pair_coeff     1 3 buck/omp 500.47 0.174 0.0
pair_coeff     1 4 buck/omp 526.47 0.154 0.0
pair_coeff     3 5 buck/omp 7149.81 0.3019 0.0
pair_coeff     4 5 buck/omp 7200.27 0.2303 0.0
pair_coeff     5 5 buck/omp 3719.60 0.3408 597.17

pair_coeff     1 3 coul/cut/omp 1
pair_coeff     1 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff     1 5 coul/cut/omp 1
pair_coeff     3 3 coul/cut/omp 1
pair_coeff     3 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff     3 5 coul/cut/omp 1

```

```
pair_coeff 4 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff 4 5 coul/cut/omp 1
pair_coeff 5 5 coul/cut/omp 1

neighbor      2.5 bin

group wat type 1 2
group bat type 3 4 5

fix x all wall/reflect xlo EDGE xhi EDGE
fix y all wall/reflect ylo EDGE yhi EDGE
fix z all wall/reflect zlo EDGE zhi EDGE

velocity all create 600.0 2345187

fix 1 all nvt temp 600.0 600.0 0.2
fix 2 bat setforce 0.0 0.0 0.0
#fix 3 wat gravity 0.1 vector 1 0 0 #Constant acceleration
fix 3 wat wall/piston zlo pos 0.0 vel 10

timestep 0.0002

compute 1 all stress/atom NULL

dump          1 all custom 25 interpis.lammpstrj id type x y z c_1[1] c_1[2] c_1
  [2] c_1[3] c_1[4] c_1[5] c_1[6]

run 20000
```

1.9. Creación de iones para la simulación

```
#
# The system mixture
#

structure ba.xyz
  number 17
  inside box 0 0 0 50 50 50
end structure

structure TiO3.xyz
  number 14
  inside box 0 0 0 50 50 50
end structure

structure h.xyz
  number 28
```

```

    inside box 0 0 0 50 50 50
end structure

structure oh.xyz
  number 34
  inside box 0 0 0 50 50 50
end structure

```

1.10. Simulaciones de creación de nanopartículas

```

units          metal
atom_style     full

# A non periodic boundary is set to confine the particles

boundary f f f

#The interacion potentials are composed of the interatomic potentials and molecular
  bonds that describe each molecule

pair_style hybrid/overlay lj/cut/tip4p/cut/omp 1 2 1 1 0.1546 2.5 buck/omp 8.5 coul/
  cut/omp 8.5
bond_style     class2
angle_style    harmonic

#Creating the system

read_data      data.box

#This are the coefficients used for the interatomic potentials

#Water interactions
pair_coeff 1 1 lj/cut/tip4p/cut/omp 0.1852 3.1589 #epsilon sigma
pair_coeff 1 2 lj/cut/tip4p/cut/omp 0 0
pair_coeff 2 2 lj/cut/tip4p/cut/omp 0 0

#Buckingham potentials
pair_coeff * * buck/omp 0.0 0.000001 0.0 # A rho C
pair_coeff 1 3 buck/omp 500.47 0.174 0.0 # Ba-O_w
pair_coeff 1 4 buck/omp 526.47 0.154 0.0 # Ti-O_w
pair_coeff 3 5 buck/omp 7149.81 0.3019 0.0 # Ba-O
pair_coeff 4 5 buck/omp 7200.27 0.2303 0.0 # Ba-O
pair_coeff 5 5 buck/omp 3719.60 0.3408 597.17 # Ba-O

#Coulomb interactions
pair_coeff 1 3 coul/cut/omp 1

```

```
pair_coeff 1 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff 1 5 coul/cut/omp 1
pair_coeff 3 3 coul/cut/omp 1
pair_coeff 3 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff 3 5 coul/cut/omp 1
pair_coeff 4 4 coul/cut/omp 1
pair_coeff 4 5 coul/cut/omp 1
pair_coeff 5 5 coul/cut/omp 1

neighbor      2.0 bin

group wat type 1 2

#The volume and temperature are fixed
fix 1 all nvt temp 600.0 600.0 0.2

#The particles are reflected from de walls
fix x all wall/reflect xlo EDGE xhi EDGE
fix y all wall/reflect ylo EDGE yhi EDGE
fix z all wall/reflect zlo EDGE zhi EDGE

#BaTiO3 molecules are kept rigid to ensure stability
group bat type 3 4 5
fix 5 wat setforce 0.0 0.0 0.0
fix 2 bat rigid/small molecule

timestep      0.0001

velocity all create 600.0 2345187
delete_atoms group wat

#Store the data in a text file or an animation

dump          1 all xyz 1000 whole.xyz

dump          2 bat movie 50 wholes.avi type type &
              zoom 1.6 adiam 1.5

run           5000000
```

1.11. Simulaciones de cambios de fases

```

#Based in .coreshell.dsf from the LAMMPS coreshell examples.

# ----- INITIALIZATION -----

units          metal
dimension      3
boundary       f      f      f
atom_style     full

# ----- ATOM DEFINITION -----

fix csinfo all property/atom i_CSID
read_data data.coreshell
group cores type 1 2 3
group shells type 4 5 6

neighbor 2.0 bin

neigh_modify delay 0 every 1 check yes page 500000 one 50000

comm_modify vel yes

# ----- FORCE FIELDS -----
pair_style     born/coul/wolf/cs 0.1 20.0 20.0 # A, rho, sigma=0, C, D
pair_coeff     * *      0.0 1.000  0.00 0.00  0.00
pair_coeff     1 3 7149.81 0.3019 0.00  0.0  0.0
pair_coeff     2 3 7200.27 0.2303 0.00  0.0  0.0
pair_coeff     3 3 3719.60 0.3408 0.00 597.17 0.0

bond_style     class2
bond_coeff     1 0.0 298.51 0.0 0.0
bond_coeff     2 0.0 306.14 0.0 500.0
bond_coeff     3 0.0 36.93 0.0 5000.0

# ----- Temperature step down -----

fix 1 all nvt temp 600.0 300.0 0.2

fix          3 all wall/reflect xlo EDGE xhi EDGE ylo EDGE yhi EDGE zlo EDGE zhi
EDGE

run 100

```


1.12. Cálculo de patrón de difracción de rayos X y del perfil atómico de estrés

```
#Calculations over the BATIO molecules
units          real
atom_style     charge

read_data      data.bat

pair_style     hybrid/overlay buck/omp 8.5 coul/cut/omp 8.5
pair_coeff    * * buck/omp 0.0 0.000001 0.0
pair_coeff    1 3 buck/omp 7149.81 0.3019 0.0
pair_coeff    2 3 buck/omp 7200.27 0.2303 0.0
pair_coeff    3 3 buck/omp 3719.60 0.3408 597.17

pair_coeff    * * coul/cut/omp 1

neighbor       2.5 bin

velocity       all create 300.0 1281937
fix            1 all nvt 300.0 300.0 100.0

#-----This lines are used for X ray-----
compute 1 all xrd 0.75 Ba Ti O 2Theta 0.34 1.40 c 1 1 1 LP 1 echo

fix 3 all ave/histo/weight 1 1 1 0.087 0.87 200 c_1[1] c_1[2] mode vector file
Rad2Theta.xrd
#
#
#-----This lines are used for stress-----
#compute peratom all stress/atom NULL

#variable stress_atom atom sqrt(c_peratom[1]*c_peratom[1] &
#+c_peratom[2]*c_peratom[2]+c_peratom[3]*c_peratom[3])

#dump 3 all custom 1000 dump.lammpstrj id type x y z v_stress_atom

timestep      0.1

dump          2 all movie 1 wholes.avi type type &
              zoom 1.6 adiam 1.5

run           10
```

1.13. Simulaciones basadas únicamente en el método *core/shell*.

```

# Based on in.coreshell.dsf in the LAMMPS coreshell examples.

# ----- INITIALIZATION -----

units          metal
dimension      3
boundary       f      f      f
atom_style     full

# ----- ATOM DEFINITION -----

fix csinfo all property/atom i_CSID
read_data batio3.coreshell fix csinfo NULL CS-Info

group cores type 1 2 3 4
group shells type 5 6 7 8

neighbor 2.0 bin

neigh_modify delay 0 every 1 check yes page 500000 one 50000

comm_modify vel yes

# ----- FORCE FIELDS -----

pair_style     born/coul/wolf/cs 0.1 20.0 20.0 # A, rho, sigma=0, C, D
pair_coeff     * *          0.0 1.000  0.00 0.00 0.00
pair_coeff     5 6 145134 0.23768 0.00  6.99 0.0 #H-O
pair_coeff     6 8 7149.81 0.3019 0.00  0.0 0.0 #Ba-O
pair_coeff     6 7 7200.27 0.2303 0.00  0.0 0.0 #Ti-O
pair_coeff     6 6 3719.60 0.3408 0.00 597.17 0.0 #O-O

bond_style     class2
bond_coeff     1 0.0 60.0 0.0 5000.0
bond_coeff     2 0.0 36.93 0.0 5000.0
bond_coeff     3 0.0 306.14 0.0 500.0
bond_coeff     4 0.0 298.51 0.0 0.0

# ----- Equilibration Run -----

reset_timestep 0

thermo 50
thermo_style   custom step etotal pe ke temp press &
                epair evdwl ecoul elong ebond fnorm fmax vol

```

```
compute CSequ all temp/cs cores shells

thermo_modify temp CSequ

velocity all create 600 134 dist gaussian mom yes rot no bias yes temp CSequ
velocity all scale 600 temp CSequ

fix thermoberendsen all temp/berendsen 600 300 100
fix nve all nve
fix_modify thermoberendsen temp CSequ

fix          3 all wall/reflect xlo EDGE xhi EDGE ylo EDGE yhi EDGE zlo EDGE zhi
EDGE

timestep 0.0002

dump          2 all movie 5 movie.avi type type &
zoom 1.6 adiam 1.5
dump_modify   2 pad 5

dump          3 all image 5 *.jpg type type &
zoom 1.6 adiam 1.5

run 10000

unfix thermoberendsen

# ----- Dynamic Run -----

run 10000
```


Referencias

- (1) Mangalam, R.; Ray, N.; Waghmare, U. V.; Sundaresan, A y Rao, C. *Solid State Communications* **2009**, *149*, 1-5.
- (2) Hill, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics?, 2000.
- (3) Shabalin, A.; Ramírez, J. G.; Harder, R. y Shpyrko, O. 3D lattice deformation and strain in a single BiFeO₃ nanoparticle., 2018.
- (4) Majid, F.; Mirza, S. T.; Riaz, S. y Naseem, S. *Materials Today: Proceedings* **2015**, *2*, 5293-5297.
- (5) Marchesini, S.; He, H; Chapman, H. N.; Hau-Riege, S. P.; Noy, A; Howells, M. R.; Weierstall, U y Spence, J. C. *Physical Review B* **2003**, *68*, 140101.
- (6) Chapman, H. N.; Fromme, P.; Barty, A.; White, T. A.; Kirian, R. A.; Aquila, A.; Hunter, M. S.; Schulz, J.; DePonte, D. P.; Weierstall, U. y col. *Nature* **2011**, *470*, 73.
- (7) Jian, F. y Peng, L. *Chinese Physics B* **2013**, *22*, 014204.
- (8) Hayashi, H. y Hakuta, Y. *Materials* **2010**, *3*, 3794-3817.
- (9) Izatt, R. M.; Liu, B.; Peterson, C. J. y Oscarson, J. L. en *The 60th Northwest Regional Meeting*, 2005.
- (10) Miller, D. J. y Hawthorne, S. B. *Analytical Chemistry* **1997**, *69*, 623-627.
- (11) Thanh, N. T.; Maclean, N y Mahiddine, S *Chemical reviews* **2014**, *114*, 7610-7630.
- (12) Lal, M. *Molecular physics* **1969**, *17*, 57-64.
- (13) Matsumoto, M.; Saito, S. y Ohmine, I. *Nature* **2002**, *416*, 409.
- (14) He, B.; Javvaji, B. y Zhuang, X. *Physica B: Condensed Matter* **2018**.
- (15) Agarwal, V. y Peters, B. *Advances in Chemical Physics: Volume 155* **2014**, 97-160.
- (16) Guo, C.; Wang, J.; Li, J.; Wang, Z. y Tang, S. *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 5008-5014.
- (17) Li, D.; Wang, H.; Xiao, D.; Song, M.; Legg, B. y Chun, J. *Nanoscale* **2017**, *9*, 10173-10177.
- (18) Werder, T; Walther, J.; Jaffe, R.; Halicioglu, T y Koumoutsakos, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1345-1352.
- (19) Zhang, W. y van Duin, A. C. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121*, 6021-6032.
- (20) Goddard III, W. A.; Zhang, Q.; Uludogan, M.; Strachan, A. y Cagin, T. en *AIP Conference Proceedings*, 2002; vol. 626, págs. 45-55.

- (21) Van Duin, A. C.; Merinov, B. V.; Han, S. S.; Dorso, C. O. y Goddard Iii, W. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 11414-11422.
- (22) Nielson, K. D.; van Duin, A. C.; Oxgaard, J.; Deng, W.-Q. y Goddard, W. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 493-499.
- (23) Abascal, J. L. y Vega, C. *The Journal of chemical physics* **2005**, *123*, 234505.
- (24) Hakuta, Y.; Ura, H.; Hayashi, H. y Arai, K. *Industrial & engineering chemistry research* **2005**, *44*, 840-846.
- (25) Mahmood, N. B. y Al-Shakarchi, E. K. *Journal of Modern Physics* **2011**, *2*, 1420-1428.
- (26) Momma, K. e Izumi, F. *Journal of applied crystallography* **2011**, *44*, 1272-1276.
- (27) Kwei, G.; Lawson, A.; Billinge, S. y Cheong, S. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 2368-2377.
- (28) Martys, N. S. y Mountain, R. D. *Physical Review E* **1999**, *59*, 3733.
- (29) Plimpton, S.; Crozier, P. y Thompson, A. *Sandia National Laboratories* **2007**, *18*, 43-43.
- (30) McBride, C. Four site water model., 2009.
- (31) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G. y Martínez, J. M. *Journal of computational chemistry* **2009**, *30*, 2157-2164.
- (32) Fischer, J; Gerasimov, S; Hill, K.; Machin, G; Moldover, M.; Pitre, L; Steur, P; Stock, M; Tamura, O; Ugur, H y col. *International journal of thermophysics* **2007**, *28*, 1753-1765.
- (33) Evans, H. *Acta Crystallographica* **1951**, *4*, 377-377.
- (34) Stukowski, A. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2009**, *18*, 015012.
- (35) Singh, M.; Yadav, B.; Ranjan, A.; Kaur, M. y Gupta, S. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *241*, 1170-1178.