



SEP

SES

TecNM

---

---

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA**

**“DINÁMICA MOLECULAR DEL QUITOSANO EN INTERACCIÓN  
CON NANOPARTÍCULAS DE Ag FITOSINTETIZADAS CON  
*Eichhornia crassipes*”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**PRESENTA:  
MARIO PÉREZ ALVAREZ  
No. CONTROL: D20280259**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ GALLEGOS**

**CODIRECTOR DE TESIS:  
DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTÍNEZ**

**METEPEC, ESTADO DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2024**



Instituto Tecnológico de Toluca  
Comunicación y Difusión

Metepec, Edo. de México, 29/noviembre/2024

**DR. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS MARTINEZ  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
E INVESTIGACIÓN  
P R E S E N T E**

Por este medio comunicamos a usted que la comisión Revisora designada para analizar la tesis denominada "Dinámica molecular del quitosano en interacción con nanopartículas de Ag fitosintetizadas con *Elaeagnus angustifolia*", que como parte de los requisitos para obtener el grado académico de Doctor en Ciencias Ambientales presenta el C. MARIO PÉREZ ALVAREZ con número de control D20280259 para sustentar el acto de Recepción Profesional, ha dictaminado que dicho trabajo reúne las características de contenido y calidad para proceder a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

**Dra. MARÍA SONIA MIREYA MARTÍNEZ  
GALLEGOS  
DIRECTORA DE TESIS**

**Dr. FRANCISCO JAVIER ILLESCAS  
MARTÍNEZ  
CODIRECTOR DE TESIS**

**Dr. LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA  
REVISOR DE TESIS**

**Dr. HÉCTOR DOMÍNGUEZ CASTRO  
REVISOR DE TESIS**

**Dr. FRANCISCO JAVIER SÁNCHEZ RUÍZ  
REVISOR DE TESIS**

**Dr. ROBERTO ALEJO ELEUTERIO  
SUPLENTE**

ccp. Archivo  
FJI/EAH



Av. Tecnológico 5/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149 Tels. Dirección: 7222087205, Subd. Académica: 7222087207,  
Subd. de Planeación: 7222087206, Subd. Administrativa: 7222087208, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx tecnm.mx | toluca.tecnm.mx





**Educación**  
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Toluca  
Servicios Escolares

CONSTANCIA DE NO INCONVENIENCIA

Metepec, Edo. de México, 10/diciembre/2024

**C. MARIO PEREZ ALVAREZ  
PRESENTE**

Por este medio, me permito comunicarle que está inscrito en el semestre agosto-diciembre 2024 y ha cubierto un total de 112 créditos de un total de 164, de acuerdo al plan de estudios DCAM-2012-01, DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES, faltando 52 créditos, que corresponden al trabajo de la tesis, por lo cual no existe inconveniente para efectuar su Examen de grado.

**ATENTAMENTE**  
*Excelencia en Educación Tecnológica*  
*"Educación, integridad y ciencia"*

**MARELIS CARRILLO LARA**  
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES



MCL/ers



Av. Tecnológico S/N, Col. Agrícola Bellavista, Metepec, Edo. de México, C.P. 52149 Tels. Dirección: 7222087205, Subd. Académica: 7222087207, Subd. de Planeación: 7222087206, Subd. Administrativa: 7222087208, Conmut.: 7222087200, e-mail: info@toluca.tecnm.mx | tecnm.mx | toluca.tecnm.mx



## **Agradecimientos**

Agradezco al CONACyT (CVU 30738) por la beca otorgada a través del programa BECA NACIONAL TRADICIONAL 2020-1. También agradezco al Tecnológico Nacional de México (TecNM) por su apoyo financiero a través del Proyecto 14093.22-P.

Agradezco al Dr. Alfredo Gómez Rodríguez del Instituto de Física de la UNAM por proporcionarme el software SimulaTEM.

También deseo expresar mi agradecimiento a mi directora de tesis, la doctora María Sonia Mireya Martínez Gallegos por su orientación y apoyo incondicionales. Así como a mi codirector de tesis, el doctor Francisco Javier Illescas Martínez por todo su apoyo, y al resto de mi comité tutorial, los doctores: Francisco Javier Sánchez Ruíz, Héctor Domínguez Castro y Luis Alberto Vicente Hinestroza, por sus sabios consejos, orientación y dirección en el presente trabajo.

Agradezco también el apoyo de mi familia, de mis hijos Perla e Isaac quienes me dan fuerza para salir adelante y mi esposa Carmen, cuyo soporte moral y económico me permite concluir esta etapa. Así como de mis padres, Mario y Margarita, que dios les preste vida y lucidez para seguir guiándome por camino correcto. Y a dios y la virgen de Guadalupe que me han dado consuelo y fuerza en los momentos más difíciles a lo largo de este trecho.

## RESUMEN

En este trabajo se desarrollaron modelos de nanopartículas metálicas de plata (AgNPs) y óxido de plata (Ag<sub>2</sub>ONPs), estos últimos se han obtenido por fitosíntesis con *Eichhornia Crassipes*. También se elaboraron modelos de quitosano (QS) usando simulación molecular. Por último, se realizaron modelos de QS interactuando con AgNPs y Ag<sub>2</sub>ONPs. Se utilizaron las herramientas de mecánica molecular con la opción de campo de fuerza COMPASS en el software Materials Studio® (MS®) para la optimización geométrica y estabilización termodinámica de los modelos y obtener sus espectros de la función de distribución radial (RDF). También se utilizaron herramientas de mecánica cuántica como la teoría de funcionales de la densidad (DFT) que se aplicó a las Ag<sub>2</sub>ONP modeladas dentro de una esfera de radio variable, siendo estables a partir de 11Å. Posteriormente se realizaron simulaciones de dinámica molecular (SDM) utilizando un conjunto canónico (NVT) a 298 K de los compuestos QS-AgNP y QS-Ag<sub>2</sub>ONP, para estabilizar los modelos de QS y a partir de estos crear modelos de cristales moleculares de QS a diferentes grados de desacetilación (DD), resultando el modelo de 85% DD el que tiene la mejor coincidencia con un QS comercial según la difracción de rayos X.

A los modelos de QS en interacción con AgNP y Ag<sub>2</sub>ONPs se les realizó SDM con un ensamble isotérmico-isobárico (NPT) para obtener información sobre la evolución temporal de las conformaciones del nanocompuesto QS-Ag<sub>2</sub>ONPs a nivel atómico y bajo diferentes condiciones ambientales que pueden ser complementarias a las mediciones obtenidas experimentalmente. La interacción cambió de interacciones físicas entre QS-AgONP a interacciones químicas entre QS-Ag<sub>2</sub>ONP. Este último indica que se obtuvo un modelo equilibrado y, por lo tanto, se puede preparar en el laboratorio un material compuesto similar.

Cada modelo propuesto se basó en el modelo de Lorentz [Zhang Q and Wu B, 2018] en combinación con la ecuación de Schrödinger, considerando los campos cuánticos, para la interacción de la nanopartícula metálica en el sustrato de QS. Se observó que los campos se deformaron, demostrando que la presencia de la nanopartícula en la superficie produce deformación en la matriz polimérica, lo que sugiere un fenómeno de adsorción superficial que fue confirmado con el estudio de las RDF de los modelos donde

se produce una interacción química entre el polímero y el óxido de plata. Esto también se observa en el estudio de HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) de los modelos donde se observan la interacción química en el compuesto quitosano-Ag<sub>2</sub>ONPs. Este resultado apoya que es posible obtener experimentalmente el compuesto quitosano-Ag<sub>2</sub>ONPs.

Para mejor comprensión del presente trabajo a continuación se incluye la secuencia de pasos que se siguieron:

- a) Creación de los modelos de las nanopartículas metálicas por métodos geométricos
- b) Creación de los modelos moleculares del quitosano a partir de los modelos químicos usando el software MS®.
- b) Optimización geométrica y por cálculos cuánticos (DFT) de los modelos moleculares.
- d) Simulaciones de dinámica molecular y validación de los modelos por comparación con técnicas experimentales (Microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X)
- e) Modelos de QS en interacción con nanopartículas de Ag y simulación de dinámica molecular NPT
- f) Estudio teóricos del modelo de Lorentz validando los resultados de la simulación.

## ABSTRACT

In this work, models of silver (AgNPs) and silver oxide (Ag<sub>2</sub>ONPs) metallic nanoparticles were developed, the latter have been obtained by phytosynthesis with *Eichhornia Crassipes*. Chitosan models (QS) were also developed using molecular simulation. Finally, QS models were performed interacting with AgNPs and Ag<sub>2</sub>ONPs. Molecular mechanics tools with the COMPASS force field option in the Materials Studio® (MS)® software were used for geometric optimization and thermodynamic stabilization of the models and to obtain their spectra from the radial distribution function (RDF). Quantum mechanical tools such as density functional theory (DFT) were also used, which was applied to Ag<sub>2</sub>ONPs modeled within a sphere of variable radius, being stable from 11Å. Subsequently, molecular dynamics simulations (SDM) were performed using a canonical set (NVT) at 298 K of the QS-AgNP and QS-Ag<sub>2</sub>ONP compounds, to stabilize the QS models and from these create models of molecular crystals of QS at different degrees of deacetylation (DD), resulting in the 85% DD model having the best match with a commercial QS according to X-ray diffraction.

The QS models in interaction with AgNP and Ag<sub>2</sub>ONPs were SDM with an isothermal-isobaric assembly (NPT) to obtain information on the temporal evolution of the conformations of the QS-Ag<sub>2</sub>ONPs nanocomposite at the atomic level and under different environmental conditions that can be complementary to the experimentally obtained measurements. The interaction changed from physical interactions between QS-AgONP to chemical interactions between QS-Ag<sub>2</sub>ONP. The latter indicates that a balanced model was obtained and therefore a similar composite material can be prepared in the laboratory.

Each proposed model was based on the Lorentz model [Zhang Q and Wu B, 2018] in combination with the Schrödinger equation, considering quantum fields, for the interaction of the metal nanoparticle on the QS substrate. It was observed that the fields were deformed, demonstrating that the presence of the nanoparticle on the surface produces deformation in the polymer matrix, suggesting a surface adsorption phenomenon that was confirmed with the study of the RDFs of the models where a chemical interaction between the polymer and silver oxide occurs. This is also observed in the HRTEM (High Resolution

Transmission Electron Microscopy) study of the models where the chemical interaction in the compound chitosan-Ag<sub>2</sub>ONPs is observed. This result supports that it is possible to experimentally obtain the compound chitosan-Ag<sub>2</sub>ONPs.

For a better understanding of this work, the following is the sequence of steps that were followed:

- a) Creation of models of metal nanoparticles by geometric methods
- b) Creation of molecular models of chitosan from chemical models using MS® software.
- b) Geometric and quantum calculation (DFT) optimization of molecular models.
- d) Molecular dynamics simulations and validation of models by comparison with experimental techniques (X-ray transmission electron microscopy and diffraction)
- e) QS Models in Interaction with Ag Nanoparticles and NPT Molecular Dynamics Simulation
- f) Theoretical studies of the Lorentz models validate the results of the simulation.

## CONTENIDO

RESUMEN .....	2
ABSTRACT .....	7
CONTENIDO .....	9
CONTENIDO DE TABLAS .....	11
CONTENIDO DE FIGURAS .....	11
INTRODUCCIÓN .....	17
1 FUNDAMENTOS .....	22
1.1 Qitosano.....	22
1.2 Nanopartículas de plata y oxido de plata.....	23
1.3 Teoría de simulación molecular en Materials Studio ® .....	25
1.4 Simulación de nanopartículas metálicas en Materials Studio®.....	39
1.5 Métodos de mecánica molecular en Materials Studio® .....	42
1.6 Método Simulated Annealing .....	43
1.7 Algoritmo Metrópolis.....	45
1.8 Mecánica cuántica .....	46
1.8.1 Teoría de funcionales de la densidad (DFT) .....	50
1.8.2 Modelo de Lorentz .....	54
1.9 Simulación dinámica molecular en Materials Studio ® .....	57
1.10 Simulación de difracción de rayos X en Materials Studio®. ....	60
1.11 Función de distribución radial RDF.....	61
1.12 SimulaTEM .....	62
2. METODOLOGÍA .....	66
2.1 Modelación de nanopartículas de Ag .....	66
2.1.1 El decaedro .....	68
2.1.2 El octaedro .....	74
2.1.3 El icosaedro .....	79
2.1.4 Gemelamiento simple .....	82
Tabla 2.1 Modelos poliédricos de nanopartículas geométricas.....	83
2.2 Modelado de nanopartículas de Ag <sub>2</sub> O .....	84
2.3 Modelado de cadenas de Qitosano .....	86

2.3.1 Simulación dinámica molecular de las cadenas de Quitosano .....	92
2.3.2 Modelos de cadenas de Quitosano y nanopartículas metálicas .....	94
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	97
3.1 Nanopartículas de plata (AgNPs) .....	97
3.2 Nanopartículas de óxido de plata (Ag <sub>2</sub> O) .....	102
3.3 Quitosano.....	105
3.3.1 Orbitales moleculares del QS.....	112
3.3.2 Espectrofotometría IR del QS.....	117
3.3.3 Difracción de rayos X del QS .....	119
3.4 Simulación Molecular del Quitosano en interacción con nanopartículas de Ag y Ag <sub>2</sub> O .....	128
3.4.1 Modelo de Lorentz.....	128
3.4.2 Simulación dinámica molecular del compuesto QS-AgNPs.....	134
3.4.3 Simulación dinámica molecular del compuesto QS-Ag <sub>2</sub> ONPs.....	138
CONCLUSIONES.....	151
REFERENCIAS .....	153

## CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 2.1 Modelos poliédricos de nanopartículas geométricas	80
Tabla 2.2 Modelos de nanopartículas de Ag <sub>2</sub> O esféricas	83
Tabla 3.1. Modelos resultantes de la SDM para 1415 átomos de Ag	95

## CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Nanopartícula de plata fitosintetizada con <i>Eichhornia crassipes</i> [Munive-Olarte et al., 2017] y modelo de gemelamiento simple que se aproxima a la imagen simulada.	16
Figura 1.1. Oligómero del QS con sus dos grupos funcionales acetil y amido.	20
Figura 1.2. Reacción de desacetilación química de la quitina para formar QS.	20
Figura 1.3 Ilustración de los tipos de enlace a) clásico y b) cuántico en términos de energía potencial y cinética en un oscilador armónico.	27
Figura 1.4 Coordenadas internas moleculares.	32
Figura 1.5 Un soluto rodeado por un cubo aislado de disolvente se replica periódicamente en tres dimensiones para representar mejor un entorno a granel o cristalino.	33
Figura 1.6. Estructura mínima de la imagen que muestra que cada molécula real interactúa con al menos una sola imagen de cada molécula real.	34
Figura 1.7. Convención de imagen explícita que muestra cómo se define una distancia de corte. a) es posible un límite más grande. b) La región sombreada identifica qué objetos se seleccionan como imágenes explícitas.	35
Figura 1.8 Esquema de asignación de los tipos de átomos en el campo de fuerza COMPASS de Forcite.	39
Figura 1.9 Función de distribución radial de plata líquida [tomado de Wagner, 1965].	59
Figura 1.10 Objeto dispersivo compuesto de N capas [Herrera, 1989].	61
Figura 1.11 Diagrama de flujo para cálculo de imagen por método multicapa [tomado de Herrera, 1989].	62
Figura 2.1 Nanopartículas de Ag vistas en un Microscopio Electrónico de Alta Resolución; a) icosaedro, b) decaedro, c) cubo-octaedro, d) gemelamiento simple [tomado de Hofmeister y Tan, 2005].	65
Figura 2.2 Sistema de estructura cúbica centrado en las caras y sistema decaedro	66

Figura 2.3.- Transformación de un decaedro (3D) a pentágono (2D).	66
Figura 2.4 Ilustración de un pentágono de nivel 10 en un plano	7 67
Figura 2.5 Obtención de las coordenadas en 2D del decaedro del nivel 1 en el plano.	68
Figura 2.6 Ilustración de la obtención de las coordenadas de los niveles del decaedro mayores de 1, por recursividad.	69
Figura 2.7 a) Decaedro, b) Decaedro de Ino, c) Decaedro de Marks.	71
Figura 2.8 a) Celda unitaria de un sistema cristalino FCC mostrando un octaedro dentro de la celda. b) Sistema cristalino FCC con una celda multiplicada por 2, conteniendo un octaedro	72
Figura 2.9 Un octaedro de nivel 10 proyectado en 2 dimensiones y su traslación de las capas de un octaedro nivel 10 para la reconstrucción de la figura a 3D	73
Figura 2.10 a) Octaedro de nivel 4, 2 vistas. b) Octaedro de nivel 4 con 4 capas intermedias, 2 vistas. c) Octaedro truncado de nivel 4 con 1 grado de truncamiento, 2 vistas.	75
Figura 2.11 Un octaedro de nivel 4 con 2 grados de truncamiento, también llamado cubo-octaedro de nivel 2	75
Figura 2.12 Imágenes de un icosaedro con 3 vistas diferentes. Mostrando de izquierda a derecha ejes de simetría pentagonal, binario y ternario.	77
Figura 2.13 Crecimiento de un icosaedro del nivel 1 al nivel 4 mostrando: a) núcleos b) decoración de sus caras, c) modelos atómicos.	78
Figura 2.14. Imagen del cristal Ag <sub>2</sub> O.	82
Figura 2.15 a) Estructura química de la molécula del quitosano. b) modelo del quitosano elaborado para este trabajo.	84
Figura 2.16 Modelo de la celulosa, formula química: Celulosa C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>13</sub> , elaborado para este trabajo.	84
Figura 2.17 Modelos de la quitina, formula química: C <sub>24</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> O <sub>16</sub> , elaborado para este trabajo.	85
Figura 2.18 Moléculas de a) celulosa, b) quitina y c) QS, optimizadas geométricamente mediante DFT y mostrando enlaces de hidrógeno; d) referencia bibliográfica comparable con b)	86
Figura 2.19. Monómeros del quitosano a) con grupo acetil CH <sub>2</sub> OH, b) con grupo amino NH <sub>2</sub>	87

Figura 2.20 Parametrización para los cálculos de optimización geométrica del módulo Forcite del MS®	88
Figura 2.21. Ventanas de parámetros del módulo Dmol3 de MS®. a) de cálculo, b) tareas, c) criterios de convergencia y d) recursos de cómputo.	88
Figura 2.22 Parámetros de la SDM en el módulo de Forcite.	89
Figura 2.23 parámetros de la celda cristalina para simular cristales de QS	90
Figura 2.24. Parámetros para obtención del espectro de rayos X de los modelos cristalinos de QS.	91
Figura 2.25 Parámetros del módulo Amorphous cell para la construcción de una celda de simulación.	92
Figura 2.26 a) Modelo de la cadena de quitosano en una caja de simulación, b) Parámetros de construcción de la caja del modelo a).	93
Figura 2.27. a) Parámetros para el cálculo de una isoterma de adsorción en el módulo Sorption, b) parámetros del algoritmo Metropolis	93
Figura 3.1 RDF correspondiente a la simulación del cubo-octaedro	97
Figura 3.2 RDF correspondiente a la simulación del gemelamiento simple	97
Figura 3.3 RDF correspondiente a la simulación del icosaedro.	97
Figura 3.4 RDF correspondiente a la simulación del decaedro.	98
Figura 3.5 a) HRTEM de una AgNP fitosintetizada con <i>Eichhornia crassipes</i> [Munive-Olarte et al, 2017] y su patrón de difracción. b) Modelo de AgNP de gemelamiento simple simulado, HRTEM simulada y patrón de difracción simulado.	98
Figura 3.6 a) Ag2ONP obtenida por método cristalográfico b) optimización geométrica de a) usando el potencial COMPASS	99
Figura 3.7 a) Espectro de rayos X simulado de la Ag2NP ( figura 3.1 b)) con picos localizados correspondientes a b) la tarjeta JCPDS 12-0793 de la Ag2O cubica.	100
Figura 3.8. Comparación de imágenes a) experimentales [Silva et al. 2017] y b) simuladas de Ag2ONPs	102
Figura 3.9 Modelo de un oligómero de QS con 80 monómeros de longitud 85% desacetilado (C520 H922 N80 O302).	103
Figura 3.10 Modelo optimizado de un oligómero de QS con 80 monómeros de longitud al 85% desacetilado (C520 H922 N80 O302).	104

Figura 3.11 Parámetros del módulo Amorphous cell para la construcción de una celda de simulación.	105
Figura 3.12 Oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.	106
Figura 3.13. Oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua vista dentro de la celda.	107
Figura 3.14 Optimización del sistema. Oligómero de QS dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.	108
Figura 3.15 Optimización del oligómero de QS dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.	108
Figura 3.16 Evolución de la optimización de la celda de simulación del sistema QS-agua.	109
Figura 3.17 Evolución de la optimización del sistema QS-agua, convergencia de la optimización.	109
Figura 3.18. Orbitales moleculares de celulosa, a) HOMO, b) LUMO, c) HOMO y LUMO.	110
Figura 3.19. Orbitales moleculares de quitina, a)HOMO, b)LUMO, c) HOMO y LUMO.	111
Figura 3.20 Orbitales moleculares de QS, a) HOMO, b)LUMO, c) HOMO y LUMO.	111
Figura 3.21. a) Oligómero de quitosano de 8 monómeros b) cálculo HOMO, c) cálculo LUMO, d) cálculo de HOMO-LUMO.	112
Figura 3.22 Desarrollo de convergencia del cálculo de optimización geométrica del oligómero de 8 monómeros de QS.	113
Figura 3.23. Espectro de densidad de estados del oligómero de QS.	114
Figura 3.24 Análisis vibracional del modelo del QS	115
Figura 3.25 Espectroscopía Raman a) experimental y b) simulada por DFT y del modelo de QS.	116
Figura 3.26 Difractograma de rayos X de Sigma-Aldrich de sus reactivos comerciales de: a) celulosa, b) quitina, c) quitosano. [Dassanayake, Acharya and Abidi, 2019].	117
Figura 3.27 Gráficas de convergencia y evolución energética del programa Dmol3 para las moléculas de a) quitina, b) celulosa y c) QS.	118

Figura 3.28 Gráficos de energías y temperatura de a) quitina y quitosano DD al b)100% y c) 90%, d) 80%, e) 70%,f)60% y g) 50%.	120
Figura 3.29. a) oligómeros de QS con diferentes grados de desacetilación. b) oligómero de quitina	121
Figura 3.30 Modelos de los cristales creados para este trabajo con los oligómeros de la quitina y el QS a diferentes porcentajes de desacetilación DD.	122
Figura 3.31 Difractograma de rayos X de a) quitosano comercial de Sigma-Aldrich y b) los modelos cristalinos de oligómeros de quitina, quitosano 70% DD y quitosano 100% DD.	123
Figura 3.32 análisis de difracción de rayos X. a) espectro de rayos X experimental del QS de Sigma Aldrich. b) espectro de rayos X simulado. c) Modelo cristalino propuesto del QS.	124
Figura 3.33 Dos vistas diferentes del quitosano con su imagen HRTEM y patrones de difracción; a) vista frontal del oligómero espiral y b) vista transversal del oligómero espiral a 90 grados en el eje x.	125
Figura 3.34 Modelo de una cadena de QS en interacción con una Ag2ONP calculada con optimización geométrica por DFT y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.	126
Figura 3.35. Afinidad entre átomos y moléculas por modelo de Lorentz.	128
Figura 3.36. Distribución de energía en un espacio definido (x, y, z).	130
Figura 3.37 Modelo de una cadena de QS en interacción con una Ag2ONP en un sistema de mínima energía calculada con DFT y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.	130
Figura 3.38. a) Modelo de AgNP, b) Imagen de TEM simulada, c) patrón de difracción simulado.	131
Figura 3.39 Gráfica de distribución radial del modelo AgNP	132
Figura 3.40 a) Modelo de una AgNPs y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua. b) Modelo optimizado del sistema de la Figura a).	132
Figura 3.41. Gráfica de distribución radial del modelo AgNP.	133
Figura 3.42. Parámetros de la simulación dinámica molecular de los sistemas QS-AgNPs agua.	134
Figura 3.43 Modelo de un QS-AgNPs con solvente de agua.	134

Figura 3.44 Gráfica del análisis de la densidad del sistema.	135
Figura 3.45 Gráfica del análisis de los componentes de energía del sistema.	135
Figura 3.46. a) Modelo de Ag <sub>2</sub> ONP, b) Imagen de TEM simulada, c) patrón de difracción simulado.	136
Figura 3.47 Gráfica de distribución radial del modelo Ag <sub>2</sub> ONP.	136
Figura 3.48 Nanopartícula de Ag <sub>2</sub> O en un sistema junto con una cadena de quitosano y moléculas de agua como solvente.	137
Figura 3.49 Modelo de una Ag <sub>2</sub> ONPs y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.	138
Figura 3.50 Gráfica de optimización de energía.	138
Figura 3.51. Grafica de distribución radial del sistema QS-Ag <sub>2</sub> ONP.	139
Figura 3.52 Modelo de una Ag <sub>2</sub> ONPs y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.	140
Figura 3.53 Gráfica de energías de la SDM del sistema.	141
Figura 3.54 Gráfica de temperaturas de la SDM del sistema.	141
Figura 3.55 Gráfica de la densidad de la SDM del sistema de la Figura 4.12 b).	142
Figura 3.56 Gráficas de los componentes de la celda de simulación del sistema QS-Ag <sub>2</sub> ONP.	142
Figura 3.57 Vista de la interacción entre los modelos del sistema de la Figura 4.12 b).	143
Figura 3.58. Interacción entre una macromolécula de quitosano dopada con Ag <sub>2</sub> ONP.	144
Figura 3.58 Modelo de una cadena de QS en interacción con una Ag <sub>2</sub> ONP calculada con simulación dinámica molecular y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.	146
Figura 3.59 Modelo optimizado del nanocompuesto QS-Ag <sub>2</sub> ONP. b) imagen microscópica simulada de a).	147

## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología consiste en el diseño y la manipulación de los materiales a nivel nanométrico o del orden de  $10^{-9}$  metros. Actualmente hay un sinnúmero de industrias que recurren a ella para mejorar sus productos dándoles propiedades nuevas y diferentes gracias al tamaño que se puede alcanzar y a la sinergia de los nanomateriales con otros materiales tradicionales, como los polímeros, modificando propiedades tales como resistencia, capacidad de almacenamiento de energía, impermeabilidad, durabilidad, degradabilidad u otras [Yadav et al.,2019].

El quitosano (QS) es un biopolímero que existe de manera natural en algunos crustáceos, su estructura química confiere a este material propiedades y características con un gran número de aplicaciones potenciales. Aunque es posible encontrarlo de manera natural, su principal fuente de producción es a partir de la quitina, compuesto que es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, luego de la celulosa [Giraldo y Rivas, 2020]. El QS también se obtiene a través de la desacetilación alcalina de la quitina. Su principal diferencia es que la quitina es hidrófoba, mientras que el QS es soluble en algunos ácidos debido a la presencia de grupos amino en su estructura, que a su vez forman complejos con iones metálicos por lo que puede ser utilizado para el tratamiento y depuración de aguas residuales.

Por otro lado, las nanopartículas de plata (AgNPs) y óxido de plata (Ag<sub>2</sub>ONPs) comparten algunas aplicaciones con el QS en áreas como la medicina, ciencias ambientales, biotecnología y otras áreas de interés en el ámbito científico. La mayoría de los trabajos con aplicaciones médicas se basan en las propiedades antimicrobianas de las AgNPs, aunque existen también estudios sobre sus propiedades antivirales, fungicidas o de cicatrización. En este sentido, las propiedades únicas que muestran las AgNPs provienen de su alta relación superficie-volumen [Burda et al, 2005].

Los métodos más conocidos para la síntesis de nanopartículas son los químicos, físicos y microbiológicos que tienen como inconvenientes la generación de residuos peligrosos o el requerimiento de equipo costoso o la inversión de mucho tiempo para obtenerlas. El uso de materiales verdes ricos en taninos empleados en la fitosíntesis ofrece una

alternativa ecológica [Silva et al., 2017]. El uso de *Eichhornia crassipes* como agente reductor para la fitosíntesis de nanopartículas metálicas de Ag permitió obtener nanopartículas de composición  $Ag_2O$ ; la caracterización de estas mostró que su estructura dominante era cúbica. A partir de este resultado, se empleó la simulación dinámica molecular como una herramienta para entender la estructura y propiedades de las nanopartículas de óxido de plata ( $Ag_2ONPs$ ).

Dado que el polímero de QS, las AgNPs y las  $Ag_2ONPs$  fitosintetizadas comparten propiedades antimicrobianas y biocompatibles, es importante estudiar los compuestos que pueden derivarse de la combinación de estos materiales para probar de manera experimental si dichas propiedades se mantienen e incluso se mejoran.

La simulación por dinámica molecular permite identificar y entender propiedades físicas y químicas, ya que con esta técnica es posible observar el movimiento de los átomos y moléculas en un periodo de tiempo e identificar la reactividad de los materiales formados por el QS y las nanopartículas, así como sus datos de flexibilidad, estabilidad y otras propiedades que permitirán entender mejor el comportamiento y aplicaciones del nuevo material compuesto.

Además de los trabajos experimentales sobre el desarrollo de nanocompuestos de QS dopado con nanopartículas metálicas, los estudios computacionales pueden ser útiles para comprender la interacción a nivel molecular y manipular los grupos funcionales para la preparación de materiales avanzados para distintas aplicaciones. La simulación por dinámica molecular es una gran herramienta de modelado que proporciona conocimientos importantes a escala molecular sobre el proceso de adsorción, las interacciones y las propiedades de transporte.

Por otro lado, la construcción de modelos válidos entre AgNPs,  $Ag_2ONPs$  y QS no es trivial, ya que estos modelos aparte de contener las coordenadas espaciales de los átomos de las nanopartículas y el polímero, también deben ser válidos, es decir, que su estructura y morfología representen los resultados obtenidos de manera experimental. Para la definición estructural y morfológica de las AgNPs y las  $Ag_2ONPs$ , una de las principales herramientas utilizadas para su caracterización es la microscopía electrónica de alta resolución. Esta técnica ha permitido estudiar la estructura atómica de las nanopartículas experimentales y al mismo tiempo proponer modelos que cumplan con

las características geométricas a través de programas como SimulaTEM [Chandran et al. 2006; Flores, 2014; Torres, 2017; Vera, Farías y Castañeda 2017; Munive-Olarte et al., 2017].

Una primera comparación entre una nanopartícula caracterizada por TEM se ilustra en la Figura 1, la primera de ellas fue preparada de manera experimental y la segunda simulada, en ambas se observan patrones de difracción similares. Las AgNPs se simularon por métodos geométricos y cristalográficos, y en el caso del modelo del QS se obtuvo a partir de las moléculas dibujadas por Cunha *et al*, [2012]. Los modelos se optimizaron geoméricamente por mecánica molecular y cuántica, se realizaron estabilizaciones a temperatura ambiente 298 K por medio de simulaciones de dinámica molecular en cajas de simulación con diferentes solventes, y por último, se simularon imágenes de TEM, patrones por espectroscopía de rayos X, y estudios vibracionales por Raman e infrarrojo en el caso del QS.

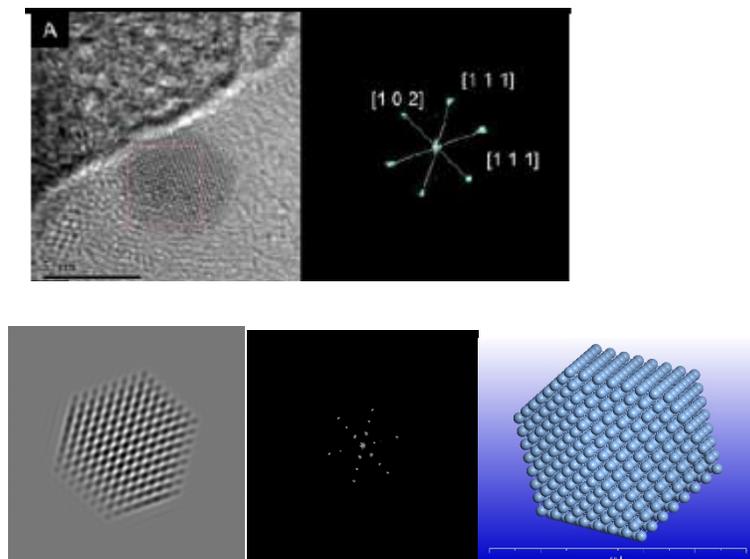


Figura 1. Nanopartícula de plata fitosintetizada con *Eichhornia crassipes* [Munive-Olarte *et al.*, 2017] y modelo de gemelamiento simple que se aproxima a la imagen simulada.

Una vez teniendo modelos validos, algunos experimentos computacionales son viables para utilizar dichos modelos. Los experimentos para este trabajo se realizaron por dinámica molecular usando el MS®; se ejecutaron por separado modelos de Ag<sub>2</sub>ONPs y cadenas de QS de 80 monómeros 85% desacetilado en una celda de simulación con moléculas de agua en un ensamble isotérmico-isobárico NPT a un tamaño de paso de

2fs y 500000 pasos para un total de 1 ns de simulación, una vez que estas moléculas fueron viables, se realizó un experimento de interacción entre ambas utilizando las condiciones de simulación mencionadas. El resultado fueron moléculas de quitosano-Ag<sub>2</sub>O NPs que muestran una interacción química entre ellas, además el campo de fuerza del quitosano se deforma en presencia de las Ag<sub>2</sub>O NPs demostrando que es posible su interacción.

En el apartado 1 de Fundamentos se presentan los fundamentos referentes a las nanopartículas metálicas y al polímero QS, destacando aquellas propiedades que ambos materiales comparten y que pueden ser mejoradas si se combinan.

En el apartado 2 de Metodología se presenta la metodología experimental que se aplicó para la obtención de los modelos de QS, AgNPs, Ag<sub>2</sub>ONPs y la interacción entre ambos. Primero se dibujaron geoméricamente las nanopartículas metálicas, por otro lado, se dibujaron moléculas de QS, una vez obtenidas se optimizaron con el módulo Forcite de Materials Studio®, ambas estructuras optimizadas se combinaron en una caja de simulación, se optimizaron y se hizo simulación por dinámica molecular. Además, se realizó un estudio con transformadas de Lorentz para determinar la reactividad de los diferentes modelos de cadenas poliméricas de QS.

En el apartado 3 de Resultados y Discusión se presentan los resultados de las nanopartículas de plata optimizadas con diferente diámetro y la comparación entre las micrografías TEM simuladas y experimentales; el modelo de QS con un 85% de desacetilación resultó ser el modelo más próximo a lo que se emplea experimentalmente de acuerdo con la comparación entre los patrones de rayos X experimentales y simulados. Por último, se presentan también los resultados de la interacción entre las nanopartículas metálicas y el QS, observando que las AgNPs y Ag<sub>2</sub>ONPs son retenidas preferentemente por los grupos acetyl de la molécula del QS que forma una interacción química con las Ag<sub>2</sub>ONPs, cuya energía es suficiente para interactuar con las moléculas de QS.

El objetivo que se planteó para este trabajo fue: Analizar estructuralmente las cadenas poliméricas de quitosano y su interacción con nanopartículas de plata fitosintetizadas con *Eichornia crassipes*, usando la simulación molecular por los métodos de Dinámica Molecular (DM), Monte Carlo (MC) y Mecánica cuántica (MQ) para determinar su

estabilidad estructural, su reactividad y posibles aplicaciones medio ambientales. Este objetivo se cumplió ya que se logró establecer la interacción entre las nanopartículas de plata con el QS, obteniendo una molécula estable y empleando el método Montecarlo que contienen los módulos de Adsorption locator calculator y Sorption del Materials Studio. En lo experimental, esto sería un biopolímero de quitosano impregnado con nanopartículas de plata, cuya aplicación del material, no causaría una pérdida de las Ag<sub>2</sub>ONPs impregnadas debido a la interacción química entre ambos materiales.

# 1 FUNDAMENTOS

## 1.1 Quitosano

El quitosano (QS) ha despertado mucho interés debido a su estructura química y características con un gran número de aplicaciones potenciales [Ibrahim *et al.*, 2023]. Este resulta de interés para la ciencia, debido a su alta solubilidad en agua, por la presencia de numerosos grupos funcionales aminos e hidroxilos en su estructura polimérica [Giraldo y Rivas, 2020]. El QS está compuesto por unidades moleculares de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, es un biopolímero que existe de manera natural en algunos crustáceos, pero su producto comercial se obtiene principalmente de un proceso químico a partir de la desacetilación de la quitina, que es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza luego de la celulosa. No obstante, la reacción de desacetilación difícilmente procede por completo en una reacción heterogénea normal, lo que lleva a una distribución aleatoria de los residuos de los grupos acetil (-NH-CO-CH<sub>3</sub>) (Figura 1.1). A diferencia de la quitina, el QS contiene grupos amino que manifiestan su solubilidad en ácidos diluidos (pH < 6), formando complejos con iones metálicos, por lo que puede ser utilizado para el tratamiento y depuración de aguas residuales.

En el QS, la unidad molecular que prevalece es el 2-amino-2-deoxi-D-glucopiranososa y aunque siempre se encuentra presente una mezcla de quitina/quitosano, se considera como QS cuando en el material predomina la unidad molecular en su forma desacetilada, es decir, al 50% o más (Figura 1.2).

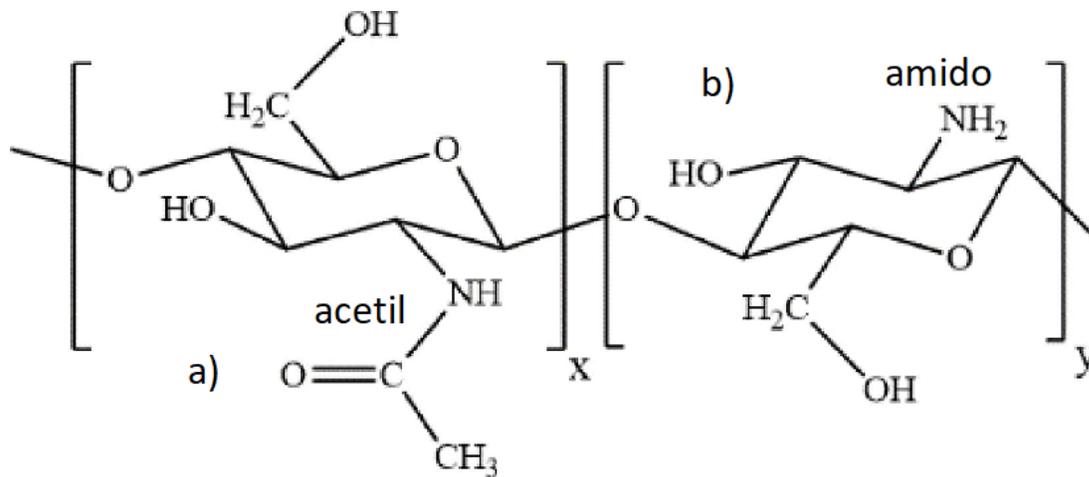


Figura 1.1. Oligómero del QS con sus dos grupos funcionales acetil y amido.

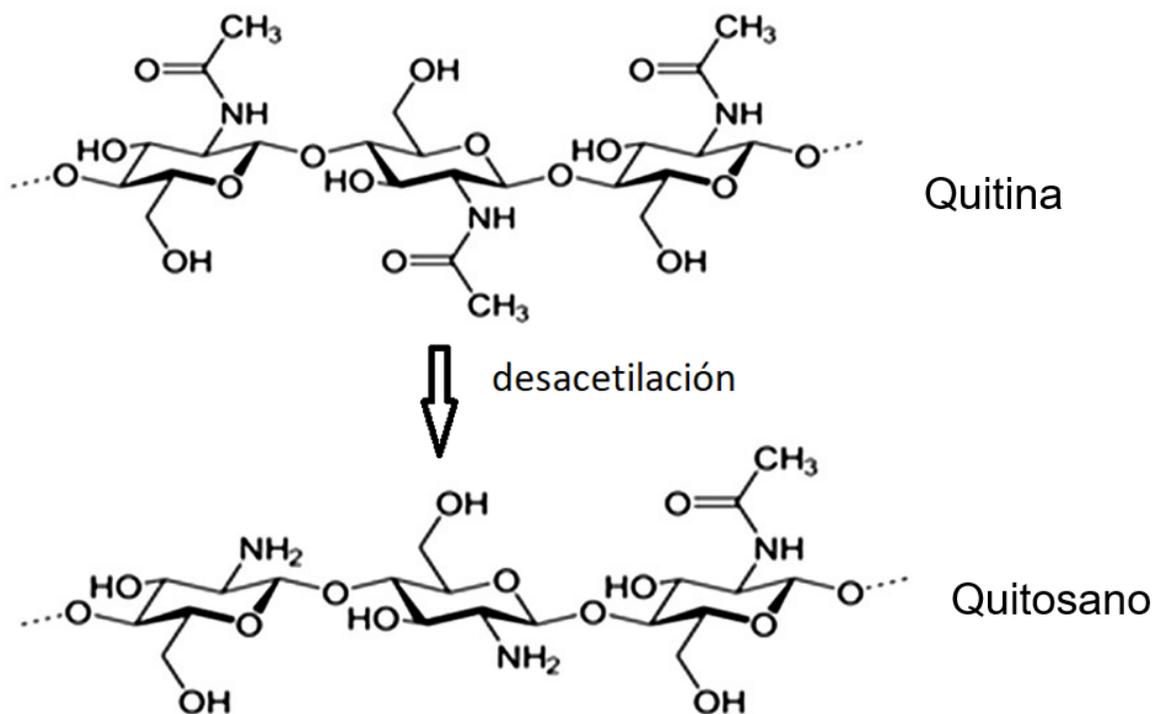


Figura 1.2. Reacción de desacetilación química de la quitina para formar QS.

## 1.2 Nanopartículas de plata y oxido de plata

Las nanopartículas metálicas también constituyen un campo de investigación de gran relevancia. Las de nanopartículas de plata (AgNPs) y óxido de plata (Ag<sub>2</sub>ONPs) tienen

aplicaciones en electrónica, óptica, catálisis, medicina, ciencias ambientales, biotecnología y otras áreas de interés en el ámbito científico que dependen del tamaño y la forma de los nuevos materiales y de su aplicación práctica. La mayoría de los trabajos que se refieren a las aplicaciones médicas se basan en las propiedades antimicrobianas de las AgNPs, aunque existen también estudios sobre sus propiedades antivirales, fungicidas o de cicatrización, de tal manera que el estudio de todas estas propiedades conduce al desarrollo de numerosas aplicaciones prácticas.

Las propiedades únicas que muestran las AgNPs provienen de la alta relación superficie-volumen [Burda *et al*, 2005]. La plata ha sido empleada durante miles de años como un metal precioso por el ser humano con aplicaciones en joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos. De todos estos usos, uno de los más importantes es su empleo histórico como agente desinfectante con fines medicinales. Desde la antigüedad se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o vino ya que preservaban mejor sus propiedades organolépticas; incluso Hipócrates, padre de la medicina moderna, describió el empleo de polvo de plata en la curación de heridas y en el tratamiento de úlceras. En los siglos XVII y XVIII se empleó nitrato de plata para el tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se generalizó en el siglo XIX. Sin embargo, después de la introducción de los antibióticos en 1940, el uso de las sales de plata disminuyó [Le Ouay *et al.*, 2015]. Es por ello que la síntesis de AgNPs tiene un potencial de trabajo muy amplio desde muchos años atrás. El primer ejemplo reconocido es la copa de bronce Lycurgus del siglo IV d. C. que posee vidrio coloreado cuya propiedad es que dispersa luz verde y transmite luz roja debido a que contiene nanopartículas metálicas de unos 70 nm que son una aleación de plata (70%) y oro (30%). Otro ejemplo curioso es el lustre, que es un tipo de decoración cerámica consistente en el empleo de nanopartículas de plata, entre otros metales, para producir un efecto de brillo metálico en la superficie de cerámicas ya cocidas [Monge, 2009].

Los métodos más conocidos para la síntesis de nanopartículas son los químicos, físicos y microbiológicos. Los procedimientos químicos tienen como inconveniente la generación de residuos peligrosos, los procedimientos físicos requieren de equipo

costoso o la inversión de mucho tiempo para obtenerlas. Esto refuerza la creciente necesidad de desarrollar nuevos procesos de síntesis de nanopartículas que sean respetuosos con el medio ambiente, destacando los microbiológicos y de ellos, la síntesis verde o fitosíntesis [Yong et al., 2013]. El uso de biomateriales o materiales verdes ricos en taninos empleados en la fitosíntesis ofrece una alternativa ecológica y de bajo costo, ya que emplea agentes reductores naturales y permite obtener nanopartículas metálicas tales como AgNPs y Ag<sub>2</sub>ONPs, haciendo este método eficaz, fácil, no tóxico, ecológico y amigable con el medio ambiente [Flores, 2014; Silva *et al.*, 2017]. Nuestro grupo de investigación ha utilizado *Eichhornia crassipes* como agente reductor para la fitosíntesis de nanopartículas metálicas de Ag, la composición definida fue como Ag<sub>2</sub>O y su caracterización mostró que la estructura dominante era cúbica [Silva *et al.*, 2017; Chandran *et al.*, 2006; Rodríguez et al., 2013; Torres, 2017; Vera, Farías y Castañeda, 2017].

### **1.3 Teoría de simulación molecular en Materials Studio ®**

La simulación de sistemas atómicos y moleculares implica la aplicación de la teoría de mecánica cuántica. Sin embargo, las técnicas de la mecánica cuántica son computacionalmente costosas y generalmente solo se aplican a sistemas pequeños que contienen entre 10 y 100 átomos, o moléculas pequeñas. No es práctico modelar sistemas grandes como un polímero condensado que contiene muchos miles de monómeros de esta manera. Incluso si tal simulación fuera posible, en muchos casos gran parte de la información generada sería descartada, debido a que, en la simulación de grandes sistemas, el objetivo es a menudo extraer propiedades promedio (estadísticas), como los coeficientes de difusión o los módulos de Young, que dependen de la ubicación de los núcleos atómicos o, más a menudo, un promedio sobre un conjunto de configuraciones de núcleos atómicos. En estas circunstancias los detalles del movimiento electrónico se pierden en los procesos del promedio calculado, por lo que se pueden extraer propiedades masivas si se dispone de una buena aproximación del potencial en el que se mueven los núcleos atómicos, además existen métodos que pueden generar un conjunto de configuraciones del sistema que, si bien pueden no

seguir la dinámica exacta de los núcleos, son estadísticamente consistentes con una descripción completa de la mecánica cuántica [Cortés, 2003]. La forma común para ayudar a la simulación de moléculas grandes es a través de la mecánica molecular como un modo abreviado de la mecánica cuántica, extrapolando un conjunto de leyes de la teoría cuántica a la mecánica molecular. Esto permite, en teoría, aproximar cálculos *ab initio* con las reglas de la mecánica molecular.

En la mecánica molecular existen una serie de potenciales (o campos de fuerza) y técnicas de generación de distribución disponibles que se denominan colectivamente métodos de simulación clásicos. El término clásico se usa porque algunas de las primeras simulaciones generaron configuraciones mediante la integración de las ecuaciones newtonianas (clásicas) de movimiento y este enfoque sigue siendo ampliamente utilizado. Por lo tanto, una parte crucial de cualquier simulación es la elección del campo de fuerza. El campo de fuerza describe aproximadamente la hiper superficie de energía potencial sobre la que se mueven los núcleos atómicos. El campo de fuerza generalmente se ajusta para grupos particulares de sistemas, por lo que su elección dependerá del tipo de estructura que se esté modelando.

La descripción matemática completa de una molécula, incluidos los efectos mecánicos cuánticos y relativistas, es un desafío formidable debido a las pequeñas escalas y grandes velocidades involucradas. Por lo tanto, en la discusión clásica, los átomos se consideran esferas unidas por resortes y los parámetros de las ecuaciones empleadas que se obtienen de manera empírica, llevan implícitos los efectos cuánticos y relativistas. En la discusión de modelado cuántico se involucran las ecuaciones de onda de los electrones, consiguiendo aproximaciones de modelos que describen mejor los sistemas reales. En una discusión conjunta se omite la discusión clásica porque en la del modelado cuántico se toman en cuenta los efectos cuánticos y relativistas. Dado que ninguna teoría mecánica cuántica relativista completa es adecuada para la descripción de moléculas, se puede comenzar con la forma no relativista e independiente del tiempo de la descripción de Schrödinger:

$$H \Psi(r, R) = E \Psi(R, r) \quad \text{La ecuación de Schrödinger} \quad (1)$$

Dónde:

$H$  es el hamiltoniano para el sistema

$\Psi$  es la función de onda

$E$  es la energía

En general,  $\Psi$  es una función de las coordenadas de los núcleos ( $R$ ) y de los electrones ( $r$ ).

Aunque la ecuación de Schrödinger es bastante general, es demasiado compleja para ser de utilidad práctica, por lo que se hacen aproximaciones de ésta. Teniendo en cuenta que los electrones son varios miles de veces más ligeros que los núcleos y, por lo tanto, se mueven mucho más rápido, Born y Oppenheimer (1927) propusieron la siguiente aproximación: el movimiento de los electrones puede desacoplarse del movimiento de los núcleos, dando dos ecuaciones separadas. La primera de ellas describe el movimiento electrónico y depende sólo paramétricamente de las posiciones de los núcleos. Esta ecuación define una energía  $E(R)$ , que es una función solo de las coordenadas de los núcleos y esta energía se conoce como potencial. La Ecuación muestra el movimiento electrónico, o la superficie de energía potencial

$$H \Psi(R, r) = E \Psi(R, r) \quad \text{La aproximación de Born-Oppenheimer} \quad (2)$$

La solución directa de la Ec. 2 es posible utilizando los códigos químicos cuánticos *ab initio* como Gaussian, CADPAC, Hondo, GAMESS, DMol y Turbomole. Los códigos semiempíricos como ZINDO, MNDO, MINDO, MOPAC y AMPAC también resuelven la Ec. 2, pero se aproximan a las integrales requeridas usando funciones empíricamente ajustadas. La característica común de todos estos programas es que resuelven la función de onda electrónica y la energía en función de las coordenadas nucleares. Por

otro lado, los motores de simulación como el Materials Studio ® proporcionan un ajuste empírico a la superficie de la energía potencial.

$$H \Phi(R) = E\Phi(R) \text{ Ajuste empírico a la superficie de la energía potencial} \quad (3)$$

Resolver la Ec. 3 es importante si hay interés en la estructura o la evolución temporal de un modelo. La Ec. 3 es la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los núcleos en la superficie de la energía potencial. En teoría, la Ec. 2 podría resolverse para la energía potencial  $E$ , y luego la Ec. 3 podría resolverse para observar la evolución del modelo a través del tiempo. Sin embargo, el esfuerzo requerido para resolver la Ec. 2 es extremadamente grande, por lo que generalmente se usa un ajuste empírico a la superficie de la energía potencial, comúnmente llamado campo de fuerza ( $V$ ). Dado que los núcleos son objetos relativamente pesados, los efectos de la mecánica cuántica son a menudo insignificantes, en cuyo caso la Ec. 3 puede ser reemplazada por la ecuación de movimiento de Newton:

$$-\frac{dV}{dR} = m \frac{d^2R}{dt^2} \quad \text{Ecuación de movimiento de Newton} \quad (4)$$

La solución de la Ec. 4 utiliza un ajuste empírico a la superficie de energía potencial  $E(R)$ , se llama dinámica molecular. La mecánica molecular ignora la evolución temporal del sistema y en cambio, se centra en encontrar geometrías particulares y sus energías asociadas u otras propiedades estáticas. Esto incluye encontrar estructuras de equilibrio, estados de transición, energías relativas y frecuencias vibratorias armónicas. El campo de fuerza ( $V$ ) contiene todos los elementos necesarios de los cálculos de energía y fuerza para el ajuste empírico a la superficie de la energía potencial.

Los campos de fuerza comúnmente utilizados para describir las moléculas emplean una combinación de coordenadas internas y términos (distancias de enlace, ángulos de enlace, torsiones, etc.), y para describir la parte de la superficie de la energía potencial

debido a las interacciones entre átomos enlazados y términos no enlazados, que incluyen las interacciones de Van der Waals, electrostáticas, etc., entre átomos. Las formas funcionales de estas ecuaciones van desde formas cuadráticas simples hasta funciones de Morse, expansiones de Fourier, potenciales de Lennard-Jones, etc.

El significado físico de la mayoría de las interacciones conectadas por resortes en un campo de fuerza describe el movimiento debido a los grados internos de libertad de un modelo en términos de enlaces, ángulos y torsiones de los núcleos atómicos vibrantes, por ejemplo, considerando la diferencia entre la estructura mecánica y un enlace mecánico cuántico. En una primera aproximación, los enlaces covalentes pueden ser descritos por un oscilador armónico, tanto en la teoría mecánica cuántica como en la clásica. El oscilador clásico en la Figura 1.3, considera que una bola colocada en la intersección de la línea horizontal punteada con la superficie de energía parabólica (línea rosa) comenzaría a rodar hacia abajo, convirtiendo su energía potencial en energía cinética y alcanzando una velocidad máxima a medida que alcanza el mínimo parabólico. Su velocidad (energía cinética) se convierte de nuevo en energía potencial hasta que se ubica a la misma altura exacta a la que había comenzado y se detendría momentáneamente antes de retroceder. El intercambio de energía cinética y potencial en un sistema mecánico de este tipo es común.

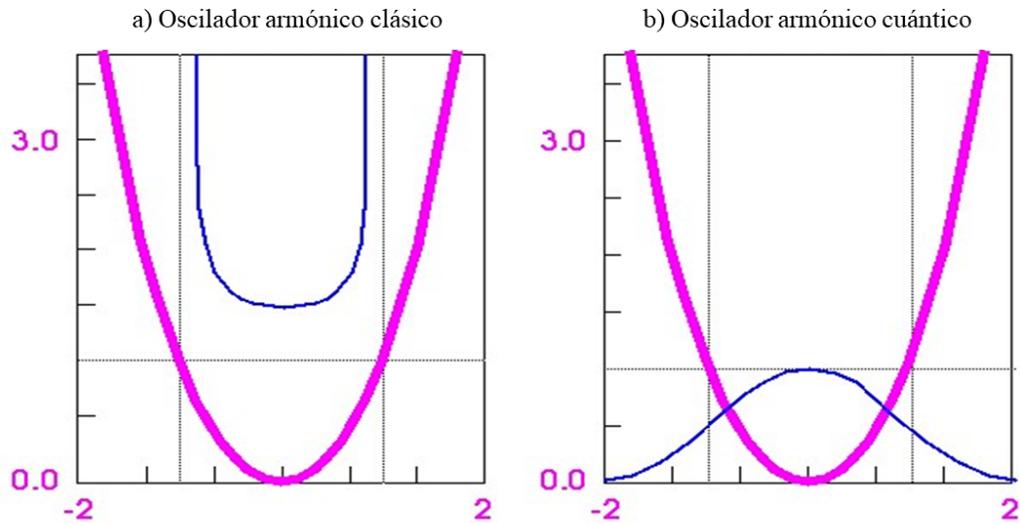


Figura 1.3 Ilustración de los tipos de enlace a) clásico y b) cuántico en términos de energía potencial y cinética en un oscilador armónico.

La probabilidad de encontrar la bola en cualquier punto a lo largo de su trayectoria es inversamente proporcional a su velocidad en ese punto (línea rosa). Esta probabilidad se representa por encima de la curva parabólica (línea azul). La probabilidad es mayor cerca de los límites de alta energía de su trayectoria (donde se mueve lentamente) y más baja en el mínimo de energía (donde se mueve rápidamente). Debido a que la energía total no puede exceder la energía potencial inicial definida por el punto de partida, la probabilidad cae a cero fuera del límite definido por la intersección de la energía total con la parábola (línea horizontal gris). La probabilidad clásica (mecánica) es más alta cuando la partícula alcanza su máxima energía potencial (velocidad cero) y alcanza cero en el mínimo ubicado entre los dos puntos de máxima energía potencial. Por el contrario, la probabilidad de la mecánica cuántica es más alta donde la energía potencial es más baja y hay una probabilidad finita de que la partícula se pueda encontrar fuera de los límites clásicos.

Describir una "trayectoria" mecánica cuántica es imposible porque el principio de incertidumbre impide una especificación exacta y simultánea tanto de la posición como del momento. No obstante, se puede cuantificar la probabilidad de que la partícula cuántica esté en un punto dado de la parábola, pero no su momento o viceversa. En

resumen, la función de probabilidad en la mecánica cuántica (Figura 1.3 b) es muy diferente a la del sistema mecánico (Figura 1.3 a). Primero, la probabilidad más alta está en el mínimo de energía, que es lo opuesto al caso mecánico. Segundo, la partícula mecánica cuántica se puede encontrar más allá de los límites clásicos impuestos por la energía total del sistema (túnel). Dado que existe tal diferencia entre las imágenes cualitativas de estos dos principios físicos fundamentales, es razonable utilizar un enfoque mecánico para entidades de la mecánica cuántica tales como los enlaces covalentes presentes en moléculas poliméricas. En la práctica, muchas propiedades experimentales como las frecuencias vibracionales, las energías de sublimación y las estructuras cristalinas se pueden reproducir utilizando un campo de fuerza, no se debe a que los sistemas se comporten mecánicamente, más bien se debe a que el campo de fuerza es apto para reproducir las propiedades mencionadas y, por lo tanto, se incluye la mayoría de los efectos cuánticos empíricos, sin dejar de lado la importancia de tomar en cuenta las limitaciones fundamentales de un enfoque mecánico.

Las características que se pueden identificar una vez que las propiedades son simuladas utilizando el campo de fuerza son:

Transiciones electrónicas (absorción de fotones)

Fenómenos de transporte de electrones

Transferencia de protones (reacciones ácido/base)

En este sentido, la importancia de la descripción atomística de una estructura modelada empleando campos de fuerza radica en tres áreas principales:

1. La primera es que las simulaciones basadas en campos de fuerza pueden manejar sistemas grandes, como las macromoléculas poliméricas, ya que estas simulaciones son más rápidas en varios órdenes de magnitud y requieren menos poder

de cómputo porque los cálculos se basan en la mecánica cuántica y se realizan con campos de fuerza.

2. El segundo es el análisis de las contribuciones energéticas a nivel de interacciones individuales o de clases. Por ejemplo, se puede descomponer la energía del sistema en energías de enlace, energías angulares, energías no vinculantes, etc., o incluso en enlaces secundarios como puentes de hidrógeno o interacciones de Van der Waals, para comprender una propiedad física o hacer una predicción.

3. La tercera describe la aplicación de restricciones que radican en la modificación de la expresión de energía para sesgar el cálculo. Se pueden imponer restricciones o condiciones absolutas, como fijar un átomo en el espacio y no permitir su movimiento, estas restricciones también aplican para cálculos de energía basados en cuántica.

Al combinar las coordenadas de una estructura con un campo de fuerza, se crea una expresión de energía (o función objetivo), esta expresión de energía es la ecuación que describe la superficie de energía potencial de una estructura particular en función de sus coordenadas atómicas.

La energía potencial de un sistema se puede expresar como una suma de interacciones de valencia (o enlace), término cruzado y no enlace:

$$E_{total} = E_{valencia} + E_{terminos\ cruzados} + E_{no\ enlace} \quad \text{Expresión de energía} \quad (5)$$

La energía de las interacciones generalmente se explica con términos diagonales: el estiramiento del enlace, ángulo de valencia flexión, ángulo diedro de torsión, inversión que también es llamada como términos de interacciones fuera del plano, todos ellos son parte de casi todos los campos de fuerza para sistemas covalentes. Por otro lado, los campos de fuerza modernos o de segunda generación generalmente logran una mayor precisión al incluir términos cruzados (ángulos, torsiones, etc.) para identificar factores

tales como distorsiones de enlace o ángulos producidos por átomos cercanos. Estos términos son necesarios para representar con precisión las frecuencias vibratorias experimentales y, por lo tanto, las propiedades dinámicas de las moléculas. En algunos casos, la investigación también ha demostrado que son importantes para explicar las deformaciones estructurales [Takeuchi y Romero, 2015].

Los términos cruzados pueden volverse inestables cuando la estructura está significativamente distorsionada y esto puede llevar al algoritmo de optimización geométrica a devolver geometrías poco realistas debido a que el programa se ha atascado en un mínimo local como consecuencia de los términos cruzados. En estos casos, es mejor pre-optimizar la estructura con un campo de fuerza más simple que no tenga términos cruzados y refinar la estructura con un campo de fuerza más moderno que los incluya.

En Materials Studio®, el módulo Forcite incluye distintos campos de fuerza y sus formas funcionales se incluyen en las páginas de ayuda del software. Muchos campos de fuerza incluyen las interacciones de Van der Waals y electrostáticas para todos los pares de átomos y ángulos, mientras que otros campos representan la interacción por un factor numérico fijo (es común 0.5). La Ec 6 es un ejemplo de la función de campo de fuerza general correspondiente:

$$\begin{aligned}
 V(R) = & \sum_b D_b [1 - e^{-a(b-b_0)}]^2 + \sum_\theta H_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi H_\phi [1 - s \cos(n\phi)] \\
 & + \sum_\chi H_\chi \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_\phi F_{\phi\theta\theta'} \cos(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)
 \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\chi} \sum_{\chi'} F_{\chi\chi'} \chi\chi' + \sum_i \sum_{j>i} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \quad (6)$$

Los primeros cuatro términos de esta ecuación son sumas que reflejan la energía necesaria para: enlaces de estiramiento ( $b$ ) ángulos ( $\theta$ ), ángulos de torsión ( $\phi$ ) y átomos alrededor del eje de enlace que determina el ángulo de torsión fuera del plano formado a su vez por los átomos a los que están unidos ( $\chi$ ).

Los siguientes cinco términos son de acoplamiento cruzado que incluyen la combinación de coordenadas internas moleculares (Figura 1.4) que son conjuntos de longitudes, ángulos de enlace, ángulos de torsión y ángulos de inversión que definen completamente un modelo molecular. La combinación de los tipos de coordenadas internas permite reproducir con mayor precisión factores tales como distorsiones de enlace o ángulo, causadas por átomos cercanos. Los términos de acoplamiento cruzado permiten reproducir con precisión las frecuencias vibracionales estructurales y propiedades dinámicas de las moléculas, además de explicar deformaciones estructurales.

Las variables que se utilizan en estos cinco términos son medidas geométricas que describen la configuración espacial de las partículas que interactúan en el sistema. Existen cuatro medidas básicas: Distancia (Figura 1.4 a) que es la separación entre dos partículas medida en Å; Angulo (Figura 1.4 b) formado por tres partículas medido en radianes; Angulo diedro (Figura 1.4 c) es un ángulo de torsión formado por cuatro partículas medidas en radianes; ángulo de inversión (Figura 1.4 d) formado por cuatro partículas medidas en radianes donde el ángulo de inversión se forma a partir del ángulo entre los planos  $kilyjil$ .

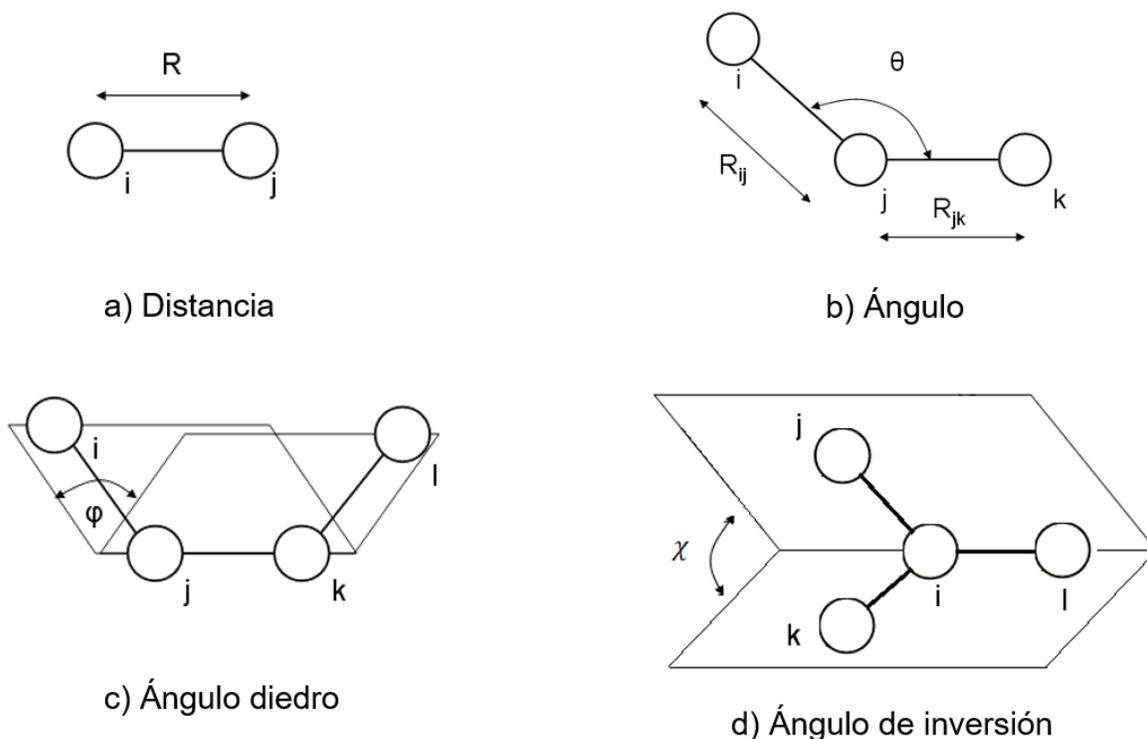


Figura 1.4 Coordenadas internas moleculares.

El término final de la Ec. 6 representa las interacciones de no enlace como una suma de términos repulsivos y atractivos de Lennard-Jones así como términos de Coulomb, todos como una función de la distancia ( $r$ ) entre pares de átomos ( $i,j$ ). El campo de fuerza define la forma funcional de cada término en esta ecuación, así como los parámetros  $D$ ,  $a$  y  $b$ . También define las coordenadas internas como una función de las coordenadas atómicas cartesianas  $b_0$ .

Uno de los enfoques más simples para la implementación de condiciones de contorno periódicas es utilizar la convención de imagen mínima. El lado izquierdo de la Figura 1.5 muestra una molécula de soluto rodeada de suficiente disolvente para ocupar el volumen (y la forma) de un cubo. Una simulación llevada a cabo en este sistema cúbico aislado es una aproximación simple de un entorno de disolvente a granel. Por ejemplo, el soluto puede difundirse hacia la superficie o las moléculas de disolvente pueden evaporarse generando entre ellas distancias muy grandes y reduciendo su interacción al mínimo.

Para remediar esto, el lado derecho de la Figura 1.5 muestra el cubo replicado en tres dimensiones para formar una red de  $3 \times 3 \times 3$  de cubos idénticos. Esta es una representación más aproximada del disolvente a granel para el cubo en el interior, porque las moléculas cerca de las superficies ahora interactúan con el disolvente de cubos adyacentes. Los átomos reflejados se utilizan para calcular energías y fuerzas sobre los átomos modelados en el cubo en el interior. Las energías y fuerzas en los átomos reflejados en sí mismos, no se calculan porque sus movimientos se consideran como operaciones de simetría en los átomos modelados, por ejemplo, mediante traslaciones a lo largo de los ejes cúbicos.

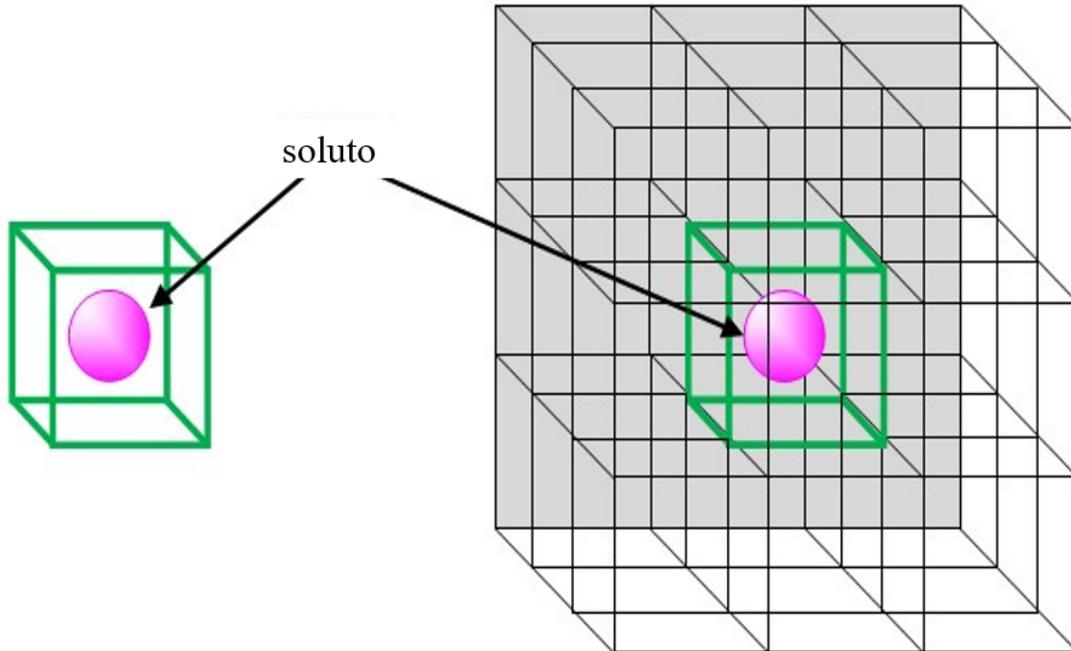


Figura 1.5 Un soluto rodeado por un cubo aislado de disolvente se replica periódicamente en tres dimensiones para representar mejor un entorno a granel o cristalino.

En la Figura 1.6, la molécula A1 se encuentra cerca de un borde del cuadrado. Ocho imágenes idénticas de A1 (A2-A9) están presentes en los cuadrados adyacentes simétricamente relacionados que consideran las interacciones de las moléculas A con las moléculas B. La imagen más cercana de B a A1 en realidad no es B1, sino B5. Si a

las moléculas de la célula interior se les permite interactuar solo con la molécula o imagen molecular más cercana a ella, se denomina estructura de imagen mínima. Cada molécula interactúa solo con estas moléculas e imágenes dentro de una distancia de la mitad del tamaño de la célula.

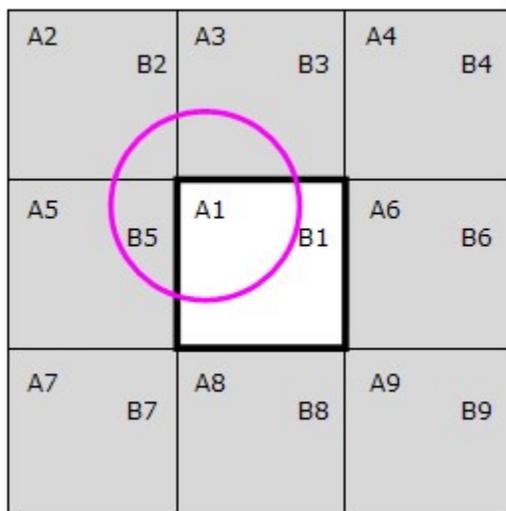


Figura 1.6. Estructura mínima de la imagen que muestra que cada molécula real interactúa con al menos una sola imagen de cada molécula real.

Para calcular la energía entre un par dado de moléculas, sin realizar un seguimiento explícito de las imágenes en las células vecinas, los algoritmos de límites periódicos implican un criterio de corte, pero la convención de imagen mínima implica una distancia máxima para este límite de no más de la mitad de las dimensiones de la celda. Esto puede ser una limitación severa para las fuerzas de largo alcance, por ejemplo, para las interacciones electrostáticas que son parte del campo de fuerza utilizado en la simulación [Allen y Tildesley, 1987].

Un enfoque más general consiste en generar imágenes periódicas o explícitas de los objetos primarios en la simulación o celda unitaria. Los objetos primarios pueden interactuar entre sí o con imágenes explícitas, pueden ser átomos, moléculas, cuentas, grupos, etc. Las interacciones entre estos objetos de imagen explícitos no se calculan, lo que reduce significativamente el tiempo de cómputo. Una característica importante de

este enfoque es que permite que las interacciones entre objetos puedan estar separadas por muchas células.

Para los términos de valencia, las imágenes explícitas se utilizan para dar cuenta de cualquier interacción que cruce los límites de las celdas. Permitir enlaces, ángulos, diedros, inversiones e interacciones relacionadas entre los átomos primarios y los átomos de imagen facilita el estudio de polímeros como el QS. Para las interacciones sin enlace, las imágenes explícitas se repiten a la distancia que sea necesaria (pero no más allá de lo necesario) para satisfacer los criterios de corte.

La Figura 1.7 a) muestra el átomo A1 interactuando con varias imágenes de B (B1, B2, B3, B5) dentro del radio de corte especificado (círculo color magenta centrado en A1). A1 también interactúa con varias de sus propias imágenes (A3, A5, A6, A8). Teniendo en cuenta que el límite es ahora mayor que la mitad de la longitud de la celda o caja de simulación.

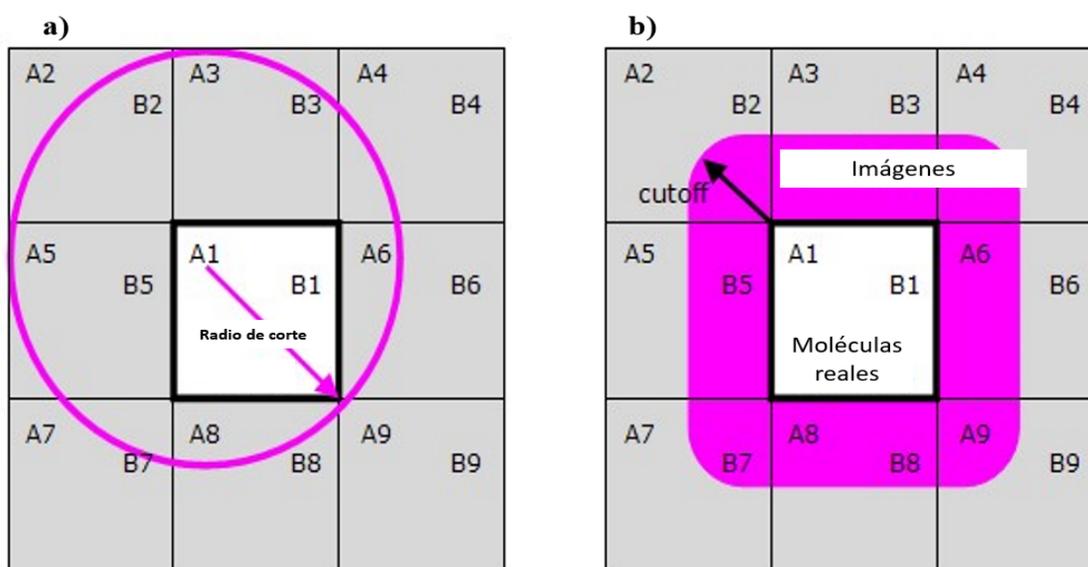


Figura 1.7. Convención de imagen explícita que muestra cómo se define una distancia de corte. a) es posible un límite más grande. b) La región sombreada identifica qué objetos se seleccionan como imágenes explícitas.

La figura 1.7 b) muestra qué objetos en las celdas unitarias adyacentes se convierten en imágenes explícitas para una distancia de corte dada (círculo sombreado). No todos los objetos de una celda adyacente se convierten en una imagen explícita. Sin embargo, si se utiliza una distancia de corte más larga que la longitud de la celda, se pueden incluir imágenes de celdas unitarias más allá de las celdas vecinas más cercanas. A medida que los objetos se mueven a través de los límites de las celdas, tenderán a interactuar con diferentes objetos de imagen, algunos métodos no vinculados explican esto manteniendo listas de interacciones, que se regeneran periódicamente, e indican qué objetos primarios y de imagen caen dentro del límite de un objeto dado.

Cuando se mueve una molécula, durante un paso dinámico o una iteración de minimización, solo las moléculas primarias (por ejemplo, A1 y B1) se mueven de acuerdo con las fuerzas acumuladas aplicadas a cada molécula. Las posiciones moleculares de imagen explícita se actualizan aplicando las operaciones de simetría definidas para las nuevas posiciones. Se mantiene una simetría perfecta entre la estructura primaria y todas las moléculas de imagen. Para muchas aplicaciones, esta condición es satisfactoria, sin embargo, no es posible estudiar, por ejemplo, los cambios cooperativos entre moléculas de imagen.

Durante una simulación, particularmente de un polímero, las moléculas o átomos tenderán a salir de la celda unitaria y la aplicación de condiciones de contorno periódicas significan que un objeto de imagen siempre se moverá hacia la celda unitaria para tomar su lugar. Esto es importante ya que permite que la molécula en cuestión mantenga una trayectoria continua mientras experimenta el mismo campo de energía potencial que si permaneciera en la celda primaria, permitiendo el cálculo de cantidades como los coeficientes de difusión.

#### **1.4 Simulación de nanopartículas metálicas en Materials Studio®**

Para las simulaciones de las nanopartículas, las interacciones de un sistema de partículas se rigen por una expresión analítica que representa la superficie de energía

potencial con la expresión de energía (Ec. 5). Para sistemas grandes, la expresión de energía total puede consistir en muchos términos y, por lo tanto, el módulo Forcite de MS<sup>®</sup> proporciona una forma automatizada de construir la expresión de energía. Un concepto clave en esta construcción es el del tipo de campo de fuerza, también conocido como el tipo de potencial o simplemente el tipo de átomo.

Como su nombre lo indica, el tipo de campo de fuerza da una indicación de la naturaleza y las propiedades de una partícula dada en una simulación. Si la simulación es atómica, entonces el principal determinante es el elemento al que pertenece el átomo.

El tipo de campo de fuerza también da una indicación de la naturaleza del entorno microquímico local de un átomo dado. Por ejemplo, un átomo de Ag en una nanopartícula de Ag<sub>2</sub>O tiene un entorno local diferente al de una nanopartícula de Ag<sup>0</sup> y, por lo tanto, cada uno tiene un tipo de campo de fuerza diferente. Se pueden utilizar varias propiedades para definir un tipo de campo de fuerza incluyendo la combinación de las siguientes propiedades:

- Elemento (si la partícula es un átomo)
- Tipo de enlaces (por ejemplo, simples, dobles, resonantes, etc.)
- Número de otras partículas a las que está unida la partícula dada
- El tipo de partículas a las que está unida la partícula dada
- Hibridación
- Carga formal

Como el tipo de campo de fuerza asignado a una partícula dada depende sólo de su entorno local, cualquier simetría que posea el sistema simulado debe reflejarse en los tipos de campo de fuerza asignados. Por ejemplo, los átomos O en una nanopartícula de Ag<sub>2</sub>O están relacionados por simetría y, por lo tanto, a todos se les asigna el mismo tipo de campo de fuerza.

Las propiedades de las partículas que pueden cambiar como resultado de la simulación, como las coordenadas de las partículas, las velocidades o la carga formal, no se utilizan para definir los tipos de campo de fuerza. La carga formal generalmente se fija durante una simulación y, por lo tanto, se puede usar para definir un tipo de campo de fuerza.

Una vez que se han definido los tipos de campo de fuerza para todas las partículas en la simulación, el motor de asignación de parámetros de Forcite de MS<sup>®</sup> puede usarlos para localizar los parámetros correctos para un término dado en la expresión de energía.

Una representación esquemática del módulo Forcite, se puede observar en la figura 1.8 indicando el tipo de campo de fuerza que se pueden asignar a cada tipo de átomo.

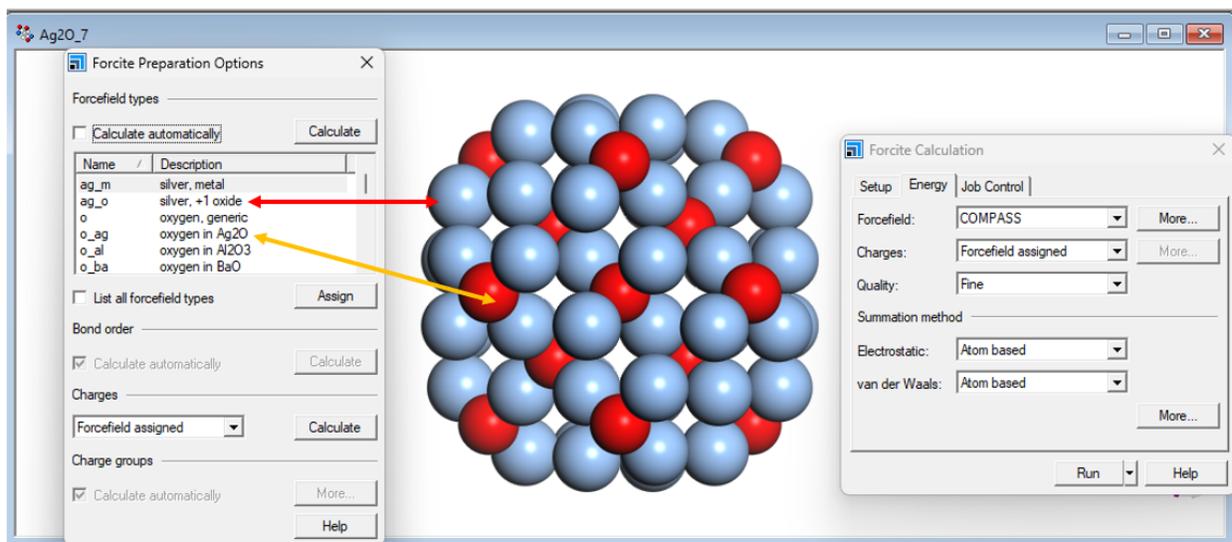


Figura 1.8 Esquema de asignación de los tipos de átomos en el campo de fuerza COMPASS de Forcite.

Se observa que hay dos tipos de enlaces *ag\_m* (silver-metal) y *ag\_o* (silver-oxide) y existen términos correspondientes a cada uno de ellos en la expresión de energía, pero los parámetros utilizados en estos términos dependerán de la combinación de tipos de campo de fuerza.

Además de los términos de enlace, hay términos de ángulo, torsión y otros, y los parámetros que se asignan para estos términos también están determinados por la combinación de tipos de campo de fuerza que componen el término, cada una de las cuales puede tener un conjunto diferente de parámetros asociados y posiblemente una forma funcional diferente.

## **1.5 Métodos de mecánica molecular en Materials Studio®**

Los estudios experimentales pueden ser analizados y verificar sus resultados teóricamente. Para el caso de este trabajo se partió de la composición y estructura cristalina obtenida para nanopartículas de Ag obtenidas por fitosíntesis utilizando lirio acuático como agente reductor [Silva *et al.*, 2017]. Uno de los métodos usados para la verificación teórica es la simulación dinámica molecular (SDM) y se usa para calcular las propiedades de equilibrio y transporte de un sistema clásico. La palabra clásico hace referencia al hecho de que el movimiento nuclear de las partículas obedece las leyes de la mecánica clásica. En este tipo de simulación se debe elegir primero un sistema modelo de  $N$  partículas y resolver las ecuaciones de Newton hasta que las propiedades del sistema no varíen en el tiempo, es decir, se equilibre el sistema. Después de esto, se realiza una medición que puede estar sujeta a errores similares a los experimentales, por ejemplo, cuando la muestra no se obtiene correctamente por la alteración de alguna variable de síntesis; entonces la medición teórica es muy corta y el sistema tiene un cambio irreversible durante el experimento. Con el fin de observar una cantidad, es decir, sin cambios en la temperatura del sistema, en la SDM es necesario expresar las ecuaciones en términos de la posición y el momento de las partículas del sistema. Como ya se había mencionado antes, en la SDM es necesario establecer las formas de interacción entre los átomos que componen el sistema, con el fin de calcular la energía en función de las coordenadas internas del sistema.

La mayoría de los problemas a los cuales se les desea realizar una aproximación usando modelamiento molecular están constituidos por sistemas muy grandes para ser considerados con mecánica cuántica. Los métodos en mecánica cuántica trabajan con

los electrones de un sistema, por tanto, a pesar de usar una aproximación semi-empírica, el número de partículas con el cual se debe trabajar es muy bajo y los cálculos demandan una inversión de tiempo y poder de cómputo muy grandes. Los campos de fuerza de la mecánica molecular ignoran el movimiento electrónico y calculan la energía del sistema como una función de las posiciones nucleares. En algunos casos estos los campos de fuerza proveen respuestas que pueden ser igual de precisas a las obtenidas por cálculos cuánticos [Takeuchi y Romero, 2019].

## **1.6 Método Simulated Annealing**

Simulated Annealing (recocido simulado en español) es un algoritmo metaheurístico para localizar una buena aproximación al mínimo global de una función dada en un gran espacio de búsqueda (Kirkpatrick et al., 1983; Cerný, 1985). El concepto se extrae del proceso de recocido en metalurgia, donde los materiales microcristalinos se calientan y luego se enfrían lentamente de manera controlada para aumentar el tamaño de la cristalita y reducir el número de defectos en la red cristalina. A altas temperaturas, el material fundido está desordenado porque la energía cinética obliga a los átomos a explorar estados de energía más altos, como los sitios de sustitución o los defectos estructurales. El sistema se enfría muy lentamente de tal manera que, en un momento dado, está aproximadamente en equilibrio termodinámico. Una tasa lenta de enfriamiento aumenta la probabilidad de que los átomos encuentren configuraciones con menor energía, lo que corresponde a posiciones más regulares en la red cristalina. A medida que avanza el enfriamiento, el sistema se vuelve más ordenado y finalmente se congela en un estado fundamental. Si el sistema no se calienta a una temperatura suficientemente alta o si se enfría demasiado rápido, los defectos de la red pueden quedar atrapados y el sistema se apaga para estados metaestables correspondientes a mínimos de energía local.

Cualquier función puede ser minimizada en analogía con este proceso físico. La función objetivo, por ejemplo, la superficie de energía potencial en la Ec. 5, desempeña un papel equivalente a la energía del sistema a recocer. Las variables de función corresponden a

las configuraciones atómicas, siendo la solución mínima global el estado fundamental. El algoritmo (simulated annealing) para resolver el mínimo está controlado por un parámetro equivalente a la temperatura en el recocido físico. Para minimizar la función objetivo, se evalúa a lo largo de una secuencia de estados. En cada paso, la función se evalúa para un estado vecino y se compara con el valor actual. Si el valor ha mejorado, se reemplaza la solución actual del sistema. Si el valor ha empeorado, aún se puede reemplazar la solución actual, dependiendo de cuánto peor esté la nueva solución dentro de una tolerancia establecida por el control del parámetro. Disminuir el parámetro de control tiene el efecto de reducir la probabilidad de que se acepten tales soluciones en la dirección "incorrecta". Por lo tanto, el método de muestreo anterior combinado con un parámetro de control, que disminuya lentamente, proporciona una forma de encontrar un mínimo global a partir de un sistema o estado inicial arbitrario. El método Montecarlo se ajusta a este procedimiento utilizando un muestreo canónico.

Una característica esencial del método de muestreo en Monte Carlo es que permite al sistema explorar estados que son más altos en energía. Aunque esto empeora momentáneamente el cálculo con la función objetivo, el sistema es capaz de salir de los mínimos locales y buscar valores mejores. Para dirigir la simulación en la dirección correcta, la probabilidad de aceptar un estado menos favorable debe disminuir al mismo tiempo con el valor de la función a minimizar, de lo contrario, la simulación pasaría demasiado tiempo en áreas que no son de interés.

También en el método Monte Carlo, la probabilidad de aceptar un aumento de energía,  $E(s') - E(s) > 0$ , es igual a  $\exp\{-[E(s') - E(s)]/kT\}$ , que disminuye claramente con la diferencia de energía. La temperatura, T, multiplicada por la constante de Boltzmann, k, (factor de Boltzman) establece la escala de las barreras energéticas que se pueden superar.

En el método de recocido simulado, la temperatura disminuye lentamente durante el curso de la simulación. Inicialmente, cuando la temperatura es alta, los grandes aumentos de energía son aceptables, lo que permite al sistema explorar una amplia

región del espacio de búsqueda, mientras que ignora los pequeños movimientos en la superficie de energía potencial. A medida que la temperatura disminuye, los pasos que conducen a un aumento de la energía son cada vez menos probables, lo que dirige al sistema a los estados vecinos con una energía más baja. Eventualmente, cuando la temperatura es muy baja, el sistema se ve obligado a evolucionar al mínimo local en la región actual del espacio de búsqueda.

Al final de una simulación de recocido, el sistema habrá alcanzado un estado correspondiente a un mínimo local de la función objetivo en una región del espacio de búsqueda. Este estado es una aproximación al mínimo global en el espacio de búsqueda. Al repetir el proceso de recocido, es posible mejorar la aproximación, por lo tanto, a partir del mínimo local alcanzado en la ejecución anterior, el sistema se calienta nuevamente y se le permite explorar una amplia región alrededor de este mínimo local. Luego, la temperatura disminuye y el sistema se recoce en otro estado de energía mínima. Al repetir los ciclos de temperatura se puede dar soluciones que están más cerca de la solución mínima global.

## **1.7 Algoritmo Metrópolis**

Otro algoritmo asociado al método Monte Carlo, siendo uno de los más utilizados, es el muestreo de Metrópolis donde se da un recorrido o muestreo aleatorio de acuerdo con valores de importancia predeterminados, tal como el criterio del factor de Boltzmann, para obtener un muestreo rápido y eficiente. Los ensambles que se utilizan en este método son los utilizados para realizar las descripciones de la mecánica estadística, el ensamble canónico (NVT), el microcanónico (NVE) o el gran canónico ( $\mu$ VT). El ensamble más utilizado en el método Montecarlo es el canónico que se basa en el número fijo de partículas (N), con un volumen (V) a una temperatura (T) dada. Aunque se puede simular en otros ensambles utilizando distintas herramientas, por ejemplo, el termostato de Berendsen o el de Nosé-Hoover. Además, otra de las condiciones que se debe cumplir en este algoritmo es el balance detallado de la condición de aceptabilidad, en el cual la posibilidad de moverse a un nuevo estado debe ser igual a la posibilidad

que se tiene de regresar al estado actual, a partir del nuevo estado que se puede alcanzar. Una de las condiciones del método es la hipótesis ergódica, de donde se parte del supuesto que el promedio de todas las coordenadas iniciales del espacio fase (espacio de todos los estados de un sistema) es equivalente al promedio de las coordenadas del espacio fase en un tiempo evolucionado, por lo que, cada punto accesible en el espacio de configuración, puede ser alcanzado en un número finito de pasos en el algoritmo a partir de otro punto, lo cual implica que el método se basa en hacer un promedio de dichas condiciones para todo el ensamble. Este método se puede considerar como un proceso de Markov, es decir, un proceso aleatorio que carece de memoria, donde las predicciones de un evento futuro (siguiente paso) sólo están basadas en las condiciones actuales y no en condiciones pasadas. Una de las limitaciones del método es que con mucha frecuencia la energía libre de Gibbs ha sido calculada a partir de promedios de propiedades indirectas que pueden ser determinadas durante la simulación, sin embargo, un nuevo enfoque es que la energía libre sea el parámetro que guíe el muestreo del espacio de configuración, esto ha traído como consecuencia un muestreo más eficiente y estimaciones directas de la energía libre [Alfaro, 2014].

## 1.8 Mecánica cuántica

En la física clásica, la posición y el momento de una partícula se pueden calcular para cualquier tiempo resolviendo la segunda ley de Newton. En la física cuántica es diferente, ya que uno de sus postulados, el principio de incertidumbre dice que no se pueden determinar simultáneamente el valor exacto de la posición y el momento de una partícula.

Un concepto que la mecánica cuántica tomó de la evidencia experimental es que se ha demostrado que las partículas de sistemas muy pequeños, como los electrones, en ocasiones se comportan como ondas y no como partículas, actuando como si su comportamiento estuviera gobernado por la función de onda. Si llamamos  $\Psi(r,t)$  a la función de onda asociada a una partícula, la probabilidad de encontrar dicha partícula en el intervalo  $dr$  alrededor de la posición  $r$  es  $|\Psi(r,t)|^2 dr$ .

$$P(r,t)dr = |\Psi(r,t)|^2 dr = \Psi^*(r,t) \Psi(r,t) dr \quad (7)$$

O sea, la densidad de probabilidad de encontrar la partícula en  $r$  es:

$$P(r,t) = |\Psi(r,t)|^2 dr \quad (8)$$

Esto es, si en el instante  $t$  se hace una medición para localizar la partícula asociada a la función de onda  $\Psi(r,t)$  entonces la probabilidad  $P(r,t)dr$  de encontrar dicha partícula en una posición entre  $r$  y  $(r + dr)$  es  $|\Psi(r,t)|^2$ .

Las soluciones de la función de onda  $\Psi(r,t)$  asociadas con el movimiento de una partícula de masa  $m$  que se encuentra bajo la influencia de una energía potencial  $V(r)$  en el tiempo  $t$  fueron formuladas por Erwin Schrödinger en 1929:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V(r) \Psi(r,t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad (9)$$

Esta ecuación (Ec. 9) conocida como la ecuación de Schrödinger, es la ley básica de la mecánica cuántica y es una ecuación diferencial parcial, por lo que, sus soluciones tienen la forma del producto:

$$\Psi(r,t) = \Psi(r)\varphi(t). \quad (10)$$

Donde  $\Psi(r)$  es una función dependiente de la posición y  $\varphi(t)$  del tiempo. Al sustituir la Ec. 9 en la Ec 10 se encuentra que  $\Psi(r)$  es una solución de la ecuación diferencial:

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi(r,t) + V(r) \Psi(r,t) = E \Psi(r) \quad (11)$$

La Ec 11 se conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Se encuentra también una ecuación para  $\varphi(t)$ , la cual puede resolverse para obtener:

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (12)$$

donde  $E$  es la energía total de la partícula en el sistema. Tomando las Ec. 10 y Ec. 12 se tiene que la solución a la ecuación de Schrödinger es de la forma:

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (13)$$

Por lo que, para una variable la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se escribe como:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (14)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se escribe como:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (15)$$

La formulación matemática rigurosa de la mecánica cuántica fue desarrollada por Paul Adrien Maurice Dirac y John von Neumann (1932). Dicha formulación canónica se basa en un conjunto de postulados, dependiendo de las formulaciones que se resumen a continuación.

**Postulado 1.** Todas las propiedades observables de un sistema físico están contenidas en su función de onda  $\Psi(r, t)$ , la cual depende de las coordenadas de la posición  $r$  de la(s) partícula(s) y del tiempo  $t$ . Esta función de onda tiene la propiedad de que  $|\Psi(r, t)|^2$  es la probabilidad de encontrar dicha partícula en el intervalo  $dr$  alrededor de la posición  $r$ .

Postulado 2. A cada cantidad física  $A(r,p)$  le corresponde un operador lineal hermitiano en la mecánica cuántica. Este operador se puede obtener reemplazando  $p$  por  $-i\hbar\nabla$ , o sea,  $\hat{A}(r, -i\hbar\nabla)$ .

Postulado 3. Cuando se mide una cantidad física representada por el operador  $\hat{A}(r,p)$ , los únicos valores que se pueden observar son sus eigen valores  $a_n$ . Si el sistema está en el estado descrito por la eigenfunción  $\Psi_n(r)$ , entonces la medición de  $\hat{A}$  debe ser  $a_n$ . No obstante, aunque en las mediciones siempre se debe tener en cuenta un valor propio de  $\hat{A}$ , el sistema puede estar en estado descrito por una función de onda que no tiene que ser una eigenfunción de  $\hat{A}$ . Un estado arbitrario se puede expandir en un conjunto de vectores propios de  $\hat{A}$ .

$$\varphi(t) = \sum c_j \Psi_j(r), \quad (16)$$

donde  $C_j$  está dado por:

$$C_j = \int \Psi_j(r)^* \varphi(r) dr \quad (17)$$

En este caso, la probabilidad de obtener el valor  $a_n$  como resultado de una medida de la cantidad física representada por el operador  $\hat{A}$  es  $|C_n|^2$ .

Postulado 4. El valor medio de la medición del observable asociado a un operador  $\hat{A}$  cuando el estado del sistema  $\varphi(r)$  Ec 17 es:

$$\langle A \rangle = \int \varphi(r)^* \hat{A}\varphi(r) dr \quad (18)$$

Y usando la notación de Dirac, se puede escribir como:

$$\langle A \rangle = \int \varphi(r)^* \hat{A}\varphi(r) dr = \langle \varphi(r) | \hat{A} | \varphi(r) \rangle \quad (19)$$

Postulado 5. Por último, la evolución temporal de un sistema físico está dada por la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial t^2} = \hat{H} \Psi(x,t) \quad (20)$$

### 1.8.1 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

En los últimos años, el desarrollo de la industria de la computación y el de nuevos materiales, como los semiconductores, han permitido la fabricación de computadoras cada vez más veloces, potentes y de mayor memoria. Estas características se han aprovechado y se han comenzado a desarrollar teorías que permiten resolver las ecuaciones de la Física de una forma eficiente y precisa, por ejemplo, gracias a ello, en los cálculos de primeros principios se pueden estudiar las propiedades de un material a partir solo del número y la masa atómica de sus componentes. Así, por ejemplo, se pueden determinar propiedades físicas de los materiales tales como las posiciones atómicas, la estructura electrónica, los modos vibracionales, entre otras, sin que sean necesarios conocimientos previos del material estudiado. Estos métodos no solamente se pueden usar como complemento de técnicas experimentales, ya que también es posible predecir nuevas propiedades teóricas de materiales conocidos, así como la existencia de nuevos materiales. Sin embargo, estos cálculos solo se limitan al estudio de sistemas con relativamente pocos átomos (del orden de cientos), dependiendo del equipo de cómputo con el que se cuente.

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales para resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular. De acuerdo con la DFT, la energía fundamental de un sistema poli electrónico, puede expresarse a partir de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Esta función de densidad electrónica depende de las tres variables espaciales  $x$ ,  $y$ ,  $z$  mientras que las funciones de onda polieletrónicas requieren tres variables para cada uno de los  $N$  electrones del sistema molecular. Esta reducción en el número de variables de la función tiene como consecuencia una disminución del tiempo de cómputo para un procedimiento

basado en la DFT en comparación a otros métodos [Parr & Yang 1989]. La DFT se basa formalmente en los teoremas formulados por Hohenberg y Kohn (1964):

Teorema uno. "Cualquier parámetro observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio, de forma exacta a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental".

Como consecuencia de ello, cualquier parámetro observable puede escribirse como funcional de la densidad electrónica del estado fundamental. También existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo, esto quiere decir que la densidad electrónica en el estado fundamental contiene la información de un sistema electrónico.

- La energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica y, en consecuencia, sus componentes:

$$E_{total}[\rho(r)] = E_{xc}[\rho(r)] + T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (21)$$

Donde la energía total  $E_{total}[\rho(r)]$  se presenta como funcional de la densidad electrónica,  $E_{xc}[\rho(r)]$  es la energía de correlación e intercambio,  $T_{ni}[\rho(r)]$  es una aproximación a la energía cinética real  $T[\rho(r)]$ ,  $V_{ne}[\rho(r)]$  es la energía de interacción núcleo- electrón y  $V_{ee}[\rho(r)]$  es la energía de interacción electrón-electrón ó repulsión coulombiana.

Como resultado de la aproximación de Born-Oppenheimer, el potencial de Coulomb de los núcleos se puede considerar como un potencial externo estático:

$$V_{ext}(r) = -\sum_k^{núcleo} \int \frac{Z}{|r-r_k|} dr \quad (22)$$

El hamiltoniano electrónico se puede escribir como:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (23)$$

Por lo que el hamiltoniano total es:

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V}_{ext} \quad (24)$$

Donde el potencial externo  $V_{ext}$  ( $V_{ne}[\rho(r)]$ ) ec. 1.18 determina de forma única la densidad electrónica del estado fundamental que es la base del teorema de Hohenberg y Kohn; tal que la energía del sistema se puede describir como en la ecuación:

$$E_{total}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V(r)(\rho(r))dr \quad (25)$$

Siendo F el hamiltoniano electrónico de la Ec 24.

Teorema dos: “La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada en principio de forma exacta, determinando la densidad que minimice la energía del estado fundamental”. De este teorema se puede deducir que dada una densidad electrónica de prueba  $\bar{\rho}(r)$ , que sea  $N$  representable, se debe cumplir la ecuación:

$$E_0 \leq E_i [\bar{\rho}(r)] = E_{xc} [\bar{\rho}(r)] + T_{ni} [\bar{\rho}(r)] + V_{ne} [\bar{\rho}(r)] + V_{ee} [\bar{\rho}(r)] \quad (26)$$

Donde  $E_0$  es la energía del estado fundamental.

La Ec. 25 indica que dada una densidad de prueba se obtiene una energía mayor o igual que la energía exacta del estado fundamental, por lo que, la densidad electrónica del estado fundamental no degenerado se calcula encontrando la densidad que minimice la

energía del estado fundamental. La energía  $E_0$  dada en términos del funcional de Hohenberg-Kohn, evaluada para la densidad correcta del estado base  $\rho(r)$ , es más baja que para cualquier otra densidad  $\rho(r)$ . Por lo tanto, la densidad del estado base que minimiza la energía.

$$\left[ \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (27)$$

Las ecuaciones de Kohn y Sham se pueden escribir de forma compacta como:

$$\rho(r) = \sum_i^N \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (28)$$

Debido a que el hamiltoniano de Ec. 24 depende de la función de densidad electrónica y ésta, a su vez, depende de los orbitales de Kohn-Sham  $\Psi_i$ , las ecuaciones de Kohn-Sham forman un grupo de ecuaciones no lineales acopladas que pueden ser resueltas a través de un procedimiento de auto consistencia [Takeuchi y Romero, 2019]. El algoritmo para encontrar la solución se puede resumir como:

- 1) Se propone una densidad inicial  $\rho_0$  se puede usar cualquier función positiva normalizada al número total de electrones del sistema, pero convendrá más usar una densidad conveniente o cercana a la solución para agilizar la convergencia.
- 2) A partir de la densidad inicial  $\rho_0$  se construye el hamiltoniano  $H_{KS}$ .
- 3) Se resuelve el problema de valores propios obteniendo un conjunto de orbitales de Kohn-Sham  $\Psi_i$ .
- 4) Usando  $\Psi_i$  se genera una nueva densidad electrónica  $\rho_1$ .
- 5) Se repite el proceso de manera iterativa hasta lograr la convergencia, es decir, hasta que la diferencia de la densidad electrónica de dos pasos consecutivos se encuentre dentro de un intervalo de tolerancia.

### 1.8.2 Modelo de Lorentz

Los modelos cuánticos basados en estructuras específicas y distancias establecidas se implementan para modelos deterministas desde la perspectiva de la física cuántica [Dewar M.J.S., (1983), Slater J.C., (1972)]. Actualmente, los modelos basados en características de la química física cuántica proporcionan alternativas predictivas viables y no deterministas, pero los modelos son complejos y combinan más de dos teorías. En este caso, se presenta la teoría modelo de campos cuánticos, a través del modelo de Lorentz, aplicada en una molécula de quitosano con ramificaciones y su interacción con Ag<sub>2</sub>ONPs.

Se implementa el modelo de Lorentz para observar la deformación del campo electromagnético en las moléculas estudiadas, esto se puede comparar con los modelos cuánticos de la ecuación de campo de Lorentz (Ec. 29):

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (29)$$

$F$  denota la fuerza del campo electromagnético,  $E$  y  $B$  son vectores de ambos campos y  $v$  es la velocidad de la partícula. Para un campo continuo, se modifica la Ec. 29, obteniendo la Ec. 30:

$$d\mathbf{F} = dq(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (30)$$

Donde el campo electromagnético  $J$  se ajusta en función de la densidad de corriente ( $\varphi$ )

$$J = \varphi v \quad (31)$$

Para un cambio de volumen en un campo electromagnético,  $F$  se puede denotar como la Ec. (32):

$$F = \iiint (\varphi E + J \times B) dV \quad (32)$$

En cambio, a partir de la relación Maxwell-Faraday para la inducción de carga en un campo electromagnético, tenemos las Ecs. 33 y 34:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (33)$$

$$F = qE(r, t) + qv \times B(r, t) \quad (34)$$

Además, la ecuación 35 se obtiene a partir de la dispersión del campo inducido en un volumen de control.

$$\oint_{\partial\Sigma(t)} d\ell \cdot \frac{F}{q(r, t)} = \oint_{\partial\Sigma(t)} d\ell \cdot E(r, t) + \oint_{\partial\Sigma(t)} v \cdot B(r, t) d\ell \quad \dots\dots\dots(35)$$

Para la dispersión de electrones dentro del campo electromagnético de la estructura molecular, se emplea la Ec. 36:

$$F = q \left[ -\nabla_x(\phi - \dot{x} \cdot A) + \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{x}}(\phi - \dot{x} \cdot A) \right] \quad (36)$$

Según la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger es necesaria para modelar la superficie de una molécula estructuralmente equilibrada; por lo tanto, el modelo de la teoría funcional de la densidad se propone en la Ec. 37.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + U(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (37)$$

Donde la energía potencial puede ser reemplazada por la ecuación del campo electromagnético (Ec. 35) y la distribución del campo inducido que corresponde a la Ec. 38.

$$U(x, t) = qE(r, t) + qv \times B(r, t) + q \left[ -\nabla_x(\phi - \dot{x} \cdot A) + \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{x}}(\phi - \dot{x} \cdot A) \right] \quad (38)$$

Sustituyendo la Ec. 29 en la ecuación de Schrödinger (Ec. 37), se obtiene la siguiente ecuación (39):

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + qE(r, t) + qv \times B(r, t) + q \left[ -\nabla_x(\phi - \dot{x} \cdot A) + \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{x}}(\phi - \dot{x} \cdot A) \right] \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \quad (39)$$

La ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo (Ec. 37) establece la expresión básica para cualquier consideración teórica posterior, representada en la Ec. (40).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (40)$$

Donde la notación general de la ecuación de Schrödinger consiste en el hamiltoniano, la energía  $E$  y la función de onda  $\Psi$ , que es una función propia del hamiltoniano [Roothaan, 1951]. Por lo tanto, la ecuación de Schrödinger representa un problema de valores propios  $\hat{H}$ , que se ilustra en la Ec. 41.

$$\hat{H}\Psi = qE(r, t) + qv \times B(r, t) + q \left[ -\nabla_x(\phi - \dot{x} \cdot A) + \frac{d}{dt} \nabla_{\dot{x}}(\phi - \dot{x} \cdot A) \right] \Psi \quad (41)$$

Por otro lado, la idea principal de la aproximación de Born-Oppenheimer deriva de la gran diferencia entre electrones y núcleos en cuanto a su masa. En comparación con un electrón, la masa de un núcleo es mucho mayor y, por lo tanto, el movimiento de los núcleos es significativamente más lento. En concordancia con la primera aproximación, el movimiento de los núcleos ocurre en el potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  de los electrones eq. (42).

$$V_{\text{eff}} = \left[ \frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \vec{V}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi \quad (42)$$

Donde el primer término corresponde a la energía cinética de cada electrón, el segundo término corresponde a la energía de interacción del electrón con el grupo de núcleos y el tercer término a la energía de interacción entre los diferentes electrones.

Por esta razón, la función de onda para un sistema de este tipo se puede dividir en dos partes, que son la electrónica  $\Psi^{\text{elec}}(r)$  y la función de onda nuclear  $\Psi^{\text{nucl}}(R)$ , como se muestra en la ec. (43). La posición de los núcleos y los electrones viene dada por los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ .

$$\Psi = \Psi^{\text{Elec}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \Psi^{\text{Nucl}}(\mathbf{R}) \quad (43)$$

La función de onda electrónica describe el movimiento de los electrones en función de las coordenadas de los electrones  $\mathbf{r}$  para un conjunto dado de coordenadas de núcleos  $\mathbf{R}$ . Por lo tanto, la función de onda electrónica  $\Psi^{\text{elec}}(r, R)$  depende paramétricamente de la disposición de los núcleos. En consecuencia, se puede observar el hamiltoniano electrónico en la Ec. (44) y la electrónica de Schrödinger Ec.(45) puede observarse dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}^{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (44)$$

$$\hat{H}^{elec} \Psi^{elec}(r, R) = E^{elec}(R) \Psi^{elec}(r, R) \quad (45)$$

## 1.9 Simulación dinámica molecular en Materials Studio ®

La simulación dinámica molecular (SDM) en sentido coloquial se puede describir como la simulación del movimiento de los átomos y las moléculas de un sistema en estudio a través del tiempo. De manera más formal la SDM es una técnica computacional que permite describir la evolución en el tiempo de un sistema de partículas o moléculas para lo cual se puede utilizar la teoría de mecánica molecular, que implica la integración gradual de las ecuaciones de Newton para simular el movimiento de los átomos en la dinámica clásica y formar una trayectoria del sistema bajo condiciones iniciales de posición, velocidad y energía de las partículas que conforman al sistema, añadiendo o quitando energía cinética mediante la elevación o disminución de la temperatura del modelo. Además, dentro de las condiciones de contorno que delimitan la frontera del sistema en estudio, se define la parte más importante que es la superficie de energía potencial que determina las reglas de interacción entre las partículas del sistema. En esencia, los esquemas DFT de energía total se implementan de la misma manera que los métodos convencionales basados en campos de fuerza, siendo la principal diferencia que las fuerzas atómicas se calculan resolviendo ecuaciones DFT en lugar de potenciales empíricos de interacciones interatómicas, manteniendo a los electrones en la superficie de Born-Oppenheimer mediante la optimización explícita de la estructura electrónica después de cada paso. Como consecuencia, la evaluación de la fuerza y la energía desde la mecánica cuántica siempre es la parte más costosa computacionalmente si se compara con la evaluación de la superficie de la energía potencial usando campos de fuerza que no tienen tanto impacto en la velocidad del cálculo.

De manera general, la dinámica molecular clásica resuelve la interacción de N cuerpos representada por el Hamiltoniano en la ecuación (46):

$$H_N = E_k + E_p = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}^N) \quad (46).$$

Donde  $E_k$  es la energía cinética y  $E_p$ , la energía potencial del sistema, mientras que  $m_i$  es la masa,  $\vec{r}_i$  el vector de posición y  $\vec{p}_i$  el momento lineal del átomo  $i$  y  $V$  es el potencial de interacción atómico.

La fiabilidad de la técnica de SDM depende del uso de energías y fuerzas interatómicas apropiadas; esto es, el campo de fuerza empleado debe ser capaz de representar al sistema en estudio, por lo que, el campo de fuerza se refiere a la forma y los parámetros de las funciones matemáticas utilizadas para describir la energía potencial de un sistema de partículas (típicamente moléculas y átomos). Las funciones de campo de fuerza y los conjuntos de parámetros se derivan tanto del trabajo experimental como de los cálculos mecánicos cuánticos de alto nivel. En este estudio, se han utilizado los potenciales moleculares optimizados de fase condensada para estudios de simulación atomística (COMPASS) campo de fuerza. Este campo de fuerza es un miembro de la familia consistente de campos de fuerza (CFF91, PCFF, CFF y COMPASS), que son de segunda generación y están estrechamente relacionados. Se parametrizaron contra una amplia gama de parámetros observables experimentales para compuestos orgánicos que contienen H, C, N, O, S, P, iones y átomos, halógenos, cationes de metales alcalinos y varios cationes metálicos divalentes bioquímicamente importantes. COMPASS es el primer campo de fuerza que ha sido parametrizado y validado utilizando propiedades de fase condensada, además de datos empíricos para moléculas aisladas. En consecuencia, este campo de fuerza permite la predicción precisa y simultánea de las propiedades estructurales, conformacionales, vibracionales y termofísicas para una amplia gama de moléculas aisladas y en fases condensadas. El campo de fuerza COMPASS consiste en términos para enlaces ( $b$ ); ángulos ( $\theta$ ); diedros ( $\varphi$ ); ángulos fuera del plano ( $\chi$ ) y términos cruzados ( $b, b'$ ), ( $b, \theta$ ), ( $b, \varphi$ ), ( $\theta, \theta'$ ), ( $\theta, \theta', \varphi$ ); y dos funciones de no enlace  $E_q$  y  $E_{vdW}$  una función de Coulomb para interacciones electrostáticas y un potencial de Lennard-Jones 9-6 para interacciones de Van der Waals  $E_c$  (47).

$$E_{total} = E_b + E_\theta + E_\varphi + E_\chi + E_{b,b'} + E_{b,\theta} + E_{b,\varphi} + E_{\theta,\theta'} + E_{\theta,\theta',\varphi} + E_q + E_{vdW} \quad (47).$$

Dónde:

$$\begin{aligned}
E_b &= \sum_b [k_2(b - b_0)^2 + k_3(b - b_0)^3 + k_4(b - b_0)^4] \\
E_\theta &= \sum_\theta [k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4] \\
E_\phi &= \sum_\phi [k_1(1 - \cos\phi)^2 + k_2(1 - \cos 2\phi)^3 + k_3(1 - \cos 3\phi)] \\
E_\chi &= \sum_\chi k_2\chi^2 \\
E_{b,b'} &= \sum_{b,b'} k(b - b_0)(b' - b'_0) \\
E_{b,\theta} &= \sum_{b,\theta} k(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
E_{b,\phi} &= \sum_{b,\phi} (b - b_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] \\
E_{\theta,\phi} &= \sum_{\theta,\phi} (\theta - \theta_0)[k_1\cos\phi + k_2\cos 2\phi + k_3\cos 3\phi] \\
E_{\theta,\theta'} &= \sum_{\theta,\theta'} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
E_{\theta,\theta',\phi} &= \sum_{\theta,\theta',\phi} k(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0)\cos\phi \\
E_q &= \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\
E_{vdW} &= \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
\end{aligned}$$

(48)

Donde:  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  y  $k_4$  son constantes de fuerza determinadas experimentalmente;  $b$  es la longitud del enlace después del estiramiento y  $\theta$  es el ángulo de enlace después de la flexión;  $b_0$  es la longitud de enlace de equilibrio y  $\theta_0$  el ángulo de enlace de equilibrio;  $\phi$  el ángulo de torsión y  $\chi$  es el ángulo de inversión fuera del plano;  $E_{b,b'}$ ,  $E_{\theta,\theta'}$ ,  $E_{b,\theta}$ ,  $E_{b,\phi}$ ,  $E_{\theta,\phi}$  y  $E_{\theta,\theta',\phi}$  son términos cruzados que representan la energía debida a la interacción

entre el estiramiento del enlace-estiramiento, la curva de enlace-enlace, la curva de enlace-enlace de estiramiento, la curva de enlace de estiramiento-enlace, la torsión de enlace-enlace, la torsión de enlace-enlace-enlace y la curva-enlace de enlace torsión de doblete, respectivamente.  $\epsilon_{i,j}$  es la de profundidad de pozo o energía de disociación de enlace.

Con el proceso de dinámica molecular se determinan las conformaciones espaciales permitidas en una molécula mediante el análisis posterior de las imágenes que se generan en la simulación. Una aportación importante es el estudio de las vibraciones locales. Esto es posible porque el proceso de simulación altera los valores de los grados de libertad internos en cada paso de la simulación de manera que cada uno de estos pasos representa el cambio de la posición de los átomos en el tiempo debido al cambio de la energía cinética. Se debe tener en cuenta que antes de realizar la dinámica molecular es necesario haber minimizado la energía potencial del modelo.

### **1.10 Simulación de difracción de rayos X en Materials Studio®.**

La Difracción de rayos X es una herramienta analítica que permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, rayos X, para determinar el espacio interatómico dentro de un cristal. Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren interferencias constructivas o destructivas. Se dice que la interferencia constructiva ocurre cuando se suman los efectos de dos ondas “en fase” y se cumple la ley de Bragg: Si  $\Theta$  es el ángulo de incidencia de los rayos X en una estructura cristalina que tiene una distancia entre planos  $d$ , entonces la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X difractados se calcula como Ec (49):

$$n\lambda = 2 d \sin\Theta \quad (49)$$

Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar con precisión y, por lo tanto, se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico. En caso de interferencia destructiva, la ley de Bragg no se cumple y, por lo tanto, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja para generar un pico. Sin embargo, cuando la orientación del material de muestra y/o el detector es tal que se cumple la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se forma un pico. Estos datos gráficos brindan información sobre el espaciado entre planos del material que se investiga. Además, esta distancia es característicamente específica para cada elemento cristalino, lo que permite utilizar la difracción de rayos X para analizar la composición de un material.

Los modelos del QS son moleculares, no cristalinos, sin embargo, en la literatura se reportan estudios de la cristalinidad del QS y de otros polisacaridos y su caracterización por medio de la difracción de rayos X [ Mogilevskaya *et al.*, 2006].

### **1.11 Función de distribución radial RDF**

En mecánica estadística, la función de distribución radial, (o función de correlación de pares)  $g(r)$ , en un sistema de partículas (átomos, moléculas, coloides, etc.), describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia.

Si se toma una partícula dada como ubicada en el origen  $O$ , y si  $\rho = N/V$  es la densidad numérica promedio ( $N$ =número de partículas y  $V$ =volumen), entonces la densidad local promediada en el tiempo a una distancia  $r$  desde  $O$  es  $\rho * g(r)$ . Esta definición simplificada es válida para un sistema isotrópico y homogéneo. En términos más simples, es una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$  desde una partícula de referencia dada, relativa a la de un gas ideal. El algoritmo general para el cálculo de  $g(r)$  involucra el determinar cuántas partículas se encuentran a una distancia  $r + dr$  de una partícula de referencia. La función de distribución radial (RDF) se determina usualmente calculando la distancia entre todos los pares de partículas y colocando los datos en un histograma (Figura 1.9). Entonces, el histograma se normaliza con respecto

a un gas ideal completamente decorrelacionado. En tres dimensiones, esta normalización es la densidad numérica del sistema, multiplicada por el volumen del cascarón esférico. La función de distribución radial es de gran importancia en la termodinámica, ya que las cantidades termodinámicas macroscópicas pueden determinarse usualmente a través de la RDF.

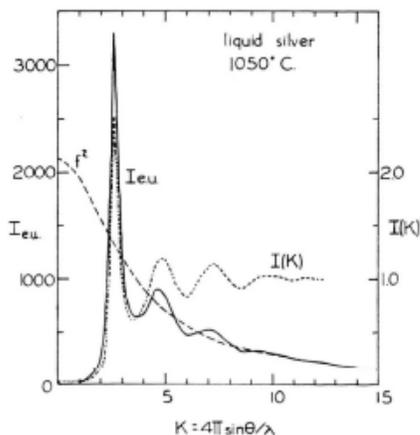


Fig. 2. The absolute intensity function  $I_{eu}$  and interference function  $I(K)$  of liquid silver at 1050 °C.

Figura 1.9 Función de distribución radial de plata líquida [tomado de Wagner, 1965].

## 1.12 SimulaTEM

SimulaTEM se basa en el uso del método de multicapas de Cowley y Moody [1959] como base teórica para el programa SimulaTEM que genera imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para modelos cristalinos o no necesariamente cristalinos de estructuras de materia condensada en formato PDB (Protein DataBase <sup>1</sup>).

En esta simulación el flujo de electrones que pasa a través de la muestra es representada por la transmisión de un haz hipotético que pasa a través de un conjunto de  $N$  objetos de amplitud y fase, separados a una distancia  $\Delta z$ . Se considera que los cambios totales en amplitud y fase de la onda incidente, que suceden sobre el primero de los objetos, ocurren sobre un plano cristalográfico. La propagación de esta onda hacia el siguiente

[www.rcsb.org](http://www.rcsb.org)<sup>1</sup>

plano estará dada por la aproximación de Fresnel (Ec 50). Para el caso limite en el que el espesor del objeto  $\Delta z$  tienda a cero y el número de objetos tienda a infinito tal que, si  $H$  es el espesor total del conjunto de objetos, y  $N\Delta z=H$ , la descripción del fenómeno se convierte en una representación rigurosa de la dispersión de electrones que es consistente con la descripción dada por la mecánica cuántica.

$$\phi(x, y, z) = \iint du dv A(u, v) e^{2\pi(ux+vy+z(x^2-u^2-v^2)^{1/2})} \quad (50)$$

Para la implementación del método de Cowley no se hicieron aproximaciones con respecto al tamaño de  $\Delta z$ ; es decir, la integral del potencial a lo largo del corte no se aproxima mediante una integral de  $-\infty$  a  $+\infty$  como se supone en la literatura clásica [Cowley, J.M. y Moodie, A.F., 1957] y en su lugar se utiliza el método propuesto por Gómez A et al., [2001] que consiste en un propagador que se toma sin aproximaciones sobre la raíz cuadrada que aparece en su definición, tampoco se realiza una pequeña aproximación de ángulo ni se hace ninguna suposición con respecto a la cristalinidad de la muestra. El algoritmo utilizado está diseñado desde un inicio, de tal manera, que puede manejar objetos arbitrarios y su única limitación es el efecto de mosaico implícito en el uso del algoritmo de transformada discreta de Fourier de la solución general de la Ec 50 descrita en la Ec 51.

$$\phi(x, y, z) = T(x, y) \iint du dv A(u, v) e^{2\pi(ux+vy+z(x^2-u^2-v^2)^{1/2})} \quad (51)$$

En la subrutina *Capas*, el objeto dispersor se divide en  $N$  capas del mismo espesor  $\Delta z$  como se muestra en la Figura 1.10. Para ubicar un átomo en alguna de las capas únicamente se utiliza el valor de la coordenada “z”, para esto, se elige el valor máximo de  $z$  que haya calculado el programa y que también será considerado como la interfaz inicial donde incidirá la onda. Por lo tanto, la primera capa de espesor  $\Delta z$  será aquella comprendida entre el valor de  $z$  máximo y  $z$  máximo menos  $\Delta z$ , así cualquier átomo cuyo valor en la coordenada “z” se encuentre entre este rango de valor indicado, pertenecerá a la primera capa. Entonces, si la onda incidente está dada por la Ec 50, la onda resultante después de atravesar el objeto de espesor  $z$  estará dada por la Ec 51. Aplicando la transformada de Fourier en la Ec 51 y utilizando la Ec 52 llegamos a la Ec 53.

$$\mathcal{F}[\phi(x, y, z)] = \mathcal{F}[T(x, y)] * [\mathcal{F}[\phi(x, y, 0)]\mathcal{F}[Pz(x, y)]] \quad (52)$$

Al obtener la transformada inversa de la Ec 52 se tendrá la Ec 53, que representa la suma de las contribuciones de las capas dadas en las ecuaciones 50 y 51:

$$\phi(x, y, z) = T(x, y) [\phi(x, y, 0) * Pz(x, y)] \quad (53)$$

La Ec 53 indica que el proceso para encontrar la amplitud de la onda después de atravesar un objeto de espesor  $z$ , se pueda describir en 2 pasos:

- 1) Propagar la onda incidente a través del objeto hasta  $z$  como si no existiera un potencial, es decir 'como si viajara en el vacío.
- 2) Multiplicar la onda resultante por la función de transmisión del objeto donde el potencial proyectado actúa como si todos los elementos dispersores se encontraran concentrados en  $z$ .

Esta aproximación será más exacta en la medida en que  $z$  sea más pequeña. Se considera entonces que el objeto se puede dividir en  $N$  partes iguales de espesor  $\Delta z$  como se muestra en la Figura 1.10.

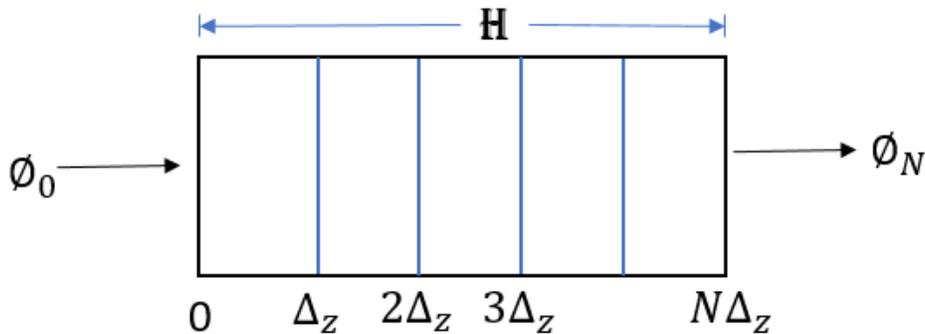


Figura 1.10 Objeto dispersivo compuesto de  $N$  capas [Herrera, 1989].

El diagrama de flujo del programa principal se esquematiza en la Figura 1.11.

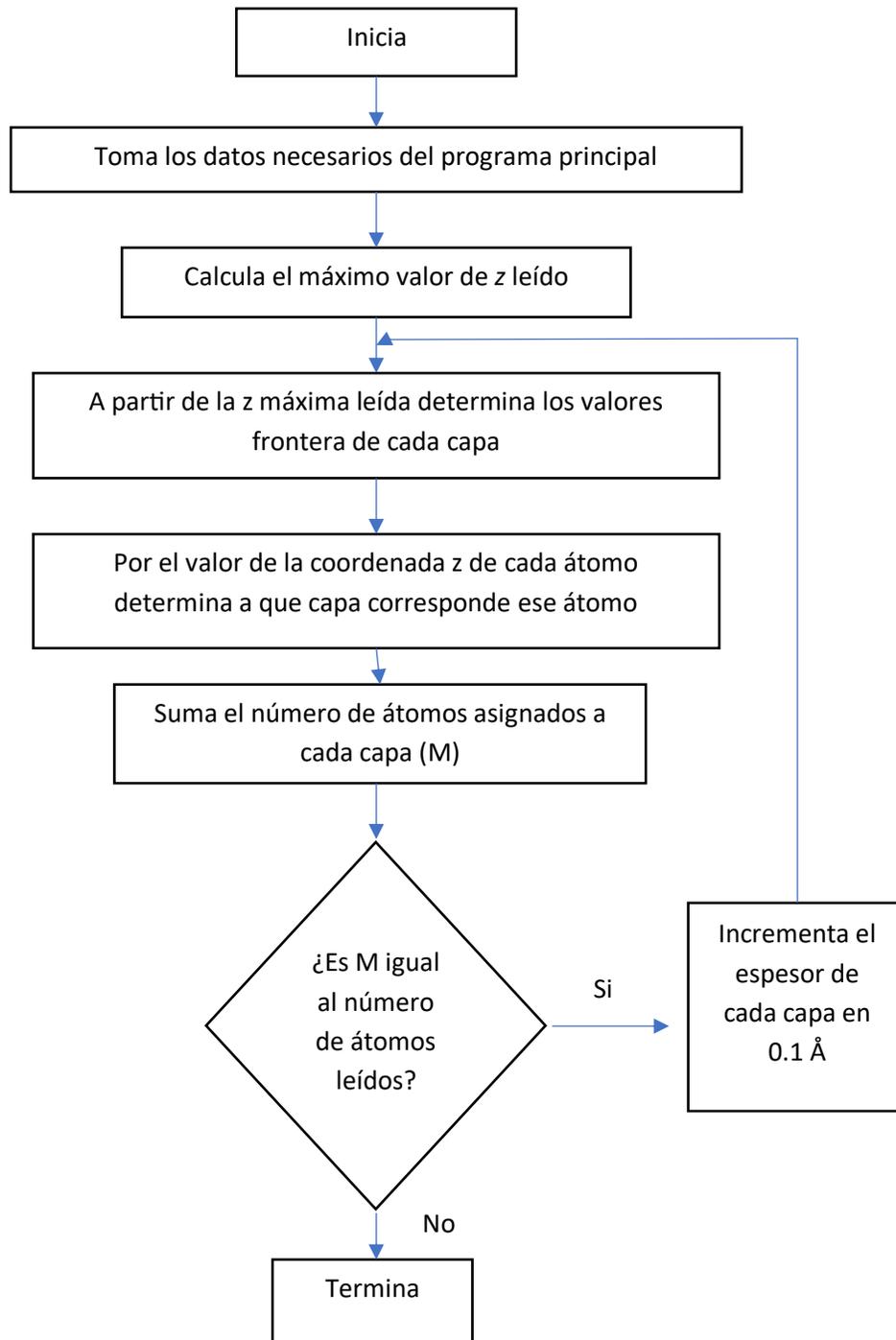


Figura 1.11 Diagrama de flujo para cálculo de imagen por método multicapa [tomado de Herrera, 1989].

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Modelación de nanopartículas de Ag

Las nanopartículas elementales de plata (AgNP) se han usado en actividades antropogénicas desde siglos atrás, aunque no se sabía de su existencia. Para comenzar con la simulación, se proponen cuatro diferentes modelos de nanopartículas de plata hechos con base en fundamentos geométricos con formas poliédricas de icosaedro, decaedro de icos, cubo-octaedro y de gemelamiento simple. Estos poliedros tienen la característica de que se pueden construir con el mismo número de átomos, siendo los números mágicos 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, ...nmg (nmg= número mágico, siendo nmg anterior +  $[n^2 \times 10] + 2$ ). Los modelos se llevaron a su estado de mínima energía utilizando el campo de fuerza COMPASS y el programa Smart minimazer, contenidos en el programa MS®.

El principio básico que fundamenta la generación de las nanopartículas son las condiciones para que un sistema encuentre mayor estabilidad, es decir, el proceso debe usar la menor cantidad de energía. La mejor manera de entender a las nanopartículas es analizar los estados de mínima energía que implican una mayor estabilidad en los sistemas. Por ello, se analiza la estabilidad de la geometría quaternaria del decaedro, la cúbica del octaedro y gemelamiento simple, y la icosaedro del icosaedro. Es decir, las formas o estructura poliedral que, por sus características de perfección geométrica, deben estar en estados de mínima energía. Es por ello que la palabra poliedro o estructura poliedral se utiliza en un sentido más general para nombrar espacios construidos con piezas sencillas de diversas dimensiones llamadas celdas [Ledezma *et al.*, 2014; Xia *et al.*, 2009].

Estas estructuras poliedrales o poliedros generales pueden tener un número finito de piezas y muchos de los objetos matemáticos que se estudian en geometría y otras áreas tienen esta estructura. Las nanopartículas de plata (AgNPs) tienen fronteras bien definidas como los poliedros, es decir, usualmente sus fronteras forman polígonos

regulares, aunque en algunas ocasiones particulares también pueden formar amorfos, es decir, estructuras sin formas definidas.

Como se puede observar en la Figura 2.1, en las estructuras de nanopartículas no se muestra la posición de los átomos que las forman, sino que se observan las diferentes formas que pueden tener las nanopartículas que dependen del tipo de metal presente en la solución iónica empleada y el método de síntesis utilizado, para este trabajo las nanopartículas de plata utilizadas como referencia se obtuvieron por el método de fitosíntesis a partir de una solución iónica de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Es importante hacer notar que existen distintas formas estructurales para partículas del mismo tamaño; algunas de estas formas se han caracterizado y se han construido sus modelos publicándose en diferentes artículos [Mikhailov and Mikhailova, 2019]. La descripción estructural de este tipo de sistemas polimorfos es un gran reto, debido a la complejidad y pérdida de simetría espacial en las proyecciones 2D, por lo que su estudio es un campo interdisciplinario en el que se mezclan conceptos tanto de química como de física molecular y del estado sólido, así como de geometría y cálculo con un objetivo común, que es el diseño de nuevos materiales a escala nanométrica con propiedades diseñadas a medida. Esto último ha sido imaginado por grandes pensadores que lo propusieron desde años atrás en los principios de la Nanotecnología [Feynman, 2011].

La obtención experimental de las nanopartículas ha confirmado las formas icosaedral, decahedral, octahedral y gemelamiento simple, como se muestra en la figura 2.1 que corresponde a nanopartículas de plata.

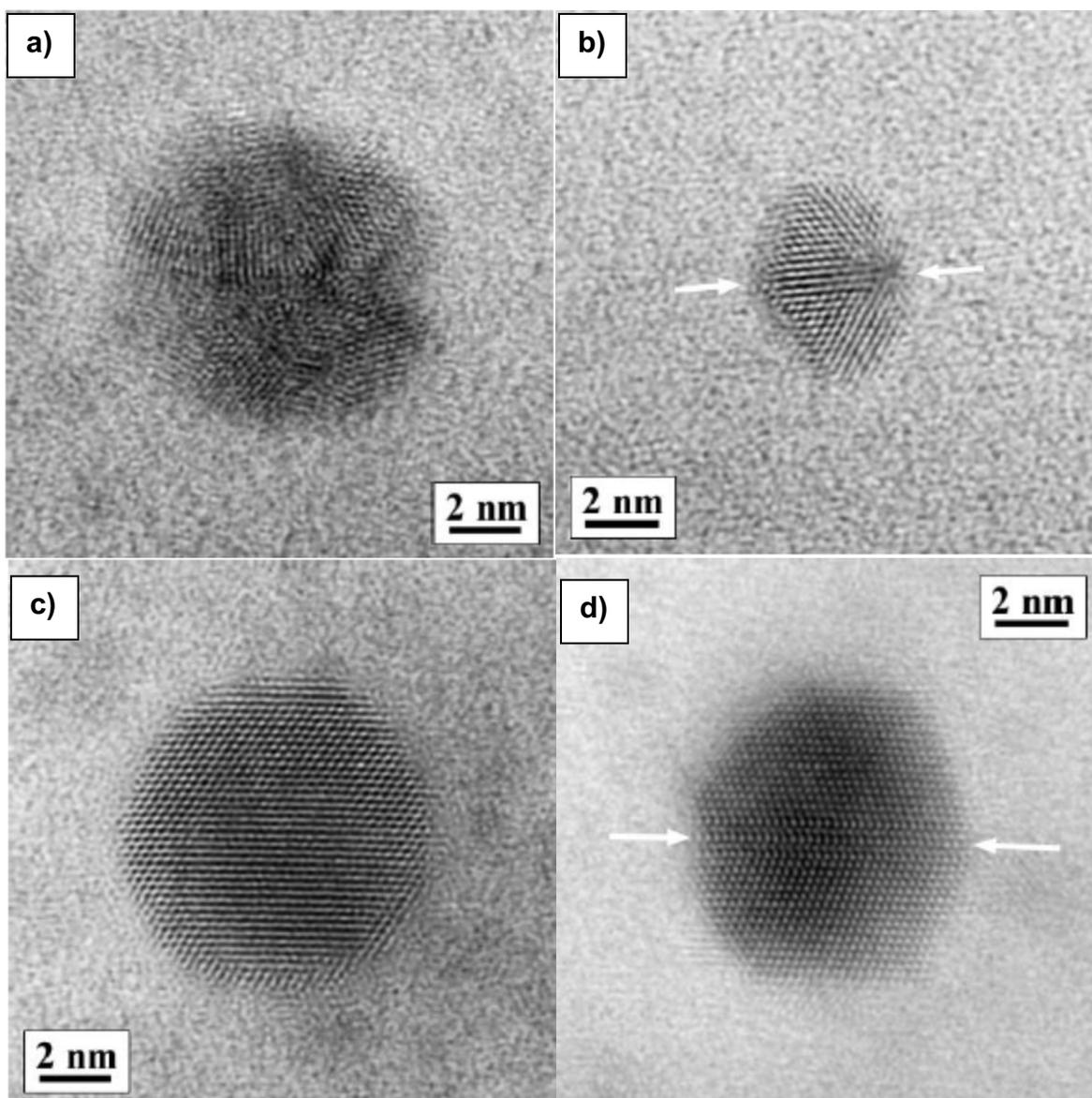


Figura 2.1 Nanopartículas de Ag vistas en un microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM); a) icosaedro, b) decaedro, c) cubo-octaedro, d) gemelamiento simple [tomado de Hofmeister y Tan, 2005].

### 2.1.1 El decaedro

El decaedro es la forma de nanopartículas más común entre las AgNP con un tamaño menor a 40 Å. Pero, por otro lado, la cristalografía de la plata muestra que tiene una celda cúbica (FCC). Sin embargo, está bien estudiado que las nanopartículas metálicas en general, dependiendo del tamaño, pueden presentar diferentes tipos de estructura y la de tipo decaedra (Figura 2.2) no solo se presenta en nanopartículas de plata de dimensión 0, sino también en nanorodillos de dimensión 1. El decaedro que se puede

llenar con los números mágicos se llama de decaedro de Ino, y tiene las mismas capas intermedias que el nivel del decaedro.

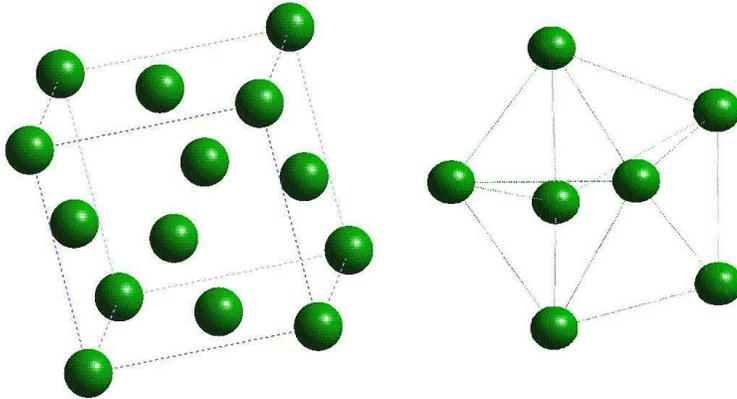


Figura 2.2 Sistema de estructura cúbica centrado en las caras y sistema decaedro

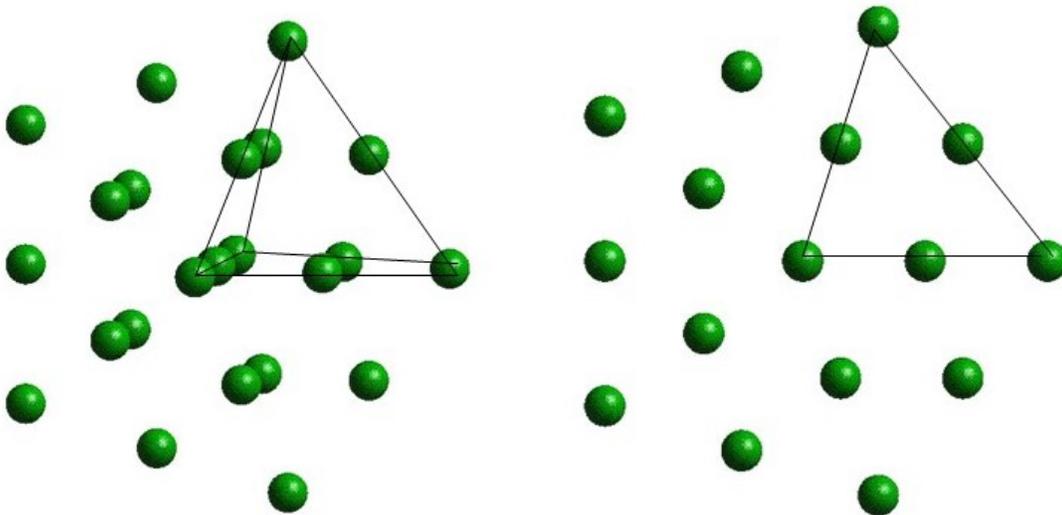


Figura 2.3 Transformación de un decaedro (3D) a pentágono (2D).

Si primero se analizan las coordenadas en 2D del decaedro, entonces se obtienen puntos en un plano que forman pentágonos caracterizados por ángulos de  $72^\circ$ . Los átomos se ordenan como se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4.

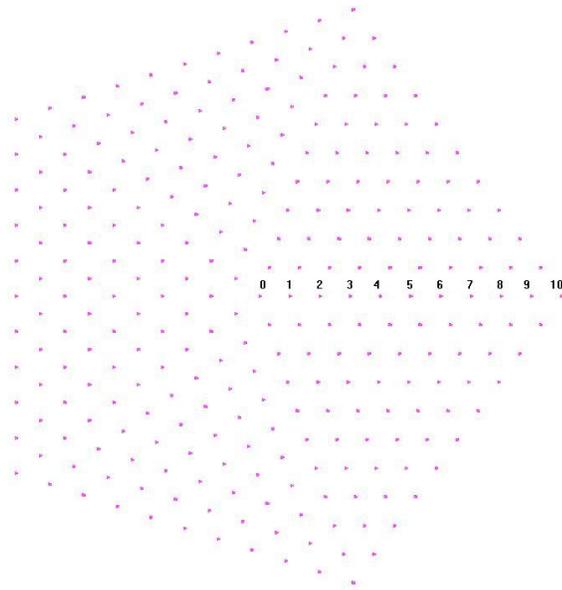


Figura 2.4 Ilustración de un pentágono de nivel 10 en un plano

Los lados del pentágono en la Figura 2.4 se componen de puntos intermedios equidistantes del decaedro que muestran el crecimiento en el tamaño del pentágono de la Figura 2.3. Se define el nivel 0 del pentágono como un punto en el centro (0,0) en el plano (X, Y). Entonces, por consecuencia, el nivel 1 será el primer pentágono formado por los 5 primeros puntos que se encuentran alrededor del centro. El nivel 2 estará formado por los 10 puntos que forman el pentágono que está alrededor del pentágono del nivel 1 y, así consecutivamente, los niveles posteriores tendrán  $N \cdot 5$  puntos (número de nivel N por 5.).

Las coordenadas de los puntos del nivel 1 se determinan haciendo operaciones básicas de geometría. La primera coordenada se encuentra sobre el eje de las X, de forma que  $Y = 0$ , y  $X = h$ , donde h es la distancia que hay desde el centro hacia cada lado del pentágono y cada lado del pentágono mide r. Entonces la primera coordenada es  $[0, h]$  y las 4 coordenadas restantes se deducen por trigonometría como se ilustra en la Figura 2.5 y son:  $[h \cos(72), h \cos(18)]$ ,  $[h \cos(72), -h \cos(18)]$ ,  $[-h \cos(36), 0.5 \cdot r]$ ,  $[h \cos(36), 0.5 \cdot r]$ . Las coordenadas de los siguientes niveles del pentágono se obtienen por recursividad partiendo de los niveles 0 y 1, y utilizando las operaciones vectoriales básicas que se ilustran en la Figura 2.5.

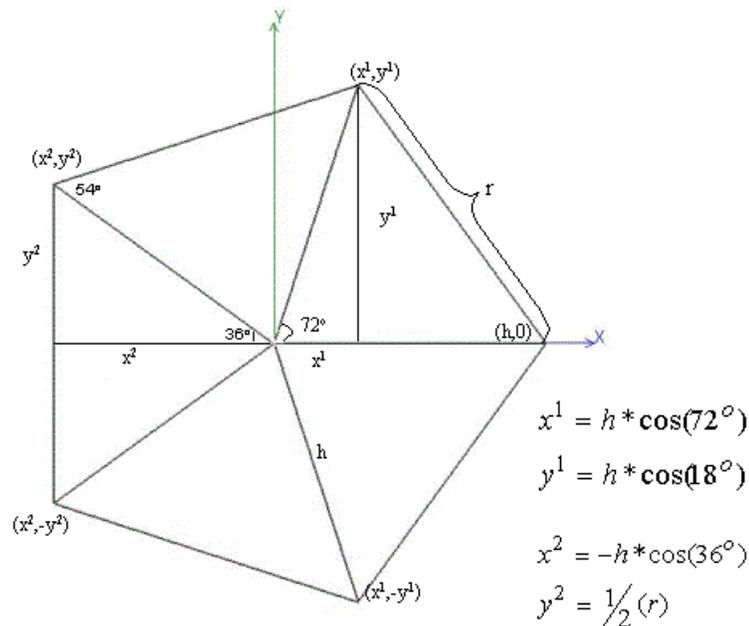


Figura 2.5 Obtención de las coordenadas en 2D del decaedro del nivel 1 en el plano.

Un nivel consecuente del decaedro no es más que una aplicación repetida de una función de transformación específica sobre los puntos de una región, utilizando un patrón geométrico (primitiva), que fue en este caso el nivel 1 del decaedro, como norma general definitiva. De aquí se consigue otro de los conceptos clave: recursividad.

Sea  $F$  una función de transformación y 2 puntos iniciales de la Figura 2.5, se tiene que para construir geoméricamente decaedros autosimilares se necesitan 2 elementos: un iniciador y un generador; el segundo será la primitiva con la que se modifica el iniciador para ir construyendo recursivamente el decaedro y está dada por las operaciones vectoriales que se ilustran en la Figura 2.6.

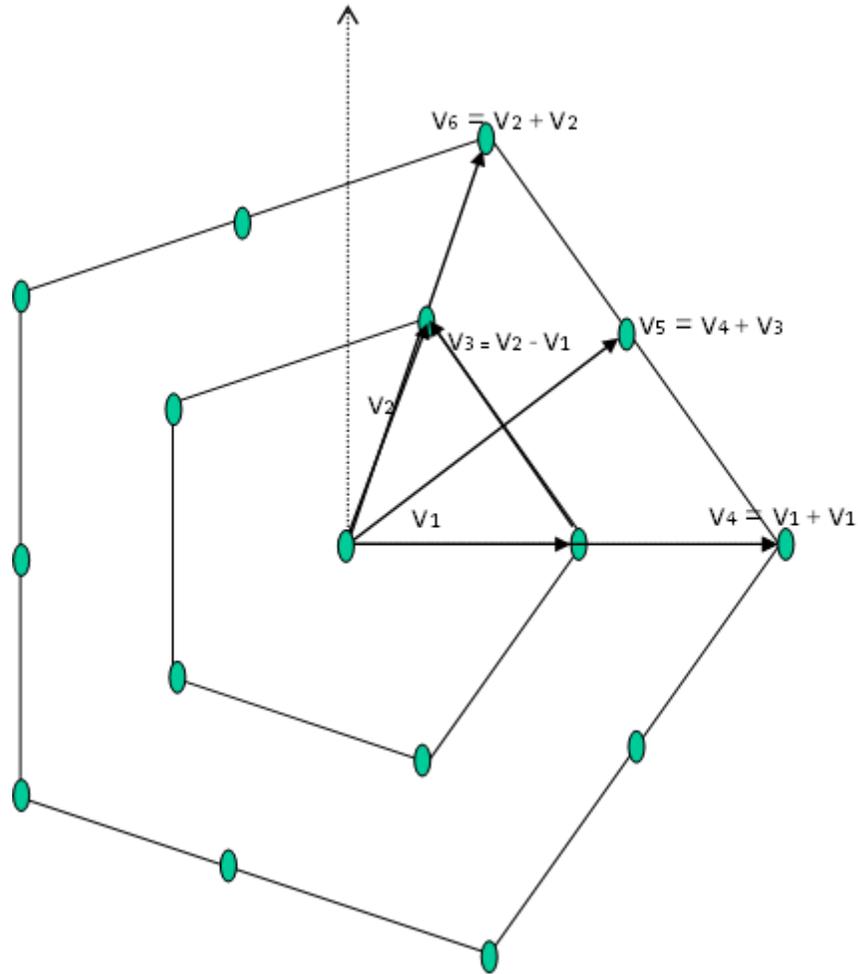


Figura 2.6 Ilustración de la obtención de las coordenadas de los niveles del decaedro mayores de 1, por recursividad.

Una vez obtenidas las coordenadas del pentágono del nivel  $N$ , las coordenadas del decaedro se pueden calcular agregando la coordenada  $Z$ . Es decir, en la reconstrucción geométrica el modelo a reconstruir se dibuja en un plano tridimensional, esto significa que se expresa haciendo coincidir las coordenadas  $(X, Y)$  de sus vértices con las de la imagen de partida (por lo que permanecen inalteradas) mientras la coordenada  $Z$  en los diferentes niveles constituyen las variables de diseño del problema. Como consecuencia, se pueden dividir en planos el pentágono y a cada plano se le asigna una altura con diferencia de  $h \cdot \tan(36^\circ)$  y entonces se forma un decaedro. El pseudo código del algoritmo diseñado para este trabajo, se escribe a continuación:

*INICIO*

*Generar de los niveles iniciales del decaedro (0 y 1)*

*Mientras  $i < N$*

*REPETIR (numero de puntos =  $i^2$ )*

*Calcular el siguiente nivel  $i+1$  del decaedro.*

*Calcular coordenadas intermedias  $V_{2i}, i = V_{i,i+2i}V_i$*

*FIN DE REPETIR*

*Mientras  $j < N$*

*REPETIR (nivel  $Z = 2N$ )*

*Calcular coordenadas de  $Z = h*j*\tan(36)$*

*FIN*

Existen variantes de las formas decaedrales en las nanopartículas de los metales de transición como son: el decaedro de Ino y el decaedro de Marks o decaedro Truncado. La primera, correspondiente al decaedro de Ino, se obtiene aumentando los planos al centro del decaedro. La segunda, el decaedro de Marks, se obtiene al truncar los vértices superiores del decaedro. Las imágenes que representan estas formas decaedrales están contenidas en la Figura 2.7 [Mackay, 1962; Marks, 1984; Charles L. et al., 1994; A. L. V. G. Gryaznov et al., 1999].

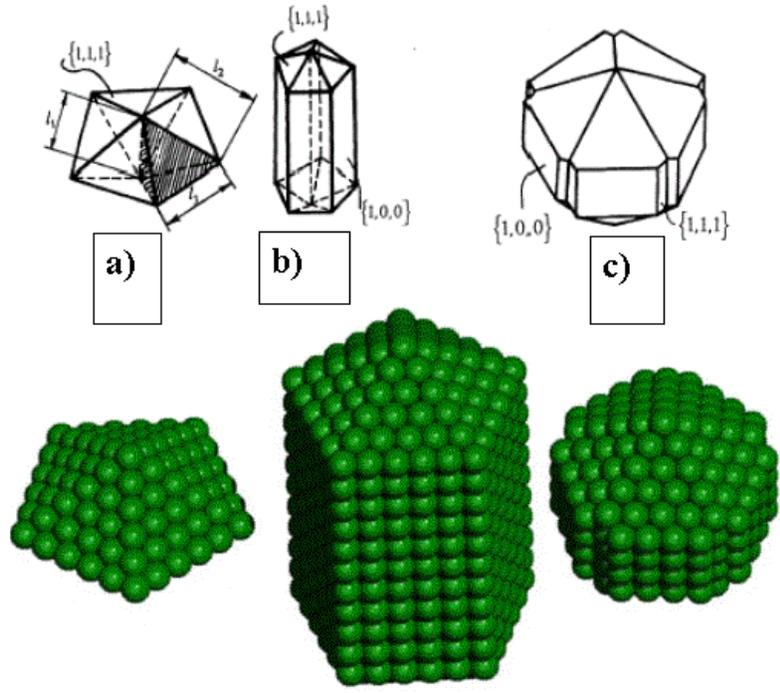


Figura 2.7 a) Decaedro, b) Decaedro de Ino, c) Decaedro de Marks.

**2.1.2 El octaedro**

El octaedro es uno de los 5 *poliedros regulares*. Como su nombre lo indica, tiene 8 caras iguales que corresponden a 8 triángulos equiláteros. El octaedro es considerado como un poliedro regular por cumplir con la ecuación de Euler “En todo poliedro convexo la suma del número *c* de caras más el número *v* de vértices excede en dos unidades al número *a* de aristas [ $c + v = a + 2$ ]”. Esto es fácilmente comprobable con el octaedro que cumple con este teorema ( $c=8, v=6, a=12. 8 + 6 = 12 + 2 = 14$ ).

Las nanopartículas de tipo octaedral se han obtenido, en el caso de metales de transición, para el oro, el paladio y la plata (entre otros). La geometría octaedral es la misma del sistema cúbico cristalino FCC (Cúbico Centrado en las Caras, por sus siglas en inglés), por lo que ya se conocen las reglas de crecimiento de cristales para este sistema. Sin embargo, al crecer el sistema cúbico se obtiene un cubo perfecto no un octaedro. Es necesario truncar el cubo para obtener el octaedro buscado, como se ilustra en la Figura 2.8, éste tiene como vértices los centros de las seis caras de un cubo.

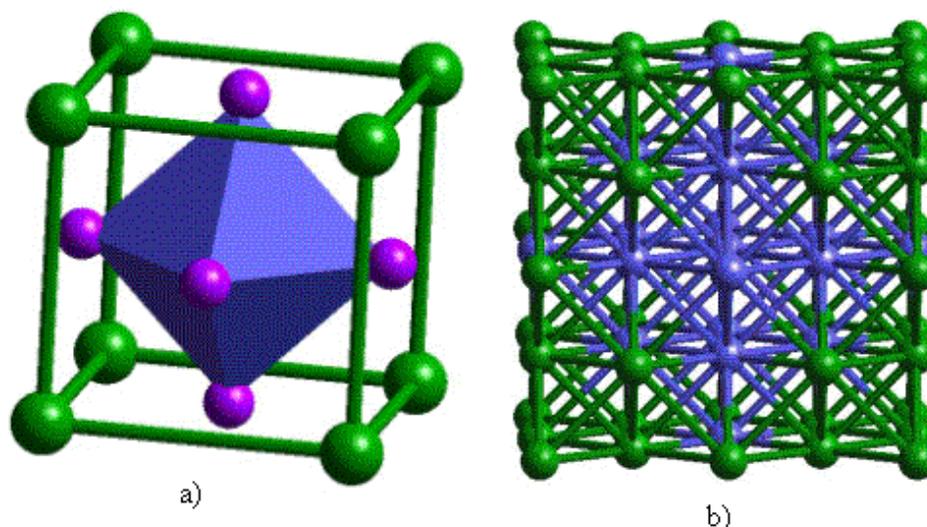


Figura 2.8 a) Celda unitaria de un sistema cristalino FCC mostrando un octaedro dentro de la celda. b) Sistema cristalino FCC con una celda multiplicada por 2, conteniendo un octaedro.

Como también se puede observar en la Figura 2.8, es posible crecer el octaedro tanto como se quiera si se crece la celda unitaria del sistema FCC. Esta es un pequeño paralelepípedo con un punto de una red en cada vértice y representa el volumen más pequeño que se permite en la red cúbica. La celda unitaria se describe perfectamente especificando los ejes de referencia  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  entre los ejes y definiendo los parámetros de la red  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , que suelen representar las longitudes de las aristas de las celdas unitarias a lo largo de los ejes de referencia. La celda unitaria también puede definirse mediante tres vectores de traslación de la red,  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  y  $\mathbf{c}$ . Los parámetros de la red  $a$ ,  $b$  y  $c$  son las longitudes de los vectores respectivos. Estos tres vectores de la red definen un sistema de coordenadas llamado *sistema del cristal*. Para una determinada celda unitaria es necesario especificar las posiciones de todos los átomos que contiene. Esto suele hacerse en términos de los tres vectores de traslación de la red, escogiendo uno de los vértices de la celda unitaria como origen del sistema del cristal. Por ejemplo, un átomo en el centro de una celda cúbica tendrá como coordenadas  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{2}$ . Para el caso del sistema FCC, las coordenadas de las celdas son las siguientes:

$\{(0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (1,1,0);$   
 $(0,0,1), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1);$   
 $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0), (\frac{1}{2},\frac{1}{2},1), (0, \frac{1}{2},\frac{1}{2}), (1,\frac{1}{2},\frac{1}{2}), (\frac{1}{2},0, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2},1, \frac{1}{2}) \}$

Las primeras 8 coordenadas corresponden a los vértices del cubo, mientras que las 6 últimas corresponden a los centros de la cara del cubo, es decir, al octaedro. Por tanto, se conocen las coordenadas del octaedro de nivel 1. Para usar la misma nomenclatura del programa que forma el decaedro se proyectaron los puntos en el plano y quedaron las coordenadas de un cuadrado y un punto en el centro. En la Figura 2.9 se ilustra la proyección en 2 dimensiones de las coordenadas del octaedro.

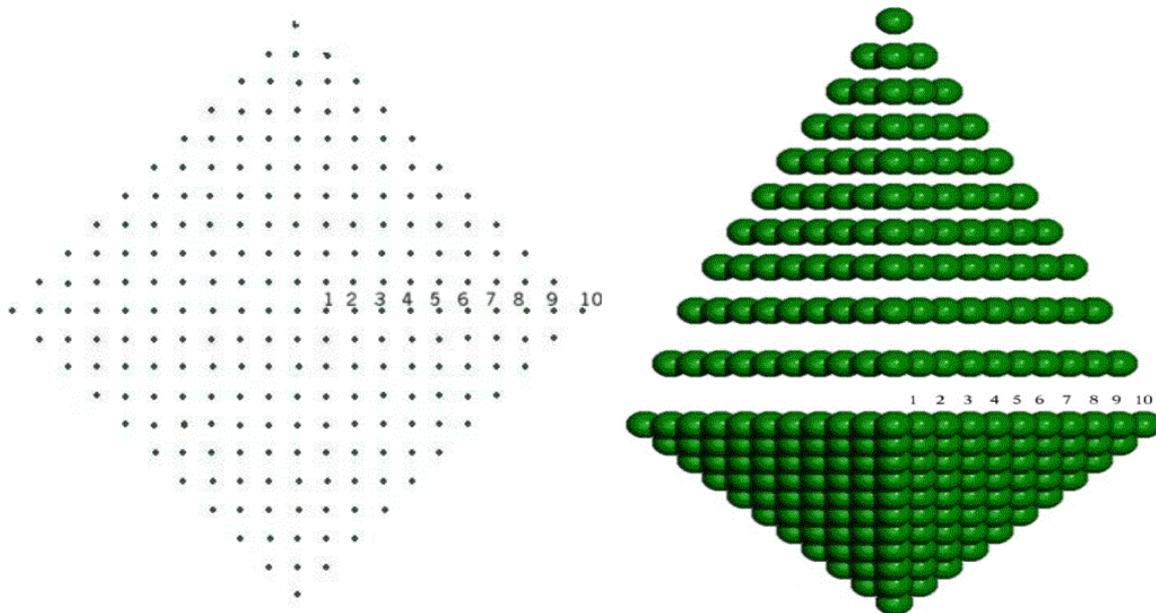


Figura 2.9 Un octaedro de nivel 10 proyectado en 2 dimensiones y su traslación de las capas de un octaedro nivel 10 para la reconstrucción de la figura a 3D.

Todos los cristales poseen ciertos elementos de simetría, que no son más que aquellos movimientos o transformaciones que, cuando se aplican a los átomos o moléculas de un cristal lo dejan invariante, es decir, con la misma apariencia que tenía antes del movimiento. El elemento de simetría más simple e importante que poseen los cristales es el de traslación. Un cristal no se altera en apariencia (asumiéndolo infinito) si se

traslada en las direcciones de cualquiera de las aristas de la celda unitaria. En consecuencia, escogiendo tres de estas aristas como los vectores base de la red, resulta que un cristal es invariante bajo traslaciones por vectores de la red que son construidos sumando arbitrariamente los vectores base [Keyser, 1972]. Dado que el octaedro tiene la simetría de un cristal FCC (cúbico centrado en las caras); la operación de traslación permite sumar los vectores primarios y obtener las posiciones de las coordenadas de un octaedro mayor.

De esta forma fue posible crecer el octaedro trasladando sobre el eje Z las capas de un cristal FCC de acuerdo con el tamaño de octaedro que se desee. Por otro lado, la propiedad de traslación también puede ser utilizada para seguir creciendo el octaedro sobre un eje para formar nano barras o nano-rods. De la misma manera en que el decaedro se va formado, también lo hace el decaedro de Iro [Bilalbegovic, 1988].

Muchos otros clúster o agregados atómicos pueden ser modelados truncando los vértices del octaedro y quedando en su lugar caras cuadradas o triangulares, dependiendo del grado de truncamiento. El cubo-octaedro es un ejemplo de la variedad de figuras geométricas que se pueden obtener del octaedro al ser truncado (Figura 2.10 c), si se trunca por un cubo queda una figura de seis caras cuadradas y ocho triangulares que corresponde al cubo-octaedro (Figura 2.11).

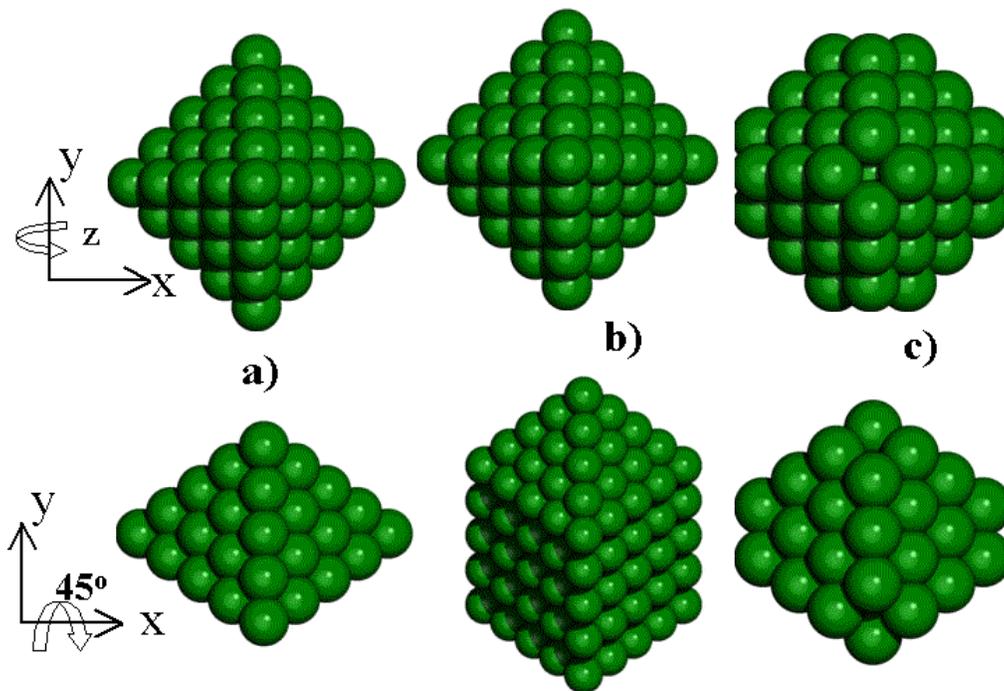


Figura 2.10 a) Octaedro de nivel 4, 2 vistas. b) Octaedro de nivel 4 con 4 capas intermedias, 2 vistas. c) Octaedro truncado de nivel 4 con 1 grado de truncamiento, 2 vistas.

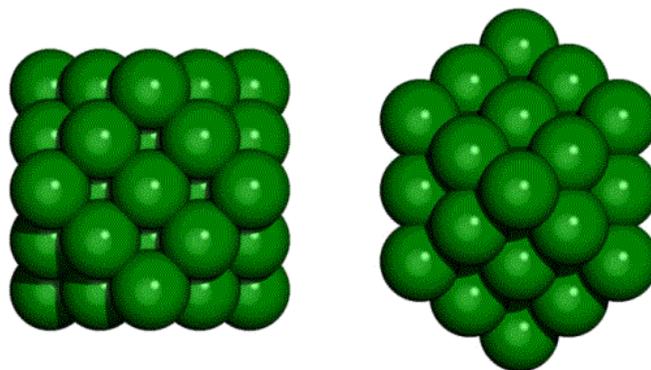


Figura 2.11 Un octaedro de nivel 4 con 2 grados de truncamiento, también llamado cubo-octaedro de nivel 2

Se pueden tener diferentes figuras al truncar el octaedro dependiendo del grado de truncamiento y del número de capas que compongan al octaedro. Por ejemplo, el cubo-octaedro se obtiene si se trunca un octaedro cuyo grado sea par. A esta gama de figuras se les llama cubo-octaedros y los átomos que los conforman vienen en números mágicos de 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, etc.

### 2.1.3 El icosaedro

El icosaedro es, como el octaedro, uno de los llamados cinco sólidos regulares, también llamados platónicos. Está formado por 20 caras de triángulos equiláteros, 12 vértices y 30 aristas. El icosaedro es un poliedro que contiene varios ejes de simetría. Uno de ellos denota una geometría quinaria, la cual es prohibida en cristalografía, ya que es geoméricamente imposible colocar pentágonos uno junto a otro sin dejar huecos. En particular, los poliedros con ejes de rotación 5 o quinarios, como son el decaedro y el icosaedro, correspondientes a la simetría del pentágono, están prohibidos. Si bien no hay ninguna ley que prohíba que objetos aislados como moléculas o virus tengan la simetría del pentágono, ésta es incompatible con la periodicidad de los cristales.

Sin embargo, el icosaedro posee varios elementos de simetría rotacional que se muestran en la Figura 2.12, y que son 6 ejes quinarios que lo atraviesan pasando por el centro y seis pares opuestos de sus 12 vértices, 10 ejes ternarios que pasan por el centro de sus 20 caras triangulares y 15 ejes binarios que atraviesan los centros de sus 30 aristas.

Dada la peculiaridad del icosaedro, la obtención de las coordenadas de los átomos se realiza por capas similares a las de una cebolla. La primera capa o cáscara de la estructura del icosaedro se obtiene colocando 12 átomos en cada uno de sus vértices; ésta envuelve a un átomo central. Este núcleo de 13 átomos se puede definir como el nivel 1 del icosaedro, siendo el nivel 0 el átomo central del mismo.

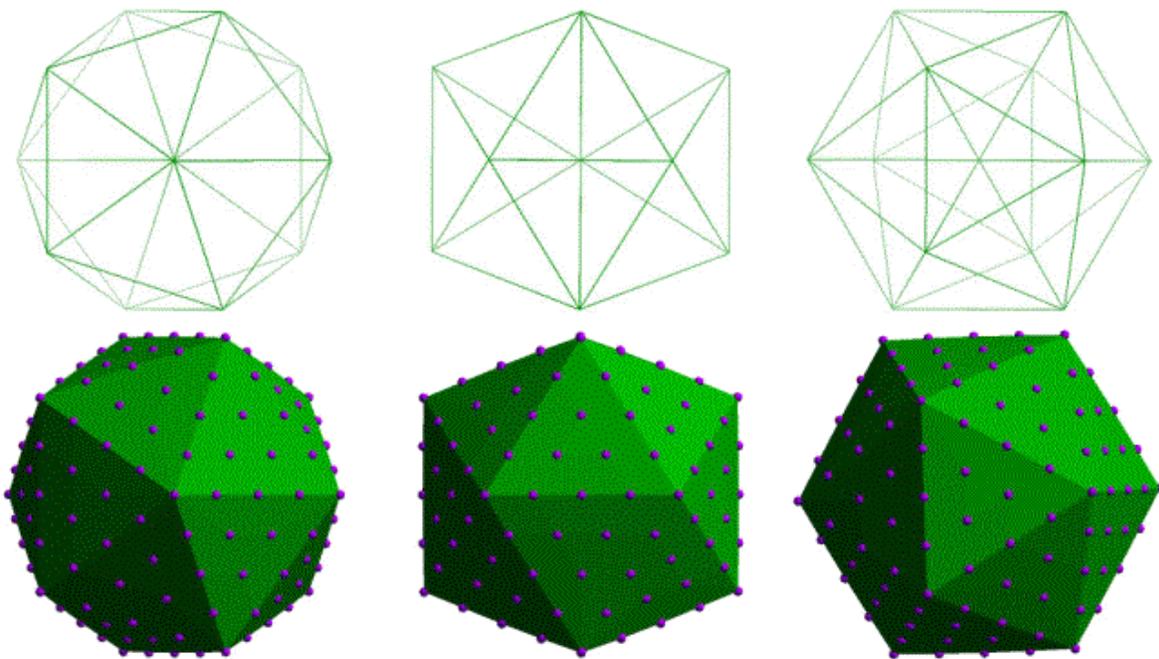


Figura 2.12 Imágenes de un icosaedro con 3 vistas diferentes. Mostrando de izquierda a derecha ejes de simetría pentagonal, binario y ternario.

A diferencia de los anteriores algoritmos, el del icosaedro no utiliza la reconstrucción geométrica para hacer la transformación del plano a un objeto tridimensional, sino que parte de un poliedro y no de un polígono. El primer núcleo de 13 átomos se puede cubrir con una segunda capa de 42 átomos formando nuevamente un icosaedro perfecto de 55 átomos que a su vez se puede usar como un nuevo núcleo más grande que puede ser cubierto nuevamente por una nueva capa de 92 átomos para formar otro icosaedro perfecto de 147 átomos. El siguiente nivel del icosaedro es de 309 átomos (Figura 2.13). La fórmula para encontrar el número de átomos en la capa superior es  $[N^2 \times 10] + 2$ ; donde N es el nivel del icosaedro.

El hecho de existir geometría quinaría y al mismo tiempo un orden traslacional que puede llenar el espacio hace suponer que podría existir un cristal de tipo icosaedral. Sin embargo, esto último es imposible, no se han reportado cristales de forma icosaedral, solo se han encontrado algunos materiales en tamaño de unos cuantos nanómetros con esta forma poliédrica.

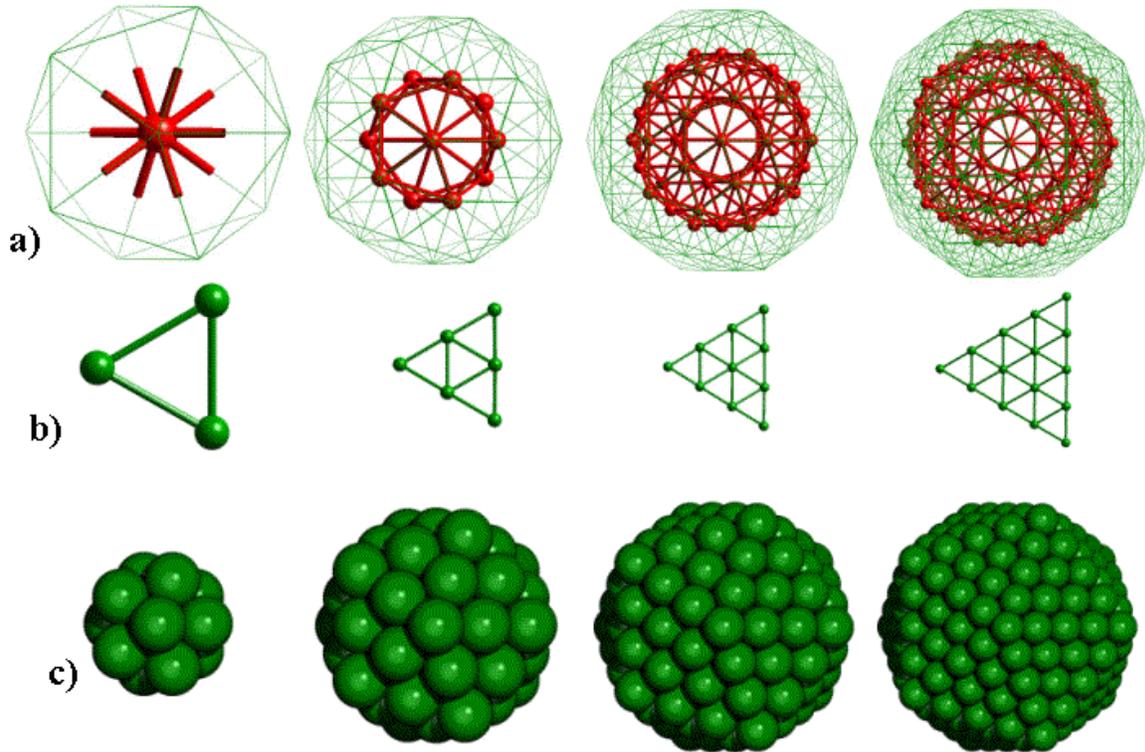


Figura 2.13 Crecimiento de un icosaedro del nivel 1 al nivel 4 mostrando: a) núcleos b) decoración de sus caras, c) modelos atómicos.

Los materiales sólidos se forman normalmente a partir de su estado líquido. A diferencia de los sólidos, en los que los átomos o moléculas ocupan posiciones fijas en el espacio, en los líquidos, éstos son libres de vagar por todo el volumen causando que en la fase líquida no posean ninguna medida de orden de largo alcance. La hipótesis fundamental del modelo decaedral recursivo [Romeu, 1990], es que los embriones sobre los cuales crece el estado sólido tienen la estructura de los llamados números mágicos que son pequeños conglomerados atómicos de 4 (tetraedro), 7 (decaedro), 13 (icosaedro) y 19 (doble icosaedro) átomos que, por su alta simetría, resultan ser energéticamente más favorecidas que otras y que, por lo tanto, deben existir mayoritariamente en un líquido cerca del punto de fusión.

Sin embargo, en la estructura del icosaedro, en su afán de maximizar la simetría, los átomos superficiales se colocan a la misma distancia unos de otros. El problema es que esta distancia es mayor que la que correspondería a un mínimo en la energía. Este

exceso de separación entre átomos vecinos es conocido como frustración y causa que la energía de la partícula no sea tan pequeña como pudiera desearse [Romeu, 1990].

Cuando las partículas no son muy grandes, la ganancia energética resultante de minimizar la superficie compensa de sobra el efecto de frustración y las partículas adoptan el mayor grado posible de simetría produciendo los ejes de rotación quaternarios observados en las nanopartículas icosaedrales. Sin embargo, a medida que las partículas crecen, el término de superficie se hace menos importante y el exceso de energía debido a la frustración distribuida a lo largo de éstas, se vuelve paulatinamente intolerable, de tal manera que el sólido normalmente cambia su simetría por otras sin frustración, como las de los cristales. De este hecho se deriva la hipótesis de que la energía del icosaedro es menor a la del cubo-octaedro en nanopartículas muy pequeñas. Sin embargo, en nanopartículas más grandes, la energía del cubo-octaedro es menor a la del icosaedro [JL Aragón *et al.*, 1991; J.L. Aragón *et al.*, 1993; D Romeu *et al.*, 1993].

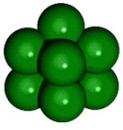
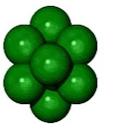
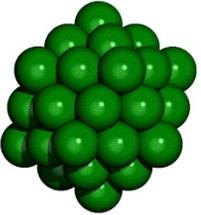
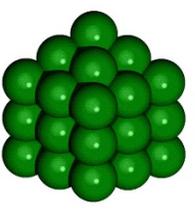
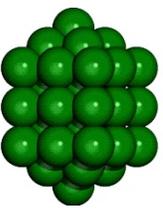
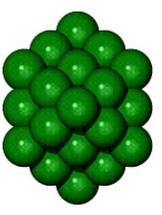
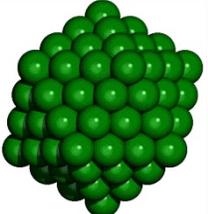
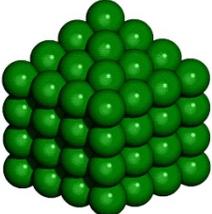
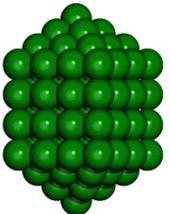
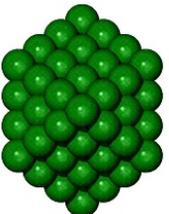
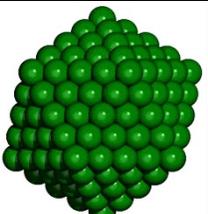
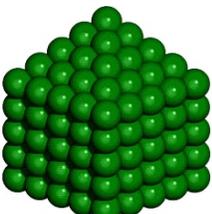
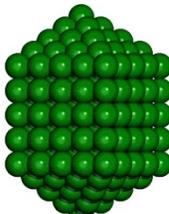
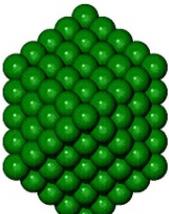
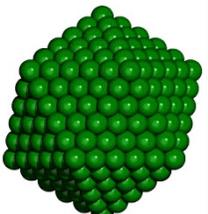
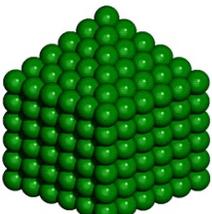
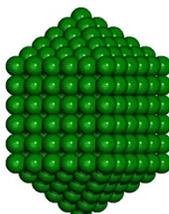
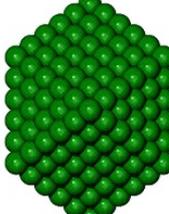
#### **2.1.4 Gemelamiento simple**

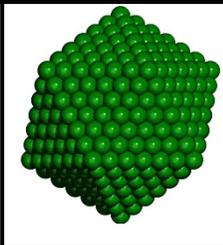
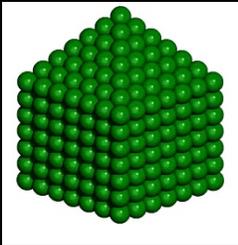
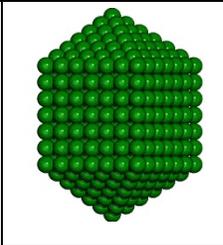
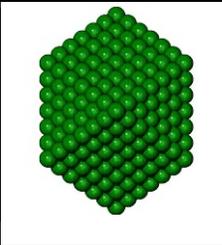
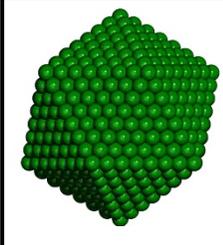
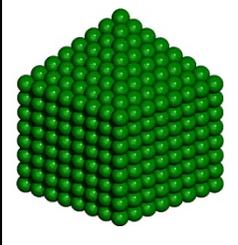
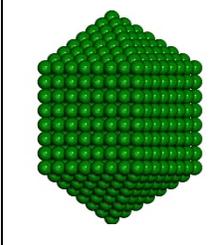
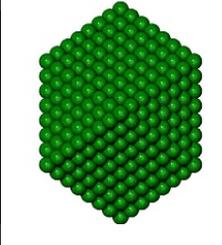
La estructura del poliedro de gemelamiento simple (o single twin) se deriva directamente de la estructura cubo-octaedral, si se rota  $45^\circ$  uno de los planos centrales del cubo-octaedro y el crecimiento a partir de los dos planos es análogo al del cubo-octaedro, se obtiene este poliedro con el mismo número de caras triangulares y cuadradas, pero con diferente posición. Su estructura es básicamente una FCC, pero con una frontera de cristal similar a la que separa a los tetraedros en un decaedro. Otro punto interesante en esta partícula es que su crecimiento también está en función a los números mágicos del icosaedro, decaedro de icosi y cubo-octaedro [Iijima, 1986].

En la Tabla 2.1 se ilustran los poliedros para 13, 55, 147, 309, 561, 923 y 1415 átomos. Estos modelos se obtuvieron siguiendo los algoritmos descritos anteriormente para cada uno de estos. Para facilitar la obtención de estos modelos con un número mayor de átomos según la regla de los números mágicos (número anterior +  $[N^2 \times 10] + 2$ ) se implementaron dos programas, el primero para obtener modelos decaedricos y el segundo para obtener modelos octaédricos. Una vez obtenidos estos modelos es

relativamente fácil usar el programa Materials studio ® para hacer los modelos faltantes, es decir icosaedro y de gemelamiento simple.

Tabla 2.1 Modelos poliédricos de nanopartículas geométricas

No. de átomos	Icosaedro	Gemelamiento simple	Decaedro	Cubo-octaedro
13				
55				
147				
309				
561				

923				
1415				

## 2.2 Modelado de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>O

Las nanopartículas por definición tienen un tamaño limitado a 100 nm, esta dimensión define la frontera de su superficie, por lo que las nanoestructuras 0D son aquellas donde los cúmulos o clústers de átomos que lo forman tienen un tamaño entre 1-100 nm de diámetro. En general, modelar nanopartículas de óxido de plata es un problema que puede abordarse a partir de la estructura química de éstas e iniciando con un arreglo cristalino haciendo posible el desarrollo de modelos ubicando las posiciones atómicas en el espacio y tomando las posiciones del cristal. El óxido de plata Ag<sub>2</sub>O, es un óxido de metal semiconductor con un sistema cristalino cúbico con parámetros de red  $a=b=c=4.81\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  y grupo puntual  $m-3m$ . En la Figura 2.14 se observa la imagen del cristal de óxido de plata, siendo los átomos azul claro los átomos de plata y los átomos rojos representan el oxígeno.

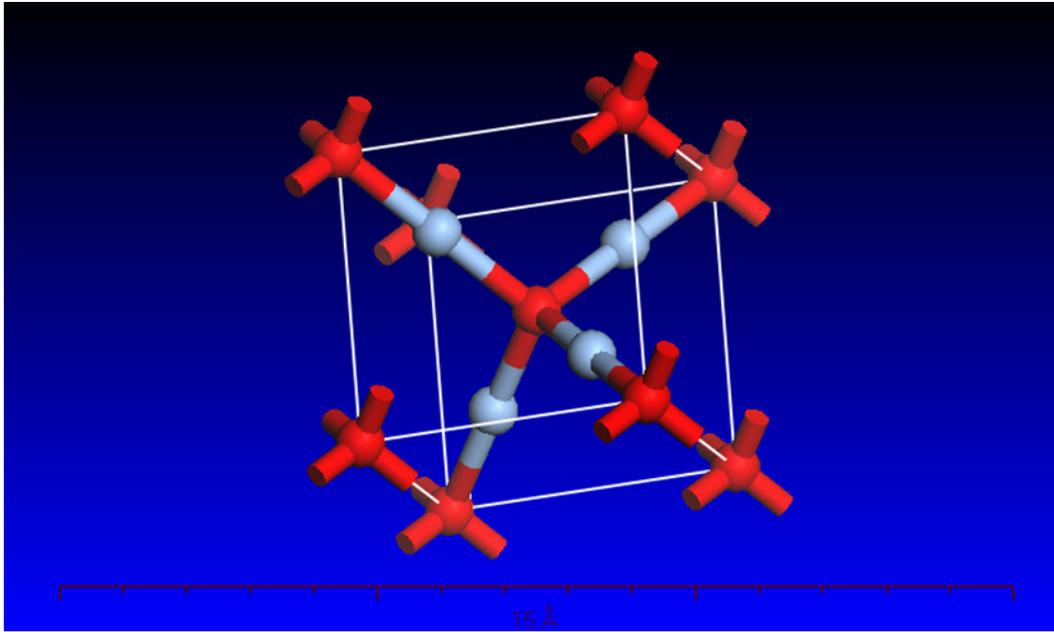
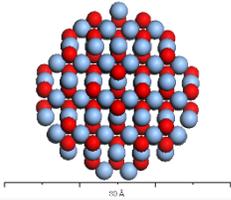
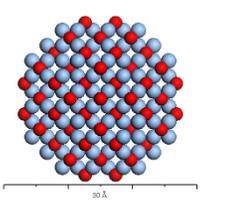
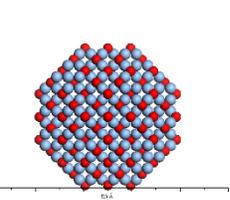
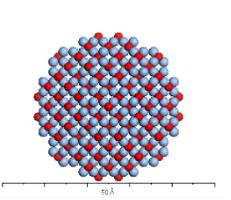
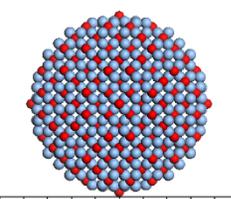
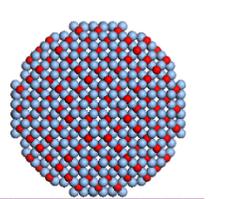
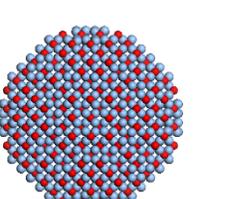
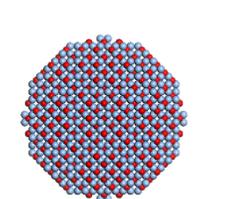


Figura 2.14. Imagen del cristal Ag<sub>2</sub>O.

Siguiendo las reglas cristalográficas es posible hacer crecer el cluster tanto como se desee de manera que adopten la forma del cristal Ag<sub>2</sub>O, sin embargo, una de las restricciones que se tienen para que un modelo de nanopartículas sea válido es, sin duda, que el modelo debe tener un mínimo de energía potencial. Las nanopartículas de Ag reportadas tienden a tener forma esférica, no cúbica, y los modelos de menor energía potencial también tienden a la forma esférica. Para ello se debe seleccionar también un campo de fuerza que reproduzca las propiedades estructurales del cristal, en este caso la estructura cubica del Ag<sub>2</sub>O.

Por tanto, si se tiene un modelo cristalino cúbico de nanopartícula cristalina con composición Ag<sub>2</sub>O, con un algoritmo simple se pueden borrar los átomos cuya distancia al centro excedan un radio específico. Mediante este algoritmo se crearon los modelos cristalinos de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>O de radio  $r$  menor o igual a 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23 y 25 Å. En la tabla 2.2 se muestran estos modelos.

Tabla 2.2 Modelos de nanopartículas de Ag<sub>2</sub>O esféricas.

Radio 11 Å	Radio 13 Å	Radio 15 Å	Radio 17 Å
			
Radio 19 Å	Radio 21 Å	Radio 23 Å	Radio 25 Å
			

De esta misma manera se pueden crear modelos tan grandes como se desee. La estabilidad de estos modelos se prueba llevándolos a un estado de mínima energía potencial y posteriormente realizando estudios de simulación dinámica molecular.

### 2.3 Modelado de cadenas de Quitosano

La simulación de macromoléculas, como los polímeros, se puede llevar a cabo con modelos simplificados. Dichos modelos pueden consistir en monómeros que constituyen al polímero o de oligómeros que en sí pueden poseer las propiedades de las macromoléculas poliméricas.

Usando las herramientas básicas de construcción de moléculas del software MS® se pueden dibujar monómeros de quitina y quitosano y alternarlos en modelos de

oligómeros para simular moléculas de quitosano representativas del orden de cientos de átomos, o menores como las moléculas del quitosano comercial, que para hacer referencia en este trabajo fue utilizado un reactivo de la marca Sigma-Aldrich para realizar diferentes estudios de caracterización [Sigma-Aldrich, 448869]. Según la ficha técnica del material disponible la fórmula molecular del quitosano comercial es:  $C_{12}H_{24}N_2O_9$ , la cual se puede modelar dibujando su estructura química figura 2.15 a) y el modelo sería como se ilustra en la figura 2.15 b).

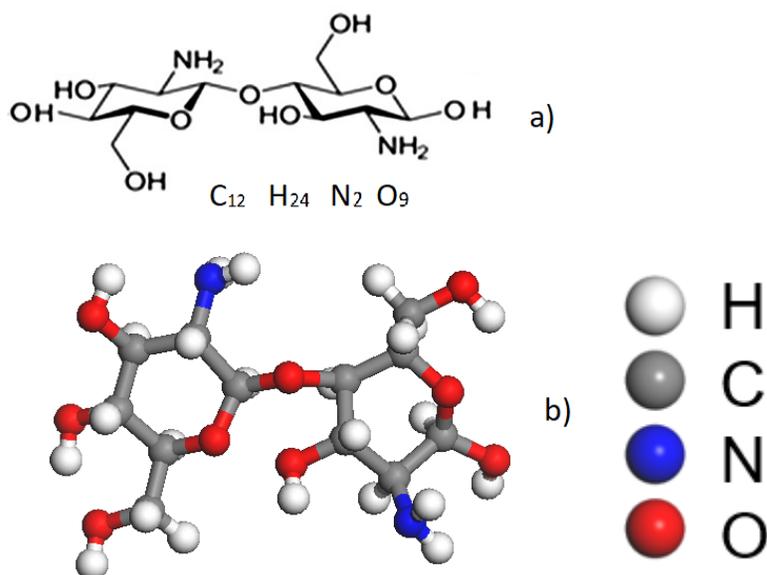


Figura 2.15 a) Estructura química de la molécula del quitosano. b) modelo del quitosano elaborado para este trabajo.

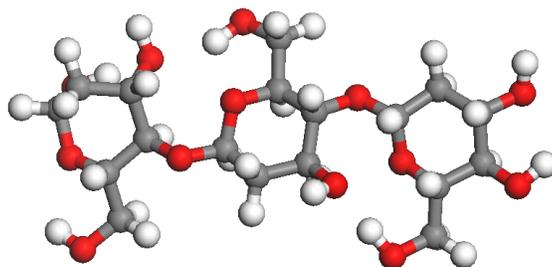


Figura 2.16 Modelo de la celulosa, fórmula química: Celulosa  $C_{18}H_{32}O_{13}$ , elaborado para este trabajo.

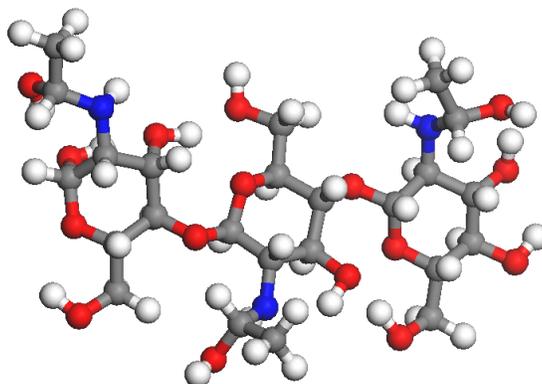


Figura 2.17 Modelos de la quitina, fórmula química:  $C_{24}H_{47}N_3O_{16}$ , elaborado para este trabajo.

De la misma forma se dibujaron modelos de celulosa y quitina, Figuras 2.16 y 2.17 respectivamente. Estos modelos fueron hechos para poder comparar características tales como distancias interatómicas y formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares con los modelos reportados en la literatura [Deringer, Englert and Dronskowski, 2016] una vez que los modelos fueron optimizados geoméricamente y de esta forma se validaron los modelos del QS. En la Figura 2.18 se puede observar que tanto la molécula de la quitina como la celulosa son similares a la del quitosano, para estas dos moléculas se encuentran reportadas en la literatura sus distancias interatómicas las cuales se usaron como referencia para el quitosano cuyas distancias no se encuentran reportadas. Dada la similitud entre moléculas se observa que la distancia interatómica en la molécula optimizada del quitosano es del mismo orden que las distancias en Ångstroms (Å) para la celulosa y la quitina de acuerdo con lo reportado en la literatura [Deringer, Englert and Dronskowski, 2016].

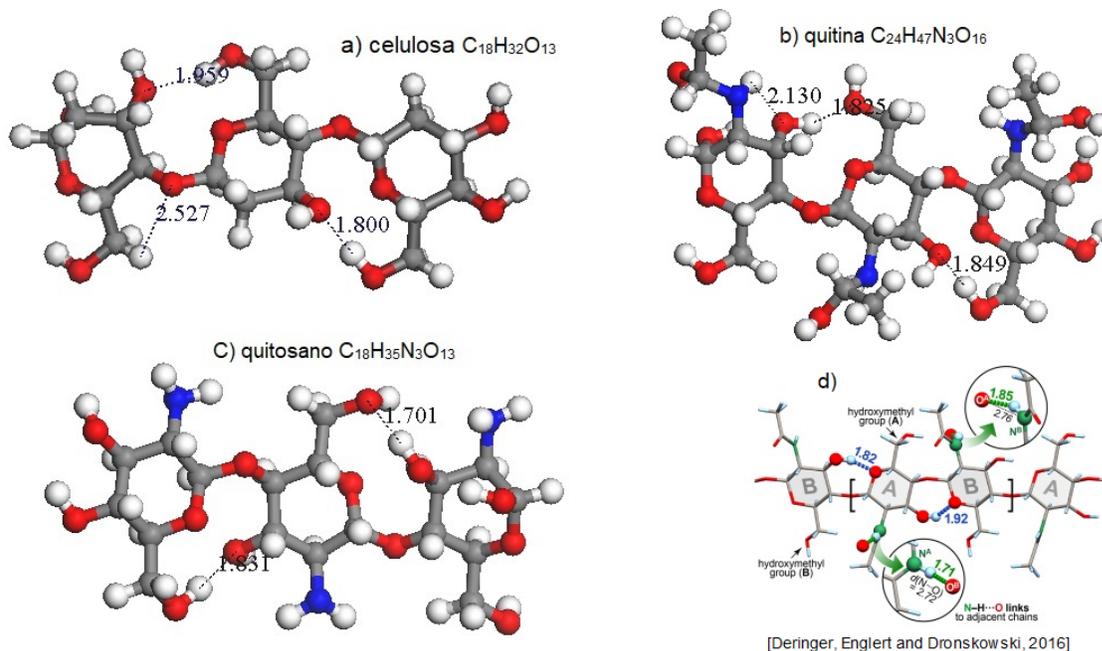


Figura 2.18 Moléculas de a) celulosa, b) quitina y c) QS, optimizadas geométricamente mediante DFT y mostrando enlaces de hidrógeno; d) referencia bibliográfica comparable con b)

A estos modelos se les lleva a estados de mínima energía usando las herramientas computacionales de mecánica clásica (Forcite) y mecánica cuántica (Dmol3) que contiene el Materials Studio®, para validar los modelos con herramientas de caracterización se hizo referencia a los materiales experimentales.

Por otro lado, la diversidad conformacional del quitosano puede ser muy amplia ya que sus oligómeros se forman con dos monómeros diferentes (Figura 2.19).

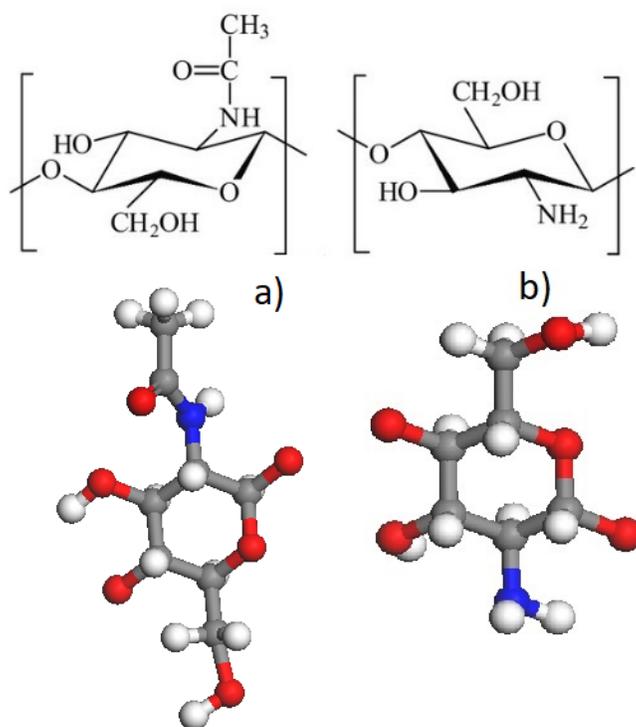


Figura 2.19. Monómeros del quitosano a) con grupo acetil CH<sub>2</sub>OH, b) con grupo amino NH<sub>2</sub>

Esta diversidad influye en su solubilidad/estado físico (soluble, gel, agregado), porosidad, tamaño, forma de partícula (fibra, fibra hueca, nanopartícula), capacidad de quelato de iones metálicos y compuestos orgánicos, biodegradabilidad y en consecuencia su actividad biológica. La transición entre estos distintos estados conformacionales está modulada por el porcentaje y la distribución de los grupos acetilo. Por lo que se planteó un estudio con cadenas poliméricas con el mismo número de monómeros que tuvieran un grado diferente de desacetilación con el objetivo de encontrar los modelos que mejor representen y se asemejaran a los materiales disponibles para laboratorio, dado que se contó con estudios experimentales de espectroscopía infrarroja, Raman y difracción de rayos X obtenidos a partir de muestras comerciales de Sigma Aldrich®.

Cada uno de los modelos de oligómeros del estudio contó con diferente grado de desacetilación con el objetivo de validar los modelos comparándolos con la parte experimental obtenida de los estudios hechos con el QS comercial. Para lo cual, los modelos de cadenas de quitosano se optimizaron geoméricamente por métodos de

mecánica molecular usando el módulo Forcite del MS® con el algoritmo Smart minimizer y el campo de fuerzas COMPASS a un tamaño de paso de  $5.0 \times 10^{-5}$  Å con desplazamientos de fuerzas de  $0.005$  kcal/mol/Å y de energía de  $1.0 \times 10^{-4}$  kcal/mol (Figura 2.20).

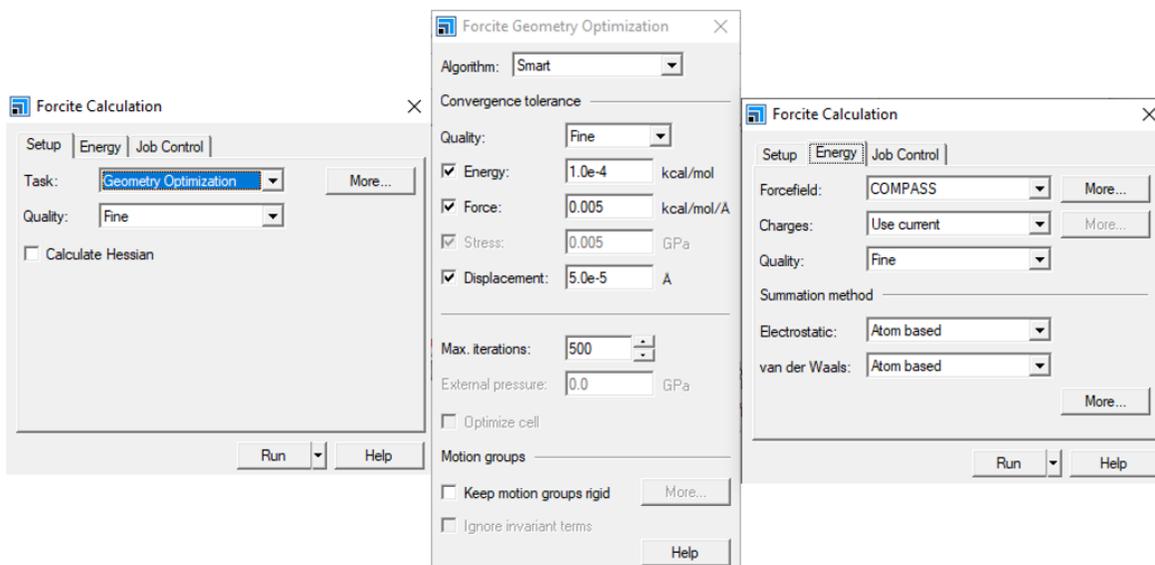


Figura 2.20 Parametrización para los cálculos de optimización geométrica del módulo Forcite del MS®

Posteriormente, con las cargas de cada átomo previamente calculadas, se utilizó el módulo Dmol3 del MS® con los parámetros que se ilustran en la Figura 2.21.

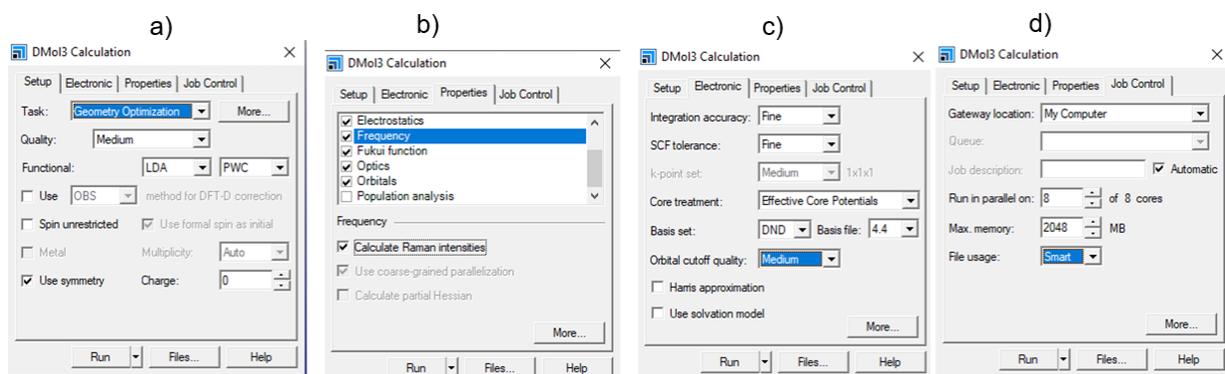


Figura 2.21. Ventanas de parámetros del módulo Dmol3 de MS®. a) de cálculo, b) tareas, c) criterios de convergencia y d) recursos de cómputo.

En las ventanas del módulo Dmol3 que se ilustraron en la Figura 2.21 se especificó en 2.21a) el cálculo de funcionales de la densidad DFT que se realizó, en este caso la optimización geométrica, y los funcionales que se escogieron de acuerdo con lo

reportado por la bibliografía [Lü, Cao, & Shen, (2008)] LDA y PWC, que además fueron los funcionales que mejor comportamiento tuvieron con los monómeros de quitosano y las nanopartículas metálicas. Continuando con la Figura 2.21, en la ventana b) se especificaron las tareas a calcular durante la simulación, en este caso, el cálculo de orbitales moleculares, propiedades ópticas, de frecuencia e intensidades Raman. En la ventana c) se especifican los criterios de convergencia deseados y finalmente en la ventana d) se restringen los recursos computacionales que se pueden utilizar. Cabe señalar también que los cálculos se llevaron a cabo en una estación de trabajo tipo computadora personal PC con un procesador Intel(R) Core™ i7-2600 a 3.40GHz con 8 hilos de procesamiento, por lo que se corrió en paralelo usando los 8 hilos.

### 2.3.1 Simulación dinámica molecular de las cadenas de Quitosano

Posteriormente a cada modelo de QS optimizado geoméricamente por mecánica molecular y DFT, se le hizo una simulación de dinámica molecular (SDM) usando un ensamble canónico NVT donde se mantuvieron constantes el número de átomos del sistema en estudio, el volumen y la temperatura. La simulación se llevó a cabo a temperatura ambiente de 298 K con un tamaño de paso de 2.0 fs y un número de pasos de 500000; para un total de 1000 ps de simulación o 1 ns, utilizando el campo de fuerzas COMPASS y el termostato de Nose (Figura 2.22).

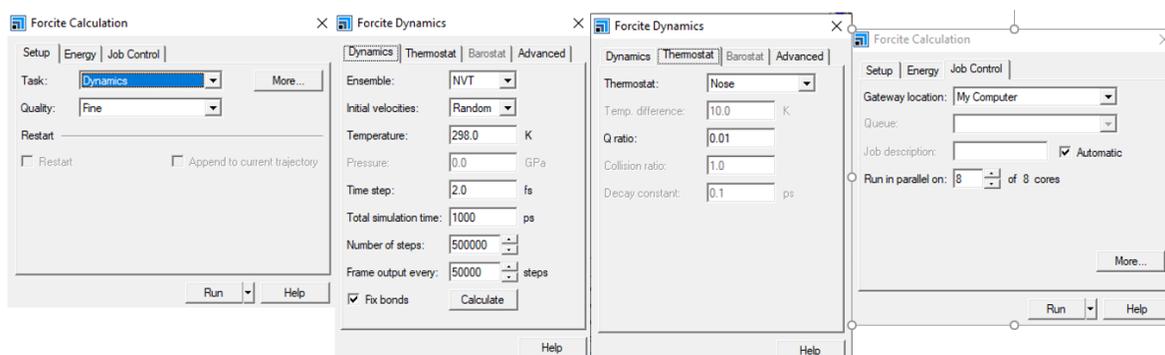


Figura 2.22 Parámetros de la SDM en el módulo de Forcite.

El modelado y simulación de materiales del MS® combina los métodos de Mecánica Molecular (MM), Dinámica Molecular (DM) y Mecánica Cuántica (QM), además de herramientas de caracterización como son: difracción de rayos X y espectrometría

infraroja y Raman en un entorno fácil de usar ya que se ejecutaron estos métodos en el marco de una arquitectura cliente/servidor, lo que permitió mejorar el rendimiento y eficiencia de los procesos. Por lo que para los procesos de minimización de energía y dinámica molecular se dejaron los mismos parámetros para cada uno de los modelos en sus respectivas ventanas de trabajo.

Las herramientas de caracterización utilizadas son de espectrofotometría que ya vienen dentro de las tareas de Dmol3 y las de difracción de rayos X, para las que se deben utilizar los módulos Build Crystal (Figura 2.23) y Reflex Powder Diffraction (Figura 2.24) cuyos parámetros se ilustran a continuación.

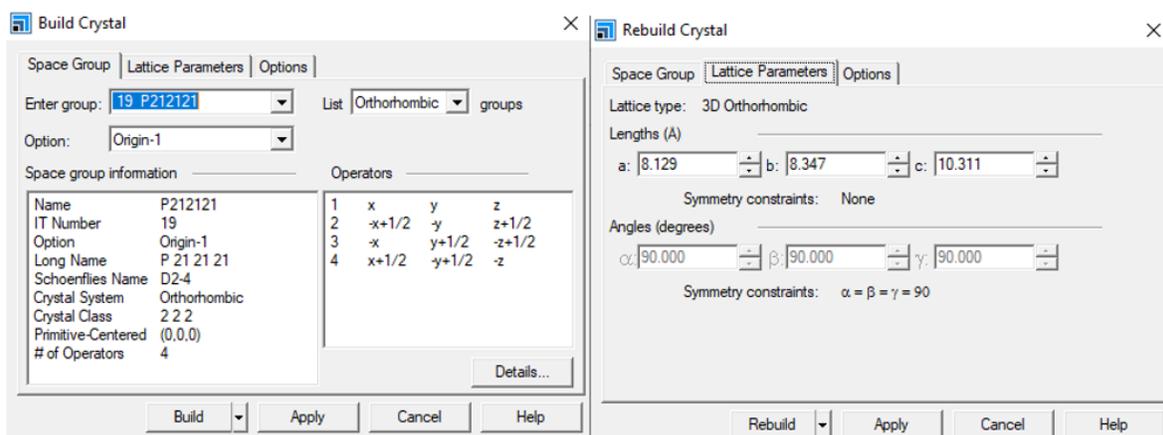


Figura 2.23 parámetros de la celda cristalina para simular cristales de QS

El módulo Build Crystal permite, entre otras tareas, construir un cristal a partir de sus partes constituyentes, ingresando el grupo espacial apropiado, especificando los parámetros de la red y luego agregando átomos a la estructura, en este caso los modelos del QS. Una vez construido y optimizado el cristal, se utilizó el módulo Reflex (Figura 2.24)

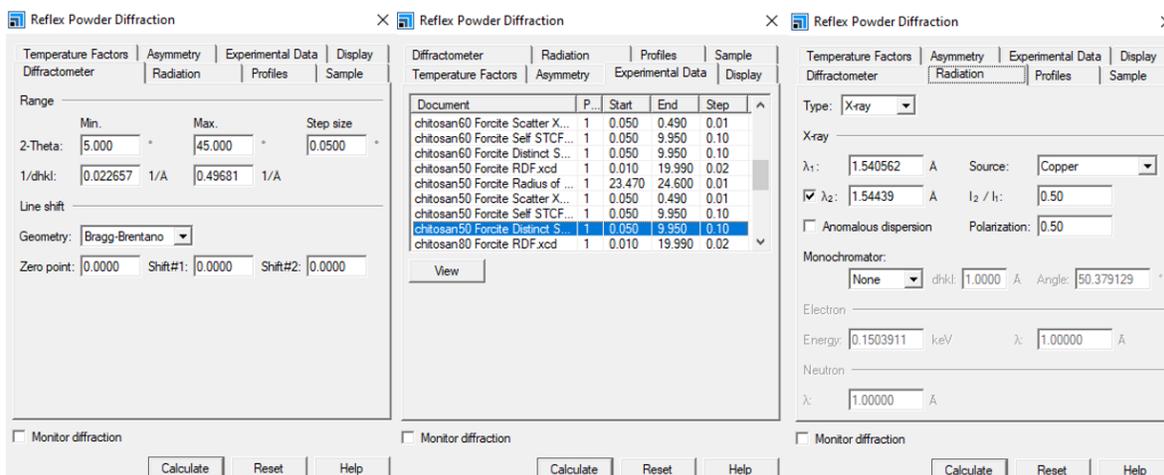


Figura 2.24. Parámetros para obtención del espectro de rayos X de los modelos cristalinos de QS.

Cabe señalar que, para la obtención de los espectros de difracción simulados, el programa incluyó datos estructurales obtenidos en la simulación dinámica molecular de los modelos de QS y nanopartículas metálicas.

### 2.3.2 Modelos de cadenas de Quitosano y nanopartículas metálicas

Se construyeron modelos de quitosano (QS) y nanopartículas metálicas (AgNPs y Ag<sub>2</sub>ONPs) siguiendo los pasos de las secciones 2.1 y 2.2; una vez optimizados los modelos se construyeron celdas de simulación que contenían ambos modelos en un mismo sistema utilizando el modulo Amorphus cell del MS®. Los parámetros de energía usados en este modulo son los mismos que se usaron para la optimización geométrica del oligómero utilizando el campo de fuerza COMPASS. En el mismo cálculo se añadieron moléculas de agua para llenar una densidad de 1.0 g/cm<sup>3</sup>. Para tener un modelo inicial más cercano a un mínimo se calcularon 5 sistemas y se eligió el de menor energía potencial. En la figura 2.25 se describe la parametrización del modulo Amorphus cell del MS®.

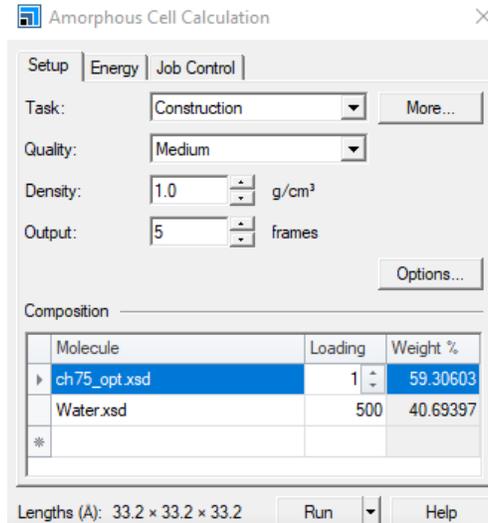


Figura 2.25 Parámetros del módulo Amorphous cell para la construcción de una celda de simulación.

El software MS® contiene varios módulos con los que se pueden juntar diferentes sistemas. El módulo sorption de MS® hace referencia al término sorción, que incluye procesos de adsorción y absorción. Una isoterma de adsorción contiene los resultados de medidas de adsorción a temperatura constante en un rango de presiones definido. Se calcula la carga en cada punto del rango de presión y se combinan los puntos para crear una isoterma. Una simulación de isoterma de adsorción permite caracterizar la afinidad de un componente que actúa como sorbato hacia un sustrato o sorbente y puede compararse directamente con mediciones experimentales. Para correr esta simulación fue necesario acomodar el modelo del sustrato en una caja de simulación para poder tener una presión variable y asignarle una temperatura al sistema. El modelo de sistema que se puede ver en la Figura 2.26a) y corresponde al resultado del acomodamiento de la cadena polimérica de quitosano con una densidad de 1 g/cm<sup>2</sup>. La parametrización del cálculo de la caja de simulación se puede ver en la Figura 2.26b).

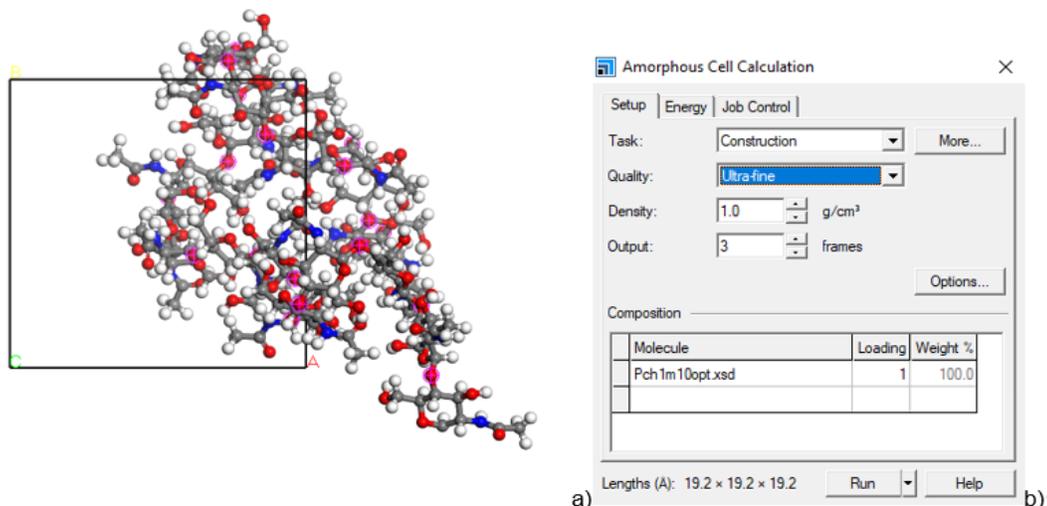


Figura 2.26 a) Modelo de la cadena de quitosano en una caja de simulación, b) Parámetros de construcción de la caja del modelo a).

Otra característica del módulo sorption de MS® es que puede simular la adsorción de nanopartículas metálicas a diferentes temperaturas, en sistemas donde el QS actúa como sorbato. Esto permite tener los diferentes sistemas en una caja de simulación a una temperatura dada utilizando el algoritmo Metropolis en un sistema termodinámico de presión constante isobárico permitiendo la simulación de isothermas de adsorción del sistema como se puede observar en la Figura 2.27a). La Figura 2.27b) contiene los parámetros del algoritmo de Metropolis utilizados.

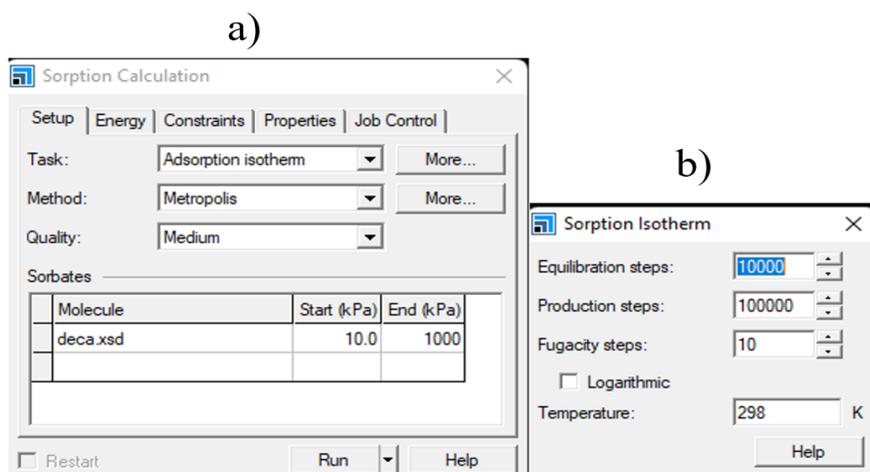


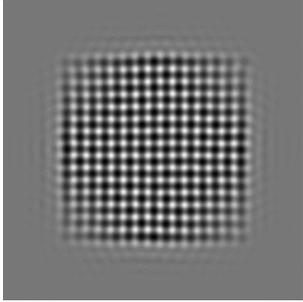
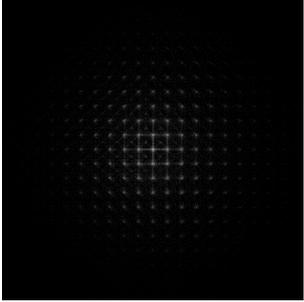
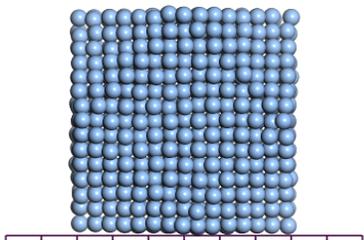
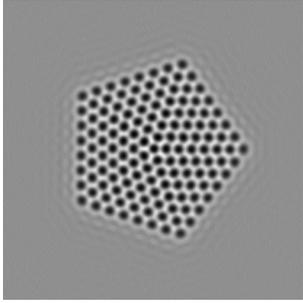
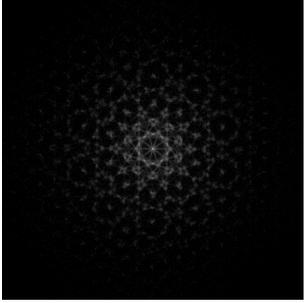
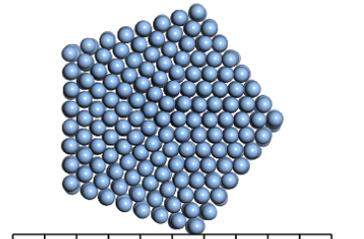
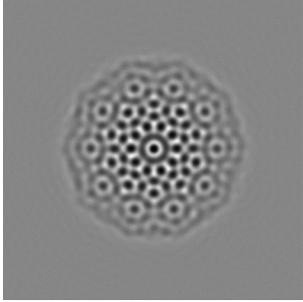
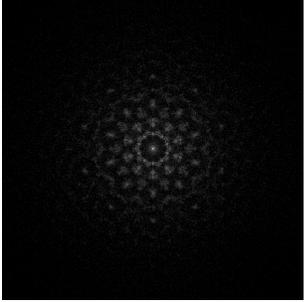
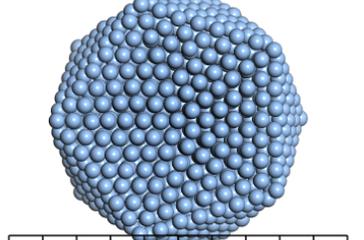
Figura 2.27. a) Parámetros para el cálculo de una isoterma de adsorción en el módulo Sorption, b) parámetros del algoritmo Metropolis.

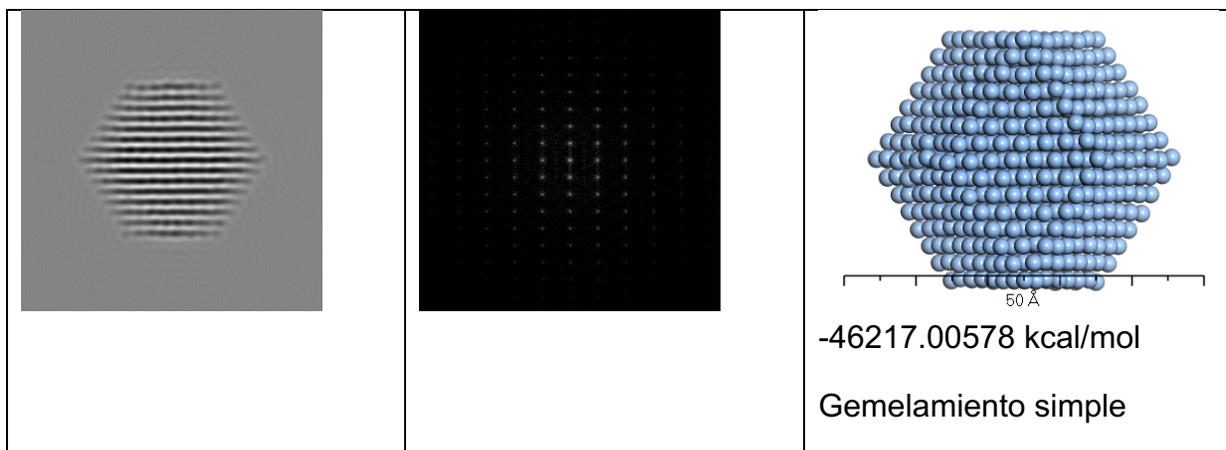
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Nanopartículas de plata (AgNPs)

Para la obtención de modelos de nanopartículas de plata decaedrales y octaedrales se realizaron dos programas en lenguaje C, y con ayuda del sistema Materials Studio®, se realizaron modelos con números mágicos de icosaedros, decaedros, gemelamiento simple, y cubo-octaedros para números de átomos de 55, 147, 309, 561, 923 y 1415 parametrizados con distancia interatómica  $r=2.84 \text{ \AA}$  correspondiente a la plata. A estos modelos se les llevó a su estado de mínima energía para un campo de fuerzas pfc, siendo el icosaedro el único modelo que se mantuvo estable para un tamaño de partícula de 55 y 147 átomos, los demás modelos cambiaron su estructura por la del icosaedro, siendo también el decaedro estable para 147 átomos. Para los modelos de 309 átomos en adelante, las diferentes estructuras se mantuvieron estables al llevarlas a su estado de mínima energía potencial. Se realizó la simulación dinámica molecular de un total de 10 nanosegundos para un ensamble NVT a temperatura ambiente de 298 K para el campo de fuerzas COMPASS. Después de la simulación se encontró que se mantuvieron estables los modelos a partir de los 561 átomos, ya que los modelos de 309 átomos y menores cambiaban a una estructura icosaedral, siendo solo el decaedro el que se mantuvo también estable para 309 átomos, mientras que el cubo-octaedro y el de gemelamiento simple de 309 átomos con la dinámica se transformaron a icosaedros, la misma transformación se observó para los demás modelos de 55 y 147 átomos. Sin embargo, para modelos geométricos mayores a 561 átomos se comprobó que son estables a temperatura ambiente. En el caso del modelo con 1415 átomos se estabilizó a temperatura ambiente y se obtuvo su energía potencial (se puede ver en la Tabla 3.1) y se asume que el modelo más estable para 1415 átomos es el decaedro, seguido del gemelamiento simple, el cubo-octaedro y el menos estable es el icosaedro, el cual fue el único estable para los modelos de 309, 147 y 55 átomos. Este comportamiento era de esperarse debido a la alta frustración que presenta el modelo conforme se le agrega un mayor número de átomos.

Tabla 3.1. Modelos resultantes de la SDM para 1415 átomos de Ag

Imagen HRTEM	Patron de difracción	Modelo y energía potencial
		 <p data-bbox="1166 619 1205 640">50 Å</p> <p data-bbox="1003 653 1308 684">-46213.8874 kcal/mol</p> <p data-bbox="1003 722 1214 753">Cubo-octaedro</p>
		 <p data-bbox="1166 1066 1205 1087">50 Å</p> <p data-bbox="1003 1125 1344 1157">-46320.938940 kcal/mol</p> <p data-bbox="1003 1194 1141 1226">Decaedro</p>
		 <p data-bbox="1166 1539 1205 1560">50 Å</p> <p data-bbox="1003 1577 1328 1608">-45591.30697 kcal/mol</p> <p data-bbox="1003 1646 1141 1677">Icosaedro</p>



Derivado de la simulación dinámica molecular se presentan las funciones de distribución radial para los modelos de 1415 átomos. En la Tabla 3.1. se presentaron los resultados de la simulación dinámica molecular para los modelos de 1415 átomos de AgNPs, y en las Figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se presentan sus respectivas funciones de distribución radial (RDF) a la temperatura ambiente de 298 K. Para los dos primeros cubo-octaedro y gemelamiento simple se observan picos característicos de materiales cristalinos, su distancia interatómica más frecuente no se desplaza, aunque el cubo-octaedro muestra más puntos de coincidencia (picos) que el de gemelamiento simple. Las gráficas de función correspondientes al decaedro e icosaedro se muestran como partículas amorfas no obstante su alta simetría. Estos resultados confirman que los modelos cristalinos más estables son cubo-octaedro y decaedro, tal y como se observó al aumentar el número de átomos y optimizar su geometría. (según lo que está en la pagina 43). Cabe aclarar que tanto el decaedro como el icosaedro a pesar de no ser cristalinos son altamente estables y óptimos geométricos debido a su estructura a base de tetraedros que a niveles nanométricos aun no presentan el efecto de frustración descrito en Romeu,1990.

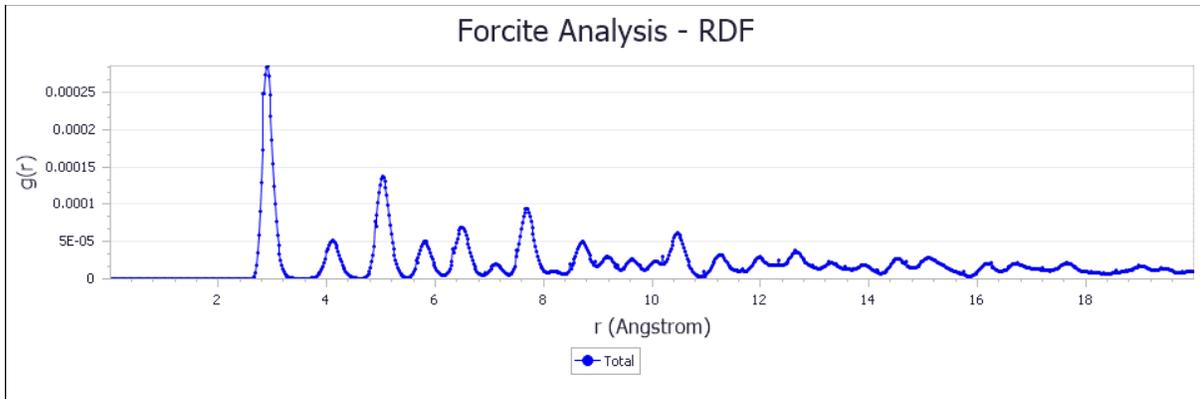


Figura 3.1 RDF correspondiente a la simulación del cubo-octaedro

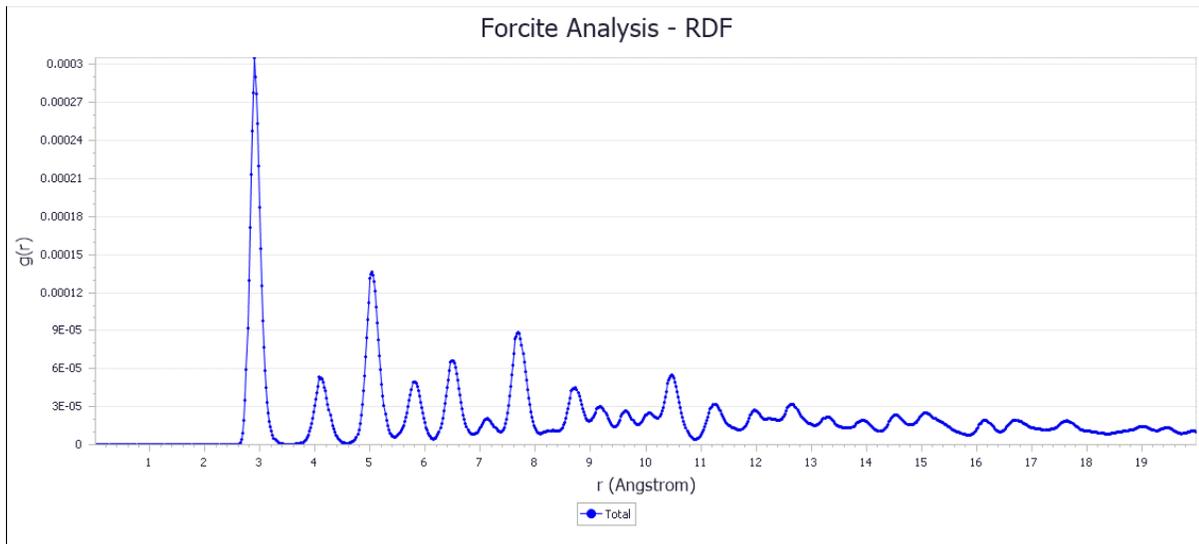


Figura 3.2 RDF correspondiente a la simulación del gemelamiento simple.

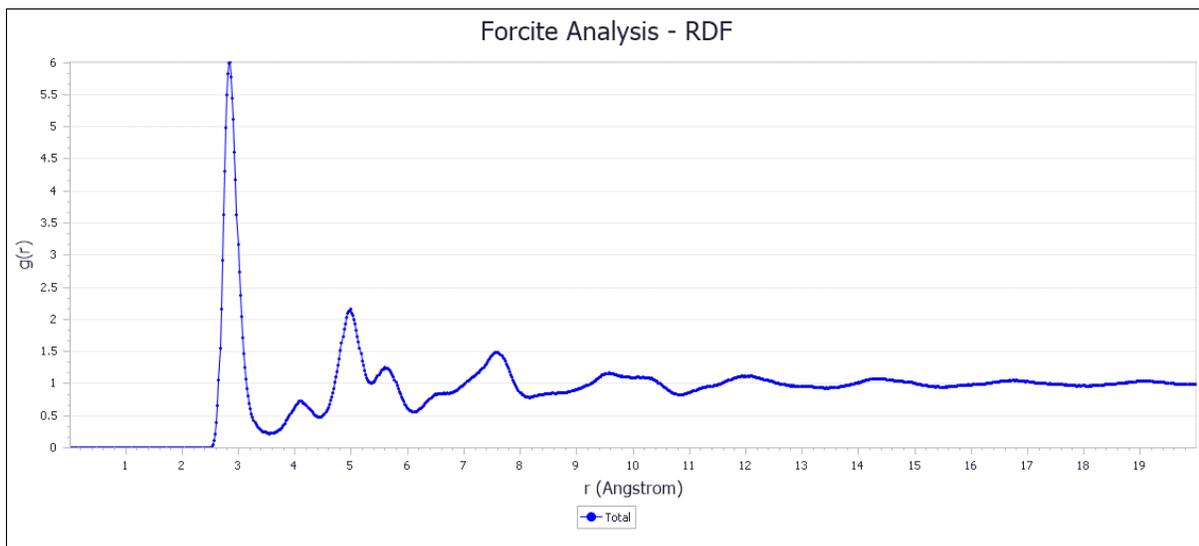


Figura 3.3 RDF correspondiente a la simulación del icosaedro.

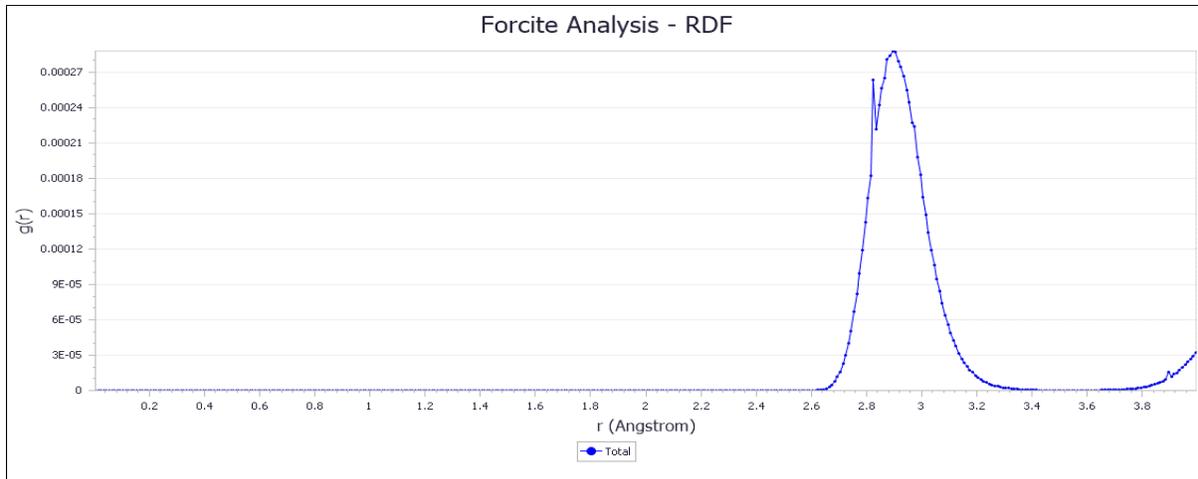


Figura 3.4 RDF correspondiente a la simulación del decaedro.

En la Figura 3.5 a) presenta el resultado de la caracterización de una nanopartícula de plata fitosintetizada con *Eicchornia crassipes* reportada de la literatura por integrantes de este equipo de trabajo [Munive-Olarte *et al*, 2017], y en la 3.5 b) el modelado de una partícula por gemelamiento simple de 1415 átomos con una rotación de  $26^\circ$  sobre los ejes X-Y, uno de los modelos más estables. Es importante destacar que los planos cristalinos obtenidos tanto en la partícula obtenida en laboratorio como en la modelada coinciden por completo.

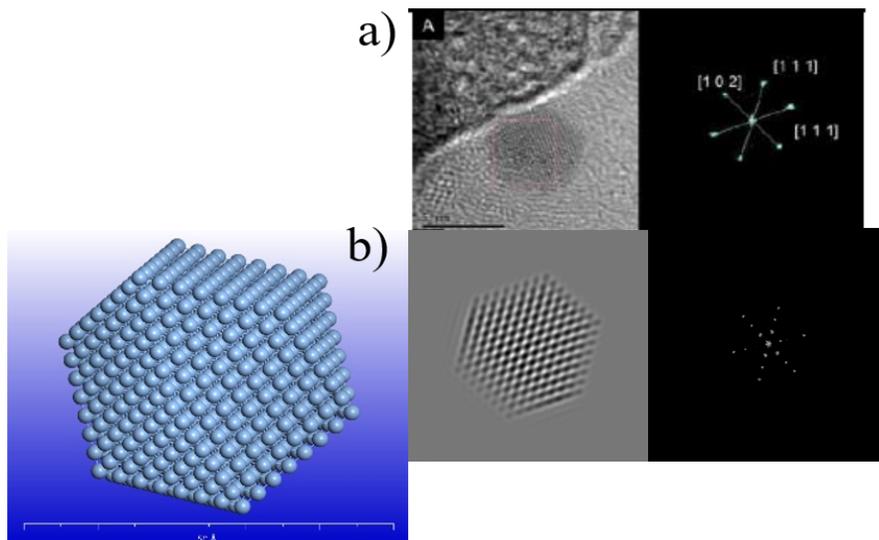
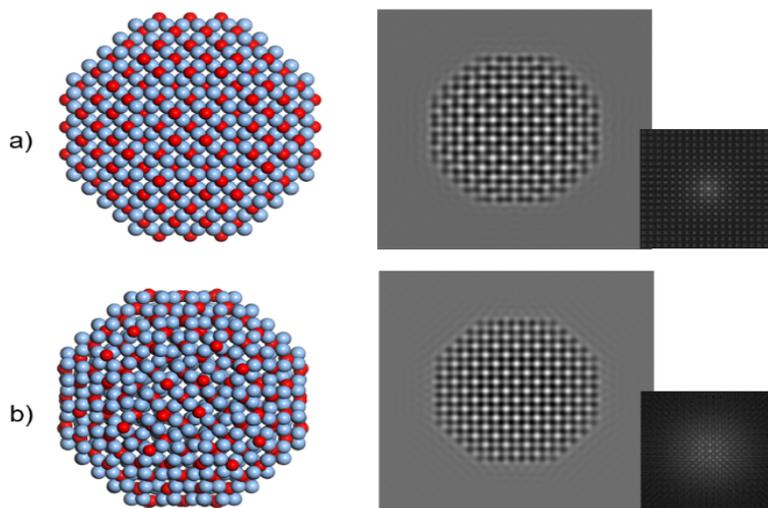


Figura 3.5 a) HRTEM de una AgNP fitosintetizada con *Eicchornia crassipes* [Munive-Olarte *et al*, 2017] y su patrón de difracción. b) Modelo de AgNP de gemelamiento simple simulado, HRTEM simulada y patrón de difracción simulado.

### 3.2 Nanopartículas de óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O)

En el MS® se seleccionó el campo de fuerza COMPASS para realizar la optimización geométrica de los modelos y su dinámica molecular, debido a que en la revisión bibliográfica se encontró que es uno de los campos de fuerza que mejor modelan los óxidos metálicos y se acercan a los modelos *ab initio* (de primeros principios) [Phongpreecha *et al.*, 2018]. No obstante, se realizó también una prueba con los diferentes campos de fuerza del MS® que están parametrizados para óxidos metálicos como son: Universal, PCFF, CVFF, FinnisSinclair y SuttonChen, resultando el potencial COMMPASS el que mejor conserva la estructura cristalina del Ag<sub>2</sub>O, así como su parámetro de densidad obteniendo 7.16g/cm<sup>-3</sup>. La Figura 3.6 ilustra una Ag<sub>2</sub>ONPs con la estructura cristalina a) antes de optimizar y b) ya optimizada geoméricamente utilizando el módulo Forcite con el campo de fuerzas COMPASS; así mismo, se incluyeron sus respectivas imágenes de microscopía electrónica y patrón de difracción calculados con el programa SimulaTEM. El campo de fuerza COMPASS resultó el que obtuvo el parámetro de densidad más cercano al reportado en la literatura que es de 7.14 g/cm<sup>-3</sup>, (Din & Reshak, 2014) conservando la estructura cristalina del Ag<sub>2</sub>O. En este sentido, las Ag<sub>2</sub>ONPs que fueron optimizadas geoméricamente conservaron los picos cristalinos del Ag<sub>2</sub>O de la tarjeta JCPDS 12-0793, como puede observarse en la Figura 3.7, en donde se observa que la reflexión principal (111) se observa en ambos patrones de difracción,



al igual que la (200) y (220) que son las que siguen en intensidad.

Figura 3.6 a)  $\text{Ag}_2\text{ONP}$  obtenida por método cristalográfico b) optimización geométrica de a) usando el potencial COMPASS

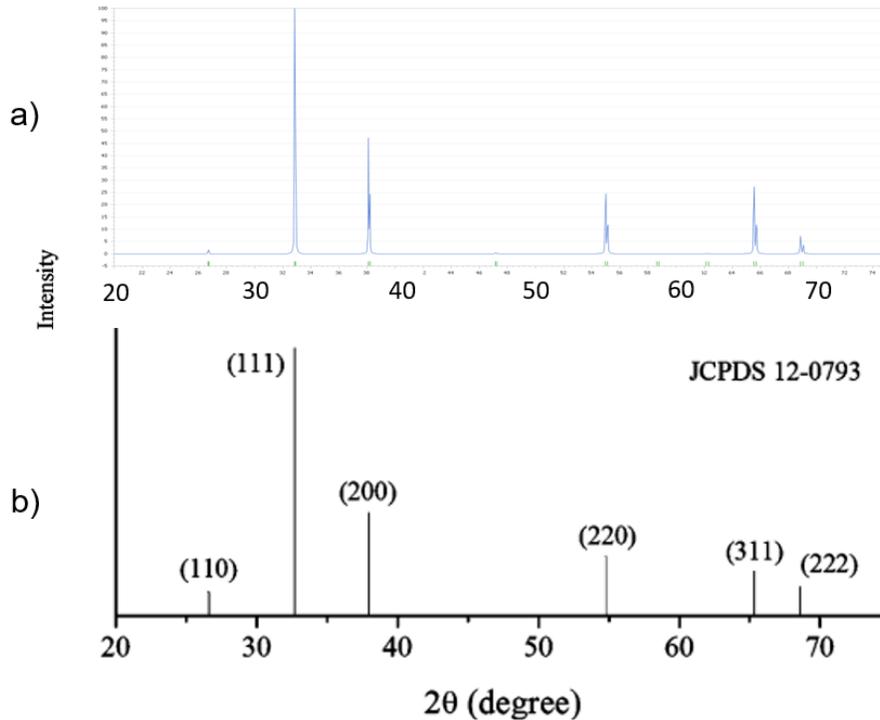
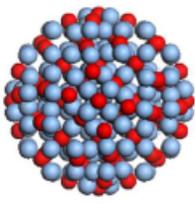
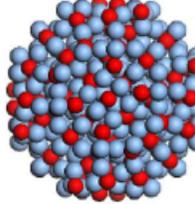
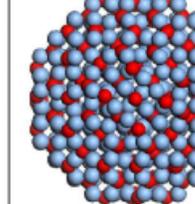
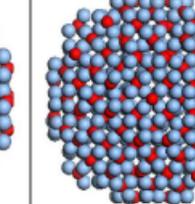
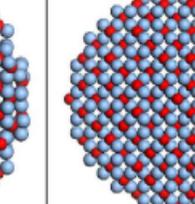
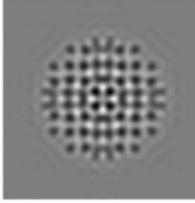
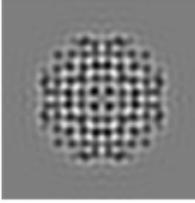
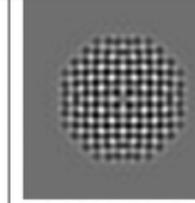
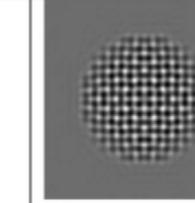
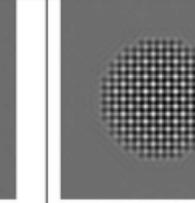
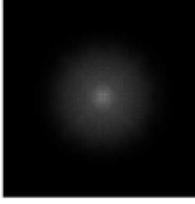
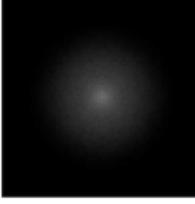
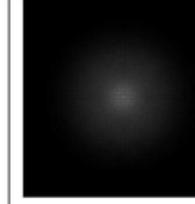
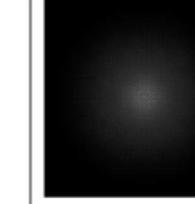
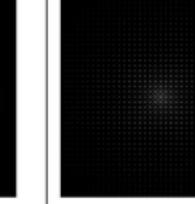


Figura 3.7 a) Espectro de rayos X simulado por MS® para la  $\text{Ag}_2\text{ONP}$  (Figura 3.6 a) y sus picos localizados correspondientes a b) la tarjeta JCPDS 12-0793 de la  $\text{Ag}_2\text{O}$  cubica.

La Tabla 3.2 muestra los modelos propuestos de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  optimizadas geométricamente con su micrografía HRTEM simulada y su patrón de difracción, donde se observó un patrón de difracción lineal para todas las nanopartículas, independientemente del número de átomos de Ag utilizados para construir cada modelo.

Tabla 3.2 Modelos de Ag<sub>2</sub>ONPs de diferentes tamaños con su imagen simulada de TEM y patrón de difracción

				
O113 Ag216	O190 Ag336	O283 Ag532	O388 Ag784	O537 Ag1136
				
				

Para revisar la concordancia entre los modelos de nanopartículas óxido-metálicas desarrollados con respecto a los reportados en la literatura, se realizó una simulación de imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los modelos con el software SimulaTEM [Gómez et al., 2010] y se compararon con las imágenes obtenidas de muestras preparadas en laboratorio y reportadas en la literatura para nanopartículas de óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O) [Silva et al. 2017] mostradas en la Figura 3.8. En ambas imágenes se aprecian partículas de apariencia esférica y las líneas metálicas características para este tipo de nanopartículas, además de los puntos de difracción coincidentes indicando una buena aproximación entre lo experimental y la simulación realizada para nanopartículas de Ag<sub>2</sub>O.

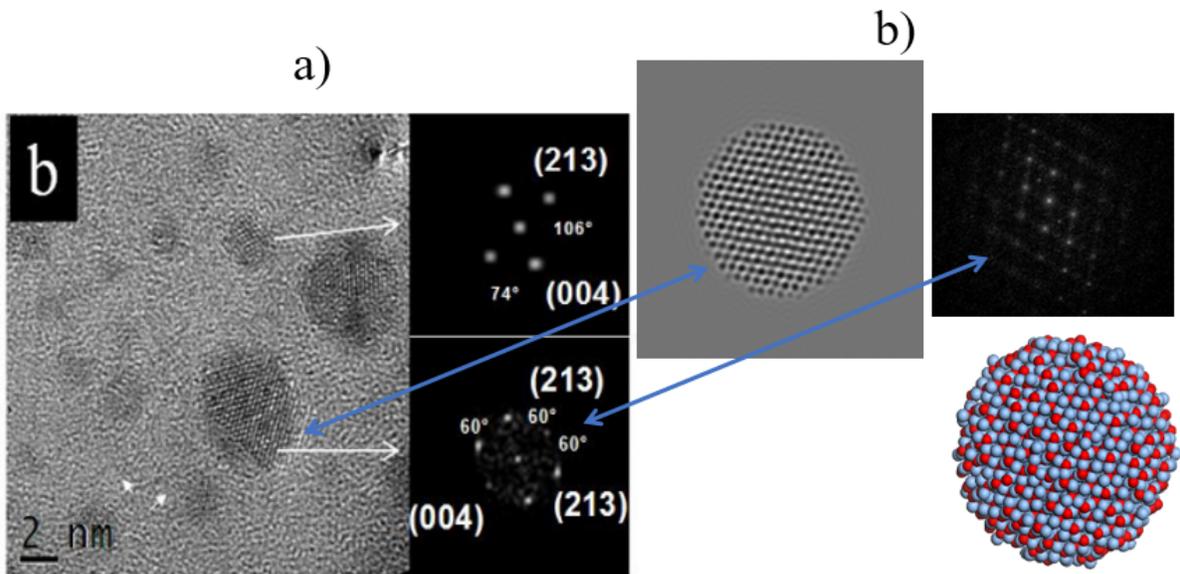


Figura 3.8. Comparación de imágenes a) experimentales [Silva et al. 2017] y b) simuladas de Ag<sub>2</sub>ONPs

### 3.3 Quitosano

Los modelos dibujados de los oligómeros de quitosano (QS), fueron geoméricamente optimizados y llevados a su estado de mínima energía potencial mediante el módulo Forcite que contiene el software Materials Studio<sup>®</sup>. A partir de los modelos de QS optimizados en Dmol3, se obtuvieron modelos más grandes de 80 monómeros de longitud al 85% desacetilados, y se optimizaron por mecánica molecular usando el módulo Forcite de MS<sup>®</sup> y el potencial COMPASS. La fórmula química del modelo de oligómero (C<sub>520</sub> H<sub>922</sub> N<sub>80</sub> O<sub>302</sub>), con una masa neta de: 13 127.4 gr/grmol. En la Figura 3.9 se puede observar el modelo construido.

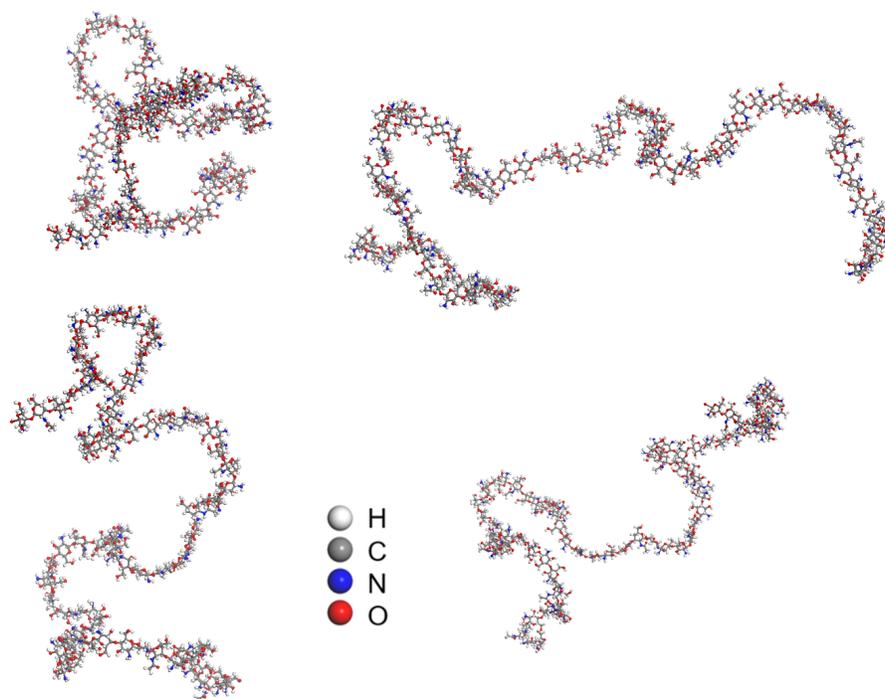


Figura 3.9 Modelo de un oligómero de QS con 80 monómeros de longitud 85% desacetilado ( $C_{520} H_{922} N_{80} O_{302}$ ) visto en 4 diferentes ángulos.

Una vez construido el modelo para el QS se debe optimizar su energía potencial utilizando el módulo Forcite del MS® para utilizarlo en la SDM y alcanzar más rápido el equilibrio. El modelo optimizado se muestra en la figura 3.10.

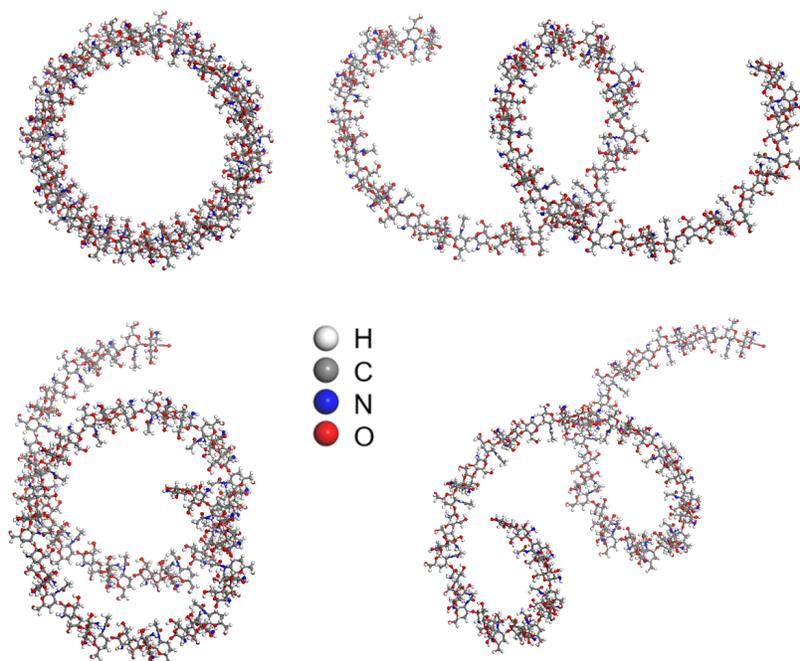


Figura 3.10 Modelo optimizado de un oligómero de QS con 80 monómeros de longitud al 85% desacetilado ( $C_{520} H_{922} N_{80} O_{302}$ ) visto en 4 diferentes ángulos.

Una vez optimizado el modelo, se construye una celda de simulación donde se vuelve a optimizar antes de la SDM. Para este proceso se utilizó el modulo Amorphus cell del MS®. Los parametros de energía usados en este modulo son los mismos que se usaron para la optimización geométrica del oligómero. En el mismo cálculo se añadieron moléculas de agua para alcanzar una densidad de  $1.0 \text{ g/cm}^3$ . Para tener un modelo inicial más cercano a un mínimo, se calcularon 5 sistemas y se eligió el de menor energía potencial. La Figura 3.11 describe la parametrización del modulo Amorphus cell del MS®.

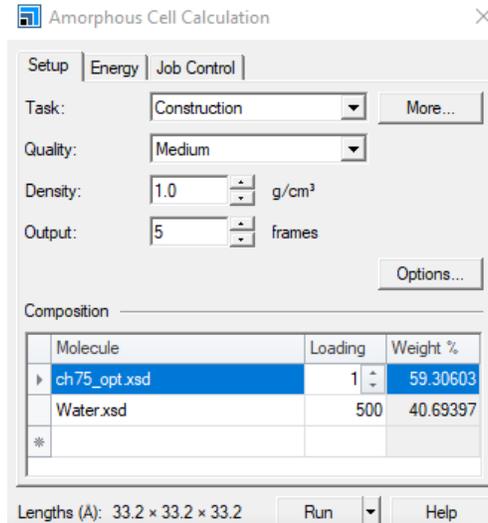


Figura 3.11 Parámetros del módulo Amorphous cell para la construcción de una celda de simulación.

La celda de simulación con moléculas de agua y el modelo de oligómero de QS se observa en la Figura 3.12. Cabe señalar que los modelos están dentro de la celda de simulación, sin embargo, para observarlos mejor se muestra la vista original, pero lo que se ve que sale de un lado del cubo, teóricamente entra por el lado opuesto. En la Figura 3.13 se tiene el mismo modelo de la Figura 3.12 ilustrando como queda dentro de la celda.

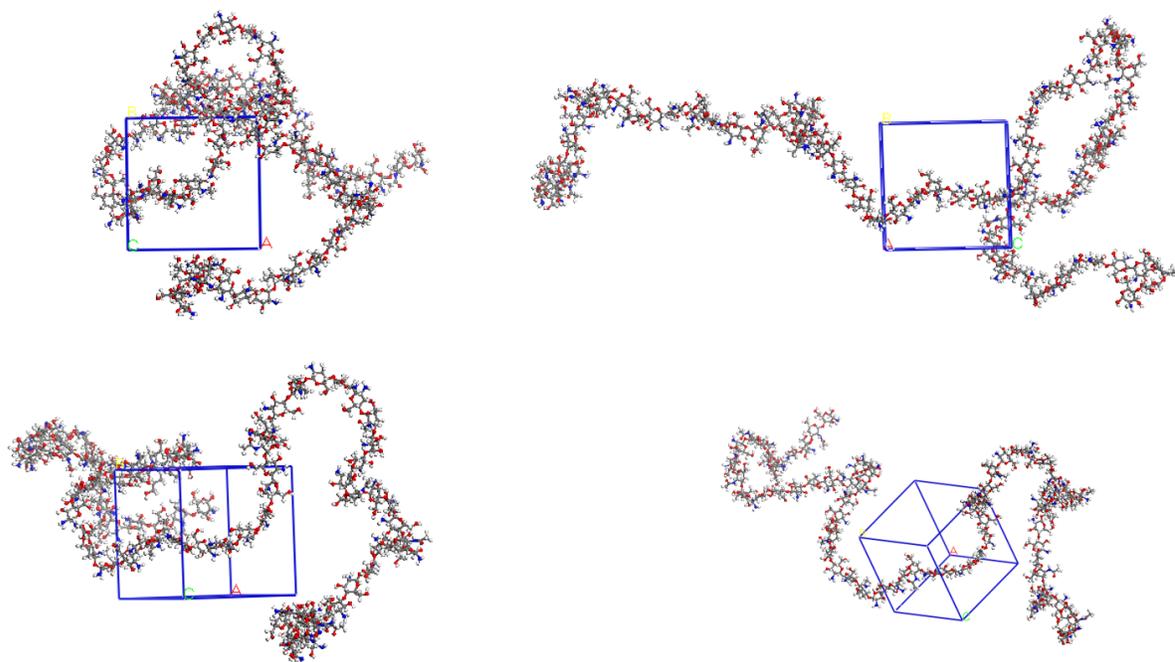


Figura 3.12 Oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.

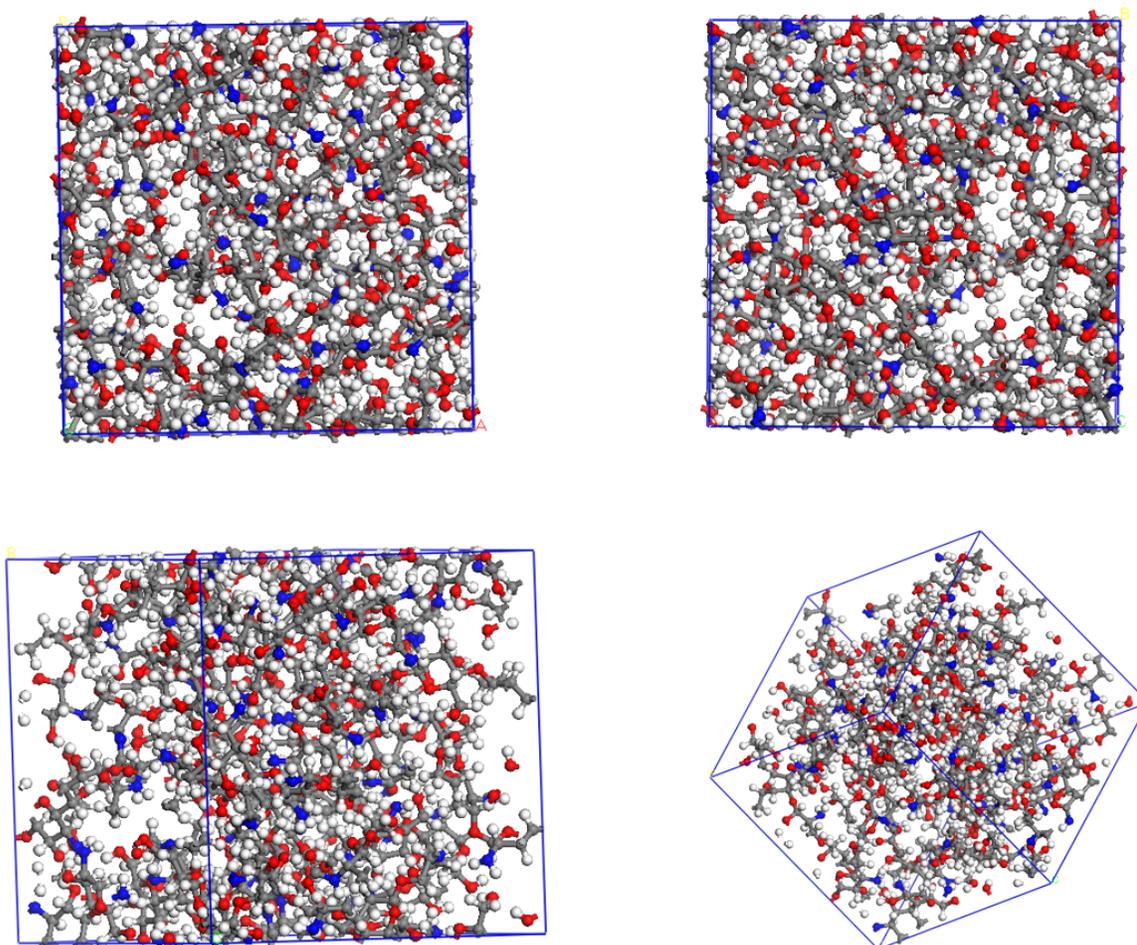


Figura 3.13. Oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua vista dentro de la celda.

Una vez que se llevó a cabo una nueva optimización geométrica del sistema se puede empezar a realizar el experimento computacional de simulación dinámica molecular (SMD). El sistema resultante de la optimización para el QS con agua se puede ver en la Figura 3.14. Cabe destacar que las moléculas de quitosano y agua que se presentan en esta imagen no se encuentran fuera de la caja de simulación como visualmente se observan, ya que interactúan con la parte posterior del sistema que forma parte de la caja de simulación, quedando dicha caja aún mas compactada según lo muestra el aumento de la densidad del sistema en la Figura 3.15, lo que implica un ajuste en el tamaño de la celda de simulación. Mientras que los ángulos se deformaron hasta casi  $2^\circ$ , dicho comportamiento se muestra en la Figura 3.16.

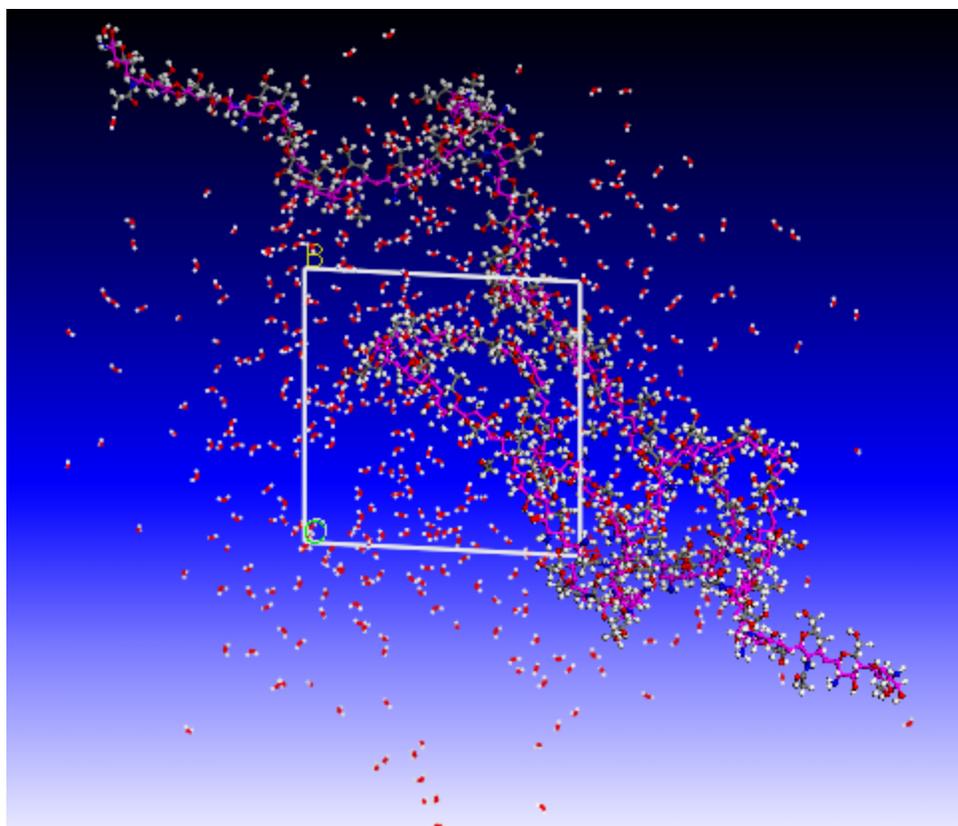


Figura 3.14 Optimización del sistema. Oligómero de QS dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.

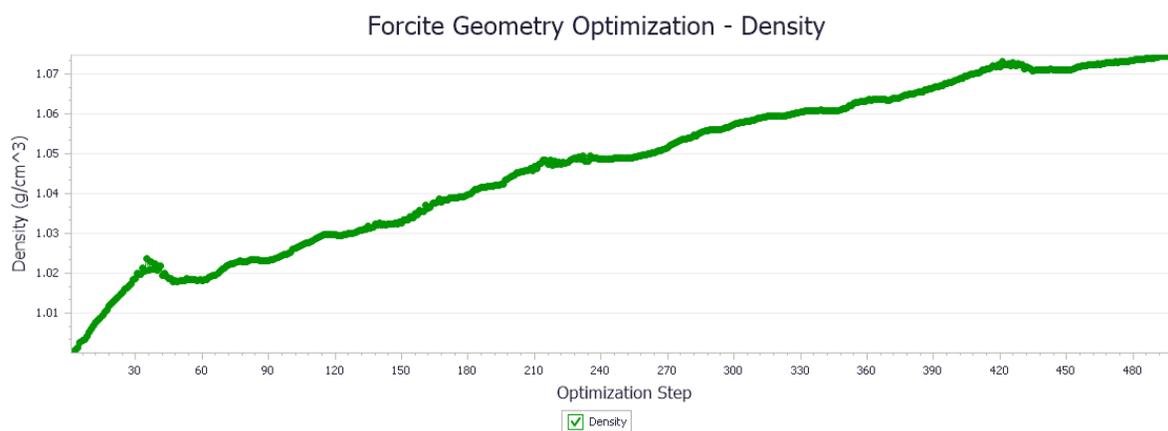


Figura 3.15 Densidad en la optimización del oligómero de QS dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.

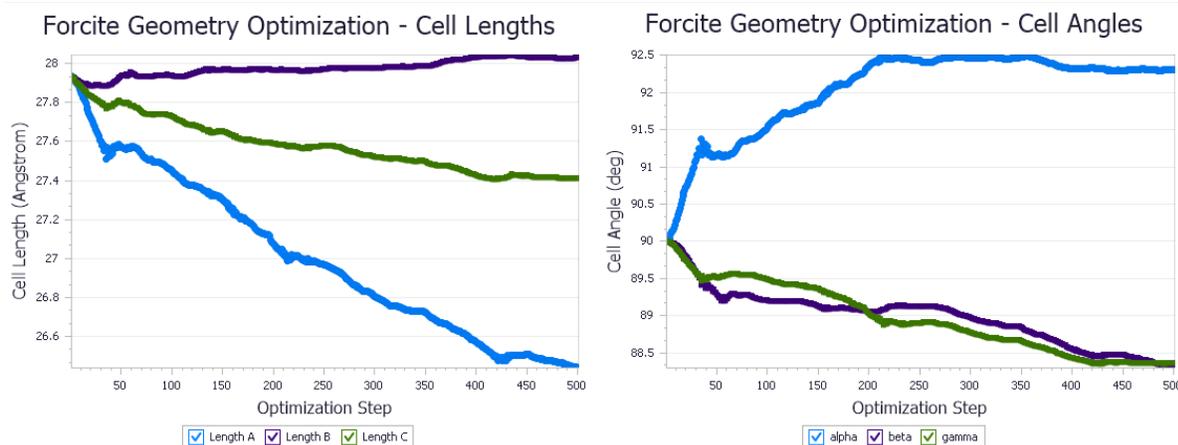


Figura 3.16 Evolución de la optimización de la celda de simulación del sistema QS-agua.

El análisis de la convergencia en el método de simulación geométrica que se utilizó para el sistema QS-agua en la celda de simulación se presenta en la Figura 3.17. Se observa la evolución de los criterios de convergencia de la optimización: la energía de cambio (curva morada), cambio de energía total del sistema por movimiento (curva azul) y el estrés total del sistema (curva verde), en los tres casos se observa se cumplen los criterios necesarios de convergencia en los 500 pasos de optimización.

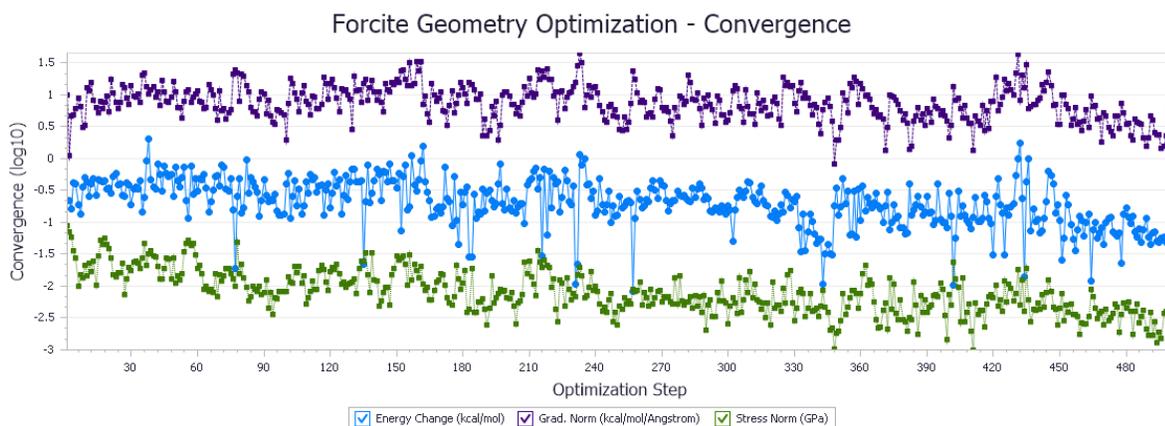


Figura 3.17 Evolución de la optimización del sistema QS-agua, convergencia de la optimización.

### 3.3.1 Orbitales moleculares del QS

El cálculo de orbitales moleculares HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital; orbital molecular no ocupado de mayor energía), indica donde se encuentra el par de electrones

que más fácilmente puede perder o ceder la molécula, y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital u orbital molecular no ocupado de más baja energía) es el orbital de menos energía que se encuentra vacío e indica el lugar donde más fácilmente la molécula aceptaría un par de electrones. Los orbitales moleculares muestran en donde se tiene mayor reactividad en las moléculas o donde es más probable el intercambio electrónico con otras moléculas o materiales. Estos cálculos serán útiles para determinar la reactividad de la matriz polimérica del QS con las nanopartículas de Ag. En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se ilustran los orbitales moleculares HOMO y LUMO de las moléculas de estudio. De acuerdo con las zonas ubicadas se observó que la celulosa tiene baja zona de reactividad al centro de la molécula, mientras que la quitina tiene una zona de reactividad mayor; el quitosano muestra la mayor zona de reactividad comparadas con la de la quitina y la celulosa, lo que posibilita un crecimiento polimérico más favorable en una dirección y una mayor reactividad en el centro de la molécula.

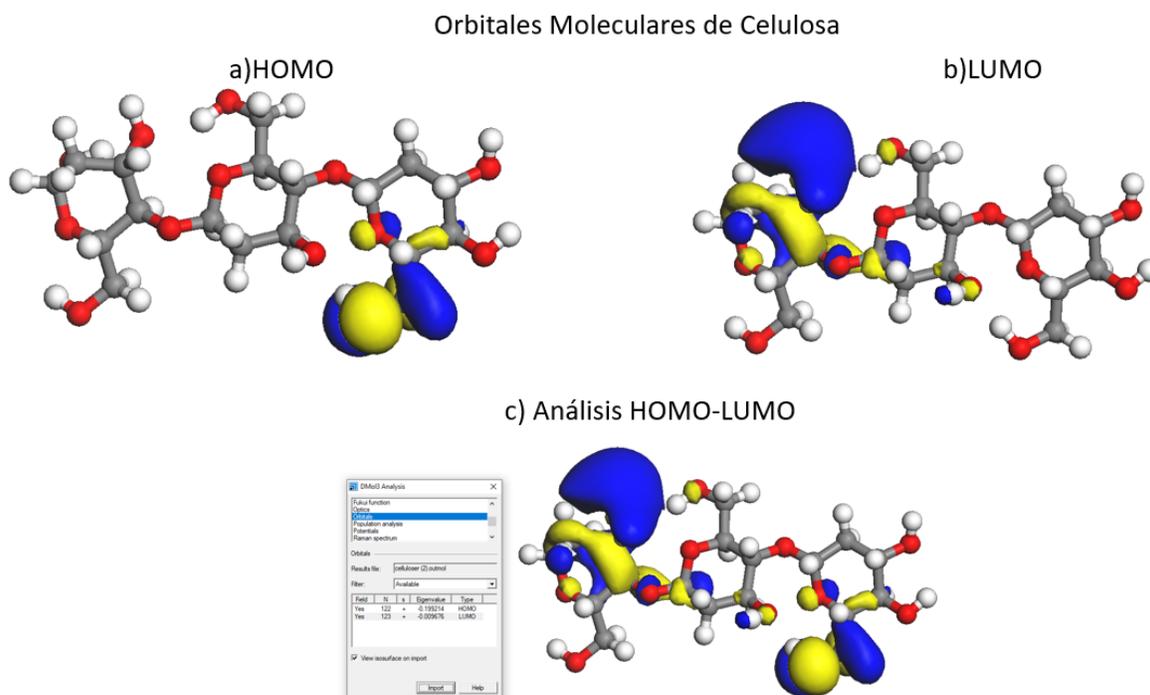


Figura 3.18 Orbitales moleculares de celulosa, a) HOMO, b) LUMO, c) HOMO y LUMO.

Orbitales Moleculares de la quitina

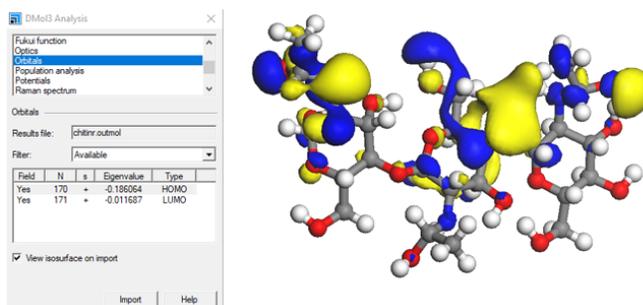
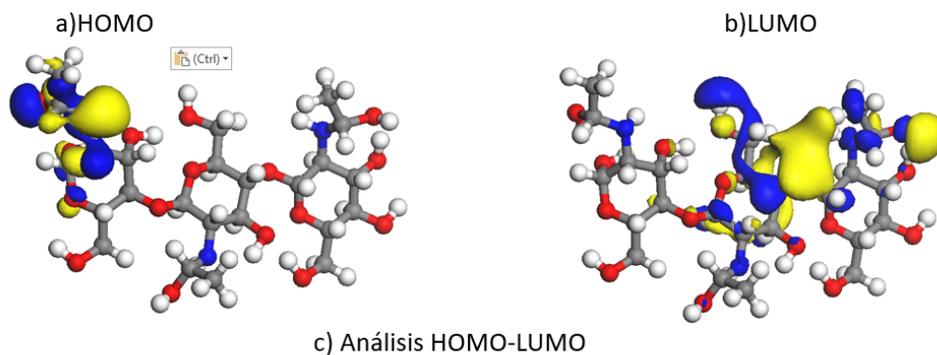


Figura 3.19 Orbitales moleculares de quitina, a)HOMO, b)LUMO, c) HOMO y LUMO.

Orbitales Moleculares de quitosano

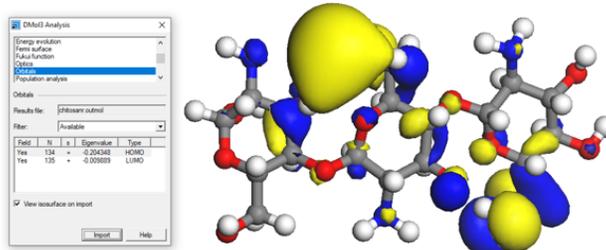
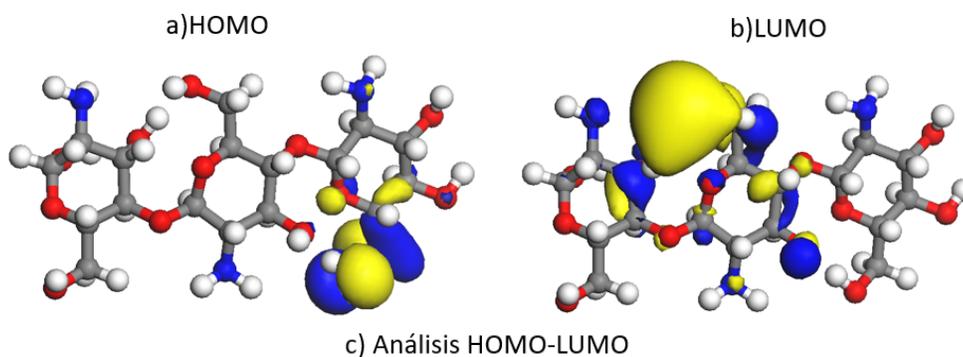


Figura 3.20 Orbitales moleculares de QS, a) HOMO, b)LUMO, c) HOMO y LUMO.

Usando el programa Dmol3 y los parámetros de entrada anteriores, se realizó el cálculo de algunas propiedades moleculares que permitieron establecer relaciones de estructura-reactividad de un oligómero de quitosano con 8 monómeros, 2 de los cuales tienen un grupo acetil. Las imágenes y las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de oligómeros de quitosano obtenidos se pueden observar en la Figura 3.21 donde se puede apreciar que la mayor reactividad del oligómero de quitosano se da en medio de la cadena en los sitios donde tiende a formar enlaces de hidrógeno. El HOMO (orbital molecular más alto ocupado) se encuentra en los átomos de la cadena en donde se forma una curva que tuerce la cadena en un ángulo aproximado de  $35^\circ$  con una energía de  $-4.989$  eV. Mientras que el LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) se encuentra en el sitio donde hay un grupo acetil en la cadena y también se curva en un ángulo aproximado de  $20^\circ$  con una energía de  $-0.826$  eV.

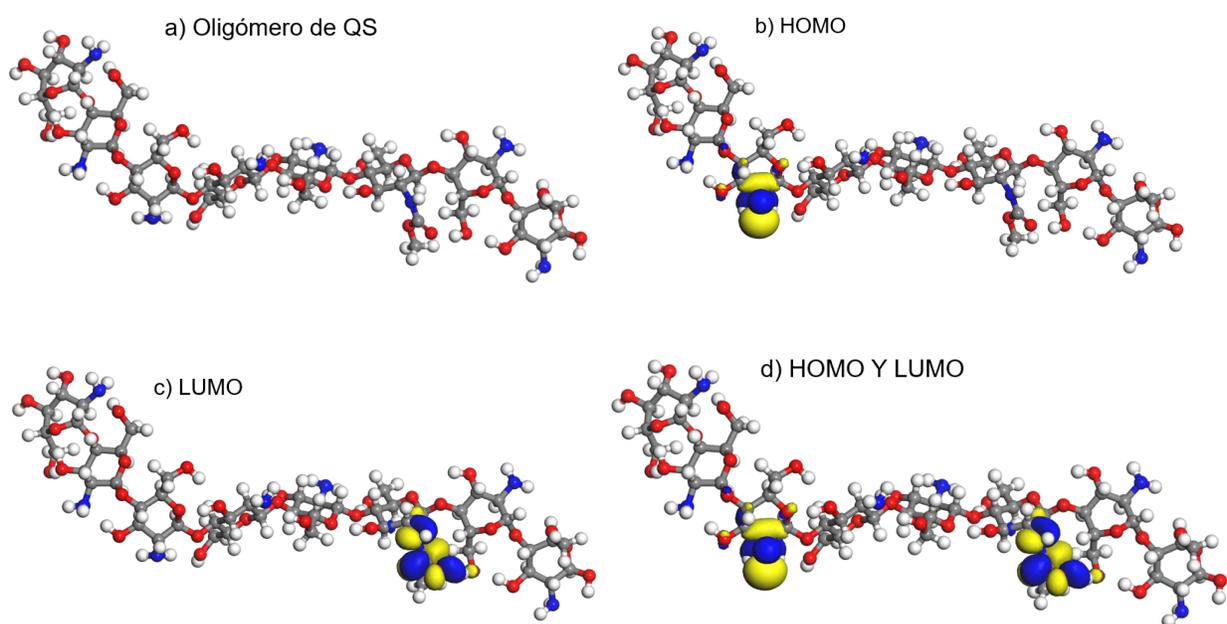


Figura 3.21. a) Oligómero de quitosano de 8 monómeros b) cálculo HOMO, c) cálculo LUMO, d) cálculo de HOMO-LUMO.

Los resultados muestran que estos sistemas tienden a ser reactivos y a formar enlaces de nitrógeno, lo que hace que el material tienda a doblarse y formar cadenas espirales o nanopartículas y a reaccionar con otros materiales de su entorno, es muy probable que esto último sea el responsable de la capacidad de adsorción del quitosano.

En la gráfica de la Figura 3.22 se puede observar el desarrollo de la convergencia del cálculo de optimización en DMol3 para el oligómero de quitosano de 8 monómeros. En la gráfica se aprecia el cambio de energía potencial en cada uno de los 50 pasos del método de optimización. Se puede observar también que el cambio de energía en cada paso es de forma lineal y la diferencia es muy pequeña. Esto se debe a que previamente se había optimizado el oligómero utilizando el método Smart Minimizer de mecánica molecular del Módulo Forcite del MS<sup>®</sup>, esto permitió hacer el cálculo de mecánica cuántica de funcionales de la densidad en un tiempo razonable con el equipo de cómputo personal, es decir, sin necesidad de recurrir al super cómputo.

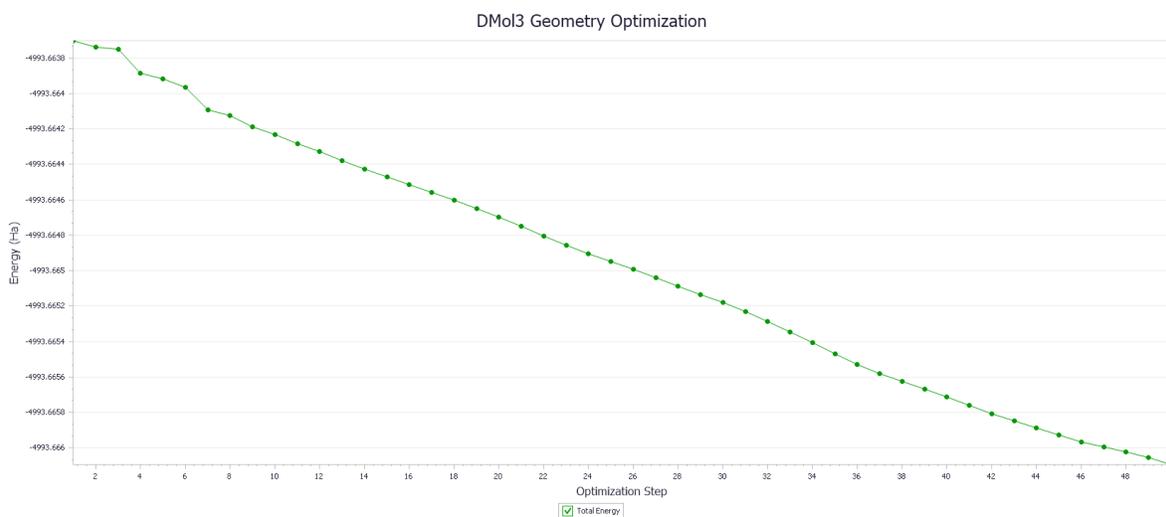


Figura 3.22 Desarrollo de convergencia del cálculo de optimización geométrica del oligómero de 8 monómeros de QS.

Los gráficos de densidad de estados brindan una imagen rápida y cualitativa de la estructura electrónica de un material y para relacionarlos directamente con resultados espectroscópicos experimentales. Una de las características del estudio electrónico de las moléculas por DFT es la posibilidad de obtener este espectro que se puede observar en la Figura 3.23.

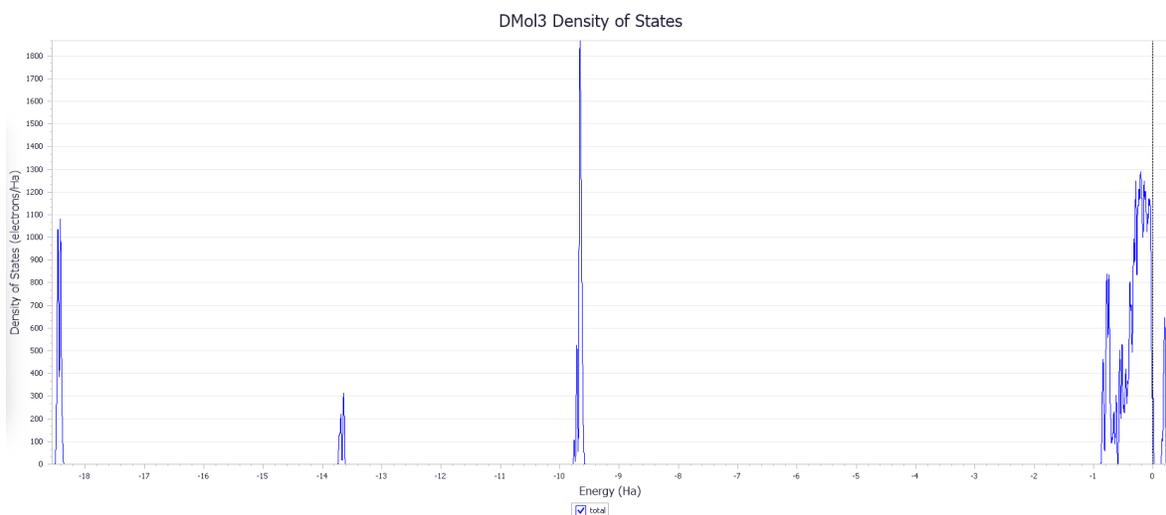


Figura 3.23 Espectro de densidad de estados del oligómero de QS.

### 3.3.2 Espectrofotometría IR del QS

Una de las características del estudio electrónico de las moléculas por DFT es la posibilidad de obtener un espectro infrarrojo (IR) del material, o en este caso, de las moléculas del QS. Con esto se abre otra posibilidad para poder comparar estos espectros IR con los del QS comercial (Sigma-Aldrich  $C_{12}H_{24}N_2O_9$  de bajo peso molecular). Según la bibliografía [Colina *et al.* 2014], se observan las bandas de los grupos OH a  $3.447\text{cm}^{-1}$  y N–H a  $3.258\text{cm}^{-1}$ , además de que a  $2.924\text{cm}^{-1}$  se observa el estiramiento C–H y a  $1.655\text{cm}^{-1}$  esta la tensión por vibración del C = O, mientras que a  $1.571\text{cm}^{-1}$  se ve la frecuencia de torsión –NH<sub>2</sub>, a  $1.423\text{cm}^{-1}$  la torsión –CH<sub>2</sub>–, a  $1.318\text{cm}^{-1}$  la tensión C–N, el estiramiento simétrico C–O se ve a  $1.076\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 3.24 se puede observar el análisis vibracional obtenido a) de un quitosano comercial y b) de la simulación por DFT del modelo del QS, donde se muestran los picos descritos con diferente intensidad, pero en ambos espectros ubicados a los mismos números de onda, con lo que se alcanza una buena similitud del QS simulado respecto al experimental.

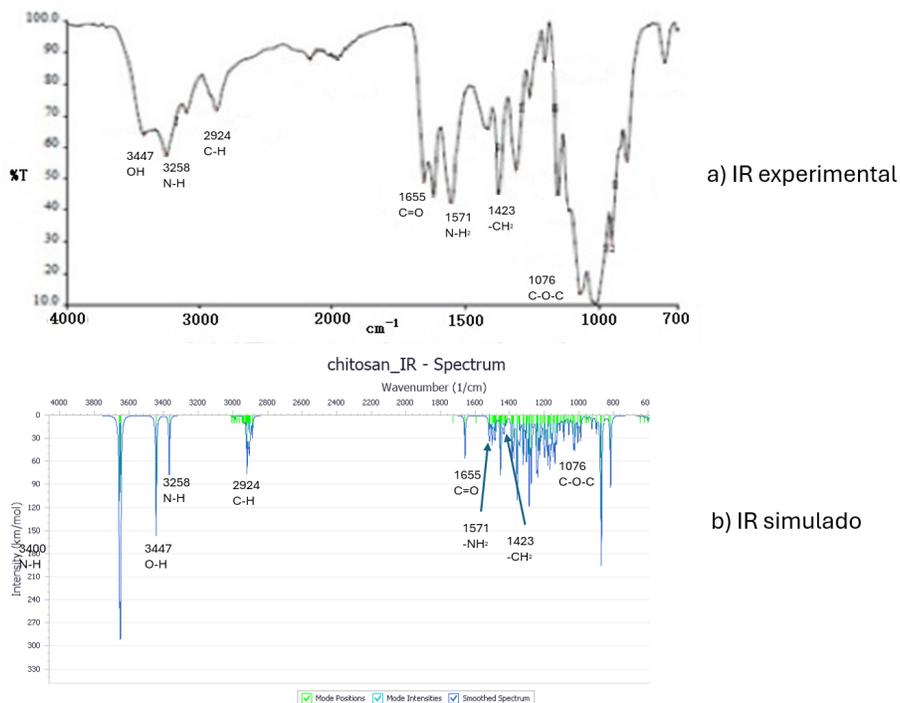


Figura 3.24 Análisis vibracional del modelo del QS a) experimental, b) simulado ( $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ).

Al igual que para el IR, DFT también permite simular un espectro Raman para el modelo del quitosano, en la Figura 3.25 se puede observar el espectro Raman a) para un quitosano comercial y b) para un QS simulado que muestran picos principales en 1429 y 3361 cm<sup>-1</sup> que corresponderían a los grupos acetilo y amino respectivamente, ambos se identifican en los espectros experimental Figura 3.5 a) y simulado b) confirmando los resultados por IR, existe una buena aproximación entre el quitosano experimental y simulado.

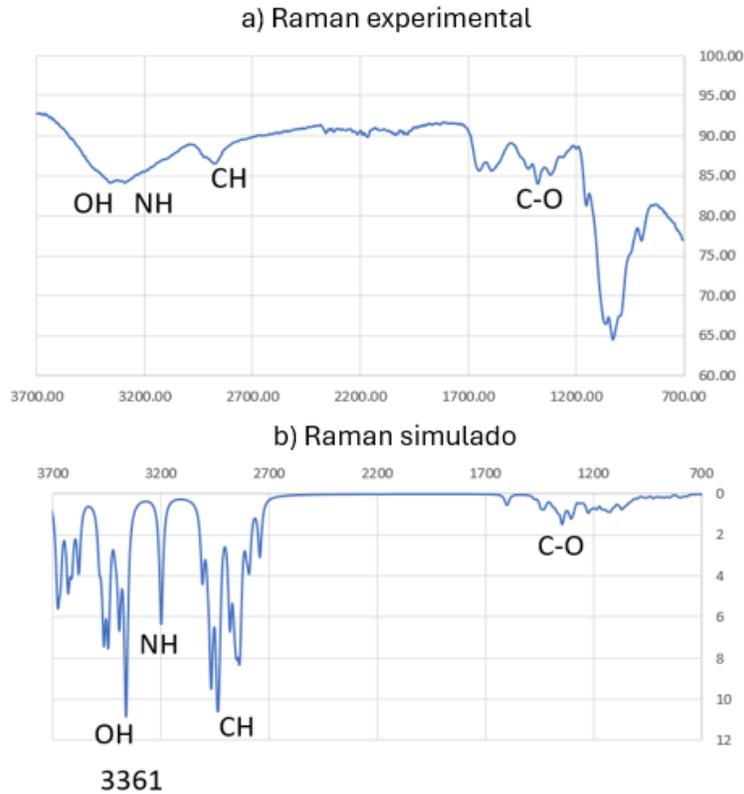


Figura 3.25 Espectroscopía Raman a) experimental y b) simulada por DFT para el modelo de QS.

### 3.3.3 Difracción de rayos X del QS

El estudio de difracción de rayos X se realizó para los modelos de QS con diferentes grados de desacetilación, para ello, se tomaron en cuenta los parámetros descritos en la literatura acerca de los estudios de difracción experimentales para la celulosa, la quitina y el quitosano. En la Figura 3.26 se presentan los espectros de difracción de rayos X que se utilizaron como ejemplo para ejecutar los simulados tomando estos como base.

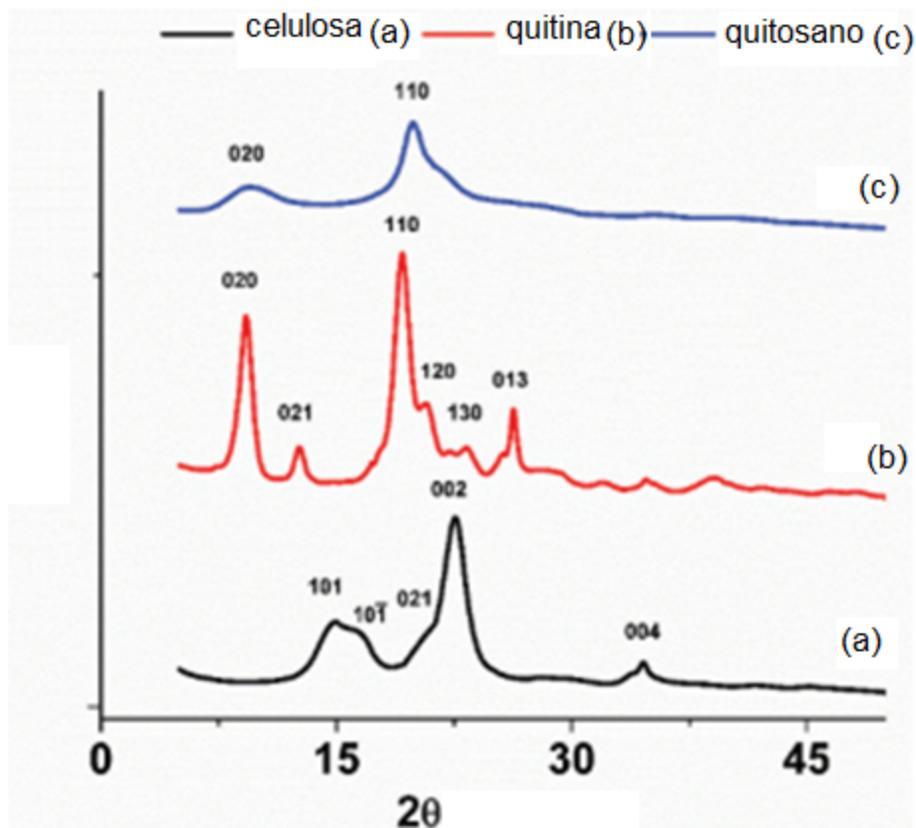


Figura 3.26 Difractograma de rayos X de Sigma-Aldrich de sus reactivos comerciales de: a) celulosa, b) quitina, c) quitosano. [Dassanayake, Acharya and Abidi, 2019].

En la literatura se reportan estudios experimentales de la cristalinidad del quitosano y de otros polisacáridos, su caracterización se realiza por medio de la difracción de rayos X, como se ilustra en la Figura 3.26. Entonces para obtener un espectro de difracción de rayos X de las moléculas de QS simuladas, se parte de que los modelos del quitosano son moleculares, no cristalinos.

Las propiedades estructurales resultantes de las simulaciones se relacionan de manera directa con los resultados de la simulación dinámica molecular (SMD). Como se hizo en otros cálculos, previo a la SMD, los modelos se llevaron a su estado de mínima energía potencial para aplicar el campo de fuerzas que se está utilizando en la simulación (COMPASS), esto permite ahorrar tiempo de cómputo en las simulaciones y lleva más rápido a los modelos que son comparables estructuralmente con los sistemas experimentales de acuerdo con la técnica de difracción de rayos X, que describe a grandes rasgos la estructura de los sistemas simulados. Posterior a la optimización geométrica por mecánica molecular, se hicieron optimizaciones geométricas mediante la

teoría de funcional de la densidad DFT utilizando el módulo Dmol3 de MS®. Los resultados de optimización y convergencia se presentan en la Figura 3.27, se observa que tanto la convergencia como la optimización geométrica se alcanzan en 2 pasos para la quitina y la celulosa, lo que significa que la optimización previa de estos modelos por mecánica molecular, usando el potencial COMPASS, había dejado a los modelos muy cercanos a su óptimo geométrico.

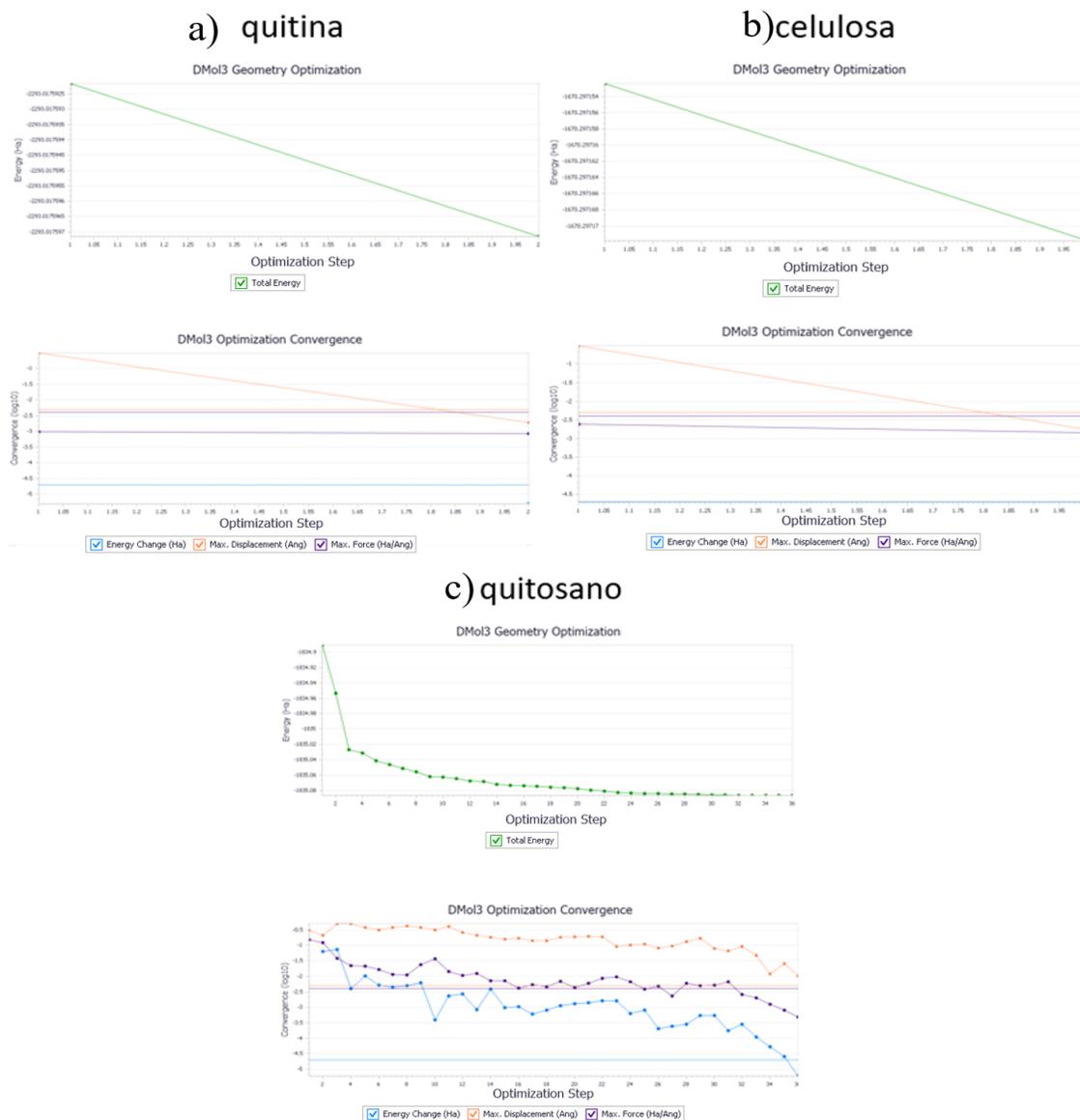


Figura 3.27 Gráficas de convergencia y evolución energética del programa Dmol3 para las moléculas de a) quitina, b) celulosa y c) QS.

A diferencia de la quitina y la celulosa que alcanzan un criterio de convergencia en 2 pasos de simulación, el quitosano requirió de hasta 36 pasos de simulación para alcanzar su óptimo geométrico, esto puede ser debido a que el modelo del quitosano optimizado con el potencial COMPASS está geoméricamente más alejado de su óptimo por DFT que los otros modelos.

Posterior a la optimización geométrica de cada uno de los modelos de quitina y quitosano a diferentes grados de desacetilación se realiza la simulación dinámica molecular de 1ns ó 1000ps con el objetivo de estabilizar los modelos a temperatura ambiente y poder comparar sus diferentes estructuras por la técnica de difracción de rayos X. En la Figura 3.28 se aprecian las gráficas de energía y temperatura de las simulaciones de los oligómeros descritos.

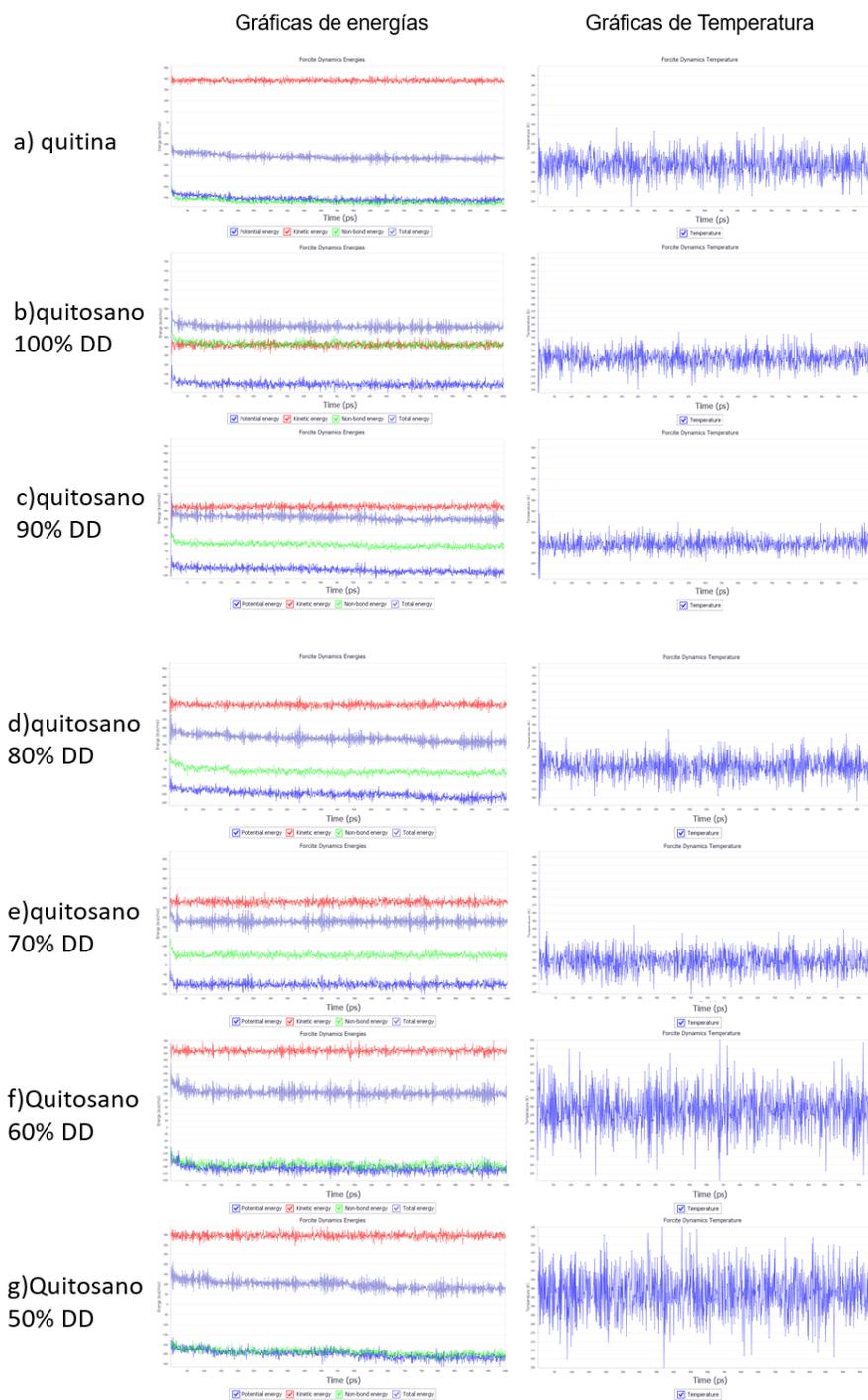


Figura 3.28 Gráficos de energías y temperatura de a) quitina, quitosano DD al b)100% y c) 90%, d) 80%, e) 70%,f) 60% y g) 50%.

Al simular la molécula del QS, se probaron diferentes grados de DD del quitosano porque se sabe que el QS comercial no está al 100% de pureza. En la Figura 3.28 se presentaron las gráficas de energía y temperatura de las simulaciones para los oligómeros de quitina y quitosano con grados de desacetilación (DD) al 100%, 90%, 80%, 70%, 60% y 50%. Se puede observar que los modelos convergen muy rápido, en 100 ps, y se mantienen a una temperatura sin variaciones importantes para los sistemas. Para formar oligómeros de 20 monómeros con diferente grado de desacetilación entre 50 y 100%, los modelos de monómeros de QS con los grupos amino y acetil, se alternaron aleatoriamente para formar el quitosano DD deseado. En la Figura 3.29 se ilustran las cadenas de oligómeros resultantes de los procesos de optimización geométrica y simulación dinámica molecular (SDM) que ya fueron descritos.

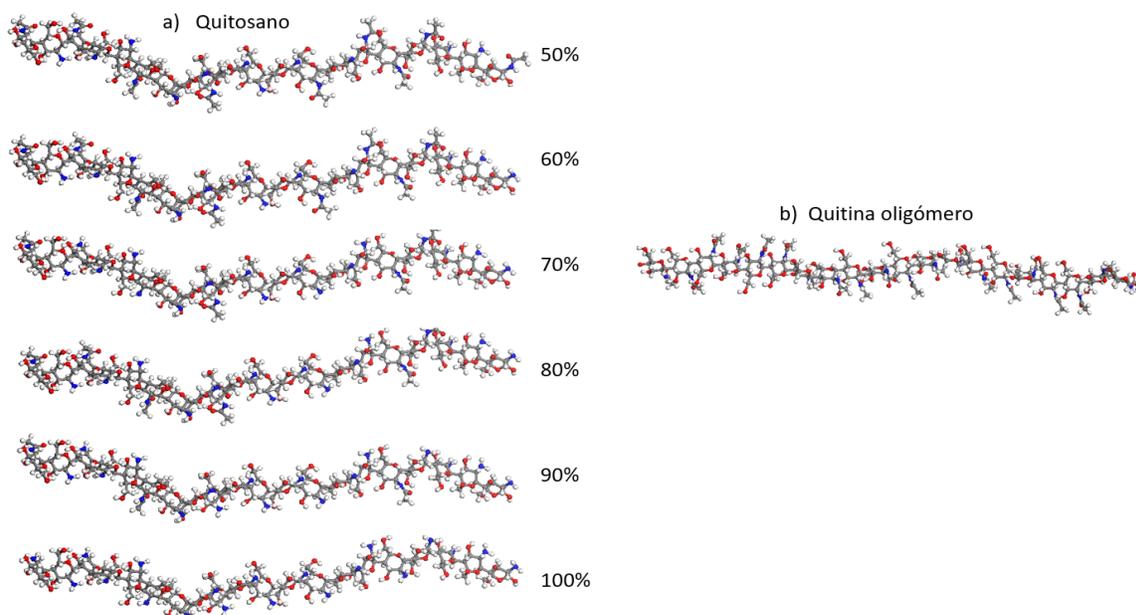


Figura 3.29. a) oligómeros de QS con diferentes grados de desacetilación. b) oligómero de quitina

De los resultados de la dinámica molecular ya obtenidos, se construyó una celda cristalina ortorrómbica para cada modelo con los parámetros de celda reportados en la literatura [Naito *et al.*, 2016] para el QS, cuyo grupo puntual es  $P_{212121}$  y parámetros de red  $a=8.129\text{\AA}$   $b=8.347\text{\AA}$   $c=10.311\text{\AA}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  (Figura 2.23). Los modelos cristalinos resultantes también se optimizaron por mecánica molecular usando los mismos

parámetros. En la Figura 3.30 se pueden ver los modelos cristalinos creados para el QS con diferentes grados de desacetilación.

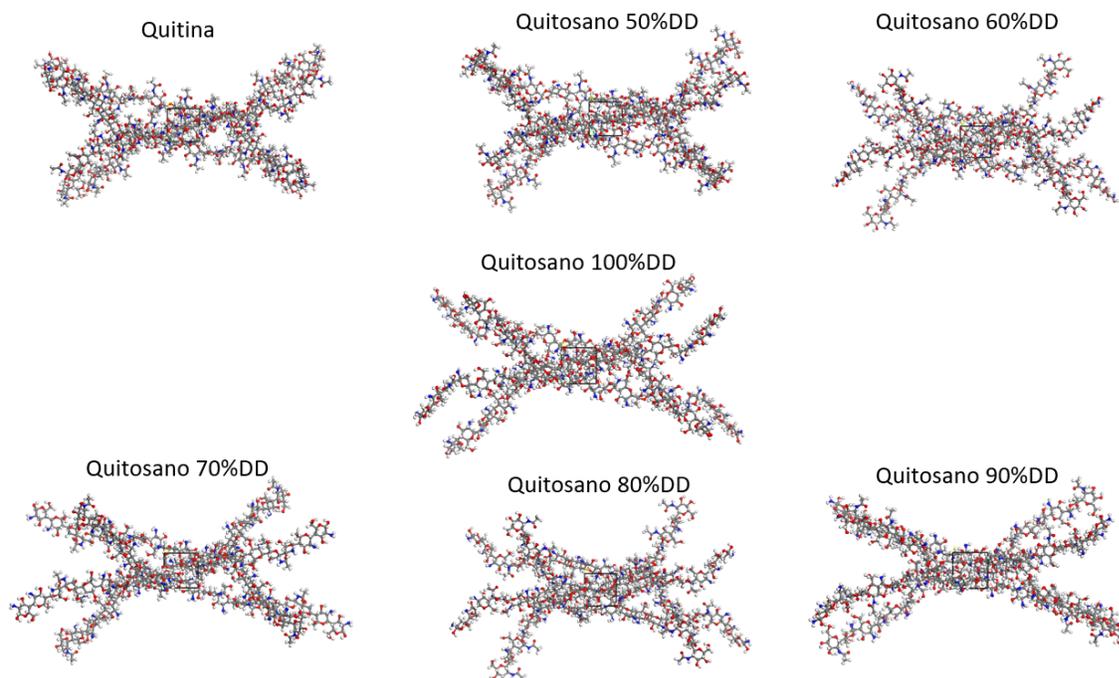


Figura 3.30 Modelos de los cristales creados para este trabajo con los oligómeros de la quitina y el QS a diferentes porcentajes de desacetilación DD.

Los parámetros utilizados para la obtención de los distintos patrones de difracción de rayos X, son los que corresponden a un equipo de rayos X de geometría Bragg-Bretano. El origen de la radiación es cobre (Cu) cuyo parámetro de longitud de onda es  $\lambda_1=1.540562\text{\AA}$ . A partir de los modelos cristalinos y los resultados estructurales obtenidos de la simulación por dinámica molecular para los diferentes modelos estudiados, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X para los modelos de la Figura 3.30 que corresponden a un QS al 100%, 70%, la quitina y el quitosano comercial, utilizando para ello el módulo Reflex también contenido en el MS®. Los resultados se ilustran en la Figura 3.31.

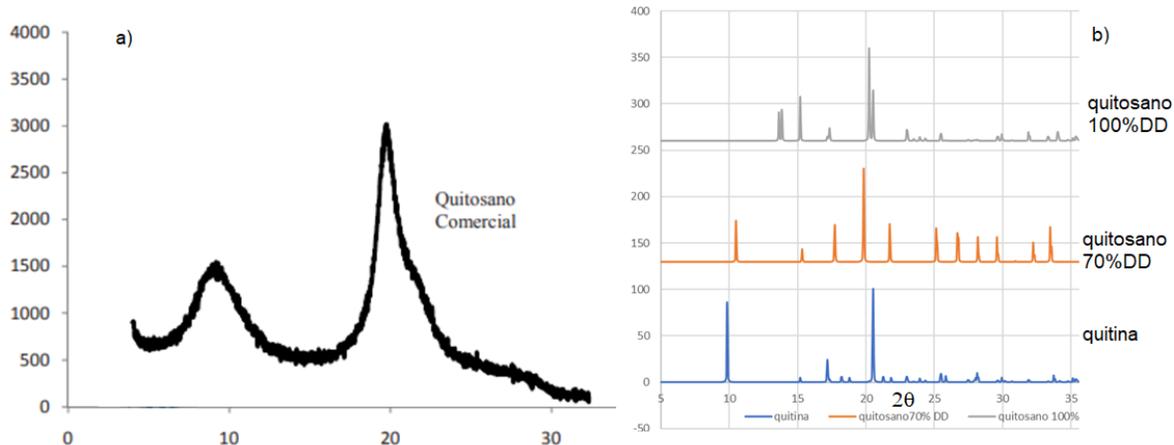
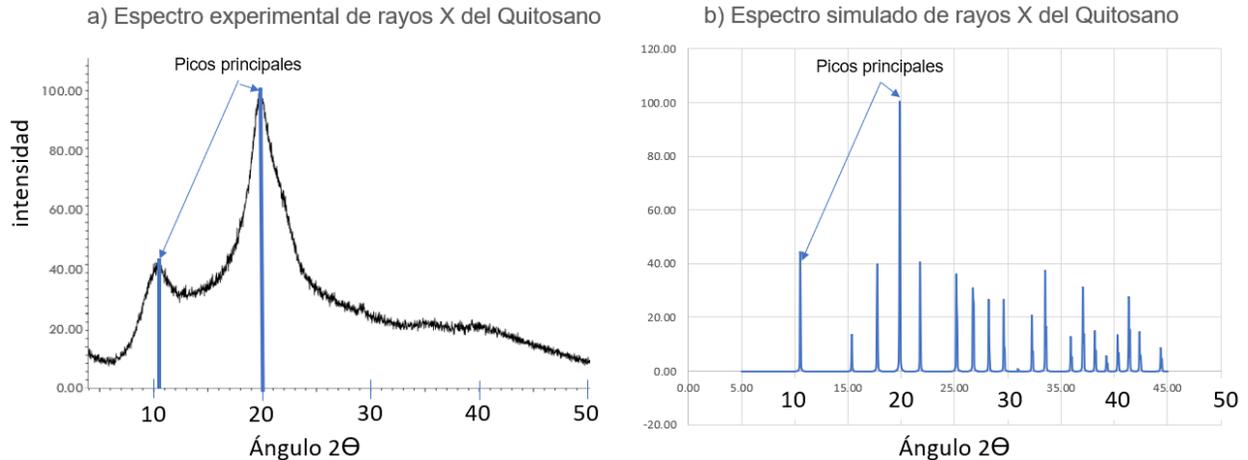


Figura 3.31 Difractograma de rayos X de a) quitosano comercial de Sigma-Aldrich y b) los modelos cristalinos de oligómeros de quitina, quitosano 70% DD y quitosano 100% DD.

En la figura 3.31 se observa la comparación de los patrones de difracción de rayos X, donde el pico de mayor intensidad se identifica en todos los espectros a un valor de  $2\theta = 20$  aprox., sin embargo, la quitina y el quitosano DD al 70% también muestran el pico secundario a un  $2\theta = 10$  aprox., lo que confirma que el QS comercial no es 100% DD.

Bajo la misma metodología, se realizó un modelo de quitosano a un 85% DD. El resultado obtenido mostró que el espectro de rayos X fue el que más se aproximó al patrón que corresponde a la muestra experimental, con el pico de mayor intensidad ubicado en un ángulo  $2\theta = 20^\circ$ , y el segundo más intenso ubicado a un ángulo  $2\theta = 11^\circ$ . El análisis de difracción de rayos X que corresponden al modelo 85% DD se muestran en la Figura 3.32 donde se observa la semejanza que existe entre el patrón de rayos X a) experimental y b) simulado. Se incluye también en la Figura 3.32 c) la estructura cristalina del modelo de QS 85% DD con el que se calculó el patrón de rayos X simulado.



Grupo espacial: P21, Parámetros de la celda:  
 $a = 4.819$ ,  $b = 9.239$ ,  $c = 10.384$ ;  $\gamma = 97.17$

Figura 3.32 análisis de difracción de rayos X, a) patrón de rayos X experimental para el QS Sigma Aldrich, b) espectro de rayos X simulado para un QS al 85% DD, c) modelo cristalino propuesto del QS.

Los espectros experimentales a) y simulado b) en la Figura 3.32 muestran el modelo más cercano, por composición química, de QS al 85% DD presenta una fase cristalina similar a las que tienen las muestras experimentales, por lo que se puede concluir que los modelos de cadenas para el QS son válidos y las simulaciones con éstos de QS que interaccionan con las nanopartículas metálicas modeladas anteriormente tendrán una validez que se basa en su comparación contra muestras experimentales.

El modelado del sistema quitosano (QS) y nanopartículas de plata (AgNPs) o óxido de plata (Ag<sub>2</sub>ONPs) se realiza uniendo sus respectivos modelos en un sistema de interacción; para lo cual, con el modelo obtenido de QS (Figura 3.32c), se prepararon modelos de cadenas de quitosano más grandes, el desarrollo de estos modelos cuya

relación de desacetilación es muy similar, puede permitir obtener algunas optimizaciones geométricas para el quitosano, utilizando el campo de fuerza “COMPASS” versión 2.8 que se encuentra en el módulo “Forcite” de Materials Studio®. La simulación de la dinámica molecular de las cadenas oligoméricas de quitosano da como resultado una espiral comparable a las fibras experimentales del QS como las que se pueden apreciar en la literatura [ Brüggemann *et al.*, 2020], Figura 3.33. Además, se incluyen las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) que confirman que el QS no presenta patrones de difracción lineal definidos, como si se observan para las nanopartículas metálicas.

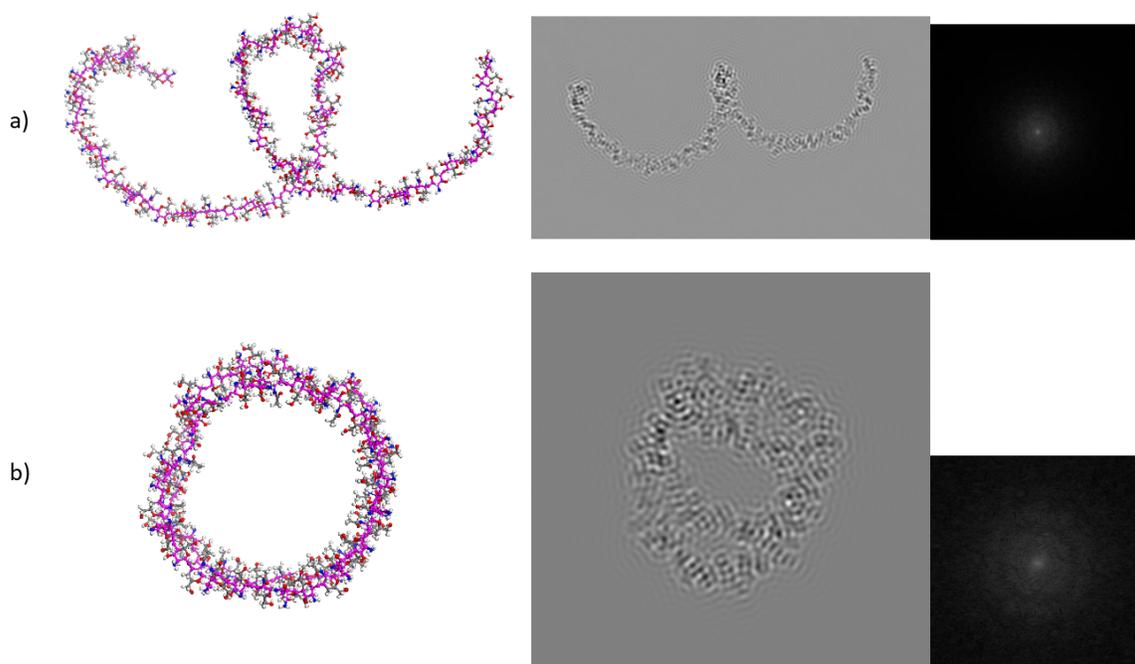


Figura 3.33 Dos vistas diferentes del quitosano con su imagen HRTEM y patrones de difracción; a) vista frontal del oligómero espiral y b) vista transversal del oligómero espiral a 90 grados en el eje x.

### 3.4 Simulación Molecular del Quitosano en interacción con nanopartículas de Ag y Ag<sub>2</sub>O

#### 3.4.1 Modelo de Lorentz

Los modelos cuánticos basados en estructuras específicas y distancias establecidas se implementan para modelos deterministas desde la perspectiva de la física cuántica. En la actualidad, los modelos basados en características de la química física cuántica

proporcionan alternativas predictivas viables y no deterministas, pero los modelos son complejos y combinan más de dos teorías. En este trabajo se presenta la teoría modelo de campos cuánticos, a través del modelo de Lorentz, aplicada en una molécula de quitosano con ramificaciones y su interacción con  $Ag_2ONPs$  en la Figura 3.34a), mientras que la Figura 3.34b muestra su imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) simulada realizada con el software SimulaTEM y su correspondiente patrón de difracción Figura 3.34c [Gómez A *et al.*, 2001; Herrera, 1989].

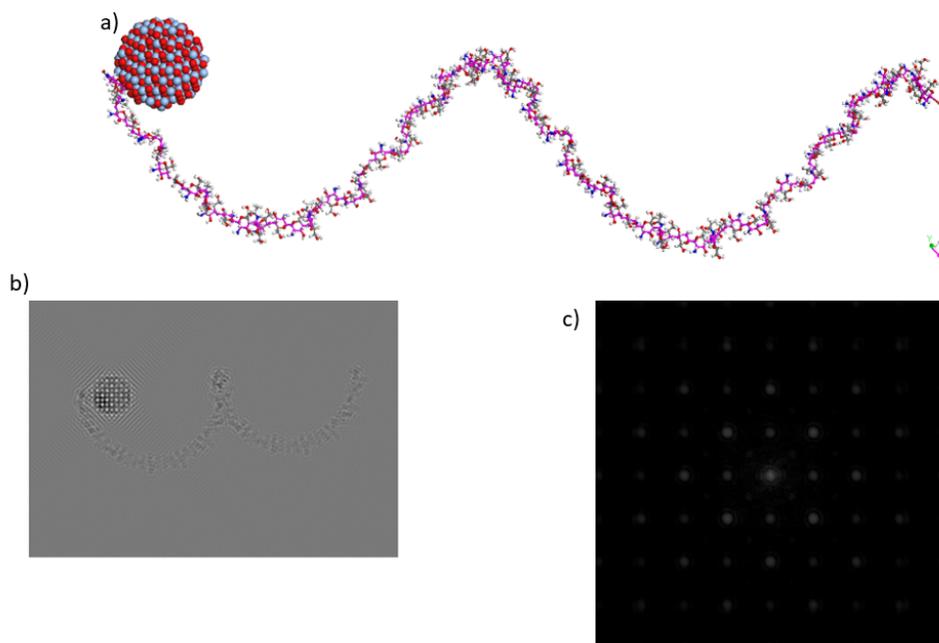


Figura 3.34 Modelo de una cadena de QS en interacción con una  $Ag_2ONP$  calculada con optimización geométrica por DFT y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.

La ecuación de Lorentz proporciona proyecciones del campo electromagnético y la inducción del campo, que combinadas con la ecuación de Schrödinger pueden demostrar la capacidad de afinidad entre átomos y moléculas considerando el espacio. En la Figura 3.35a se muestra la deformación de los campos electromagnéticos, de acuerdo con la densidad de corriente en función del campo de inducción. Se observa también que la parte inferior del quitosano tiene inducción de electrones en el campo electromagnético, lo que demuestra que existe una menor incertidumbre de las

interacciones electromagnéticas. Por otro lado, en la Figura 3.35b se analiza un solo átomo de la cadena polimérica del quitosano, la mayor incertidumbre de interacción se observa en los extremos de la cadena de átomos unidos al quitosano. En la figura 3.35c se muestra un átomo del grupo funcional, donde se observa la capacidad del grupo funcional para recibir electrones y se puede ver el principio de exclusión de Pauli por el principio de incertidumbre, ya que el momento dipolar del grupo funcional se dirige hacia el exterior de la molécula de quitosano. Mientras tanto, la Figura 3.35d muestra que dependiendo del principio del campo electromagnético, la molécula se deforma dando un balance de posibilidades de interacción entre los electrones de la capa superior y la capa inferior del QS, dado que el momento dipolar tiene un impacto en el principio de incertidumbre de Heisenberg en la ecuación de Schrödinger. Finalmente, las Figuras 3.35e y 3.35f muestran las respuestas a la deformación de los campos electromagnéticos predichos por la ecuación de Lorentz, demostrando la capacidad de recibir electrones en la última capa de energía, no obstante, la deformación de la inducción y de los campos electromagnéticos (Figura 3.35f), que verifica la capacidad de atraer energía en función de la posición de los electrones y al igual que el principio de incertidumbre, se minimiza a su mínima capacidad energética. Estos resultados confirman que el quitosano desacetilado presenta afinidad a otras moléculas, y al combinarse con la capacidad de adsorción de las Ag<sub>2</sub>ONPs, ambos materiales serán capaces de formar un material compuesto.

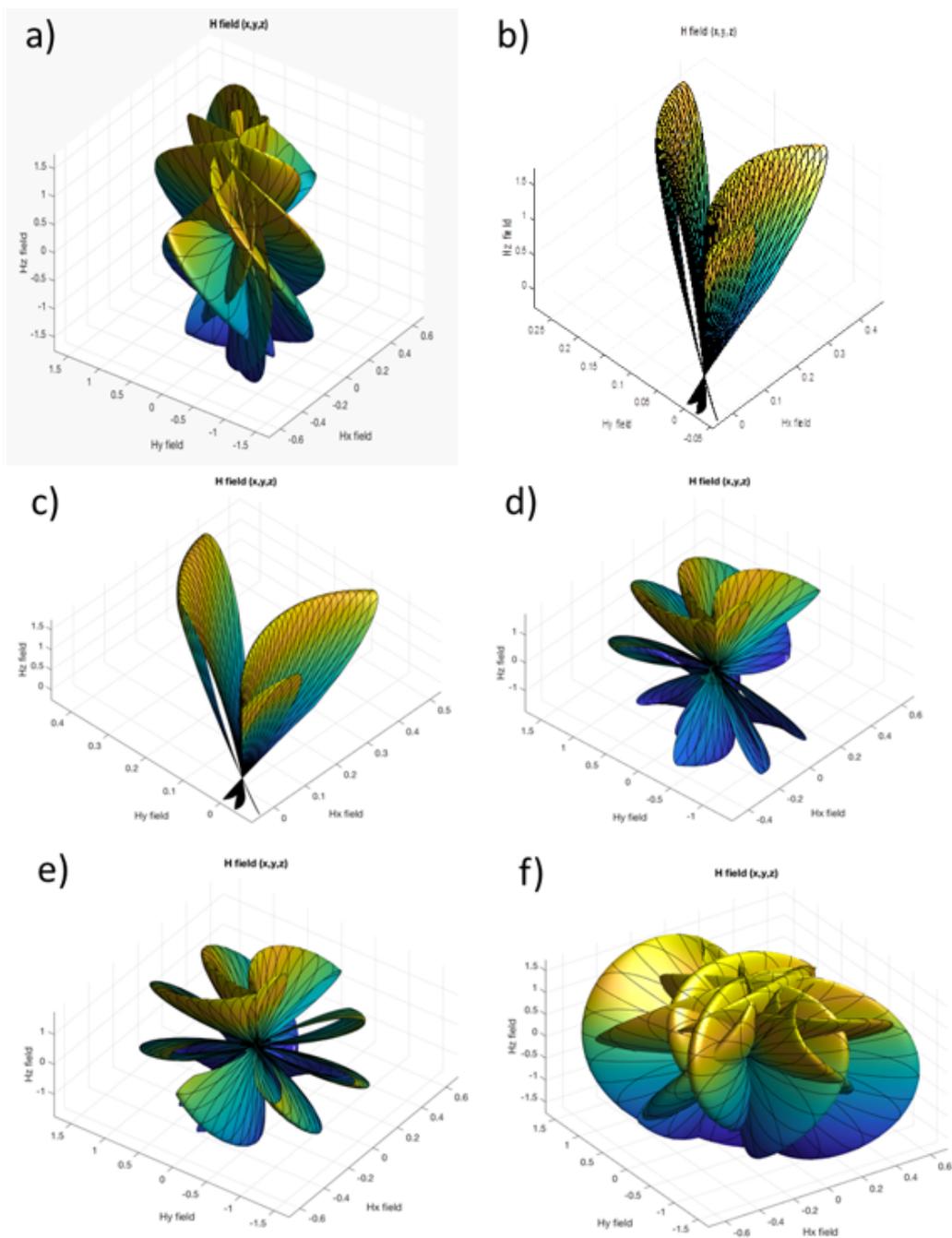


Figura 3.35. Afinidad entre átomos y moléculas por modelo de Lorentz.

La distribución de energía se puede ver en un espacio definido  $(x,y,z)$ , en este caso, las Figuras 3.36a y 3.36b muestran la distribución de energía en un espacio bidimensional. Se observa que existe una distribución de carga en la Figura 3.36a, la densidad de corriente está en la máxima inducción posible, de acuerdo con la ecuación de Lorentz

combinada con la ecuación de Schrödinger, se encontraron valores entre -15 a 15 meV, lo que indica que la cadena polimérica en interacción con la Ag<sub>2</sub>ONP no está optimizada. Además, el intervalo de energía muestra el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli, es decir, hay una probabilidad mínima de interacción de los electrones circundantes con los contenidos en la cadena principal de quitosano, y sin la minimización de la energía, hay una probabilidad mínima de interacción con otros tipos de partículas. En tanto, en las Figuras 3.36b y 3.37 se minimizó la energía en la cadena polimérica y se obtuvo un intervalo de energía entre -0.1 a 0.1 meV. Esto indica que hay una compactación de los electrones en un campo electromagnético inducido, lo que aumenta la probabilidad de saltar el cuanto de energía en los orbitales exteriores, disminuyendo la incertidumbre y la exclusión de electrones en un orbital energético. En las Figuras 3.36c, 3.36d y 3.36e se determinó la capacidad de los átomos de carbono (C) y oxígeno (O), presentes en la estructura del quitosano, para mostrar la cantidad de energía en los campos (x, y,z), determinada por la ecuación de Lorentz-Schrödinger. Dado que se trata de un modelo determinista, proporciona la incertidumbre de interacción de los electrones de la molécula en estudio y que está determinada por la probabilidad de interacción en función del momento dipolar y la electronegatividad de los electrones y átomos presentes. En el caso de la cadena de quitosano, se observó que existe una menor dispersión de energía en la dirección del campo electromagnético inducido, con un intervalo de carga de -5 a 10 meV, y con mayor probabilidad en un campo de máxima electronegatividad, lo que demuestra que el oxígeno tuvo una incidencia en el campo electromagnético. Estos resultados mostraron que la ecuación de Lorentz tiene una gran capacidad para predecir los campos cuánticos inducidos por macromoléculas.

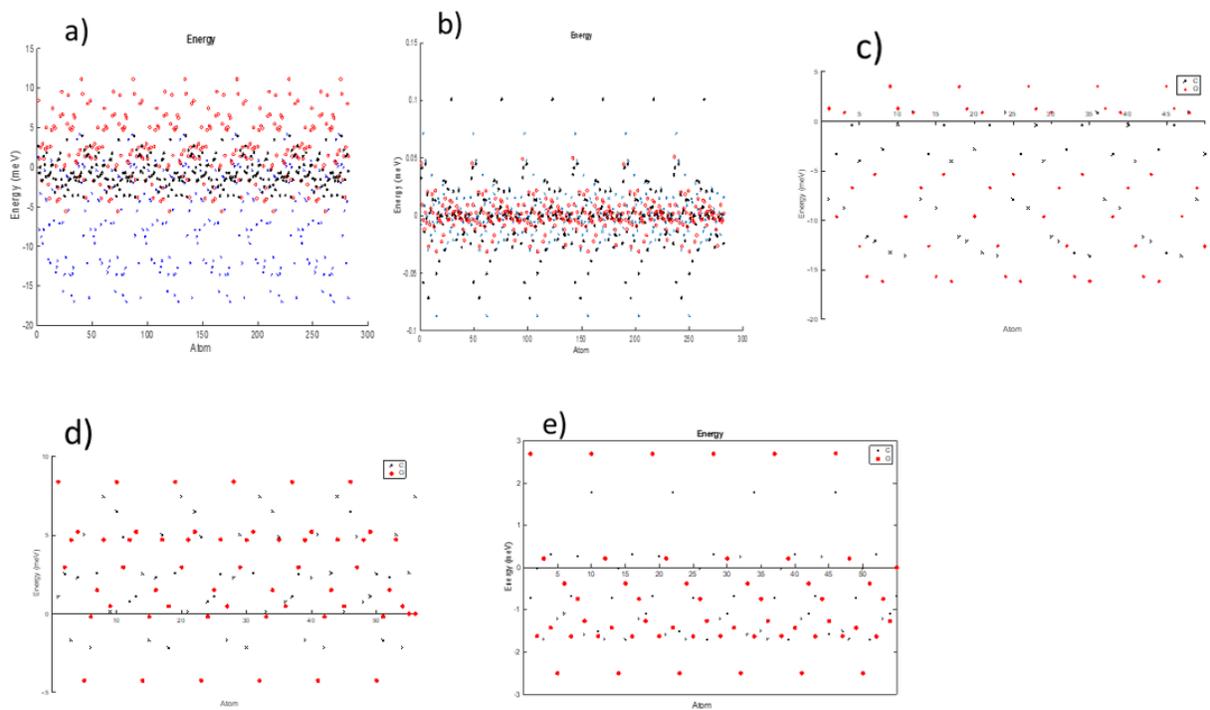


Figura 3.36. Distribución de energía en un espacio definido (x,y,z).

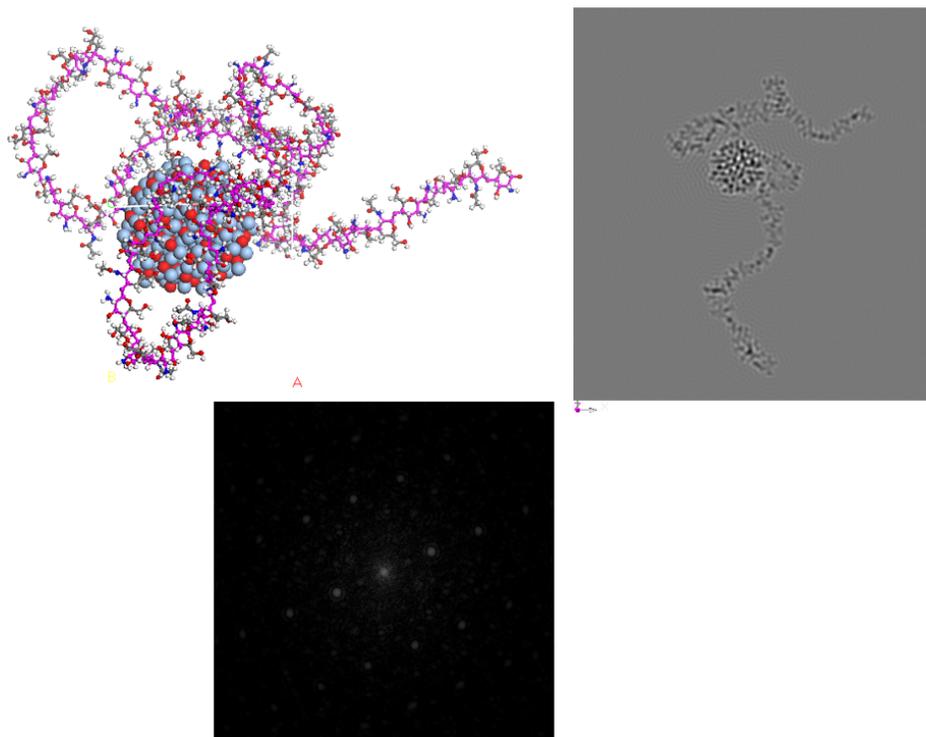


Figura 3.37 Modelo de una cadena de QS en interacción con una  $Ag_2ONP$  en un sistema de mínima energía calculada con DFT y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.

### 3.4.2 Simulación dinámica molecular del compuesto QS-AgNPs

La simulación molecular permite identificar y comprender las propiedades físicas y químicas, como la reactividad del material compuesto producido, tal como el quitosano y las nanopartículas de plata compuestas, así como su flexibilidad de datos, estabilidad y otras características que permitirán tener una mejor comprensión de sus propiedades y particularidades para aplicaciones del material compuesto descrito. Los materiales compuestos, sintetizados a partir de polímeros y nanopartículas metálicas, podrían estudiarse con simulaciones moleculares antes de su preparación en el laboratorio ya que la incorporación de cargas nanométricas en una matriz polimérica representa un aumento significativo de sus propiedades fisicoquímicas [Cortes, Valenzuela y Pena, 2022; Shariatinia, y Mazloom, (2020)].

Los modelos de nanopartículas de plata (AgNPs) y de nanopartículas de óxido de plata (AgO<sub>2</sub>NPs) se utilizaron para anexarlos a la celda de simulación con moléculas de agua usando el módulo Amorphous cell del MS<sup>®</sup> de manera análoga a la descrita en la sección 2.3.2. En la Figura 3.38 se ve el modelo que se eligió de nanopartícula de plata es un gemelamiento-simple de 923 átomos y masa neta de 99562.2 amu la función de distribución radial que describe su estructura se puede ver en la Figura 3.39.

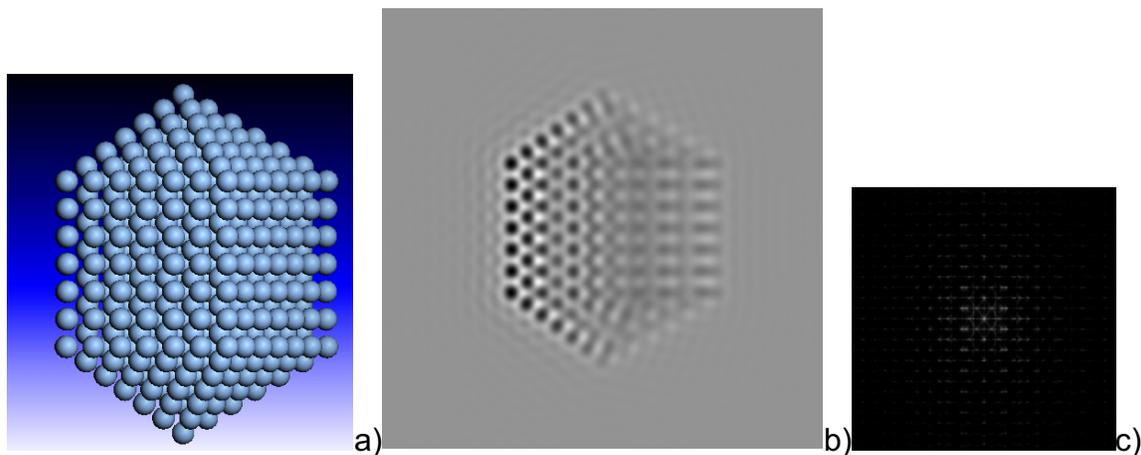


Figura 3.38. a) Modelo de AgNP, b) Imagen de TEM simulada, c) patrón de difracción simulado.

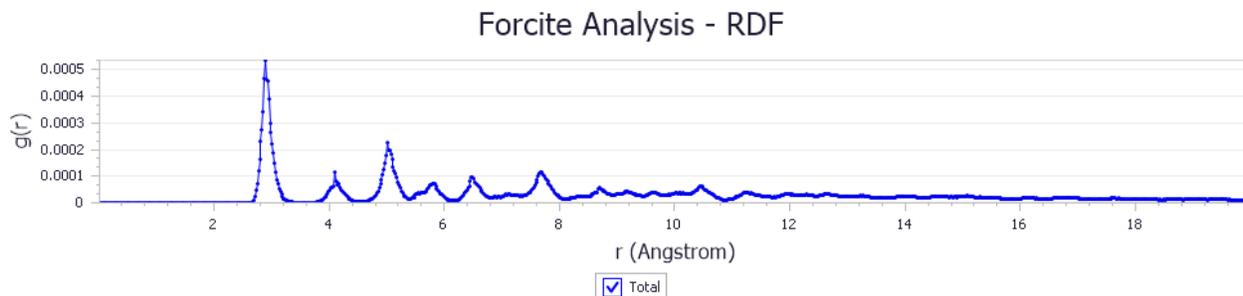


Figura 3.39 Gráfica de distribución radial del modelo AgNP

El modelo para el sistema de simulación con una nanopartícula de Ag se presenta en la Figura 3.40 a) y su optimización geométrica en la Figura 3.40 b), estos sistemas se presentan juntos para su facilidad de comparación. Se observa que al optimizar la celda de simulación ésta se comprime y casi toma la forma de la nanopartícula metálica, mientras que la cadena de QS y las moléculas de agua rodean por completo a la partícula.

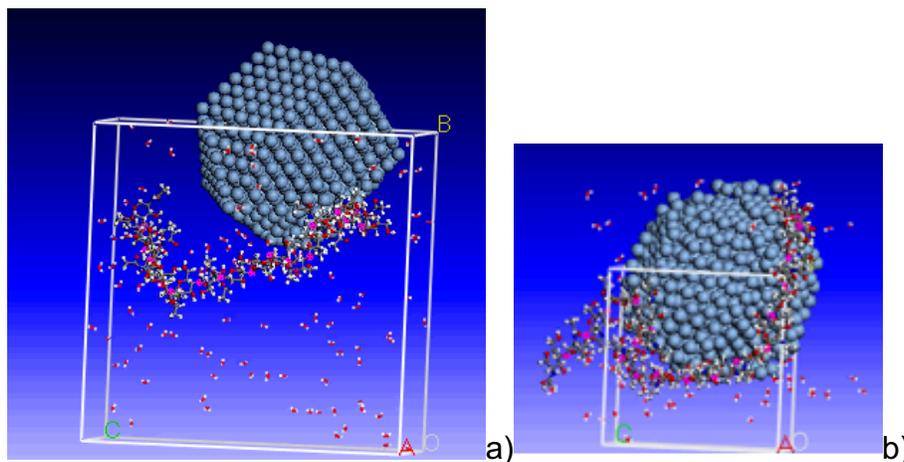


Figura 3.40 a) Modelo de una AgNPs y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua. b) Modelo optimizado del sistema de la Figura a).

En la gráfica de optimización geométrica de este sistema se observa que converge rápidamente hacia un mínimo de energía potencial, lo cual indica que es un sistema estable, sin embargo, la estructura de la nanopartícula metálica parece cambiar, por lo que se hace un análisis de estructura a la nanopartícula mediante el cálculo de la gráfica

de distribución radial (Figura 3.41) donde se observa que la estructura es la misma que para la partícula metálica original que se puede comparar con la gráfica de la Figura 3.2.

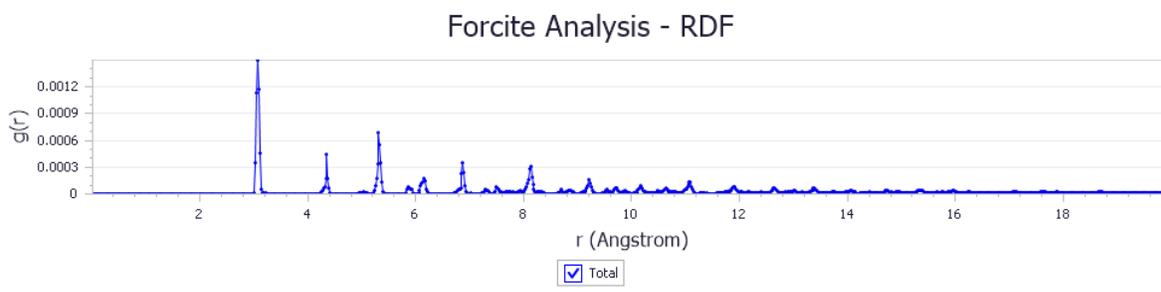


Figura 3.41. Gráfica de distribución radial del modelo AgNP interactuando con quitosano.

Derivado de estos resultados el sistema que se elige para comenzar la simulación dinámica molecular es el de la Figura 3.40 a), antes de ser optimizado geoméricamente el sistema.

Los parámetros para la simulación dinámica molecular del sistema con nanopartícula metálica se presentan en la figura 3.42. Como ya se había comentado, se eligió el ensamble estadístico NPT (isotérmico-isobárico), a presión y temperatura constantes con un termostato de Nose y baróstato de Berendsen, para mantener la presión y temperatura constantes y mantener el volumen variable de la celda y poder realizar cálculos de la densidad del sistema y tener con ello un punto de comparación con experimentos reales.

En la Figura 3.42 se puede observar el resultado del sistema estabilizado a 298 K durante 10 ns, el cual prácticamente no cambia del sistema inicialmente optimizado que se observa en la Figura 3.43, siendo el cambio más notable la separación de las moléculas de agua que prácticamente rodean al sistema de la nanopartícula, que a su vez es envuelta por completo por la cadena polimérica de QS la cual aleja a dichas moléculas de agua de la nanopartícula.

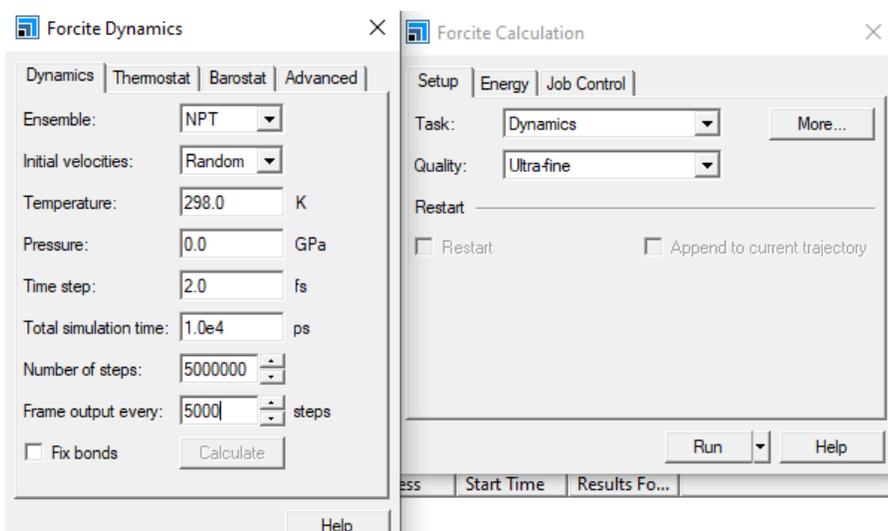


Figura 3.42. Parámetros de la simulación dinámica molecular de los sistemas QS-AgNPs agua.

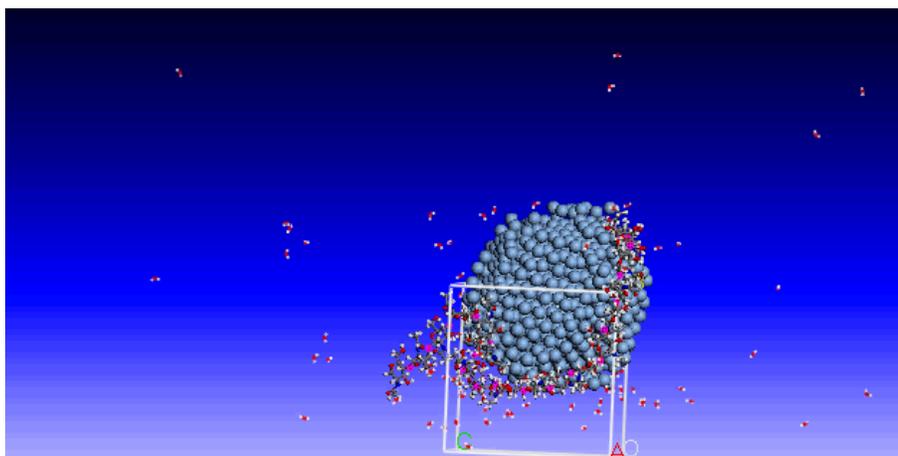


Figura 3.43 Modelo de un QS-AgNPs con solvente de agua.

En la Figura 3.44 se observa el comportamiento de la densidad del sistema, la que se estabiliza a los 2 ns (2000 ps) en  $2.9 \text{ g/cm}^3$  y ya no varía durante toda la simulación, pudiéndose comparar con el análisis de los componentes de energía del sistema que se presentan en la Figura 3.45, donde se observa que la energía del sistema también se estabiliza a los 2ns. Cabe señalar que la densidad de la plata es de:  $10.49 \text{ g/cm}^3$ , mientras que la del quitosano es de  $1 \text{ g/cm}^3$  (dato tomado de: <sup>2</sup>), que es similar a la del agua a temperatura ambiente (298 K).  $0.9970 \text{ g/cm}^3$ , sin embargo, la del sistema cambio

<sup>2</sup> [Chitosan | 9012-76-4 \(chemicalbook.com\)](http://Chitosan|9012-76-4(chemicalbook.com))

después de la simulación de 1 a 2.9g/cm<sup>3</sup>. Este efecto es provocado por la presencia de la plata en interacción con el sistema de agua y quitosano. Lo cual demuestra que se forma un solo sistema para los modelos presentes en éste.

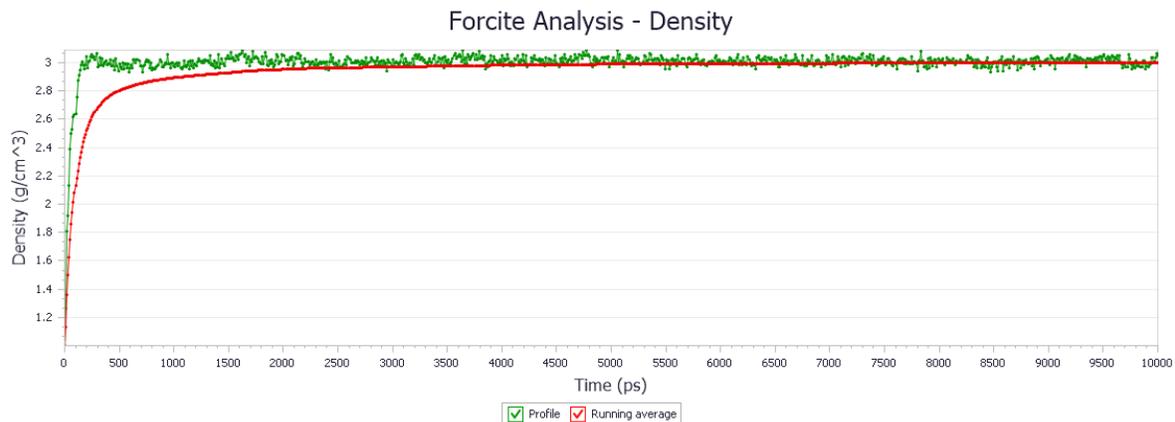


Figura 3.44 Gráfica del análisis de la densidad del sistema.

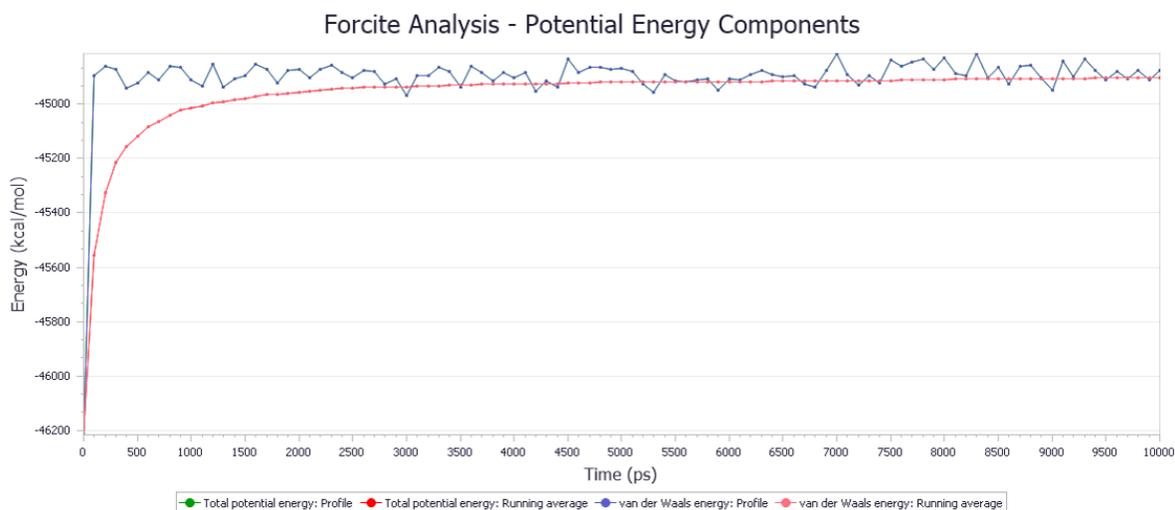


Figura 3.45 Gráfica del análisis de los componentes de energía del sistema.

### 3.4.3 Simulación dinámica molecular del compuesto QS-Ag<sub>2</sub>ONPs

El modelo para las Ag<sub>2</sub>ONPs (Figura 3.46) que se eligió tiene una fórmula química de O<sub>283</sub> Ag<sub>532</sub> y su tamaño es similar al de las AgNPs aunque tiene un peso neto de 61913.5 amu. Estos modelos se escogieron porque son lo suficientemente estables para no destruirse cuando se construye la celda de simulación con la cadena de QS, ya que las

pruebas que se hicieron con modelos de menor tamaño no conservaban su estructura, también por esta razón se presenta su gráfica de distribución radial (Figura 3.47).

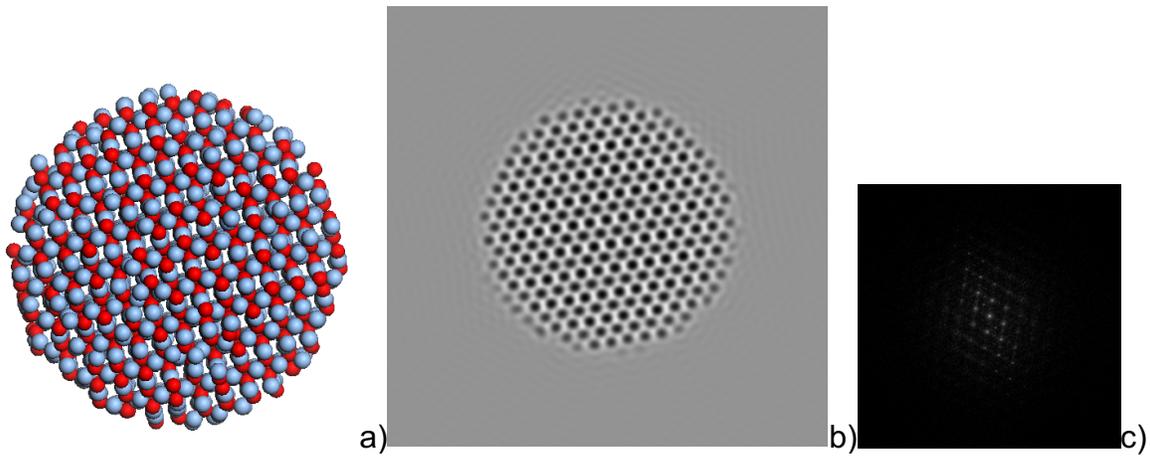


Figura 3.46. a) Modelo de  $\text{Ag}_2\text{ONP}$ , b) Imagen de TEM simulada, c) patrón de difracción simulado.

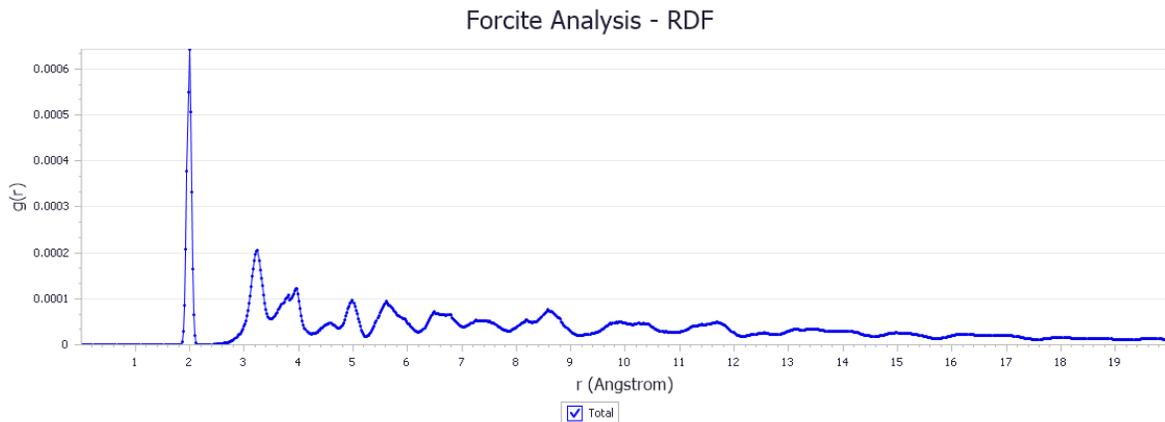


Figura 3.47 Gráfica de distribución radial del modelo  $\text{Ag}_2\text{ONP}$ .

La Figura 3.48 a) muestra el modelo que se desarrolló para este trabajo, en interacción con una cadena de QS dentro de caja de simulación con moléculas de agua como solvente, mientras tanto, la Figura 3.48 b) muestra su imagen de microscopio electrónico de transmisión (TEM) simulada realizada con el software SimulaTEM y su correspondiente patrón de difracción [Gómez A *et al.*, 2001; Herrera, 1989].

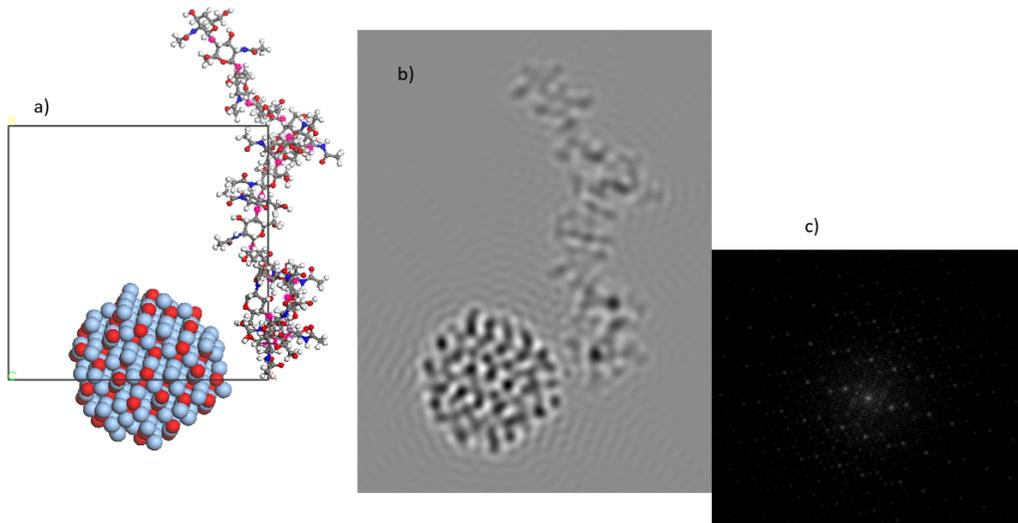


Figura 3.48 Nanopartícula de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en un sistema junto con una cadena de quitosano y moléculas de agua como solvente.

La optimización geométrica del modelo para el sistema QS-  $\text{Ag}_2\text{O}$  NP se presenta en la Figura 3.49, a estos modelos se les aplicó una optimización geométrica utilizando el método “Smart Minimizer” en el módulo “Forcite” del MS®, el campo de fuerza “COMPASS y el espectro de convergencia en 500 pasos, el modelo resultante se presenta en la Figura 3.50.

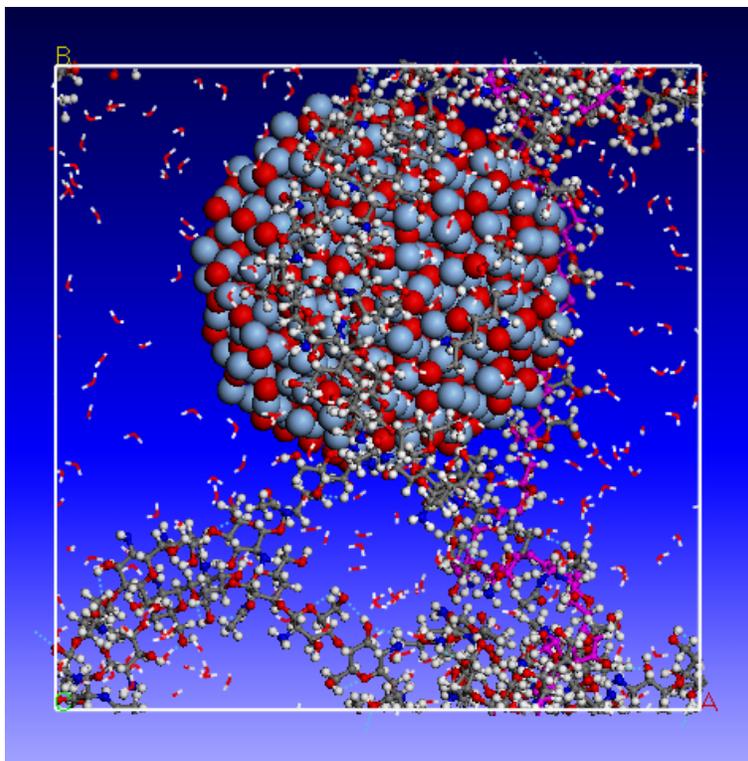


Figura 3.49 Modelo de una  $Ag_2ONPs$  y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.

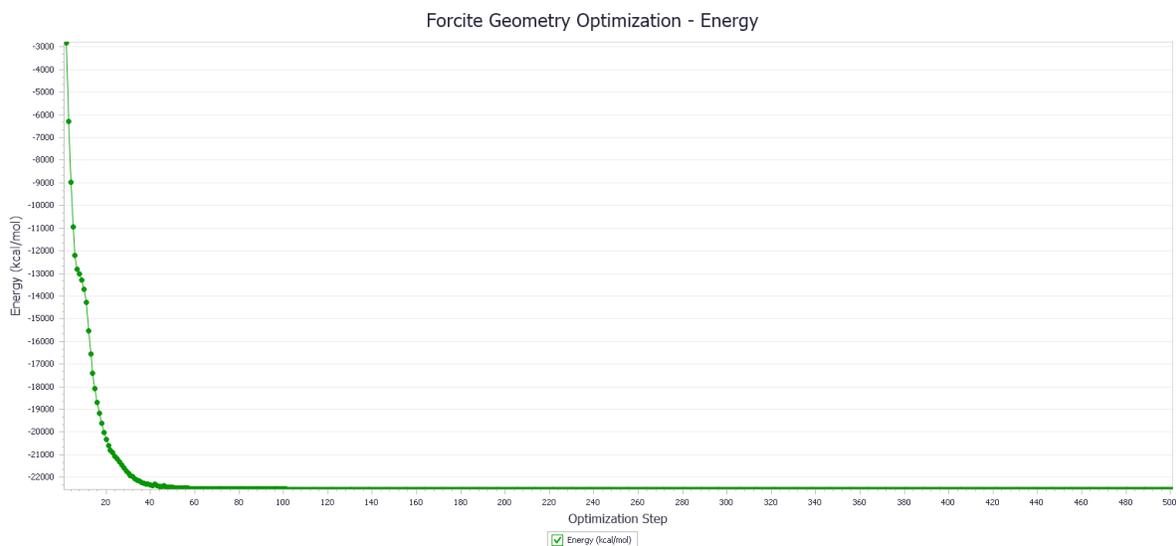


Figura 3.50 Gráfica de optimización de energía.

En la Figura 3.50 se puede observar que a partir del paso 50 de optimización la energía del sistema no sufrió cambios, sin embargo, su criterio de convergencia se alcanzó hasta el paso 500, aunque se observa que el sistema en general no sufrió cambios significativos para llegar a un estado de mínima energía potencial. De igual forma en la

Figura 3.51 se puede ver que la gráfica de distribución radial para la  $\text{Ag}_2\text{ONP}$  no sufrió cambios significativos por lo que se puede concluir que conservo su estructura como se esperaba.

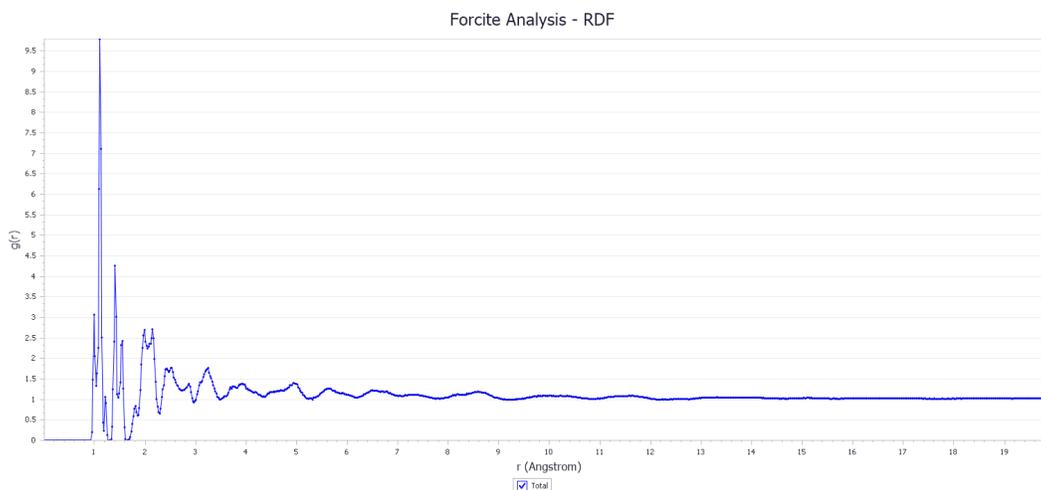


Figura 3.51. Gráfica de distribución radial del sistema QS- $\text{Ag}_2\text{ONP}$ .

Posteriormente, se realizó una simulación de dinámica molecular en el ensamblaje (NPT) en Materials Studio® de modelos para tamaños de partículas de Ag con radio 11 a 25 Å con QS, a temperatura ambiente (298 K), con un tamaño de paso de 2 fs y un tiempo total de simulación de 10000ps o 10ns. El sistema resultante se presenta en la Figura 3.52.

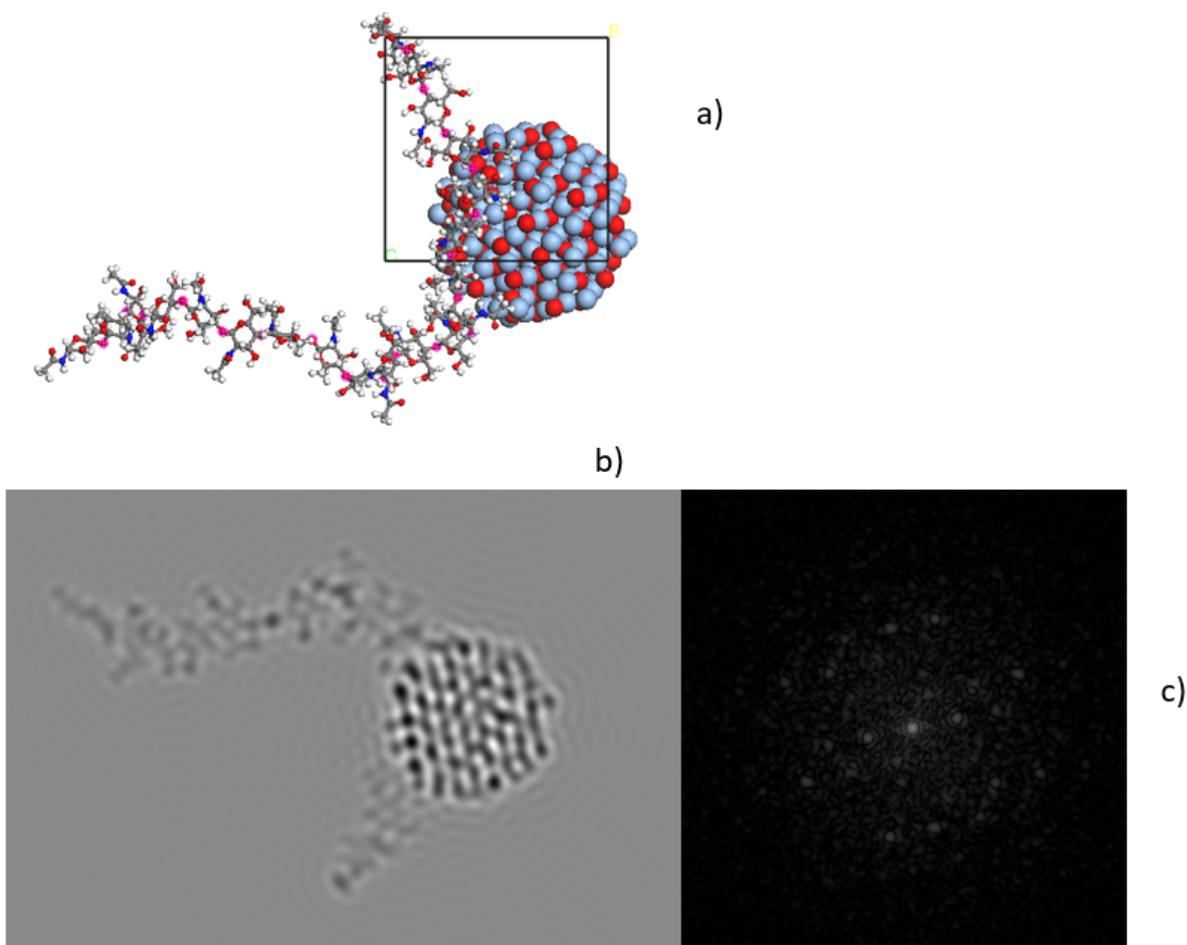


Figura 3.52 Modelo de una  $Ag_2ONPs$  y un oligómero de QS optimizado dentro de una celda de simulación con moléculas de agua.

En la Figura 3.52a se observa el modelo propuesto que resultó del acoplamiento de adsorción de los sistemas quitosano- $Ag_2ONP$ , es un acoplamiento físico de las  $Ag_2ONP$  sobre la superficie de la nanopartícula de QS, ya que la adsorción se estableció debido a las fuerzas de atracción entre los átomos del adsorbato y la superficie del sustrato. Si estas fuerzas corresponden a la energía de Van der Waals, como se observa en la imagen de microscopía electrónica simulada del sistema (Figura 3.52b), conducen a una fisisorción en la superficie del adsorbente QS, lo que resulta en interacciones intermoleculares débiles entre ambos componentes del sistema. Los modelos que aparecen en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM)

observados en la Figura 3.33 y la Figura 3.46 se combinan en un sistema que se muestra en la Figura 3.52b. Las Ag<sub>2</sub>ONP muestran un patrón de líneas característico de los materiales metálicos, mientras que el QS no, tal y como se observa en la Figura 3.52a, lo que confirma la diferente naturaleza de los materiales utilizados. Se confirma la estabilización del sistema, que ya se apreció en la primera parte de la simulación y en la interacción química del QS y la Ag<sub>2</sub>ONP haciendo posible detectarla en la imagen de microscopía electrónica simulada (Figura 3.52b), donde las características observadas antes de la optimización geométrica no cambiaron, se conservó el patrón de difracción lineal para las nanopartículas metálicas y la ausencia del mismo patrón para el QS. Así mismo, se observó también una molécula más compacta y ligeramente menos lineal debido a la optimización geométrica. El espectro de energías de la simulación de dinámica molecular del sistema se presenta en la Figura 3.53 así como sus respectivos espectros de temperatura (Figura 3.54). La evolución de la densidad del sistema se presenta en la Figura 3.55, y también se muestran la evolución de los componentes de la caja de simulación en la Figura 3.56. En todos ellos se observa poca o nula variación, lo que indica que se estabilizó el sistema QS-Ag<sub>2</sub>ONP.

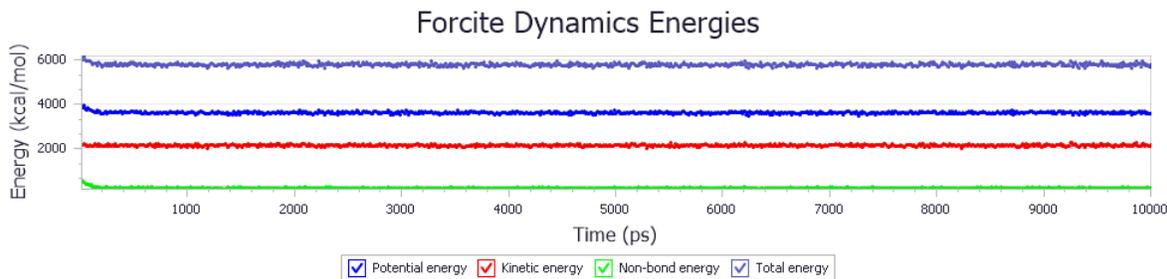


Figura 3.53 Gráfica de energías de la SDM del sistema.

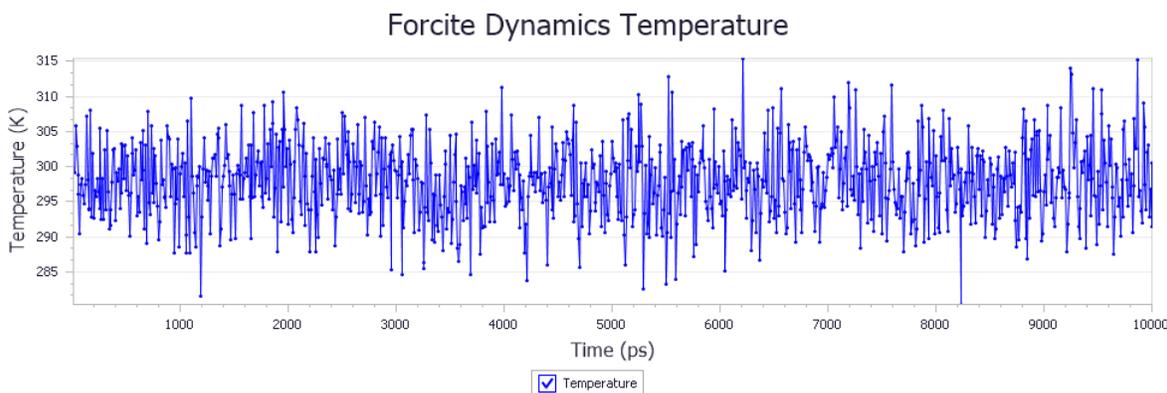


Figura 3.54 Gráfica de temperaturas de la SDM del sistema.

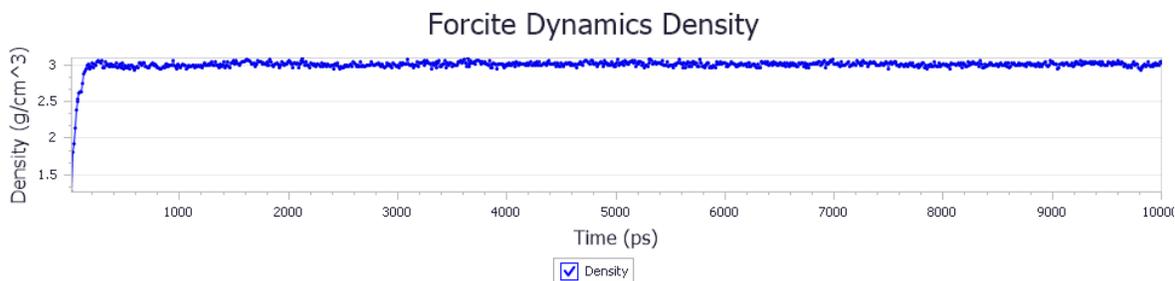


Figura 3.55 Gráfica de la densidad de la SDM del sistema de la Figura 4.12 b).

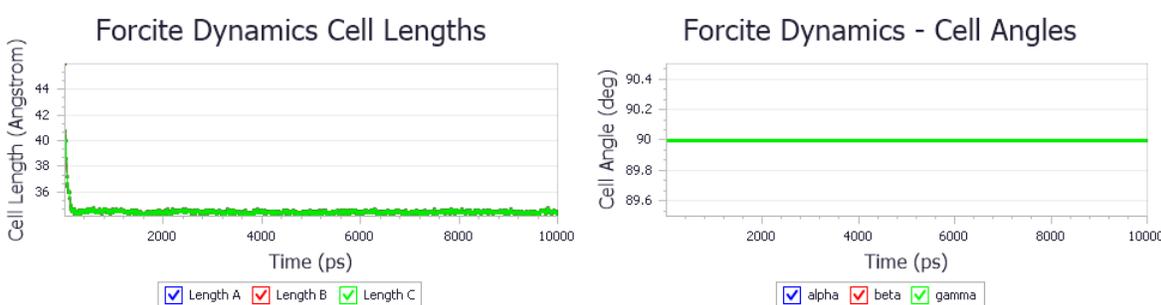


Figura 3.56 Gráficas de los componentes de la celda de simulación del sistema QS-Ag<sub>2</sub>ONP.

Se puede observar que el sistema se estabiliza en los primeros 50 ps y mantiene sus parámetros de energía estables durante el resto de la simulación (Figura 3.53). La temperatura se mantuvo de igual forma en un rango estable durante toda la simulación (Figura 3.54), lo que permite elucidar que el sistema compuesto QS-Ag<sub>2</sub>ONP es muy estable. La densidad (Figura 3.55) de igual forma dentro de los primeros 100ps llego a 3.1 g/cm<sup>3</sup> y se mantuvo estable durante el resto de la simulación. Cabe señalar que la densidad del Ag<sub>2</sub>O metálico es de 7.14 g/cm<sup>3</sup> y como se mencionó en la sección anterior, la densidad del QS es de 1g/cm<sup>3</sup>. En la sección anterior se obtuvo una densidad del compuesto QS-AgNP de 2.9g/cm<sup>3</sup>, por lo que se puede decir que según la simulación se obtienen 2 compuestos diferente densidad: QS-Ag<sub>2</sub>O 3.1g/cm<sup>3</sup> y QS-AgNP de 2.9g/cm<sup>3</sup>, lo que confirma lo observado en el análisis de HRTEM.

En la Figura 3.57 se pueden apreciar con más detalle los procesos de interacción que se dan en el sistema QS-Ag<sub>2</sub>O de simulación, en donde se puede observar la formación de enlaces que se crean entre las moléculas del QS y la superficie del Ag<sub>2</sub>O, así como también se pueden observar las moléculas de agua que son repelidas por el QS.

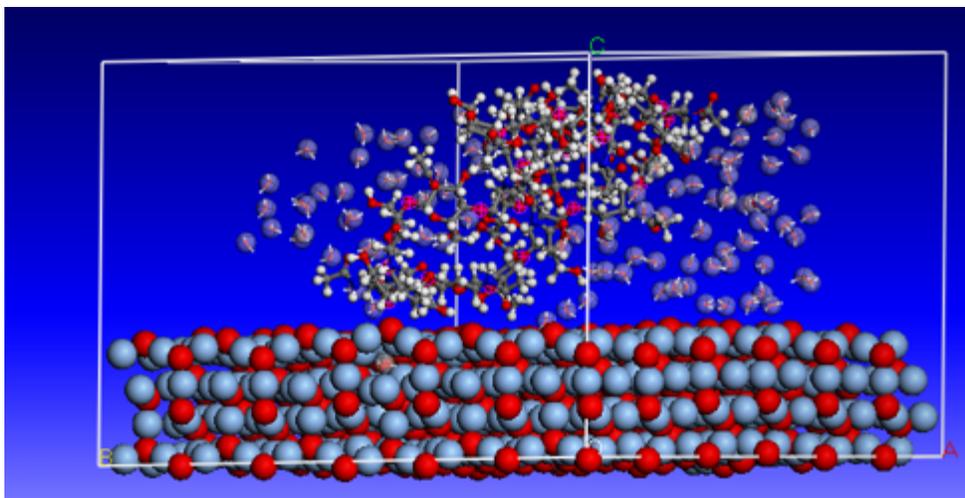


Figura 3.57 Vista de la interacción entre los modelos del sistema QS-Ag<sub>2</sub>O.

El análisis de la función de distribución radial (RDF) de los compuestos QS-AgNP y QS-Ag<sub>2</sub>ONP muestra que la interacción entre el polímero QS y las moléculas AgNP se ubica en  $r=4.5 \text{ \AA}$  (Figura 3.39), lo que confirma una interacción física entre ellos. Por otro lado, la gráfica RDF entre QS con Ag<sub>2</sub>O muestra una distancia  $r=3.3 \text{ \AA}$  (Figura 3.51) que indica un cambio en la interacción que para esta muestra sería química. Esta variación está asociada a la presencia de oxígeno en las nanopartículas de Ag, este elemento tiende a formar una mayor cantidad de enlaces debido a que es más electronegativo que el Ag. Esto es importante ya que la obtención de nanopartículas de Ag por el método de fitosíntesis produce nanopartículas de composición Ag<sub>2</sub>O, y de acuerdo con estos resultados, el óxido de plata formaría un material compuesto con QS más estable que con la plata metálica. La interacción química QS-Ag<sub>2</sub>O indica que es posible obtener experimentalmente un nanocompuesto similar, cuya interacción química entre ambas moléculas evitaría que las Ag<sub>2</sub>O NPs salieran del QS durante las diferentes aplicaciones del material compuesto, asegurando con ello una mejora en sus propiedades antimicrobianas y la conservación de las mismas en un periodo de tiempo mayor.

La interacción entre dos moléculas se puede calcular utilizando los métodos mencionados, pero existe la posibilidad de cálculo implementando la ecuación de Lorentz-Schrödinger en los resultados de la interacción entre una macromolécula QS dopada con Ag<sub>2</sub>ONP. En la Figura 3.58 a) se observa la interacción entre la nanopartícula

y la cadena polimérica, donde se mide la velocidad de interacción entre las dos moléculas presentes, en esta figura la ecuación de Lorentz muestra la relación entre el vector velocidad y las cargas del campo electromagnético inducido, mientras que la Figura 3.58b muestra las velocidades de interacción en dos direcciones del campo electromagnético inducido (x, y), no se considera la dirección z debido a la minimización de energía en la dirección mencionada en un intervalo entre  $-1 \times 10^6$  hasta  $1.8 \times 10^6$  (m/s). Las Figuras 3.58 c) y 3.58 d) proporcionan los perfiles de velocidad de ambas estructuras moleculares, se puede observar que tienen frecuencias constructivas lo que significa que, según la ecuación de Lorentz, ambas moléculas tienen afinidad, pero no el mismo campo electromagnético, es decir, la interacción es solo superficial, deformando el campo cuántico y aumentando la incertidumbre de la transferencia de electrones. Además, la interacción entre QS y  $\text{Ag}_2\text{ONP}$  fue confirmado por los gráficos de la RDF.

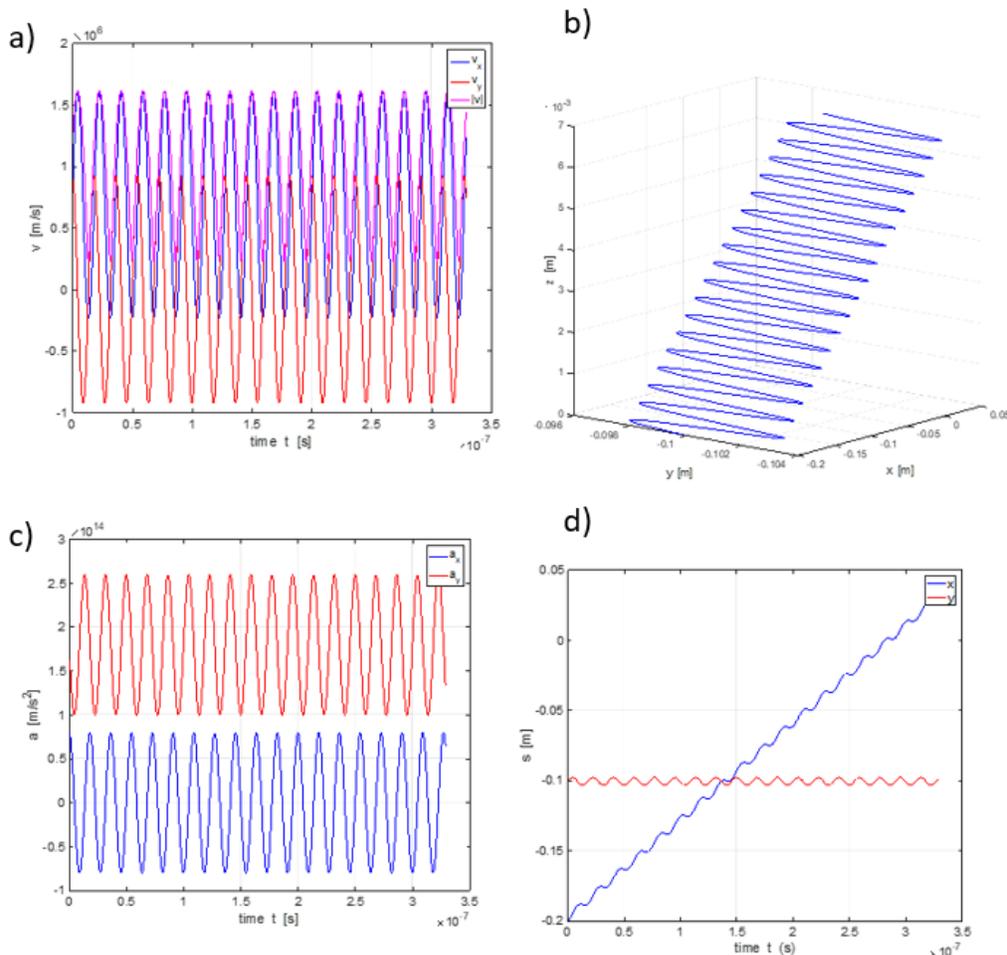


Figura 3.58. Interacción entre una macromolécula de quitosano dopada con  $\text{Ag}_2\text{ONP}$ .

Las Figuras 3.59 y 3.60 ilustran los resultados de la interacción de las cadenas largas de QS con  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$  como ejemplos de un punto de partida actual para el desarrollo de nanomateriales basados en nanocompuestos de QS con nanopartículas de óxidos de plata. Actualmente los dos campos de trabajo más activos relacionados con las nanopartículas de plata son el estudio y aplicación de sus propiedades ópticas y biomédicas. Las propiedades ópticas de las nanopartículas de los metales nobles se basan en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres como resultado de su interacción con la radiación electromagnética. El campo eléctrico de la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto, resultando en una longitud de onda de resonancia que confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles. En relación con esta propiedad se puede proponer el desarrollo de interesantes aplicaciones relacionadas principalmente con la detección de especies químicas, orgánicas o inorgánicas, o biológicas. Las propiedades biomédicas de las nanopartículas de óxido de plata constituyen también un campo de investigación de gran relevancia. La mayoría de las publicaciones a este respecto se basan en las propiedades antimicrobianas de las nanopartículas de plata, aunque existen también estudios sobre sus propiedades antivirales, fungicidas o de cicatrización, además de que se considera la obtención de nanopartículas de otros metales como Cu, Zn, Ti que compitan con la eficiencia microbicida de la plata a un costo más bajo. Evidentemente, de manera paralela al estudio de estas propiedades se están desarrollando multitud de aplicaciones prácticas.

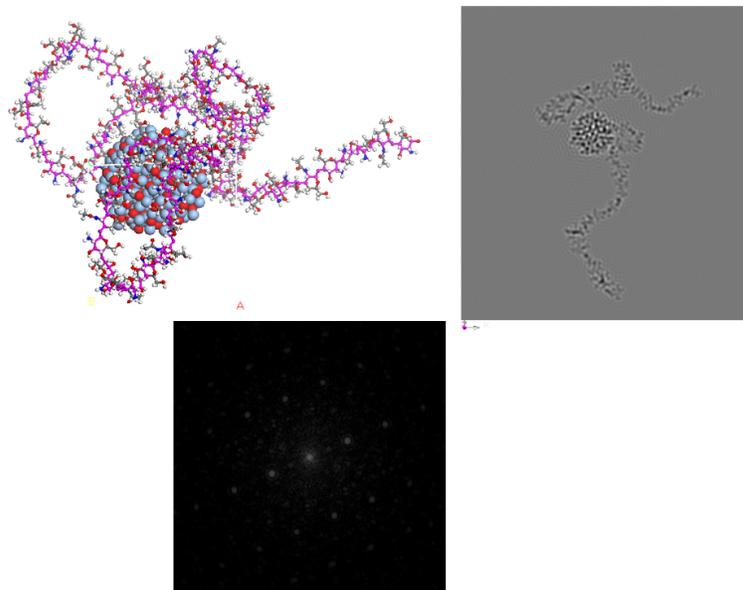


Figura 3.59 Modelo de una cadena de QS en interacción con una Ag<sub>2</sub>ONP calculada con simulación dinámica molecular y su imagen de microscopía electrónica de transmisión.

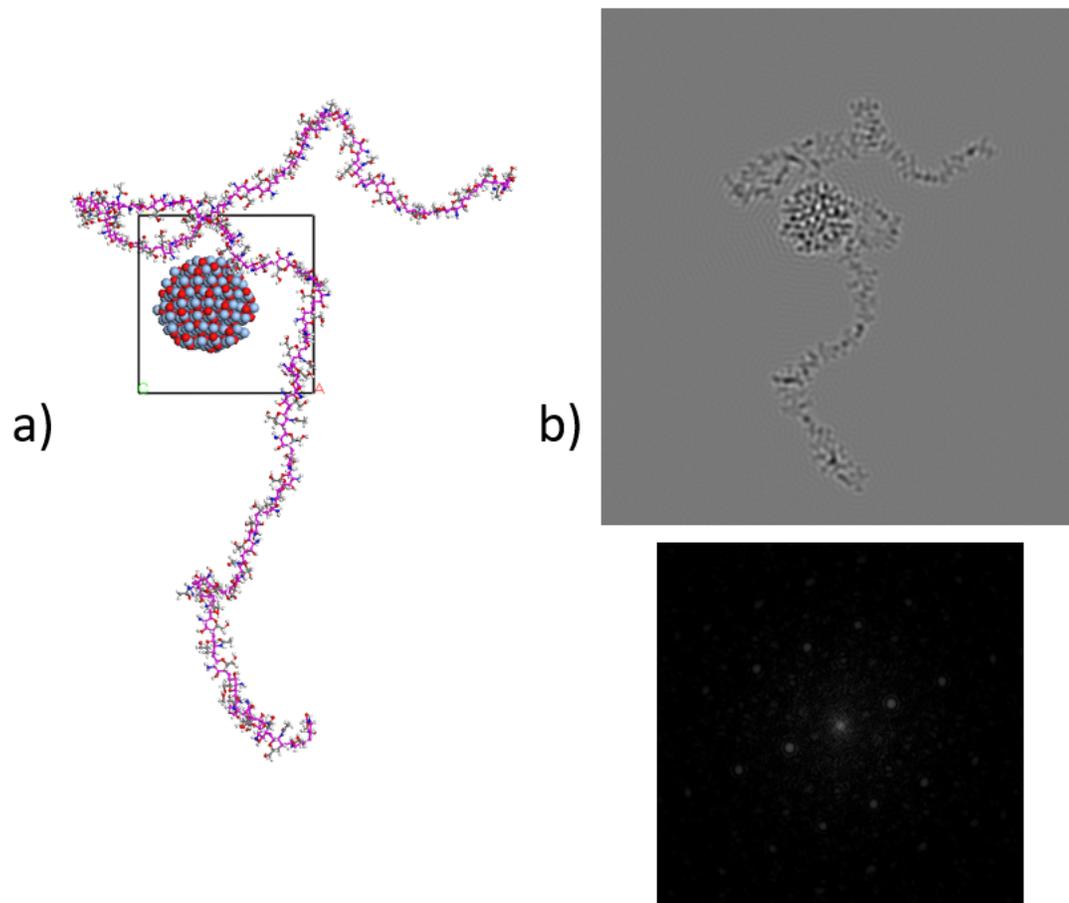


Figura 3.60 Modelo optimizado del nanocompuesto QS-Ag<sub>2</sub>ONP. b) imagen microscópica simulada de a).

## CONCLUSIONES

Se diseñaron modelos de nanopartículas metálicas de plata (AgNPs) de formas decaedrales, octaedrales, icosaedrales y de gemelamiento simple. Utilizando la optimización geométrica y la simulación dinámica molecular (SDM), por medio y del programa de simulación molecular Materials Studio®, se confirmó la estabilidad de las AgNPs para el campo de fuerza COMPASS y se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) de los modelos, usando el programa SimulaTEM, comparándolos con imágenes de partículas experimentales para visualizar la similitud o semejanzas entre los modelos simulados.

Los modelos de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $\text{Ag}_2\text{ONPs}$ ) se crearon a partir de la estructura cristalina del  $\text{Ag}_2\text{O}$ . La estructura cristalina simulada en los modelos de  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$  es similar a la reportada para las muestras experimentales obtenidas por el método de fitosíntesis, de acuerdo a las imágenes HRTEM, por lo que esta técnica representa una buena herramienta de comparación entre estos modelos y las partículas sintetizadas y las  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$  optimizadas geoméricamente con el potencial COMPASS, resultados similares se obtuvieron con otras las otras técnicas utilizadas, espectroscopías IR y Raman, así como la difracción de rayos X donde se observó que tanto el modelo simulado como las pruebas experimentales, conservaron los picos cristalinos del  $\text{Ag}_2\text{O}$  de la tarjeta JCPDS 12-0793. El uso de las técnicas espectroscópicas fue posible gracias a la teoría de funcionales de la densidad que permitieron la optimización geométrica de las muestras.

En las simulaciones moleculares de las cadenas de QS y  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$  se observó que la ubicación espacial de los grupos N-acetilo, influye significativamente en las preferencias conformacionales del quitosano y su interacción con  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$ . Las simulaciones de dinámica molecular (SDM) permitieron observar la evolución temporal de las conformaciones del nanocompuesto QS- $\text{Ag}_2\text{ONPs}$  a nivel atómico y bajo diferentes condiciones ambientales que pueden ser complementarias a las mediciones experimentales. La interacción física entre QS y  $\text{AgONPs}$  y química entre QS y  $\text{Ag}_2\text{ONPs}$ , lo que indica la probabilidad de sintetizar en laboratorio materiales estable con

importantes implicaciones para futuras investigaciones en desarrollo de materiales y aplicaciones tecnológicas.

La ecuación de Schrödinger en conjunto con la ecuación del campo de fuerzas de Lorentz demostró la deformación de la molécula QS en presencia de la AgNP, indicando que la cantidad de energía requerida en la modificación del campo de fuerzas y la incertidumbre de la adsorción se establece dichas ecuaciones. Así mismo, la dispersión de los puntos del campo de fuerza de Lorentz se observó con las simulaciones de la estructura molecular del QS, donde el Ag<sub>2</sub>ONP proporciona energía mínima para la modificación de la incertidumbre de los pares de electrones solitarios presentes en la estructura de QS-Ag<sub>2</sub>ONP, confirmando que la ecuación de incertidumbre y el campo de fuerzas de Lorentz son predictivos para sustratos orgánicos dopados con materiales nanoestructurados. Modificando significativamente el campo de fuerza, se puede concluir que la incidencia de  $1.2 \times 10^{-3}$  meV en los campos de fuerza es suficiente para cambiar la estructura del sustrato, ya que el Ag<sub>2</sub>ONP incidió con una cantidad de  $1.1 \times 10^{-3}$  meV, debido sobre todo a su estructura cristalina y a la energía resultante de sus puntos reticulares, como se verificó con las simulaciones de química cuántica.

Los principales aportes de esta tesis son la creación de modelos de QS, AgNPs y Ag<sub>2</sub>ONPs validados experimentalmente por técnicas de TEM y difracción de rayos X y los resultados de las simulaciones de dinámica molecular cuyas trayectorias indican interacciones entre los modelos de QS y las nanopartículas metálicas verificables teóricamente por mecánica cuántica.

Finalmente, el modelo QS-Ag<sub>2</sub>ONPs se puede extender utilizando otros tipos de nanopartículas de óxidos metálicos, como las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) que también tienen buenas propiedades microbicidas; o nanopartículas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), que han demostrado una buena actividad fotocatalítica en pruebas de laboratorio, y ambas son mucho menos costosas que las nanopartículas de plata.

## REFERENCIAS

Abraham, F. F. (1980), "An Isothermal-Isobaric Computer Simulation of the Supercooled-Liquid/Glass Transition Region: Is the Short Range Order in the Amorphous Solid FCC?", *J. Chem. Phys.*, 72, 359-365.

Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press: Oxford (1987).

Ackland, G. J. (1998), "Embrittlement and the Bistable Crystal Structure of Zirconium Hydride", *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2233-2236 (1998).

Alfaro Pérez Johnny Daniel, (2014), "Métodos de simulación molecular: una revisión de las herramientas más actuales", *Ingeniería* 24 (2): 117-127, ISSN: 1409-2441; 2014. San José, Costa Rica.

Aldrich, (2021), Sigma-Aldrich Ficha de datos de seguridad, Chitosan Poly(D-glucosamine) Deacetylated chitin C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Aldrich, 448869, No. de Cas 9012-76-4.

Asghar, M. A., Yousuf, R. I., Shoaib, M. H., Asghar, M. A., Ansar, S., Zehravi, M., & Abdul Rehman, A. (2020). "Synergistic Nanocomposites of Different Antibiotics Coupled with Green Synthesized Chitosan-Based Silver Nanoparticles: Characterization, Antibacterial, in vivo Toxicological and Biodistribution Studies", *International Journal of Nanomedicine*, Volume 15, 7841–7859. doi:10.2147/ijn.s274987.

Baginskiy I., Lai T., Cheng L., Chan Y., Yang K., Liu R., Tsai D., (2013). Chitosan-Modified Stable Colloidal Gold Nanostars for the Photothermolysis of Cancer Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(5), 2396–2410. Doi:10.1021/jp311271p

Balderas JN, Hernández C, Zavala RE, Pacheco JH, García B, Illescas B, (2020), Chitosan films modified with glow discharge plasma in aqueous solution of pyrrole and its evaluation in the removal of red dye no. 2, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 19, No. 3 1291-1299.

Baxter A, Dillon M, Taylor K D A, Roberts G A F (1992) Improved Method for Ir Determination of the Degree of N-Acetylation of Chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*. 14: 166-169.

Berth G, Dautzenberg H (2002) The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*. 47: 39-51.

Begum S., Aswal V., Ramasamy R., (2016). Small-Angle Neutron Scattering and Spectroscopic Investigations of Ag Fractal Formation in Chitosan–Ag Nanocomposite Facilitated by Hydrazine Hydrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(4), 2400–2410.

Brown D., Mélé P., Marceau S., Albérola N., (2003). A Molecular Dynamics Study of a Model Nanoparticle Embedded in a Polymer Matrix. *Macromolecules*, 36(4), 1395–1406. Doi:10.1021/ma020951s

Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, Arguelles-Monal W, Desbrieres J, Rinaudo M, (2001), An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. 42: 3569-3580.

Brüggemann D., Michel, J., Suter, N., Grande de Aguiar, M., & Maas, M. (2020). Wet-spinning of magneto-responsive helical chitosan microfibers. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 11, 991–999. doi:10.3762/bjnano.11.83

Burda, Clemens; Chen, Xiaobo; Narayanan, Radha; El-Sayed, Mostafa A. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, 105(4), 1025–1102. doi:10.1021/cr030063a

Cerný, V. (1985) "A thermodynamical approach to the travelling salesman problem: an efficient simulation algorithm", J. Optim. Theor. Appl., 45, 41-51.

Chandran, S., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M., (2006). Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe vera Plant Extract. Biotechnology Progress, 22(2), 577–583. doi:10.1021/bp0501423

Colina M., Ayala A., Rincón D., Molina J., Medina J., Yncierte R., Vargas J., Montilla B., (2014) "Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. escala piloto e industrial", Revista Iberoamericana de Polimeros Vol 15(1), 23-43. <https://reviberpol.org/wp-content/uploads/2019/07/2014-colina.pdf>.

Cortes YZ, Valenzuela LM, Pena EAE, Espana Sanchez BL. (2022) "Antibacterial Activity of Electrospun Nanocomposites Fabricated by In Situ Chitosan/Silver Nanoparticles". IEEE Trans Nanobioscience Jan;21(1):89-96. doi: 10.1109/TNB.2021.3092287. Epub 2021 Dec 31. PMID: 34166197.

Croisier F., and Jérôme C., (2013), Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. European Polymer Journal, 2013. 49(4): p. 780-792.

Cunha R A, Soares T A, Rusu V H, Pontes F J S, Franca E F, Lins R D. (2012), The Molecular Structure and Conformational Dynamics of Chitosan Polymers: An Integrated Perspective from Experiments and Computational Simulations, The Complex World of Polysaccharides, Intech, <http://dx.doi.org/10.5772/51803>.

Gómez-Rodríguez A, Beltrán-del-Río LM, Herrera-Becerra R, SimulaTEM: multislice simulations for general objects, *Ultramicroscopy* 110 (2010) 95-104. DOI: 10.1016/j.ultramic.2009.09.010.

Dassanayake R, Acharya S, Abidi N, (2019). Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption Applications. *Advanced Sorption Process Applications*. doi:10.5772/intechopen.80898

Deringer V, Englert U, Dronskowski R, (2016), Nature, Strength, and Cooperativity of the Hydrogen-Bonding Network in  $\alpha$ -Chitin, *Biomacromolecules* 2016 17 (3), 996-1003, DOI: 10.1021/acs.biomac.5b01653

Dewar MJS., (1983), Development and status of MINDO/3 and MNDO, *Journal of Molecular Structures.*, 100, 41-50. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(83\)90082-0](https://doi.org/10.1016/0022-2860(83)90082-0).

Din, H. U., & Reshak, A. H. (2014). Structural, elastic, thermal, electronic and optical properties of Ag<sub>2</sub>O under pressure. *Computational Materials Science*, 83, 474–480. doi:10.1016/j.commatsci.2013.11

Flores, C. (2014). “Nanopartículas de plata con potenciales aplicaciones en materiales implantables: síntesis, caracterización fisicoquímica y actividad bactericida”. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de la Plata. Online: [https:// bit.ly/2QGvgbV](https://bit.ly/2QGvgbV).

Fradj AB, Boubakri A, Hafiane A, Hamouda SB. (2019), Removal of azoic dyes from aqueous solutions by chitosan enhanced ultrafiltration, *Results in Chemistry, RECHEM* 100017, <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2019.100017>.

Ganesan V., Jayaraman A., (2014). Theory and simulation studies of effective interactions, phase behavior and morphology in polymer nanocomposites. *Soft Matter*, 10(1), 13–38. doi:10.1039/c3sm51864g

Giraldo, JD, Rivas, BL. (2020), Direct ionization and solubility of chitosan in aqueous solutions with acetic acid. Polym. Bull. 78, 1465–1488. <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03172-w>.

Helmi M, Hemmati A, (2021), Synthesis of magnetically solid base catalyst of NaOH/Chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for biodiesel production from waste cooking oil: Optimization, kinetics and thermodynamic studies, Energy Conversion and Management, Volume 248, 15 November 2021, 114807. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114807>.

Herrera, R. (1989), Un Algoritmo para la Simulación de Imágenes y patrones de difracción de objetos arbitrarios en Microscopia Electrónica de Alta Resolución, Ph.D. Disertación, C.I.C.E.S.E, Ensenada, México.

Hohenberg, PC, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 1964, 136:B864-B871.

Hu, Z, Chan, WL, & Szeto, Y. S. (2008). Nanocomposite of chitosan and silver oxide and its antibacterial property. Journal of Applied Polymer Science, 108(1), 52–56. doi:10.1002/app.26822

Kaloti M., Kumar A., (2016). Synthesis of Chitosan-Mediated Silver Coated  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ag- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Cs) Superparamagnetic Binary Nanohybrids for Multifunctional Applications. The Journal of Physical Chemistry C, 120(31), 17627–17644. doi:10.1021/acs.jpcc.6b05851

Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. (1983) "Optimization by Simulated Annealing", Science, 220, no. 4598, 671-680 (1983).

Le Ouay, Benjamin; Stellacci, Francesco (2015). Antibacterial activity of silver nanoparticles: A surface science insight. *Nano Today*, 10(3), 339–354. doi:10.1016/j.nantod.2015.04.002

López G., Higuera L., Gavara R., Hernández P., (2012). Silver Ions Release from Antibacterial Chitosan Films Containing in Situ Generated Silver Nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(1), 260–267. doi:10.1021/jf304006y

Lü R., Cao Z., Shen G., (2008). Comparative study on interaction between copper (II) and chitin/chitosan by density functional calculation. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 860(1-3), 80–85. doi:10.1016/j.theochem.2008.03.013

Maple, JR, Thacher, TS, Dinur, U, Hagler, AT. (1990) Biosym forcefield research results in new techniques for the extraction of inter- and intramolecular forces", *Chem. Des. Autom. News*, 5, 5-10.

Metropolis, N, Rosenbluth, AW, Rosenbluth, MN, Teller, AH, Teller, E. (1953) "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", *J. Chem. Phys.*, 21, 1087.

Morin N, Lichtfouse E, Torri G, Crini G, (2019). Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environmental Chemistry Letters*, Springer Verlag, 2019, 17 (4), pp.1667-1692. ff10.1007/s10311-019-00904-xf. fhal-02402948.

Muzzarelli R A A, Isolati A (1971). Methyl mercury acetate removal from waters by chromatography on chelating polymers. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1: 65-71.

Naito P K, Ogawa Y, Sawada D, Nishiyama Y, Iwata T, Wada M (2016), X-ray Crystal Structure of Anhydrous Chitosan at Atomic Resolution, *Biopolymers Volume 105 Number 7*, DOI: 10.1002/bip.22818

Nunthanid J, Puttipipatkachorn S, Yamamoto K, Peck G, (2001), Physical Properties and Molecular Behavior of Chitosan Films, Drug Development and Industrial Pharmacy, 27(2), 143–157. doi: 10.1081/ddc-100000481.

Pancharatna P., Jhaa G., Balakrishnarajan M., (2019). Nature of Interactions between Epoxides in Graphene Oxide. The Journal of Physical Chemistry C. doi:10.1021/acs.jpcc.9b10262

Pandey Y., N., Papakonstantopoulos G, Doxastakis M., (2013). Polymer/Nanoparticle Interactions: Bridging the Gap. Macromolecules, 46(13), 5097–5106. doi:10.1021/ma400444w

Parr RG, Yang W. (1989). Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford Univ. Press, New York. DOI: 10.1007/978-94-009-9027-2\_2.

Perdew J, Yue W, (1986), Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation, Phys Rev B Condens Matter; 33(12):8800-8802. doi: 10.1103/physrevb.33.8800.

Pinto R., Fernandes S., Freire C., Sadocco P., Causio J., Neto C., Trindade T. (2012). Antibacterial activity of optically transparent nanocomposite films based on chitosan or its derivatives and silver nanoparticles. Carbohydrate Research, 348, 77–83. doi:10.1016/j.carres.2011.11.009

Potara, M., Jakab, E., Damert, A., Popescu, O., Canpean, V., & Astilean, S. (2011). Synergistic antibacterial activity of chitosan–silver nanocomposites on *Staphylococcus aureus*. Nanotechnology, 22(13), 135101. doi:10.1088/0957-4484/22/13/135101

Qiang M., Wu J., Zhang H., Zhan X., (2023). Ag/Cu-Chitosan Composite Improves Laundry Hygiene and Reduces Silver Emission in Washing Machines. Polymers (Basel).

2023 Jan 30;15(3):695. doi: 10.3390/polym15030695. PMID: 36771996; PMCID: PMC9919517.

Ramírez C. A. , Delgado E, and. Andrade J. A, “Determinación del grado de desacetilación de quitosana mediante titulación potenciométrica, FTIR y Raman,” Journal Coloquio de Investigación Multidisciplinaria, vol. 4, no. 1, pp. 769–776, 2016.

Regiel, A, Irusta, S, Kyzioł, A, Arruebo, M, & Santamaria, J. (2012). Preparation and characterization of chitosan–silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology*, 24(1), 015101. doi:10.1088/0957-4484/24/1/015101

Rigby, D.; Roe, R. J. (1988) Molecular Dynamics Simulation of Polymer Liquid and Glass. II. Short Range Order and Orientation Correlation, *J. Chem. Phys.*, 89, 5280-5290.

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Rodríguez, M. y col. (2013). “Mechanical and barrier properties of film elaborated with rice and banana flour reinforced with nanoparticles: study with response surface”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12.1, 165-176. Online: <https://bit.ly/3aUW8f5>.

Roothaan C.C.J, (1951) New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.* 23 69-89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.

Sattar M., (2021). Interface Structure and Dynamics in Polymer-Nanoparticle Hybrids: A Review on Molecular Mechanisms Underlying the Improved Interfaces. *ChemistrySelect*, 6(20), 5068–5096. doi:10.1002/slct.202100831

Shariatinia Z, Mazloom-Jalali A, (2020). Molecular dynamics simulations on chitosan/graphene nanocomposites as anticancer drug delivery using systems. Chinese Journal of Physics. doi:10.1016/j.cjph.2020.04.012

Shih P Y, Liao Y T, Tseng Y K, Deng F S, Lin C H, (2019), A Potential Antifungal Effect of Chitosan Against *Candida albicans* Is Mediated via the Inhibition of SAGA Complex Component Expression and the Subsequent Alteration of Cell Surface Integrity. Front. Microbiol. 10:602. doi: 10.3389/fmicb.2019.00602.

Silva, A. , Armando J. D. Silvestre, Vilela C., and Freire C.. 2022. "Natural Polymers-Based Materials: A Contribution to a Greener Future" *Molecules* 27, no. 1: 94. <https://doi.org/10.3390/molecules27010094>

Slater J.C., (1972). Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field. *Advances in Quantum Chemistry*, 1–92. doi:10.1016/s0065-3276(08)60541-9.

Sun, H. (1998). COMPASS: An ab Initio Forcefield Optimized for Condensed-Phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem. B*, 102, 7338

Sun H, Jin Z, Yang C, Akkermans R, Robertson S, Spensley N, Miller S, Todd S, (2016), COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, *J. Mol. Model.*, 22(2), 1-10.

Sun H, Ren P, Fried J, (1998) The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes, *Comput. Theor. Polym. Sci.*, 8, 229.

Takeuchi N, Romero A. (2019), *Simulaciones computacionales de materiales y nanoestructuras*, Fondo de cultura económica, México, Ediciones Científicas Universitarias. ISBN 9778-607-16-6434-1

Tian M, Tan H, Li H, You C, (2015), Molecular weight dependence of structure and properties of chitosan oligomers, RSC Adv., 2015, DOI: 10.1039/C5RA08358C.

Torres, I. (2017). Síntesis verde y caracterización de nanopartículas de oro y plata mediante el uso de algunas plantas endémicas del Ecuador. Tesis de Grado. Escuela Politécnica Nacional. Online:<https://bit.ly/3gyO0Er>.

Tsereteli L, Grafmüller A (2017) An accurate coarse-grained model for chitosan polysaccharides in aqueous solution. PLOS ONE 12(7): e0180938. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0180938>

Vera, G., L. Farías y A. Castañeda (2017). Síntesis de Nanopartículas Metálicas por Rutas Verdes, Journal of Bioprocess and Chemical Technology. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila 9.19, 15-20. Online: <https://bit.ly/2S0ZEhv>.

Versluis, L.; Ziegler, T. The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration, J. Chem. Phys., 88, 322-328 (1988).

Vunain E., Mishra A., Mamba B. (2017). Fundamentals of chitosan for biomedical applications. Chitosan Based Biomaterials Volume 1, 3–30. doi:10.1016/b978-0-08-100230-8.00001-7

Wan Ngah W S, Teong L C, Hanafiah M A K M (2011) Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. Carbohydrate Polymers. 83: 1446-1456.

von Barth, U.; Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, J. Phys. C, 5, 1629-1642 (1972).

Wang, B., Liu X., Ji Y., Ren K., Ji J., (2012). Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 90(1), 8–15. doi:10.1016/j.carbpol.2012.03.080

Wang Q., Chen X., Liu N., Wang S., Liu C., Meng X., Liu C.G., (2006) Protonation constants of chitosan with different molecular weight and degree of deacetylation. *Carbohydrate Polymers*. 65: 194-201.

Wang S., Zhang L., Yan B., Xu H., Liu Q., Zeng H., (2015). Molecular and Surface Interactions between Polymer Flocculant Chitosan-g-polyacrylamide and Kaolinite Particles: Impact of Salinity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(13), 7327–7339. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00739

Wang X, Tang C, Wang Q, Li X, Hao J, (2017), Selection of Optimal Polymerization Degree and Force Field in the Molecular Dynamics Simulation of Insulating Paper Cellulose, *Energies* 2017, 10, 1377; doi:10.3390/en10091377

Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C. (1980) *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover: New York. ISBN:9780486137155

Wolski A., (2011) *Theory of electromagnetic fields* (Liverpool U. and Cockcroft Inst. Accel. Sci. Tech.) (Nov, 2011) Contribution to: CERN Accelerator School: Course on RF for Accelerators e-Print: arXiv:1111.4354.

Yadav, T. C., Saxena, P., Srivastava, A. K., Singh, A. K., Yadav, R. K., Harish, ... Pruthi, V. (2019). Potential Applications of Chitosan Nanocomposites: Recent Trends and Challenges. *Advanced Functional Textiles and Polymers*, 365–403. doi:10.1002/9781119605843.ch13

Yang J, Bai R, Li J, Yang C, Yao X, Liu Q, Vlassak JJ, Mooney DJ, Suo Z. (2019) Design Molecular Topology for Wet-Dry Adhesion. ACS Appl Mater Interfaces. 2019 Jul 10;11(27):24802-24811. doi: 10.1021/acsami.9b07522. Epub 2019 Jun 24. PMID: 31190527.

Yu H, Zhu Y, Mu B, Huia A, Wang A, (2021), Removal of a cationic dye from aqueous solution by a porous adsorbent templated from eco-friendly Pickering MIPEs using chitosan-modified semi-coke particles, New J. Chem.,45, 3848, DOI: 10.1039/d0nj05964a.

Zhang Q and Wu B, (2018), Lorentz quantum mechanics, arXiv:1701.00057, DOI: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1701.00057>.