

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales



**Nanomateriales bajo alta excitación electrónica:
efectos morfológicos en sílice amorfa y
nanopartículas de plata**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Francisco Sánchez Pérez

Grado en Física por la Universidad Autónoma de Madrid
Máster en Ciencia y Tecnología Nuclear por la Universidad Politécnica
de Madrid

Madrid, 2025



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales

Doctorado en Energía Sostenible, Nuclear y Renovable

**Nanomateriales bajo alta excitación electrónica:
efectos morfológicos en sílice amorfa y
nanopartículas de plata**

TESIS DOCTORAL

Presentada para optar al título de Doctor por:

Francisco Sánchez Pérez

Grado en Física por la Universidad Autónoma de Madrid
Máster en Ciencia y Tecnología Nuclear por la Universidad Politécnica
de Madrid

Bajo la dirección de:
Dr. Antonio Rivera de Mena

Madrid, 2025

Título: Nanomateriales bajo alta excitación electrónica: efectos morfológicos en sílice amorfa y nanopartículas de plata

Autor: Francisco Sánchez Pérez

Programa de Doctorado: Doctorado en Energía Sostenible, Nuclear y Renovable

Dirección de tesis:

Dr. Antonio Rivera de Mena (Director)
Profesor del Departamento de Ingeniería Energética
Universidad Politécnica de Madrid

Revisores externos:

Tribunal de tesis:

Fecha de defensa:

Esta tesis ha sido financiada por el Proyecto PID2019105325RB-C32 (Radiafus-5).

A mis padres, Grego y Rosa.

Agradecimientos

Esta tesis no es únicamente el resultado de un trabajo prolongado a lo largo de un lustro, sino la cristalización de un esfuerzo paciente tejido con el tiempo y las contribuciones —discretas pero significativas— de quienes ofrecieron ideas, espacios y silencios a lo largo de estos años. Cada línea escrita, cada argumento afinado y pulido, lleva consigo el eco de diálogos sostenidos, lecturas compartidas, consejos inesperados y gestos de generosidad serena que, sin anhelo de protagonismo, fueron dejando su huella en este tránsito exigente —a menudo incierto— de dar forma a lo que durante largo tiempo no fue sino una entelequia sostenida por la voluntad. Este trabajo, por tanto, no es solo mío: pertenece también a aquellos que, de manera visible o invisible, acompañaron este proceso a través de sus actos.

Quisiera agradecer, en primer lugar, a mi director de tesis, Antonio, y a Ovidio, por su guía lúcida y constante a lo largo de esta aventura, su exigencia intelectual, su capacidad para leer más allá del texto y la certeza de que este proyecto encontraría su forma y su sentido. También agradezco profundamente a Jorge su confianza y su compromiso con esta empresa. No solo habéis ofrecido dirección académica, sino también una manera de habitar con sobriedad, atención y cuidado el oficio de pensar.

Agradezco igualmente a quienes forman parte del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde” y la Universidad Politécnica de Madrid, por haber propiciado un entorno de trabajo donde la claridad, la seriedad y el respeto marcan el ritmo diario. Haber desarrollado este trabajo en ese contexto es, en sí mismo, una forma de apoyo.

A Alejandro y Felipe, por su abierta acogida en la Ciudad del Trueno y por la disponibilidad con la que compartieron su trabajo, sus ideas y su tiempo. Su criterio y su modo atento de estar presentes hicieron de aquella etapa, además de una experiencia académica enriquecedora, una oportunidad para pensar desde otros lugares y con otros ritmos.

A mis padres, Grego y Rosa, y a mi hermano, Daniel, por dejarme ocupar, sin incomodidad ni juicio, ese lugar un poco extraño y ajeno a lo habitual. Gracias por respetar mi camino sin pedirle sentido inmediato, por sostener sin invadir y por hacer de vuestra presencia una forma de aliento que nunca necesitó palabras, recordándome siempre lo que de verdad importa.

A Nerea, por acompañarme en el sendero del conocimiento y en el de lo cotidiano.

Finalmente, a quienes no menciono aquí por nombre, pero que, de algún modo, fueron parte de este viaje. A quienes se fueron, a quienes acaban de llegar y a quienes están por venir. Gracias.

Abstract

This thesis investigates, through atomistic simulations and experimental validation, the structural effects induced by energetic irradiation in dielectric and nanostructured materials. Two representative systems are addressed: amorphous silica irradiated with swift heavy ions, and silver nanoparticles embedded in silica matrices subjected to ultrashort laser pulses, both under conditions of high electronic excitation.

For amorphous silica, an atomistic molecular dynamics model is developed incorporating energy transfer via a hot cylinder approach. This model enables the simulation of electronic sputtering under different ion incidence angles and electronic stopping powers. The results faithfully reproduce the total and differential emission observed experimentally and allow the identification of key mechanisms governing surface evolution, such as direct atom ejection, collective atomic displacements, and the formation of craters with characteristic morphologies.

In the case of silver nanoparticles embedded in silica, the study focuses on the formation of internal cavities induced by ultrashort laser pulses, assessing the role of particle size, absorbed energy, and the impact of irradiation from multiple shots. Simulations reveal critical energy thresholds for cavity formation and describe their structural evolution from initial expansion to stabilization during cooling. Furthermore, the morphological changes are correlated with the optical response of the nanoparticles, successfully reproducing the spectral shift of the localized surface plasmon resonances observed in experiments.

The results validate the proposed models and demonstrate the capability of atomistic simulations to accurately describe irradiation-induced structural phenomena across different scales. This work provides a foundation for the analysis, control, and prediction of morphological modifications in functional materials exposed to extreme conditions, as those expected in nuclear applications, with the aim of contributing to the development of new strategies in advanced optics, materials engineering, and applied nanotechnology.

Resumen

En esta tesis se investigan, mediante simulaciones atomísticas y validaciones experimentales, los efectos estructurales inducidos por irradiación energética en materiales dieléctricos y nanoestructurados. Se abordan dos sistemas representativos como son la sílice amorfa irradiada con iones pesados rápidos y nanopartículas de plata embebidas en matrices de sílice sometidas a pulsos láser ultracortos, estando ambos sometidos a un régimen de alta excitación electrónica.

Para el caso de la sílice amorfa, se ha desarrollado un modelo atomístico de dinámica molecular que incorpora la transferencia energética mediante un cilindro caliente. Este modelo permite simular el efecto del sputtering electrónico con distintos ángulos de incidencia y poderes de frenado. Los resultados reproducen fielmente la emisión total y diferencial observada experimentalmente y permiten identificar los principales mecanismos que gobiernan la evolución superficial, como la emisión directa de átomos, los desplazamientos atómicos colectivos y la formación de cráteres con estructuras características.

En el estudio de las nanopartículas de plata embebidas en sílice, se analiza la formación de cavidades internas inducidas por pulsos láser ultracortos, se evalúa la influencia del tamaño de la nanopartícula y la energía absorbida, y el impacto que tiene la irradiación producida por múltiples pulsos. Las simulaciones revelan umbrales energéticos críticos para la aparición de cavidades y describen su evolución estructural desde la expansión inicial hasta la estabilización durante el enfriamiento. Asimismo, se correlacionan los cambios morfológicos con la respuesta óptica de las nanopartículas, reproduciendo el desplazamiento espectral de las resonancias localizadas de los plasmones de superficie observado en los experimentos.

Los resultados obtenidos validan los modelos propuestos y demuestran la capacidad de la simulación atomística para describir con detalle fenómenos estructurales inducidos por irradiación en diferentes escalas. Este trabajo ofrece una base para el análisis, control y predicción de modificaciones morfológicas en materiales funcionales expuestos a condiciones extremas, tales como las esperadas en aplicaciones nucleares, con el que se pretende contribuir al desarrollo de nuevas estrategias en campos como la óptica avanzada, la ingeniería de materiales y la nanotecnología.

Índice

Agradecimientos.....	v
Abstract	vii
Resumen	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tablas.....	xix
Abreviaturas y Acrónimos.....	xxi
1. Introducción	1
1.1. Motivación y estado del arte.....	2
1.2. Objetivos.....	9
2. Fundamentos teóricos	11
2.1. Dinámica molecular.....	12
2.1.1. Introducción	12
2.1.2. Fundamentos de la dinámica molecular	13
2.1.3. Potenciales interatómicos	16
2.1.4. Física estadística y teoría de colectividades	24
2.1.5. Algoritmos en dinámica molecular	27
2.2. Materiales bajo irradiación	30
2.2.1. Introducción	30
2.2.2. Materiales nanoestructurados	32
2.2.3. Efectos de la radiación iónica.....	36
2.2.4. Efectos de la radiación láser.....	42
3. Modelos atomísticos	47
3.1. Metodología.....	48
3.1.1. Códigos de dinámica molecular	48
3.1.2. Potenciales interatómicos empleados.....	49
3.2. Sputtering electrónico en sílice amorfa	52
3.2.1. Preparación de la muestra de sílice	52
3.2.2. Modelo atomístico y simulaciones de iones pesados rápidos	54
3.3. Formación de cavidades en nanopartículas de plata.....	59
3.3.1. Preparación de la muestra de nanopartículas de plata.....	59

3.3.2. Modelo atomístico y simulaciones de pulsos láser ultracortos	61
3.3.3. Métodos experimentales.....	64
4. Sputtering electrónico en sílice amorfa	67
4.1. Introducción.....	68
4.2. Experimentos de sputtering electrónico en sílice amorfa.....	69
4.3. Resultados de las simulaciones	72
4.4. Discusión de los resultados	75
4.5. Conclusiones.....	79
5. Formación de cavidades en nanopartículas de plata	81
5.1. Introducción.....	82
5.2. Resultados experimentales	83
5.3. Resultados de las simulaciones	85
5.4. Discusión de los resultados	95
5.5. Conclusiones.....	100
6. Conclusiones y trabajo futuro	103
6.1. Conclusiones.....	104
6.2. Trabajo futuro.....	106
Publicaciones, conferencias, cursos y estancias	109
Referencias	111
Anexos	133
Anexo A. Código de trayectorias	133
Anexo B. Código de Montecarlo.....	136

Lista de Figuras

Figura 1.1. Evolución histórica de la importancia relativa de los distintos tipos de materiales empleados por la humanidad [1].	2
Figura 1.2. Esquema de la reacción de fusión nuclear de deuterio-tritio (DT), en la que un núcleo de deuterio (D) y uno de tritio (T) se combinan para formar un núcleo de helio (^4He) y un neutrón libre (n), liberando 17.6 MeV de energía. Esta reacción es una de las más estudiadas en el ámbito de la fusión por confinamiento debido a su elevada sección eficaz a temperaturas relativamente bajas (~ 10 keV).	4
Figura 1.3. Esquema de los dos enfoques principales de fusión nuclear por confinamiento inercial: (a) en la configuración de blanco directo (<i>direct drive</i>), los haces láser inciden directamente sobre la superficie de la cápsula de combustible (<i>pellet</i>), provocando su compresión; (b) en la configuración de blanco indirecto (<i>indirect drive</i>), los haces láser interactúan con las paredes internas del <i>hohlraum</i> , generando rayos X que, a su vez, irradian uniformemente el combustible.	5
Figura 2.1. Esquema simplificado de cada una de las etapas fundamentales que aparecen en una simulación de dinámica molecular [140].	13
Figura 2.2. Potencial de Lennard-Jones en función de la distancia r entre dos partículas. El mínimo del potencial, con un valor de $-\varepsilon$, se alcanza en $r = r_m = 2^{1/6}\sigma$. El potencial se anula en $r = \sigma$ [H. Paul].	17
Figura 2.3. Esquema de los procesos de transformación entre los distintos estados de agregación de la materia, mostrando las transiciones entre sólidos, líquidos, gases y plasmas (adaptación de [191]).	30
Figura 2.4. Clasificación de materiales nanocristalinos según su dimensionalidad: (0) nanoclústeres, con cero dimensiones; (1) nanoestructuras en capas, unidimensionales; (2) nanoestructuras filamentosas, bidimensionales; y (3) nanoestructuras equiaxiales, tridimensionales [200].	34
Figura 2.5. Representación del modelo de esferas duras, destacando la región cristalina (negro) y los límites de grano (blanco) [201].	35
Figura 2.6. Poder de frenado nuclear y electrónico de iones de aluminio sobre aluminio en función de la energía del ion por nucleón [H. Paul].	37
Figura 2.7. Rango total (R) y rango proyectado (R_p) para un ion que incide sobre un objetivo [233].	40

Figura 2.8. Longitud total de trayectoria, rango proyectado y rango perpendicular para (a) iones de alta energía y (b) iones de baja energía incidentes sobre un blanco. En el caso de iones de baja energía, el rango total será $R = \sum_i \lambda_i$ [233].	41
Figura 2.9. Curva de Bragg de partículas alfa de 5.49 MeV en el aire. Se observa el pico de Bragg (máximo en la curva) para un valor comprendido entre los 3.5 y 4.0 cm [H. Paul].	41
Figura 2.10. Esquema de la generación de la resonancia localizada del plasmón de superficie tras la interacción de una nanopartícula metálica con un campo eléctrico [241].	45
Figura 2.11. Escala temporal de los procesos fundamentales de nanopartículas metálicas irradiadas con pulsos láser ultracortos [253].	46
Figura 3.1. Evolución temporal de la temperatura durante el tratamiento térmico utilizado para amorfizar la caja de sílice, partiendo de una estructura inicial de cristobalita β . Se indican las etapas con condiciones de contorno periódicas (PBC) y no periódicas (non-PBC) en la dirección del eje Z.	52
Figura 3.2. Función de distribución radial de la caja de sílice antes y después del tratamiento térmico, mostrando la transición de la estructura cristalina inicial (azul) a una amorfa (rojo). Se presentan, además, los tipos de enlaces correspondientes a los primeros vecinos.	54
Figura 3.3. Esquema del sistema utilizado en las simulaciones de dinámica molecular para analizar el sputtering electrónico en sílice amorfa. (a) Vista superior: el ángulo de incidencia del ion (α) define la inclinación del cilindro caliente, cuya intersección con la superficie de la muestra genera una elipse. En los lados laterales de la caja, se implementó un baño térmico a 300 K. (b) Vista lateral: el sistema cuenta con una altura total de 21.6 nm, compuesta por una región central de 10 nm correspondiente a los átomos de sílice y dos regiones superiores e inferiores de 5.8 nm cada una, destinadas a la evolución de los átomos emitidos. Los átomos que alcanzaron las superficies de control, ubicadas al final de las regiones de evolución, fueron eliminados de la simulación, representando su escape al vacío. El eje del cilindro caliente pasa por el centro de la muestra, de coordenadas (0, 0, 0).	55
Figura 3.4. (a) Representación esquemática en 3D de la caja de sílice simulada, destacando el cono de emisión típico caracterizado por un ángulo de emisión polar (φ) y un ángulo de emisión azimutal (ϕ), que definen la orientación espacial de las partículas emitidas. El vértice del cono se encuentra a mitad de altura de la caja de sílice. (b) Dispositivo recolector (<i>catcher</i>) empleado en experimentos de sputtering electrónico, diseñado para capturar y analizar las partículas emitidas en función de su dirección de emisión y ángulo sólido.	57
Figura 3.5. Esquema del proceso de preparación de la muestra para el estudio de la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice. A partir de una estructura inicial de cristobalita- β , la matriz se somete a un tratamiento térmico para inducir su amorfización. Posteriormente, se crea una cavidad central en la sílice donde se inserta una	

nanopartícula de plata cristalina. Finalmente, la muestra se estabiliza mediante un protocolo de relajación térmica, asegurando una interfaz bien definida entre la matriz y la nanopartícula. 59

Figura 3.6. Evolución temporal de la temperatura durante los tratamientos térmicos empleados en la preparación de la muestra de nanopartículas de plata en sílice. Se incluyen dos simulaciones distintas: la amorfización de la matriz de sílice (200 ps) y la relajación térmica, que comprende una etapa inicial de la nanopartícula de plata y una posterior relajación conjunta con la matriz (100 ps). 60

Figura 3.7. Esquema de las etapas principales en la simulación de formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice. La nanopartícula inicial absorbe energía de un único pulso láser, experimentando un calentamiento seguido de una relajación térmica bajo el ensamble NVE. Como resultado, la nanopartícula desarrolla una cavidad interna..... 61

Figura 3.8. Esquema de las etapas principales en la simulación de formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice bajo múltiples pulsos láser. Cada pulso eleva la temperatura de la nanopartícula, seguido de una relajación térmica bajo el ensamble NVE y un enfriamiento adicional con una fuerza de fricción de la ecuación de Langevin, preparando el sistema para el siguiente disparo. Tras varios pulsos, la nanopartícula desarrolla una cavidad interna. 62

Figura 3.9. Esquema del proceso experimental para la fabricación y caracterización de nanopartículas de plata embebidas en sílice. (a) Fabricación de las muestras: implantación de iones Ag^+ en una capa superficial del sustrato de sílice, seguida de un tratamiento térmico que induce a la nucleación de nanoesferas de plata. (b) Configuración experimental para la irradiación con pulsos láser ultracortos: las muestras se exponen a pulsos de láser de 400 nm, con fluencias reguladas mediante el ajuste de la posición relativa entre la lente óptica y la muestra, mientras se registran espectros de absorción óptica *in situ* durante el proceso con un espectrómetro. 65

Figura 4.1. Emisión total de átomos desde sílice amorfa en función del poder de frenado electrónico, comparando datos experimentales y ajustes matemáticos. Los puntos representan datos experimentales para ángulos de incidencia α de 19° , 20° y 90° [47–49, 305, 306]. Las barras de error son una estimación conservadora del 10% de la emisión total. La línea continua azul corresponde al ajuste de los datos experimentales para ángulos de 19° y 20° utilizando la ecuación $Y = A \cdot s_e^n$. A partir de este ajuste, se determinó la emisión total para la dirección normal ($\alpha = 90^\circ$, línea discontinua roja) mediante la expresión $Y = Y_{90} \cdot \sin^{-d}\alpha$. Usando la misma expresión, se calcularon los ajustes de la emisión total para ángulos intermedios, de 25° y 40° (líneas discontinuas verde y naranja, respectivamente). 70

Figura 4.2. Emisión diferencial de átomos desde sílice amorfa irradiada con iones de oro de 190 MeV y un ángulo de incidencia de 19° , en función del ángulo polar de emisión. Los

puntos representan datos experimentales de Toulemonde *et al.* [49], con un error conservador del 10%, y la línea sólida corresponde al ajuste con la expresión $dY/d\Omega = A \cdot \cos^b \theta$, donde $b \sim 1.21$. La gráfica muestra una distribución simétrica alrededor de la dirección normal a la superficie. 71

Figura 4.3. Emisión total de átomos desde sílice amorfa en función del poder de frenado electrónico, comparando datos experimentales, ajustes matemáticos y simulaciones de dinámica molecular (MD). Los puntos sólidos representan datos experimentales para ángulos de incidencia α de 19°, 20° y 90° [47–49, 305, 306], mientras que los huecos corresponden a los valores calculados por MD para ángulos de incidencia α de 20°, 25°, 40° y 90° simulando un cilindro caliente de radio $a = 3.0$ nm. Las barras de error en ambos conjuntos de datos son estimaciones conservadoras del 10%. La línea continua azul muestra el ajuste experimental para ángulos de 19° y 20° utilizando la ecuación $Y = A \cdot S_e^n$; mientras que las líneas discontinuas representan la predicción para diferentes ángulos, de 25°, 40° y 90°, mediante la expresión $Y = Y_{90} \cdot \sin^{-d} \alpha$ 72

Figura 4.4. Emisión diferencial de átomos desde sílice amorfa en función del ángulo polar de emisión, comparando datos experimentales y simulaciones de dinámica molecular. En el panel (a), el *catcher* está orientado perpendicularmente al plano de incidencia, mostrando una distribución simétrica en torno a la dirección normal a la superficie. En el panel (b), el *catcher* está situado de forma paralela al plano del ion incidente, evidenciando una distribución asimétrica influenciada por el ángulo de incidencia. Los puntos sólidos representan datos experimentales obtenidos con iones de Au de 190 MeV (equivalente a $Se = 17.1$ keV/nm) con un ángulo de incidencia $\alpha = 19^\circ$ [49]. Los puntos huecos corresponden a simulaciones realizadas para $\alpha = 20^\circ$. Las líneas continuas y discontinuas representan los ajustes a los datos experimentales y a las simulaciones, respectivamente, según la expresión $dY/d\Omega = A \cdot \cos^b \theta$ 73

Figura 4.5. Simulaciones de dinámica molecular para sílice irradiada con un cilindro caliente de radio 3.0 nm y un poder de frenado electrónico de 12 keV/nm [307]. Los paneles muestran la evolución temporal de la superficie para un ángulo de incidencia de (a) 90° y (b) 20°, en secciones laterales de 2.5 nm de grosor centradas en el plano XZ. Los paneles superiores representan la vista tridimensional del cráter resultante después de 50 ps, donde los colores indican la altura en el eje Z. Las flechas rojas indican la dirección de incidencia del ion y las azules la dirección de movimiento de la sílice del cráter. Imágenes realizadas con la herramienta de visualización Ovito [312]. 74

Figura 5.1. Evolución temporal de los espectros de absorción óptica para muestras de sílice que contienen nanopartículas de plata, irradiadas con pulsos láser ultracortos de 400 nm, con una frecuencia de 1 kHz y una fluencia de (a) 24 J/m², (b) 27 J/m² y (c) 31 J/m². 83

Figura 5.2. (a) Radios de las nanopartículas (azul) y de las cavidades (rojo) en función del tiempo de irradiación para una fluencia de 31 J/m^2 . Las barras de error representan la desviación estándar de la distribución empleada para calcular los radios de las cavidades y las nanopartículas. (b) Relación de aspecto promedio de las nanopartículas de plata huecas en función del tiempo de irradiación, obtenida a partir del ajuste de los espectros de absorción óptica. 84

Figura 5.3. (a) Evolución temporal de la función de distribución radial para una nanopartícula de 10.0 nm de radio calentada hasta 2100 K en 7 ps. La estructura FCC inicial (0 ps) evoluciona a una más desordenada después de la irradiación láser (7 ps) y permanece desordenada incluso después del enfriamiento (100 ps). (b) Evolución temporal de la densidad atómica, ρ , en función de la distancia radial de una nanopartícula de 5.0 nm de radio calentada hasta 2500 K en 7 ps. La densidad, que inicialmente corresponde con la de la plata sólida, disminuye durante la formación de la cavidad, alcanzando valores similares a los de la plata líquida. Finalmente, la densidad vuelve al valor correspondiente de la plata sólida. 87

Figura 5.4. Relación de aspecto entre el tamaño de las nanopartículas y el de las cavidades internas en función de la energía media absorbida por átomo en las nanopartículas de plata obtenido mediante experimentos (negro) y cálculos de dinámica molecular (MD). Se observa un salto discreto en la formación de cavidades: para nanopartículas de 3.0 nm de radio el umbral energético es 0.42 eV/átomo (azul), para 5.0 nm es 0.48 eV/átomo (verde), para 7.5 nm es 0.65 eV/átomo (naranja) y para 10.0 nm es 0.57 eV/átomo (rojo). Estos valores están destacados en la leyenda de la figura como los puntos donde ocurre el salto discreto, una línea discontinua se ha añadido para facilitar su visualización. Los resultados muestran que la formación de cavidades en las nanopartículas de plata está dentro del margen de error ofrecido por los datos experimentales (barras horizontales), que reflejan las diferencias en la energía absorbida por átomo entre nanopartículas más grandes (donde domina la dispersión) y nanopartículas más pequeñas (donde domina la absorción). 88

Figura 5.5. Evolución temporal de la temperatura de las nanopartículas normalizada respecto al valor máximo alcanzado (a 7 ps) para nanopartículas de radios de (a) 3.0 nm, (b) 5.0 nm, (c) 7.5 nm y (d) 10.0 nm. Se muestra también el rango de tiempos de decaimiento térmico correspondiente a cada tamaño. Se observa un pequeño *plateau* para nanopartículas de 5.0, 7.5 y 10.0 nm (líneas verdes), que coincide con el momento de formación de la cavidad. Además, se aprecian fluctuaciones térmicas notables en las nanopartículas de 10.0 nm. 89

Figura 5.6. Evolución temporal del perfil de temperatura de una nanopartícula de 5.0 nm de radio calentada hasta 2500 K (en promedio) en 7 ps. El calentamiento inicial (7 ps) y el

posterior enfriamiento de la nanopartícula muestra un perfil de temperatura no uniforme, con el mínimo situado en la interfaz plata-sílice..... 90

Figura 5.7. Evolución temporal de la relación de aspecto para nanopartículas con radios de (a) 3.0 nm, (b) 5.0 nm, (c) 7.5 nm y (d) 10.0 nm durante 107 ps. A mayores temperaturas máximas alcanzadas, la cavidad aparece más rápidamente; sin embargo, las nanopartículas de mayor tamaño requieren más tiempo para completar la formación de la cavidad. 91

Figura 5.8. Evolución temporal de la relación de aspecto en nanopartículas de plata con un radio de 10.0 nm, irradiadas con un único pulso (rojo) y con múltiples pulsos láser de diferentes fluencias (naranja, verde y azul). El área sombreada en rojo indica los 7 ps correspondientes al incremento lineal de temperatura (pulso láser), mientras que el área sombreada en azul marca el intervalo de aplicación de la fuerza de fricción de tipo Langevin (de 75 ps de duración). El resto del tiempo, las nanopartículas evolucionan bajo el ensamble NVE. La formación de la cavidad interna requiere un único pulso para fluencias altas (rojo), mientras que para fluencias más bajas son necesarios dos (naranja), cuatro (verde) o cinco pulsos (azul), destacando el aumento en el número de pulsos necesarios a medida que disminuye la fluencia. 92

Figura 5.9. Evolución temporal de la función de distribución radial para una nanopartícula de 10.0 nm irradiada con múltiples pulsos subumbrales. El primer pulso induce una pérdida del orden cristalino, mientras que los pulsos subsiguientes aumentan progresivamente el desorden. Esta modificación estructural se acumula con cada disparo..... 93

Figura 5.10. Eficiencias de dispersión (Q_{sca} , paneles superiores) y absorción (Q_{abs} , paneles inferiores), de nanopartículas de plata con radios de (a, b) 3.0, (c, d) 5.0, (e, f) 7.5 y (g, h) 10.0 nm, en función de la relación de aspecto y la longitud de onda. Se observa un cambio significativo en ambas eficiencias cuando la relación de aspecto supera un valor de 0.5. 94

Figura 5.11. Ajuste lineal de los umbrales de energía requeridos para la formación de cavidades con una relación de aspecto de al menos 0.5 en nanopartículas de radio r . Se incluyen los valores de R^2 y las bandas de predicción y confianza al 95% del ajuste. 98

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Resumen de las 14 redes cristalinas de Bravais [193].	31
Tabla 2.2. Clasificación de los materiales nanoestructurados en base a su dimensionalidad, mostrando, además, los métodos de síntesis más empleados [201].	34
Tabla 2.3. Resumen de los modelos de poder de frenado en regímenes de altas y de bajas energías.	39
Tabla 3.1. Parámetros del término de interacción a dos cuerpos del potencial Feuston-Garofalini empleados para describir el sputtering electrónico en sílice amorfa [174, 279].	50
Tabla 3.2. Parámetros del término de interacción a tres cuerpos del potencial Feuston-Garofalini empleados para describir el sputtering electrónico en sílice amorfa [174].	50
Tabla 3.3. Parámetros del potencial EAM empleados para describir la interacción Ag–Ag en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [283].	50
Tabla 3.4. Parámetros del potencial Tersoff empleados para describir las interacciones Si–Si, Si–O y O–O en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [166, 285].	51
Tabla 3.5. Parámetros del potencial Lennard-Jones empleados para describir las interacciones Ag–Si y Ag–O en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [278].	51
Tabla 3.6. Especificaciones de las simulaciones de dinámica molecular para el análisis del sputtering electrónico en sílice amorfa.	56
Tabla 3.7. Especificaciones de las simulaciones de dinámica molecular para el análisis de la formación de cavidades en nanopartículas de plata.	63
Tabla 4.1. Resumen de los mecanismos identificados en la evolución superficial de la sílice irradiada. Se indican el rango temporal en el que cada mecanismo domina, su causa principal y los efectos que desencadena sobre el material. Se incluye también la fase de termalización, que describe la estabilización térmica y estructural del sistema tras la finalización de los procesos dinámicos.	77
Tabla 5.1. Valores equivalentes de temperatura máxima alcanzada, T , energía absorbida por átomo, E_{abs} , y fluencia láser, F , para nanopartículas de radio r de 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm. Los valores tabulados representan las condiciones energéticas de las simulaciones mostradas en esta sección.	85

Tabla 5.2. Instantáneas que muestran la formación de cavidades en nanopartículas de plata de 5.0 nm de radio bajo diferentes rampas de temperatura que alcanzan su máximo, T , a los 7 ps. La formación de cavidades internas requiere alcanzar una temperatura mínima, que puede traducirse en términos de energía absorbida por átomo de plata y de fluencia (ver Tabla 5.1). Para temperaturas más altas, el proceso es precedido por la aparición de múltiples vacíos pequeños. Imágenes realizadas con la herramienta de visualización Ovito [312]..... 86

Tabla 5.3. Rangos de tiempo de decaimiento térmico, τ , y valores umbrales para la formación de cavidades en nanopartículas de plata de diferentes radios r . Los umbrales se presentan tanto en términos de energía absorbida por átomo, E_{abs} , como de fluencia láser, F . Además, la tabla incluye los valores necesarios para alcanzar una relación de aspecto, AR , de al menos 0.5, también expresados en energía absorbida por átomo y fluencia láser. Todos los valores son para una longitud de onda láser de 400 nm. 88

Tabla 5.4. Resumen de las etapas identificadas en la evolución de la formación de cavidades en nanopartículas de plata. Se indican el rango temporal en el que cada uno tiene lugar (para cada tamaño de nanopartícula estudiado: 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm de radio) y su causa principal..... 96

Abreviaturas y Acrónimos

ABOP	<i>Analytic Bond-Order Potential</i> (potencial)
ADP	<i>Angular Dependent Potential</i> (potencial)
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
BCC	<i>Body-Centered Cubic</i> (estructura)
BMH	Born-Mayer-Huggins (potencial)
CE	Condiciones de equilibrio
CeSViMa	Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid
CI	Configuración inicial
CMAM	Centro de Micro-Análisis de Materiales
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
EAM	<i>Embedded-Atom Method</i> (potencial)
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i>
FCC	<i>Face-Centered Cubic</i> (estructura)
FG	Feuston-Garofalini (potencial)
HCP	<i>Hexagonal Close-Packed</i> (estructura)
ICF	<i>Inertial Confinement Fusion</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i> (código)
LJ	Lennard-Jones (potencial)
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
MCF	<i>Magnetic Confinement Fusion</i>
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
MEAM	<i>Modified Embedded-Atom Method</i> (potencial)
μ VT	Ensamble macrocanónico
NLHPC	<i>National Laboratory for High Performance Computing</i>
NP	Nanopartícula

NPH	Ensamble isoentálpico-isobárico
NPT	Ensamble isotérmico-isobárico
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
NVE	Ensamble microcanónico
NVT	Ensamble canónico
PBC	<i>Periodic Boundary Conditions</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
SHI	<i>Swift Heavy Ions</i>
SRIM	<i>Stopping and Range of Ions in Matter</i> (código)
SVD	<i>Singular Value Decomposition</i>
TDDFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
UKAEA	<i>United Kingdom Atomic Energy Authority</i>
ZBL	Ziegler-Biersack-Littmark (potencial)

1. Introducción

El desarrollo de materiales capaces de resistir condiciones extremas de irradiación es un desafío esencial en diversas áreas avanzadas de investigación, que abarcan desde la energía nuclear hasta la fotónica y la biomedicina. En particular, la fusión nuclear plantea requisitos muy exigentes para los componentes ópticos, que deben mantener su estabilidad estructural y funcionalidad incluso bajo intensos pulsos de partículas y radiación. La sílice amorfa ha demostrado un ser especialmente útil en estos entornos debido a su notable resistencia térmica y estructural, posicionándose como un material clave en la tecnología de fusión nuclear, especialmente en sistemas de fusión por confinamiento inercial. Paralelamente, la capacidad de controlar las propiedades ópticas y estructurales de nanopartículas metálicas, como las de plata, mediante irradiación con pulsos láser ultracortos, ha abierto nuevas perspectivas en fotónica avanzada y biomedicina. Estas modificaciones a escala nanométrica son esenciales para aplicaciones que requieren ajustes precisos de propiedades ópticas. En esta sección, se ha analizado el contexto histórico y las motivaciones que sustentan esta línea de investigación, así como el estado actual del conocimiento en ambos campos, sentando las bases para los objetivos y desarrollos planteados en esta tesis.

1.1. Motivación y estado del arte

Históricamente, el uso y dominio de los materiales ha sido un pilar esencial para el desarrollo de las sociedades humanas, permitiendo mejorar la calidad de vida y satisfacer sus necesidades. La influencia de los materiales es tan relevante que los historiadores vieron útil clasificar las distintas épocas de la prehistoria y la historia temprana de acuerdo a los materiales predominantes en cada periodo, surgiendo denominaciones como la Edad de Piedra, la Edad de Cobre, la Edad de Bronce y la Edad de Hierro. En cada etapa, el avance en el uso de materiales implicó una tecnología más compleja y contribuyó a un progreso significativo en las sociedades de su tiempo. A medida que la humanidad ha evolucionado, también lo han hecho las necesidades y aplicaciones de los materiales. La importancia relativa de los materiales más utilizados, ya sean metales, polímeros, compuestos o cerámicas, ha cambiado constantemente en función de los retos y demandas de cada época [1] (Figura 1.1). Este progreso continuo ha dado lugar a investigaciones que no solo se centran en la creación de materiales más eficientes y sostenibles, sino también en su capacidad para resistir entornos cada vez más exigentes. Actualmente, los materiales avanzados son esenciales en sectores como la producción y almacenamiento de energía, la fotónica, la biomedicina y, especialmente, la fusión nuclear, donde se requieren propiedades excepcionales de estabilidad y resistencia en condiciones extremas [2–4].

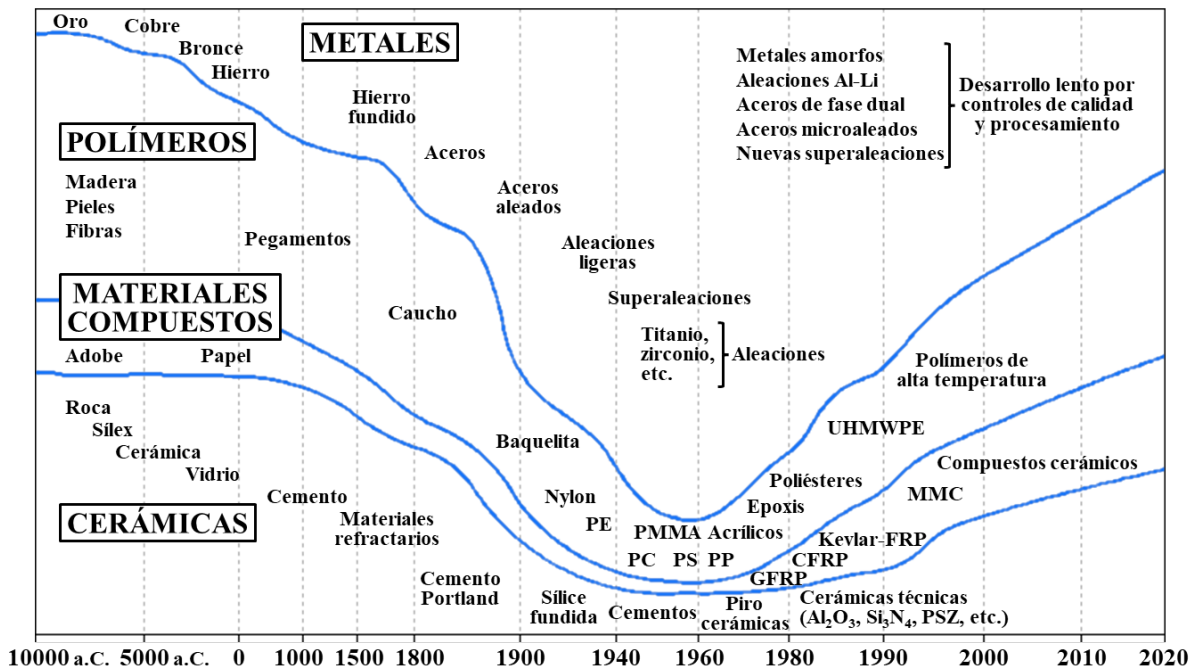


Figura 1.1. Evolución histórica de la importancia relativa de los distintos tipos de materiales empleados por la humanidad [1].

El desarrollo de estos materiales ha sido crucial para abordar los desafíos energéticos y medioambientales contemporáneos. Una de las principales preocupaciones de las últimas décadas ha sido la búsqueda de una transición hacia fuentes de energía sostenibles que permitan reducir la dependencia de los combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero [5]. En este escenario, las energías renovables han emergido como una alternativa clave, gracias a su carácter virtualmente inagotable y su bajo impacto ambiental. No obstante, su baja densidad energética y la dependencia de factores externos como las condiciones meteorológicas limitan su capacidad para satisfacer por completo la demanda energética global [6, 7].

Paralelamente, la energía nuclear ha sido reconocida como una opción viable dentro del mercado energético debido a su potencial para producir grandes cantidades de energía con bajas emisiones de carbono. La fisión nuclear, desarrollada durante la Segunda Guerra Mundial, desempeñó un papel crucial en la denominada Era Atómica, consolidándose como un pilar de la producción de electricidad durante gran parte del siglo XX [6]. Sin embargo, los riesgos asociados a la proliferación armamentística y los accidentes en centrales nucleares, como los de Three Mile Island en 1979, Chernobyl en 1986 y Fukushima en 2011, afectaron significativamente a su aceptación pública [8–10].

En contraste, la fusión nuclear se ha presentado como una opción más segura y sostenible. Este proceso, inspirado en las reacciones que tienen lugar en el núcleo de las estrellas [11] basado en la unión de núcleos ligeros para formar núcleos más pesados, libera enormes cantidades de energía sin generar residuos radiactivos de larga vida ni riesgos de reacciones en cadena descontroladas. De las múltiples reacciones de fusión posibles, las más relevantes en el ámbito experimental son las del plasma de DD (deuterio-deuterio) [12]:



y de DT (deuterio-tritio) [12] (Figura 1.2):



siendo esta última la más eficiente debido a su elevada tasa de reacción a temperaturas relativamente bajas (~ 10 keV) y donde la mayor parte de la energía liberada, 14.1 MeV, corresponde a la energía cinética del neutrón [12, 13]. El combustible necesario para estas reacciones es abundante y accesible: el deuterio puede extraerse del agua de mar, mientras que el tritio, que no existe de forma natural, puede sintetizarse a partir del litio, un elemento ampliamente disponible en la corteza terrestre [14]. No obstante, el manejo del tritio presenta desafíos debido a su corto semiperiodo de desintegración, 12.32 años, y su naturaleza altamente volátil, lo que exige altos estándares de seguridad en su transporte y almacenamiento [15].

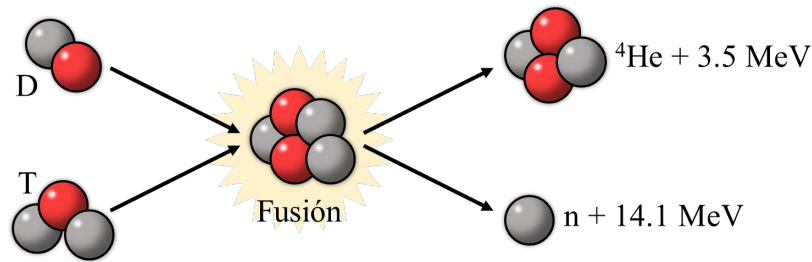


Figura 1.2. Esquema de la reacción de fusión nuclear de deuterio-tritio (DT), en la que un núcleo de deuterio (D) y uno de tritio (T) se combinan para formar un núcleo de helio (${}^4\text{He}$) y un neutrón libre (n), liberando 17.6 MeV de energía. Esta reacción es una de las más estudiadas en el ámbito de la fusión por confinamiento debido a su elevada sección eficaz a temperaturas relativamente bajas (~ 10 keV).

Hoy en día, la fusión nuclear se explora principalmente a través de dos enfoques: el confinamiento magnético (*Magnetic Confinement Fusion*, MCF), donde el plasma es confinado mediante potentes campos magnéticos [16], y el confinamiento inercial (*Inertial Confinement Fusion*, ICF), que utiliza pulsos láser de alta intensidad para comprimir y calentar pequeñas cápsulas de combustible [17]. En particular, la ICF ha ganado relevancia en las últimas décadas debido a los avances en tecnologías láser, su potencial para replicar las condiciones necesarias para la fusión y alcanzar la ignición, obteniendo un factor de ganancia positivo [18, 19].

Sin embargo, tanto el desarrollo de sistemas de confinamiento magnético como de confinamiento inercial impone exigencias excepcionales a los materiales involucrados. En el caso de ICF, los componentes ópticos finales, como lentes y espejos, están sometidos a flujos intensos de neutrones, iones y rayos X, lo que requiere materiales con propiedades extraordinarias de estabilidad estructural, resistencia térmica y durabilidad en condiciones extremas [20, 21]. Además, el desarrollo de materiales avanzados no solo debe enfocarse en la resistencia a estos entornos, sino también en garantizar la sostenibilidad de los sistemas a largo plazo, minimizando el impacto medioambiental y los costes asociados [22, 23].

Entre los materiales avanzados empleados en entornos extremos, la sílice amorfa (SiO_2) destaca por sus propiedades únicas que la convierten en una opción particularmente adecuada para aplicaciones bajo irradiación intensa. Este material es clave en los sistemas ópticos finales de los reactores de ICF. Sus excelentes propiedades térmicas y estructurales —como la capacidad de mantener su estabilidad en un amplio rango de temperaturas—, junto con su elevada resistencia frente a la radiación, le permiten conservar sus propiedades ópticas esenciales, incluso bajo flujos intensos de neutrones, iones y rayos X. Estas características hacen destacar a la sílice frente a otros materiales ópticos comúnmente empleados en estas condiciones [24–28].

La irradiación sobre la óptica final en los sistemas de ICF varía en función del tipo de configuración adoptada (Figura 1.3). Mientras que en los esquemas de blanco directo (*direct drive*), como el del proyecto HiPER [28, 29], los neutrones representan aproximadamente el 71 % de la energía total, mientras que el 27 % proviene de iones generados por el plasma [21, 30], en configuraciones de blanco indirecto (*indirect drive*), como el utilizado en LIFE [28, 31], la

energía se distribuye entre los neutrones (69 %), los iones del plasma (6 %) y los rayos X generados en el *hohlraum* (25 %) [21, 30]. Estos flujos energéticos imponen restricciones significativas tanto a la estabilidad estructural como a la funcionalidad óptica de los materiales utilizados.

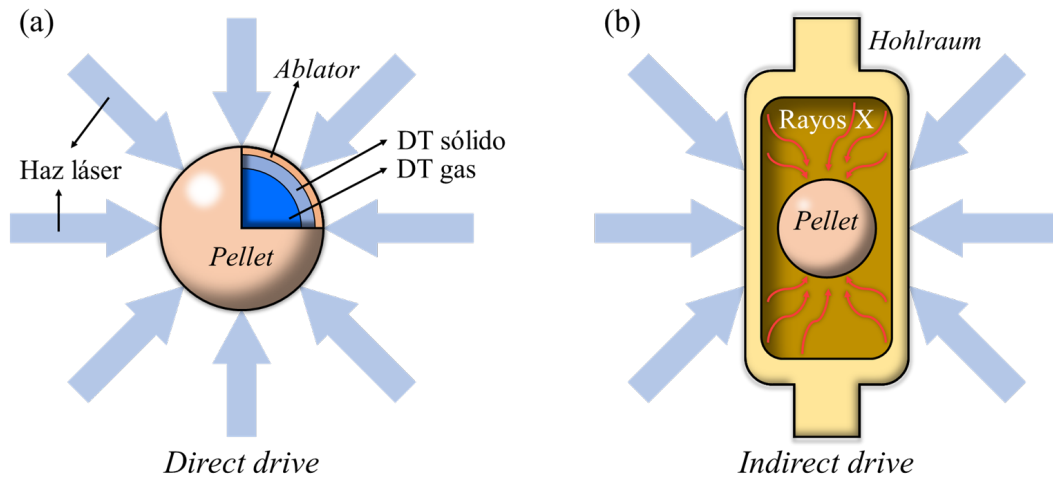


Figura 1.3. Esquema de los dos enfoques principales de fusión nuclear por confinamiento inercial: (a) en la configuración de blanco directo (*direct drive*), los haces láser inciden directamente sobre la superficie de la cápsula de combustible (*pellet*), provocando su compresión; (b) en la configuración de blanco indirecto (*indirect drive*), los haces láser interactúan con las paredes internas del *hohlraum*, generando rayos X que, a su vez, irradian uniformemente el combustible.

La mitigación de los efectos de la radiación sobre los componentes ópticos constituye un aspecto crítico en el diseño de sistemas ICF. En particular, para reducir la exposición de las lentes a los neutrones generados durante la reacción nuclear, la estrategia más efectiva y compatible con la operación del reactor consiste en situarlas a la mayor distancia posible de los blancos de combustible [28, 32]. En cuanto a la radiación iónica, su impacto puede atenuarse mediante la aplicación de campos electromagnéticos suficientemente intensos como para desviar su trayectoria. No obstante, esta solución introduce desafíos técnicos adicionales, como la necesidad de un aislamiento eléctrico adecuado de los sistemas ópticos [28, 33]. En configuraciones de blanco indirecto, se contempla también el uso de gases amortiguadores en el interior de la cámara de reacción para disipar parte de la radiación emitida. Sin embargo, esta opción no es viable en esquemas de blanco directo, dado que las cápsulas de combustible requieren mantener condiciones criogénicas muy estrictas durante su desplazamiento hacia el centro de la cámara.

A parte de su papel en los componentes ópticos de los sistemas de fusión, la sílice amorfa presenta un comportamiento complejo cuando es irradiada por iones en el régimen de alta excitación electrónica. Bajo estas condiciones los iones transfieren su energía principalmente al sistema electrónico del material mediante procesos ultrarrápidos como la ionización, la formación de excitones y la recombinación Auger, los cuales tienen lugar en escalas de tiempo de

subfemtosegundos a picosegundos [34–37]. Esta energía, inicialmente depositada en los electrones, se transfiere posteriormente a la red atómica, generando gradientes de temperatura y presión que pueden inducir cambios permanentes en la estructura del material, incluso en sistemas amorfos como la sílice [25, 27, 34, 38]. La irradiación en régimen de alta excitación electrónica ha sido investigada tanto en materiales cristalinos como en amorfos, pero aún existen cuestiones abiertas respecto a los mecanismos que lo gobiernan. En el caso particular de la región superficial sometida a alta excitación electrónica se produce una importante emisión atómica, conocida como sputtering electrónico, que puede alcanzar tasas de emisión muy superiores al sputtering físico clásico, producido por colisiones entre el proyectil y los átomos del material. Los modelos teóricos desarrollados para explicar los fenómenos asociados a la alta excitación electrónica, especialmente cuando se produce sputtering electrónico, solo proporcionan una explicación parcial debido a las diferencias de escala temporal entre las etapas involucradas [38–41]. Por un lado, los modelos *ab initio* permiten caracterizar la evolución electrónica durante los primeros sub-picosegundos en sistemas de tamaño reducido (de unos pocos cientos de átomos) [42–44], mientras que los modelos cinéticos extienden el análisis a mayores escalas temporales y espaciales, aunque con menor precisión [45]. Existen numerosos modelos fenomenológicos que tratan aspectos parciales relacionados con la alta excitación electrónica. Paralelamente, los efectos finales inducidos por la excitación electrónica —como la modificación estructural, la formación de defectos o el cambio en las propiedades fisico-químicas del material— han sido también caracterizados mediante técnicas experimentales [25–27, 38, 46–49], lo que ha permitido establecer puntos de validación para los distintos modelos existentes [39, 40, 49–56].

Además de su importancia en la tecnología de fusión, la irradiación de la sílice amorfa en el régimen de alta excitación electrónica ha encontrado aplicaciones innovadoras en otros campos. Por ejemplo, se utilizan métodos basados en irradiación en régimen de alta excitación electrónica para la fabricación de guías de onda ópticas [57–59] y síntesis de membranas porosas [60–68], las cuales pueden emplearse como catalizadores o como moldes para extraer filamentos con propiedades específicas [61, 62, 67], así como para aplicaciones en tecnologías de almacenamiento magnético [69]. También ha mostrado gran utilidad para su uso en nanoelectrónica, por ejemplo para fabricar puntos cuánticos [70], y en el tratamiento de materiales cerámicos destinados al almacenamiento de residuos nucleares [71, 72] o a investigaciones espaciales [73, 74]. Adicionalmente, el estudio de estos procesos ha despertado interés en el ámbito biomédico, donde se exploran como posibles alternativas a técnicas tradicionales como la irradiación con rayos X [75, 76], especialmente en tratamientos localizados que requieren una interacción precisa con materiales biocompatibles.

En este mismo marco de alta excitación electrónica inducida por radiación, otro sistema que ha generado interés en los últimos años es el de las nanopartículas metálicas, especialmente las de plata sometidas a pulsos láser de ultracorta duración. Estas estructuras nanométricas destacan

por sus resonancias localizadas de los plasmones de superficie (*Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR) [77–79], que permiten tener un gran control sobre sus propiedades ópticas [80–82]. Esta característica ha dado lugar a múltiples aplicaciones en campos como la fotónica y la producción de energía [83–89], células solares [90], almacenamiento de hidrógeno [91–93], espectroscopía [94, 95], catálisis [96–102], detección biológica y química [103–107], imagenología biomédica [108] e incluso en terapias médicas como el tratamiento del cáncer [109, 110] o la administración dirigida de fármacos y terapias génicas [111–114].

Entre las configuraciones más relevantes, las nanopartículas huecas presentan un interés particular por su capacidad de modificar el LSPR en función de su geometría interna, es decir, de la relación entre el radio de la cavidad y el radio total de la partícula [115]. Esta propiedad geométrica ofrece un alto grado de control sobre la respuesta óptica, lo que ha motivado un número creciente de estudios orientados a su fabricación. Tradicionalmente, estas nanopartículas se han producido mediante métodos químicos [90, 116–120]; sin embargo, en los últimos años se ha llevado a cabo su obtención mediante procesos físicos como la ablación láser [121–123] y, más recientemente, se ha demostrado que también es posible generar cavidades internas en nanopartículas sólidas mediante la irradiación con pulsos láser ultracortos, un proceso que induce un calentamiento casi adiabático y extremadamente rápido, seguido de un enfriamiento súbito [121, 124–127]. Esta dinámica térmica genera presiones internas lo suficientemente elevadas como para vaciar parcialmente el interior de la nanopartícula sin comprometer la integridad de su estructura externa. Aunque estos procesos se han estudiado principalmente en medios acuosos, vítreos o en vacío, la inclusión de sílice amorfa como matriz no solo introduce nuevas condiciones de confinamiento térmico, sino que también permite estabilizar morfologías no triviales tras la irradiación, como se ha observado en simulaciones recientes [128] y validado parcialmente por observaciones experimentales en matrices vítreas [121].

Para comprender en profundidad los efectos estructurales inducidos por irradiación, las simulaciones de dinámica molecular se han afianzado como una herramienta de gran utilidad. En el caso del sputtering electrónico, estos modelos atomísticos permiten describir la evolución térmica de la red tras la transferencia de energía desde el sistema electrónico, proporcionando información detallada sobre procesos como la amorfización, la generación de defectos, la modificación de propiedades físico-químicas o la emisión de átomos desde la superficie [128–136]. Mientras, en el estudio de la formación de cavidades en nanopartículas metálicas, la dinámica molecular ha sido clave para analizar, a escala atómica, los procesos de expansión, colapso y reestructuración del sistema tras la absorción de energía procedente de pulsos láser ultracortos. Estos estudios han permitido identificar condiciones críticas como la intensidad del pulso y el tamaño de la nanopartícula, las cuales determinan la eficiencia del proceso de formación de cavidades [124–126, 128]. En trabajos recientes, se han desarrollado enfoques atomísticos diversos para simular la respuesta estructural de nanopartículas metálicas bajo irradiación, aplicados a una amplia gama de configuraciones geométricas y composicionales [137, 138].

Estos estudios han contribuido a identificar factores que influyen en la estabilidad térmica y en la reconfiguración estructural de las nanopartículas tras la absorción energética. En particular, el caso de nanopartículas metálicas embebidas en sílice amorfa ha sido abordado mediante simulaciones que han permitido caracterizar su comportamiento estructural en un entorno dieléctrico [128]. En cada uno de estos contextos, los resultados numéricos han mostrado una elevada correlación con los datos experimentales, especialmente cuando se complementan con técnicas de caracterización óptica, como ocurre en el análisis del LSPR de nanopartículas con distintas configuraciones geométricas, lo que refuerza la validez predictiva de estos enfoques computacionales. No obstante, la comprensión detallada de los mecanismos estructurales inducidos por irradiación sigue siendo limitada. Esto pone de manifiesto la importancia de desarrollar modelos atomísticos más robustos, capaces de reproducir con precisión la evolución del sistema y ser validados mediante comparaciones sistemáticas con resultados experimentales. En esta línea, se ha mostrado que simulaciones atomísticas bien calibradas permiten describir con fidelidad procesos de reorganización interna y amorfización localizada en materiales con geometrías estructuralmente complejas, como redes porosas o filamentos delgados, sometidas a cargas externas [139].

Este trabajo busca profundizar en la comprensión de los efectos que la irradiación produce en materiales dieléctricos y nanoestructurados, mediante la realización de simulaciones de dinámica molecular adaptadas a dos sistemas concretos: la sílice amorfa bajo irradiación iónica en el régimen de alta excitación electrónica, y nanopartículas metálicas, en particular de plata, sometidas a pulsos láser ultracortos. Para ambos casos, se estudiaron los mecanismos que conducen a modificaciones estructurales y funcionales a escala atómica, donde la caracterización experimental directa presenta limitaciones. Esta línea de investigación se sitúa en un punto de confluencia entre la física de la radiación, la ciencia de materiales, la nanofotónica y la modelización computacional, aportando herramientas que permiten interpretar las observaciones experimentales y guiar el diseño de materiales con propiedades ajustables mediante irradiación controlada.

1.2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es estudiar, mediante simulaciones de dinámica molecular y validación experimental, los efectos inducidos por irradiación en el régimen de alta excitación electrónica en dos sistemas distintos: (1) la sílice amorfa, sometida a irradiación con iones pesados rápidos, y (2) nanopartículas de plata, cuya morfología se modifica mediante pulsos láser ultracortos.

Objetivos específicos en sílice amorfa

1. Desarrollar un modelo atomístico para simular sputtering electrónico en sílice amorfa: implementar un sistema que reproduzca la transferencia de energía inducida por irradiación iónica en el régimen de alta excitación electrónica y permita estudiar con precisión la evolución atómica del material.
2. Analizar la emisión total y diferencial de átomos irradiados: cuantificar la influencia del poder de frenado electrónico y del ángulo de incidencia del ion sobre el número de átomos emitidos y su distribución angular, validando los resultados mediante comparación con datos experimentales.
3. Caracterizar las partículas emitidas durante el sputtering: diferenciar entre átomos individuales y clústeres, evaluando sus trayectorias, composición y orientación espacial en función de las condiciones de irradiación.
4. Comprender los mecanismos que gobiernan la modificación de la superficie irradiada: analizar la respuesta estructural del material tras la transferencia de energía, incluyendo la formación de cráteres y otros cambios morfológicos asociados a la emisión de átomos.

Objetivos específicos en nanopartículas de plata

1. Desarrollar un modelo atomístico para simular irradiación láser en nanopartículas metálicas: implementar una metodología que reproduzca la absorción de energía, la transferencia térmica y la evolución estructural inducida por pulsos láser ultracortos en nanopartículas de plata embebidas en sílice amorfa.
2. Analizar la formación y evolución de cavidades en nanopartículas: estudiar los umbrales energéticos requeridos, el efecto del tamaño de la nanopartícula, la fluencia del láser y

la irradiación con múltiples pulsos sobre la aparición, crecimiento y estabilización de las cavidades internas.

3. Correlacionar los cambios estructurales con la respuesta óptica: emplear cálculos de dispersión y absorción basados en la teoría de Mie —que proporciona una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell para esferas homogéneas— para vincular la evolución morfológica con el desplazamiento del LSPR, comparando los resultados con espectros experimentales obtenidos *in situ*.
4. Comprender los mecanismos que determinan la evolución estructural de las nanopartículas: analizar las transformaciones morfológicas a escala atómica inducidas por la absorción de energía, desde la expansión inicial hasta la estabilización final de la estructura, considerando el desorden interno y los perfiles de densidad y temperatura.

2. Fundamentos teóricos

Este capítulo aborda los fundamentos teóricos de la dinámica molecular, una técnica de carácter computacional que, a escala atómica, ha sido empleada para estudiar el comportamiento de materiales nanométricos. En primer lugar, se expone la base teórica de esta técnica, junto con los potenciales interatómicos empleados para modelar con precisión las fuerzas y desplazamientos en distintos tipos de materiales, cada uno con características de interacción únicas. También se abordan los fundamentos de la física estadística que subyacen en la obtención de propiedades macroscópicas a partir de las simulaciones atómicas, lo que permite extrapolar los resultados obtenidos en el ámbito nanométrico a comportamientos observables en escalas mayores. Además, se describen los principales algoritmos de dinámica molecular empleados en la resolución de problemas complejos de interacción atómica y cómo estos métodos computacionales son implementados en códigos especializados. Finalmente, se ofrece una descripción de las estructuras de materiales, abarcando desde su comportamiento mecánico hasta los efectos que produce la interacción de iones y láseres en sus propiedades estructurales y ópticas.

2.1. Dinámica molecular

2.1.1. Introducción

El estudio de la evolución de la estructura atómica a escala molecular durante los procesos de deformación en materiales plantea un desafío continuo en la ciencia de materiales. Para investigar los mecanismos implicados en estos procesos, es necesario disponer de métodos de simulación que permitan caracterizar con precisión las propiedades estructurales y dinámicas a nivel atómico. Actualmente, la dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés provenientes del término *Molecular Dynamics*) se ha asentado como una de las técnicas computacionales más empleadas debido a su capacidad para modelar interacciones y movimientos de partículas con alta precisión en tiempos de resolución que, para simulaciones atomísticas (*All-Atom Simulations*), son extremadamente cortos. A lo largo de este capítulo, se profundizará en los modelos de MD, las leyes fundamentales que rigen sus principios y las distintas interacciones que permite simular en la escala deseada.

Una simulación de MD consta de un conjunto de etapas que organizan el proceso de modelado y ayudan a estructurar la evolución temporal y espacial de las partículas dentro del sistema [140] (Figura 2.1). Estas etapas guían desde la configuración inicial hasta la interpretación de resultados, y cada una de ellas desempeña un rol específico para garantizar resultados fiables en la simulación. La correcta implementación de este proceso permite captar algunos detalles complejos de las interacciones atómicas y facilita el análisis exhaustivo de propiedades estructurales y termodinámicas que emergen a partir de los datos atomísticos.

1. Configuración del sistema: en esta fase inicial, se define la configuración inicial (CI) de un conjunto de N partículas, especificando su disposición espacial y sus condiciones de contorno. Durante esta etapa, se selecciona también el modelo que mejor represente las interacciones entre las partículas del sistema (potenciales interatómicos en el caso de sistemas formados por átomos), siendo esta una elección crítica que influye directamente en la precisión de los resultados obtenidos. Además, se establecen las condiciones de equilibrio (CE), que determinan si el sistema se mantendrá en condiciones de presión, temperatura y volumen constantes, o en una combinación específica de estos parámetros según los requisitos del experimento.
2. Equilibrar del sistema: esta etapa se centra en llevar el sistema a un estado de equilibrio energético, en el que la energía total del sistema es prácticamente constante. Para lograrlo, se aplican diferentes esquemas de colectividades (o ensambles) en función del entorno simulado, tales como el canónico (NVT), el microcanónico (NVE) y el isotér-

mico-isobárico (NPT). Cada colectividad permite definir, según el tipo de sistema, parámetros específicos como la energía, la temperatura y/o la presión, que se mantendrán constantes o fluctuantes en torno a un valor medio. La elección del esquema adecuado es esencial para obtener resultados precisos y representativos.

3. Simulación de dinámica molecular: una vez alcanzado el equilibrio, se lleva a cabo la simulación principal de MD, que implica la ejecución de L pasos de tiempo, definidos en función del intervalo temporal y la duración total de la simulación. Durante este proceso, se calculan las fuerzas actuantes sobre cada partícula a partir de los potenciales interatómicos, y se determinan sus trayectorias y posiciones. A partir de estos datos, es posible obtener las propiedades de interés, como la energía, las fluctuaciones de temperatura, la presión y otras variables termodinámicas y estructurales relevantes para el sistema en estudio.
4. Análisis de resultados: finalmente, los datos obtenidos a lo largo de la simulación se procesan y analizan para extraer las propiedades macroscópicas del sistema, permitiendo interpretar y validar los resultados. Este análisis puede incluir cálculos de promedios temporales, determinación de distribuciones de energía y propiedades estructurales, además de la visualización de las trayectorias atómicas para evaluar los cambios estructurales producidos durante la simulación.

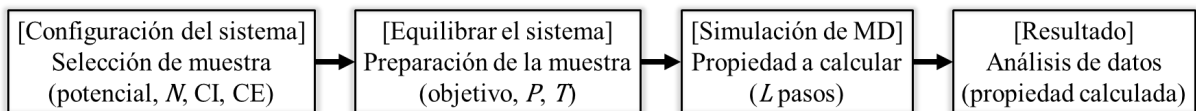


Figura 2.1. Esquema simplificado de cada una de las etapas fundamentales que aparecen en una simulación de dinámica molecular [140].

Así, para llevar a cabo los estudios en MD, deben definirse las condiciones iniciales del sistema, especificando la posición inicial de las partículas que componen el material y los campos o fuerzas externas a los que estarán sometidos. Esta configuración inicial permite modelar de forma precisa las interacciones atómicas y prever cómo evolucionará el sistema bajo las condiciones establecidas.

2.1.2. Fundamentos de la dinámica molecular

La MD es una herramienta de simulación que se basa en la resolución de la segunda ley de Newton aplicada a las partículas que componen el material [141]:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

donde, para una partícula i , m_i es su masa, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ su aceleración para una posición \mathbf{r}_i y \mathbf{F}_i la suma de todas las fuerzas que actúan sobre ella. Estas leyes se aplican a cada partícula

del sistema para describir su movimiento y predecir su comportamiento frente a distintos cambios o perturbaciones [142, 143]. En contraste con el método de Montecarlo, que es una herramienta que arroja resultados de manera estadística, la MD es una técnica determinista, es decir, dado un conjunto inicial de posiciones y velocidades, la evolución temporal posterior está, en principio¹, completamente determinada. Con este método, es posible obtener una variedad de propiedades termodinámicas y estructurales del sistema, tales como la energía libre, la entropía, la presión y la temperatura. En los sistemas atómicos, aunque la MD no es capaz de describir explícitamente las ecuaciones de movimiento del sistema electrónico, como ocurre con TDDFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) [144], ha mostrado una buena correlación con los datos experimentales [141, 145, 146], siendo un modelo que representa de forma precisa el sistema a estudiar. Esta capacidad de simular con realismo el comportamiento de los materiales ha convertido a la MD en una herramienta versátil y ampliamente empleada en el ámbito de la ciencia de materiales [140, 141, 147].

Los primeros modelos atomísticos desarrollados de MD trataban a los átomos como esferas duras, en los que la fuerza entre partículas se describía mediante una función discontinua. En contraste, surgieron posteriormente los modelos basados en esferas blandas, donde las interacciones entre partículas se representan mediante potenciales continuos que dependen de la distancia entre ellas. A pesar de los múltiples avances, la MD aún enfrenta múltiples desafíos al establecer los potenciales más adecuados, especialmente en sistemas de gran tamaño o en simulaciones que requieren extensos tiempos de simulación [145, 148, 149].

La energía potencial total del sistema, que se relaciona con la fuerza como $\mathbf{F} = -\nabla U$, se puede expresar como la suma de dos componentes principales: un término de potencial enlazante (*bonded*) y un término de potencial no enlazante (*non-bonded*), de modo que cada contribución representa distintos tipos de interacciones entre los átomos. El potencial enlazante describe las interacciones entre átomos que están unidos por enlaces específicos, e incluye componentes como la energía necesaria para romper dichos enlaces y los ángulos de torsión asociados a las configuraciones moleculares. Por otro lado, el potencial no enlazante describe las interacciones entre átomos que no están directamente conectados, y engloba fuerzas de tipo van der Waals y electrostáticas, que actúan a distancias mayores y dependen de la separación entre las partículas. La expresión general para la energía potencial del sistema es:

$$\sum U(\mathbf{r}_i) = \sum U_{\text{bonded}}(\mathbf{r}_i) + \sum U_{\text{non-bonded}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

El primer término representa la interacción debida a los enlaces covalentes entre pares de átomos, así como las interacciones angulares entre tres o cuatro átomos enlazados. Dependiendo

¹ En la práctica, la duración del paso de tiempo de integración, que dependerá de la escala del sistema, y los errores de redondeo aritmético eventualmente causarán que la trayectoria calculada se desvíe de la trayectoria real.

de las características del sistema que se desee modelar, este término puede expresarse de diversas maneras. De esta forma, el potencial de enlace covalente entre pares de átomos puede modelarse mediante un potencial armónico, que permite describir la energía asociada a las desviaciones de los átomos respecto a su posición de equilibrio. Este potencial se expresa como:

$$U_{\text{bonds}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{bonds}} K_b (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.3)$$

donde r_{ij} representa la distancia entre el par de átomos, definida como $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, r_0 es la distancia de equilibrio entre estos átomos y K_b es la constante de fuerza del enlace, que determina la rigidez del mismo. Para interacciones entre tres átomos, el potencial puede describirse como una oscilación en torno a un ángulo de equilibrio, resultado del movimiento vibratorio angular. Este potencial angular se puede expresar tal que:

$$U_{\text{angles}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} K_\theta (\theta_i - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$

siendo θ_i el ángulo formado entre dos vectores de posición, como \mathbf{r}_{ij} y \mathbf{r}_{ik} (que corresponden a las partículas i, j y k), θ_0 es el ángulo de equilibrio, y K_θ es la constante de fuerza angular, que determina la resistencia a doblarse en torno al ángulo de equilibrio. Finalmente, para interacciones entre cuatro cuerpos, el potencial es posible describirlo como una rotación torsional en torno al enlace central, modelado de la siguiente manera:

$$U_{\text{tors}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} K_\varphi (1 + \cos(n\varphi_i - \gamma_i)) \quad (2.5)$$

donde γ_i representa el cambio de fase, n es el factor de multiplicidad, φ_i es el ángulo diedro, y K_φ es la constante de fuerza torsional, que determina la resistencia a la rotación en torno al enlace central. Con esta expresión, el término atractivo del potencial queda definido como:

$$\begin{aligned} \sum U_{\text{bonded}}(r_i) &= U_{\text{bonds}} + U_{\text{angles}} + U_{\text{tors}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\text{bonds}} K_b (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} K_\theta (\theta_i - \theta_0)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} K_\varphi (1 + \cos(n\varphi_i - \gamma_i)) \end{aligned} \quad (2.6)$$

El segundo término del potencial total representa las interacciones *non-bonded*, que corresponden a las fuerzas entre partículas que no están unidas covalentemente. Este potencial se utiliza para modelar interacciones de corto y largo alcance, combinando componentes de repulsión y atracción que dependen de la distancia entre los átomos. Las fuerzas de repulsión se deben a la superposición de los orbitales electrónicos cuando los átomos se aproximan, mientras que las fuerzas atractivas, de mayor alcance, representan las interacciones intermoleculares, como las fuerzas de dispersión. Estos términos de interacción *non-bonded* se suman para ofrecer una

descripción precisa de la energía potencial del sistema, permitiendo que las simulaciones de MD reflejen más correctamente las propiedades estructurales y termodinámicas del material. Para asegurar la fidelidad de los resultados, es de gran importancia determinar los valores apropiados de los parámetros de estos campos, tanto para *bonded* como *non-bonded*, en función de datos experimentales, lo que permite una representación realista de las interacciones en el sistema y una mejor correlación con el comportamiento observado experimentalmente.

2.1.3. Potenciales interatómicos

Para modelar con precisión la interacción entre átomos en un sistema, es fundamental el uso de potenciales interatómicos, que representan la energía de interacción en función de la distancia y disposición relativa de los átomos. Esta descripción mediante potenciales es clave para el desarrollo de un modelo teórico que permita predecir las propiedades y describir el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones [150]. Para definir el potencial interatómico, la energía potencial total del sistema se descompone en varios términos que corresponden a las interacciones entre diferentes conjuntos de átomos (individuales, pares, tripletes, etc.), reflejando así la contribución específica de cada tipo de interacción en la configuración general del sistema. Esta descomposición facilita expresar el potencial como una suma de términos, donde cada uno describe distintos niveles de interacción entre las partículas [151]:

$$V(r) = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.7)$$

En esta expresión, el primer término representa el efecto de un potencial debido a un campo externo, mientras que los términos restantes reflejan las interacciones entre partículas dentro del sistema. Sin embargo, en muchas simulaciones, el potencial de interacción entre tres cuerpos no se considera, dado el elevado coste computacional que implica su cálculo. Por ello, el segundo término, que describe las interacciones entre pares de partículas, suele tener la mayor relevancia en estos modelos.

La forma de este potencial presenta una cola atractiva a largas distancias, que representa las interacciones intermoleculares. A continuación, un pozo de potencial simula los efectos de la atracción, que pueden estar asociados a fuerzas como la interacción de Coulomb, los enlaces covalentes o metálicos, o las interacciones de van der Waals. Sin embargo, a medida que la distancia entre las partículas disminuye, se observa un efecto de repulsión, atribuible a la interacción repulsiva coulombiana entre los núcleos atómicos [151].

Aunque en la mayoría de los cálculos los términos que representan la interacción entre más de dos partículas suelen excluirse del cálculo del potencial, el efecto promedio de estas interacciones múltiples puede incorporarse redefiniendo el término de interacción entre pares mediante un potencial efectivo:

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.8)$$

Estos potenciales efectivos entre pares de partículas se emplean frecuentemente para estudiar el comportamiento de una variedad de sistemas, ofreciendo una aproximación práctica y precisa para realizar simulaciones de MD.

Uno de los potenciales más utilizados para describir las interacciones de van der Waals en la simulación de sistemas reales es el propuesto por Lennard-Jones (LJ) [152–154] (Figura 2.2):

$$V^{LJ}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j \neq i} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

donde σ_{ij} es la distancia a la que el potencial entre partículas se anula, ε_{ij} representa la profundidad del pozo de potencial, y $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre las partículas i y j .

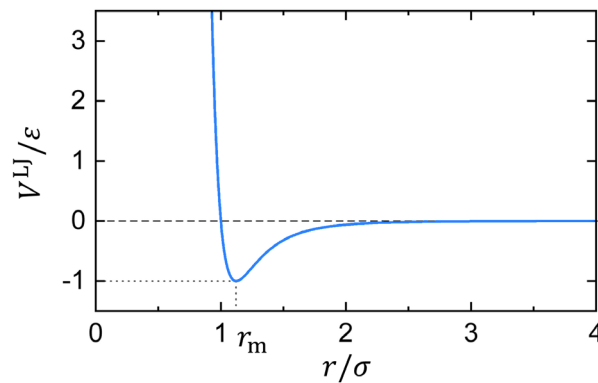


Figura 2.2. Potencial de Lennard-Jones en función de la distancia r entre dos partículas. El mínimo del potencial, con un valor de $-\varepsilon$, se alcanza en $r = r_m = 2^{1/6}\sigma$. El potencial se anula en $r = \sigma$ [H. Paul].

En este modelo, la fuerza de atracción entre átomos, proporcional al término r_{ij}^{-6} , se atribuye a las interacciones de van der Waals, mientras que las fuerzas responsables de la repulsión se asocian al principio de exclusión de Pauli, que impide que los electrones ocupen el mismo espacio. El potencial LJ es usado habitualmente para modelar el comportamiento de los metales debido a su simplicidad; sin embargo, como el término repulsivo del potencial es proporcional a r_{ij}^{-12} , a distancias pequeñas, puede no describir adecuadamente el comportamiento a estas escalas.

Para mitigar los problemas que presenta el potencial LJ a distancias cortas, puede utilizarse el potencial de Morse [155], que proporciona una solución analítica a la ecuación de Schrödinger, basada en el potencial químico entre dos átomos. Este modelo representa de manera más realista las interacciones a distancias cortas, permitiendo una descripción más detallada de la energía potencial:

$$V^{\text{Morse}}(r_{ij}) = D_e \left\{ 1 - \exp \left(-a(r_{ij} - r_0) \right) \right\}^2 \quad (2.10)$$

donde D_e es la profundidad del pozo de potencial, r_0 representa la distancia de enlace en el equilibrio, y a se define como:

$$a = \omega \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \quad (2.11)$$

siendo ω la frecuencia de oscilación del enlace atómico y μ la masa reducida. Este potencial se puede emplear para describir el comportamiento de distintas estructuras cristalinas, como la cúbica centrada en las caras (FCC), la cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o la estructura hexagonal compacta (HCP) [155, 156] (véase Tabla 2.1).

Además del potencial LJ, otro modelo ampliamente utilizado en el estudio de materiales metálicos es el potencial EAM (*Embedded-Atom Method*) [157]. Este enfoque se basa en principios de la teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*, DFT) [158], en la que las fuerzas interatómicas se determinan a partir de un campo eléctrico generado por la distribución de carga de núcleos y electrones en el sistema. En el potencial EAM, la energía total del sistema puede expresarse como:

$$E^{\text{EAM}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.12)$$

donde ϕ_{ij} representa la energía de interacción del par de átomos i y j separados una distancia r_{ij} , y F_i es la energía asociada a insertar un átomo i en un sitio local con una densidad electrónica ρ_i (conocida como *embedding energy*). La densidad electrónica puede calcularse utilizando:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2.13)$$

con f_j como la densidad electrónica en la posición del átomo i que surge del átomo j a una distancia r_{ij} .

Para un material puro, el potencial EAM se compone de tres funciones: la energía de interacción del par ϕ , la densidad electrónica ρ y la *embedding energy* F . En el caso de una aleación, el potencial EAM incluye no solo las tres funciones ϕ , ρ y F para cada uno de los elementos constituyentes, sino también la energía de par ϕ^{ij} entre diferentes elementos i y j ($i \neq j$). En general, los potenciales EAM que se encuentran en la literatura para átomos de un solo elemento se basan en distintos estados de referencia y en distancias de corte de interacción no consistentes. Como resultado, las funciones ϕ , ρ y F ajustadas para materiales puros no pueden aplicarse directamente a sistemas de aleación o multicapa. Sin embargo, mediante la normalización de

los potenciales EAM y la introducción de un modelo EAM para aleaciones [159], se ha propuesto un procedimiento para generalizar los potenciales EAM y sus distancias de corte [160]. Esto permite construir potenciales EAM para aleaciones a partir de los potenciales EAM de elementos puros. Estos potenciales para aleaciones se han utilizado en simulaciones de MD, produciendo resultados que muestran una buena correlación con los experimentos. En este modelo de potencial EAM para aleaciones, la función ϕ para átomos idénticos se expresa como:

$$\phi(r_{ij}) = \frac{A \exp[-\alpha(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (2.14)$$

donde r_e es la distancia de equilibrio entre los átomos vecinos más cercanos, A , B , α y β son cuatro parámetros ajustables, y κ y λ son dos parámetros adicionales para la distancia de corte. La función de densidad electrónica se toma con la misma forma que el término atractivo en el potencial de interacción del par, utilizando los mismos valores de β y λ , pero utilizando el parámetro ajustable f_e , de modo que:

$$f(r_{ij}) = \frac{f_e \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (2.15)$$

Con estas dos primeras funciones, la función ϕ^{ij} para dos elementos distintos i y j se expresa como:

$$\phi^{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^j(r_{ij})}{f^i(r_{ij})} \phi^{ii}(r_{ij}) + \frac{f^i(r_{ij})}{f^j(r_{ij})} \phi^{jj}(r_{ij}) \right] \quad (2.16)$$

Para que las funciones de *embedding energy* operen de manera adecuada en un amplio rango de densidades electrónicas, se emplean tres expresiones diferentes que se ajustan de forma independiente a tres rangos distintos de densidad electrónica. Estas ecuaciones coinciden en los puntos de división de los intervalos que aseguran una transición suave en la variación de la *embedding energy*:

$$F(\rho) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, & \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0.85\rho_e \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, & \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1.15\rho_e \\ F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, & \rho \geq \rho_0 \end{cases} \quad (2.17)$$

El potencial EAM permite predecir con precisión diversas propiedades de metales y aleaciones [161, 162], como las constantes de red, los módulos elásticos, los módulos de compresibilidad, las energías de formación de vacantes y las energías de sublimación, y predicen razonablemente

bien los calores de disolución; aunque es menos adecuado para estructuras con enlaces covalentes debido a las limitaciones en su capacidad de modelado en estos casos. Además, la disponibilidad de potenciales EAM bien desarrollados para distintos sistemas en bases de datos especializadas [160, 163] ha contribuido de manera significativa a extender su uso en simulaciones de materiales metálicos.

Si bien el potencial EAM es adecuado para modelar materiales metálicos, en sistemas con enlaces covalentes es importante emplear modelos que consideren la orientación y la estructura angular de los enlaces. Un ejemplo destacado es el potencial Tersoff [164], que incorpora interacciones de tres cuerpos y ha sido ampliamente adoptado en la simulación de materiales covalentes, como el silicio, el germanio y el carbono [165, 166]. A diferencia de los potenciales de pares simples, el potencial de Tersoff incluye una contribución angular que permite representar con mayor precisión la estructura y las propiedades de redes covalentes, donde los ángulos de enlace son críticos para definir la configuración energética del sistema. Este enfoque describe tanto las interacciones atractivas como las repulsivas entre átomos, ajustándose a las características geométricas de los enlaces covalentes. Así, la energía total del sistema se define como:

$$E^{\text{Tersoff}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.18)$$

donde V_{ij} , que depende de la distancia r_{ij} entre los átomos i y j , representa la energía de enlace, que suele expresarse como [165]:

$$V_{ij}(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (2.19)$$

Aquí, la función f_R representa un potencial repulsivo que incluye la energía de ortogonalización que aparece cuando las funciones de onda atómicas se solapan. Por otro lado, f_A actúa como un potencial atractivo, asociado con la formación de enlaces. En este modelo, tanto f_R como f_A se expresan mediante funciones exponenciales, similares a las del potencial de Morse, permitiendo capturar de manera consistente las propiedades de enlace en materiales covalentes [167]:

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}) \quad (2.20)$$

$$f_A(r_{ij}) = B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad (2.21)$$

donde $A_{ij} = (A_i + A_j)^{1/2}$, $B_{ij} = (B_i + B_j)^{1/2}$, $\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j)/2$ y $\mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j)/2$. Mientras, la función f_c es una función de corte suave diseñada para limitar el alcance del potencial, lo que resulta especialmente útil a la hora de reducir el coste computacional al restringir la interacción a largas distancias:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - R_{ij}}{S_{ij} - R_{ij}}\right), & R_{ij} \leq r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq S_{ij} \end{cases} \quad (2.22)$$

Esta función tiene un valor y una derivada continua para todos los valores de r_{ij} y varía de 1 a 0 en un rango estrecho alrededor de $(R_{ij} + S_{ij})/2$, siendo $R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}$ y $S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2}$. Estos valores se eligen de manera que incluyan únicamente la primera capa de vecinos en la mayoría de las estructuras de interés. El hecho de que el potencial sea de corto alcance no solo es ventajoso desde el punto de vista computacional, sino que también es clave para simplificar el modelado de interacciones en estructuras complejas.

Por otro lado, b_{ij} representa cómo cambia la fuerza del enlace entre dos átomos según el número de átomos vecinos alrededor de cada uno. Esta función b_{ij} , que es la parte más novedosa del modelo, es también la más compleja de definir, ya que debe limitar el alcance de la interacción para que solo incluya a los átomos más cercanos:

$$b_{ij} = \chi_{ij} \left(1 + \beta^{n_i} \xi_{ij}^{n_i}\right)^{-1/2n_i} \quad (2.23)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (2.24)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c_i^2/d_i^2 - c_i^2/[d_i^2 + (h_i - \cos\theta_{ijk})^2] \quad (2.25)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo de enlace entre los enlaces ij y ik , $\chi_{ij} = \chi_{ji}$ es un parámetro donde $\chi_{ii} = 1$, mientras que $b_{ij} \neq b_{ji}$ tal como se ha definido la energía total del sistema en (2.18)¹. ω_{ik} es un parámetro que permite mayor flexibilidad cuando el sistema trata átomos muy diferentes entre sí, siendo $\omega_{ii} = 1$.

Con esta formulación, el potencial de Tersoff logra simplificar de manera significativa la representación matemática de las interacciones covalentes, permitiendo modelar con precisión la dinámica de enlaces en sistemas complejos mediante una interacción de tres cuerpos implícita. Esta estructura, fundamentada en principios físicos y químicos, resulta especialmente útil para estudios de deformación, ruptura de enlaces y otras propiedades mecánicas y estructurales en materiales semiconductores y redes covalentes.

Otro potencial ampliamente utilizado para la simulación de materiales amorfos, como la sílice, es el potencial Feuston-Garofalini (FG) [168]. Este modelo modifica el término coulombiano del potencial Born-Mayer-Huggins (BMH) [169–171] para incluir el efecto de apantallamiento

¹ Si se desea una forma más simétrica, por razones estéticas, la suma sobre pares de átomos en (2.18) puede reemplazarse con una suma en $i > j$, y b_{ij} se puede sustituir por la función simetrizada $\bar{b}_{ij} = (b_{ij} + b_{ji})/2$.

entre átomos [172, 173]. Gracias a este apantallamiento, es posible reducir el radio de corte a aproximadamente 5.5 Å, lo que implica que solo se considerarán un número limitado de átomos vecinos para calcular las interacciones con cada átomo, reduciendo así los tiempos de cálculo. Además, para tener en cuenta la naturaleza de los enlaces covalentes, el potencial FG también incluye un término de tres cuerpos, lo que permite capturar correctamente los ángulos de enlace en configuraciones de equilibrio. Así, el potencial FG se representa como la suma de un término de interacción de dos cuerpos y un término de tres cuerpos:

$$V^{\text{FG}}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \sum_i \sum_{j>i} V_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (2.26)$$

siendo r_{ij} y r_{ik} la distancia de separación entre los átomos i , j y k , y θ_{ijk} el ángulo que forman con el átomo i en el vértice. Así, el término de interacción de dos cuerpos, que representa las fuerzas entre pares de átomos, se expresa como:

$$V_2(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{\beta_{ij}}\right) \quad (2.27)$$

donde $Z_{i,j}$ es la carga iónica formal, e es la carga elemental, y ρ_{ij} y β_{ij} son parámetros ajustables [168, 173–175]. El coeficiente del término repulsivo de corto alcance, A_{ij} , se determina mediante:

$$A_{ij} = b \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) \exp\left(\frac{\sigma_i - \sigma_j}{\rho_{ij}}\right) \quad (2.28)$$

donde $n_{i,j}$ es el número de electrones de la capa de valencia, $\sigma_{i,j}$ es el radio iónico y b es una constante. Estos valores de $\sigma_{i,j}$, b y ρ_{ij} pueden ser tomados de simulaciones previas de MD realizadas con el potencial BMH [172, 173].

Por otro lado, el término del potencial que incluye la interacción a tres cuerpos se expresa como:

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \begin{cases} \left[\lambda_{ijk} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_i^c} - \frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_i^c}\right) \Omega_{ijk}(\theta_{ijk}) \right], & r_{ij} < r_i^c, \quad r_{ik} < r_i^c \\ 0, & r_{ij} \geq r_i^c, \quad r_{ik} < r_i^c \end{cases} \quad (2.29)$$

con r_i^c como radio de corte, y $\gamma_{i,j}$ y λ_{ijk} como parámetros ajustables adicionales y donde $\gamma_{i,j}$ controla la fuerza radial, mientras que λ_{ijk} regula su intensidad. Ω_{ijk} representa la componente angular, dependiente del ángulo θ_{ijk} de la forma:

$$\Omega_{ijk}(\theta_{ijk}) = (\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{ijk}^c)^2 \quad (2.30)$$

donde θ_{ijk}^c es el ángulo que forman los átomos cuando se encuentran en equilibrio y que es característico de los tipos de átomo que forman los enlaces.

Es común en estudios de sistemas donde los átomos interactúan a distancias muy cortas, ya sea por su proximidad o por las altas energías que los acercan, combinar el potencial FG con un potencial interatómico Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [176] que capture las interacciones de rango cercano. Este potencial está diseñado para modelar interacciones de corto alcance entre núcleos atómicos, donde las fuerzas repulsivas de Coulomb dominan debido a la proximidad de los núcleos. Es especialmente útil para sistemas sometidos a irradiación iónica o colisiones de alta energía, ya que captura de forma precisa las interacciones de rango cercano. El potencial ZBL toma la forma:

$$V^{\text{ZBL}}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \phi(r_{ij}/a) \quad (2.31)$$

siendo $Z_{i,j}$ los números atómicos de los dos núcleos en interacción, ϵ_0 la permitividad del vacío, $\phi(r_{ij}/a)$ la función de apantallamiento y a el radio de apantallamiento que se define como:

$$a = 0.8854 \frac{a_0}{Z_i^{0.23} + Z_j^{0.23}} \quad (2.32)$$

donde a_0 es el radio de Bohr. La función de apantallamiento se aproxima mediante una combinación de exponentes ajustados para representar la reducción de la repulsión coulombiana a medida que los electrones median la interacción:

$$\phi(x) = \sum_{i=1}^4 c_i \exp(-a_i x) \quad (2.33)$$

con los coeficientes c_i y a_i predefinidos con el objetivo de tener una representación precisa.

Para incorporar las interacciones de corto alcance en simulaciones con el potencial FG, el potencial ZBL reemplaza al FG en esas distancias. Este ajuste se realiza a través de una función de interpolación que asegura una transición suave entre ambos regímenes de interacción. El potencial combinado puede representarse como:

$$V^{\text{FG+ZBL}}(r_{ij}) = \begin{cases} V^{\text{ZBL}}(r_{ij}), & r_{ij} < r_{\text{cutoff}} \\ V^{\text{FG}}(r_{ij}), & r_{ij} \geq r_{\text{cutoff}} \end{cases} \quad (2.34)$$

donde r_{cutoff} es la distancia a partir de la cual el potencial FG predomina sobre el ZBL. Sin embargo, para evitar discontinuidades en la energía y la fuerza, se introduce una función suavizada para la transición:

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq r_{\text{ZBL}} \\ g(r_{ij}), & r_{\text{ZBL}} < r_{ij} < r_{\text{FG}} \\ 0, & r_{ij} \geq r_{\text{FG}} \end{cases} \quad (2.35)$$

Aquí, la función $g(r_{ij})$ es una función suave que puede tomar formas diversas, como un polinomio o una combinación de funciones trigonométricas, dependiendo de las necesidades del sistema. La elección de $g(r_{ij})$ debe asegurar una transición continua tanto en la energía como en sus derivadas.

Con todo esto, el potencial combinado resultante puede escribirse como:

$$V^{\text{FG+ZBL}}(r_{ij}) = V^{\text{ZBL}}(r_{ij})f(r_{ij}) + V^{\text{FG}}(r_{ij})[1 - f(r_{ij})] \quad (2.36)$$

Además de estos potenciales, existen otros muchos, con características y complejidades diversas, que se adecúan a una gran variedad de sistemas atómicos y condiciones de simulación. Algunos son, de hecho, modificaciones de los aquí expuestos. Entre ellos se encuentra el potencial MEAM (*Modified Embedded-Atom Method*) [177], que se desarrolló como una generalización del potencial EAM, incorporando interacciones dependientes del ángulo a través del término de densidad electrónica, permitiendo describir enlaces direccionales y siendo útil tanto en materiales covalentes (como el silicio y el diamante) como en metales de estructura BCC [178]; o el ADP (*Angular Dependent Potential*) [179], que extiende el formalismo del EAM incorporando términos de dipolo y cuadrupolo dependientes del ángulo. También se tiene el potencial ABOP (*Analytic Bond-Order Potential*) [180], una reformulación del potencial Tersoff con parámetros de dos cuerpos redefinidos en términos de propiedades físicas que se relacionan con propiedades de dímeros y las reglas de Pauling [181].

Esta amplia gama de potenciales disponibles refleja la diversidad de materiales y condiciones a simular. La elección del modelo adecuado es esencial, ya que cada modelo aporta ventajas y limitaciones específicas según el sistema y las propiedades que se deseen simular. Una selección bien fundamentada permite reflejar de forma precisa la naturaleza de las interacciones atómicas y las propiedades emergentes del material, mientras que una elección incorrecta puede conducir a resultados alejados de la realidad física del sistema. Así, optar por un potencial u otro no solo depende del tipo de material, sino también de las condiciones de la simulación y de los fenómenos que se busquen estudiar, lo que resalta la importancia de una comprensión profunda de cada uno de ellos y de su aplicabilidad.

2.1.4. Física estadística y teoría de colectividades

Si bien la MD permite modelar la evolución temporal de un sistema a nivel atómico, la comprensión de sus propiedades macroscópicas requiere un enfoque complementario. La mecánica estadística proporciona este marco teórico al describir las variables macroscópicas de un sistema a partir del análisis de los microestados que conforman cada colectivo. En este ámbito, un colectivo (ensamble) se define como un conjunto de microestados, cada uno compatible con un macroestado específico del sistema [182]. Estos microestados se especifican mediante las variables microscópicas, como la posición y el momento de cada partícula en sistemas clásicos, o

los números cuánticos en sistemas cuánticos. En cambio, el macroestado se caracteriza por variables macroscópicas como la energía total, el volumen o el número de partículas. Así, cada colectivo proporciona un marco para estudiar cómo los microestados de un sistema influyen en su comportamiento macroscópico, lo que permite analizar sistemas en diferentes condiciones de equilibrio.

El colectivo microcanónico (NVE) describe un sistema aislado que no intercambia energía, partículas ni volumen con su entorno. Las variables macroscópicas que caracterizan este sistema son la energía total E , el volumen V y el número de partículas N , manteniéndose todas constantes durante la evolución del sistema. En este colectivo, las propiedades termodinámicas se derivan a partir de la entropía S , que se calcula en función del número de microestados accesibles al sistema W , definidos por las variables E , V y N [183]. Una vez obtenida la entropía, es posible calcular magnitudes como la temperatura T , la presión P y el potencial químico μ mediante las derivadas parciales de la entropía con respecto a las variables de estado:

$$S(E, N, V) = k_B \ln W(E, N, V) \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{T(E, N, V)} = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \quad (2.38)$$

$$P(E, N, V) = T \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} \quad (2.39)$$

$$\mu(E, N, V) = -T \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} \quad (2.40)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann. El colectivo microcanónico resulta especialmente útil en el estudio de sistemas aislados en los que la energía se conserva, aunque puede presentar desafíos computacionales cuando el cálculo del número de microestados se vuelve complejo, especialmente en sistemas de alta complejidad energética [184].

Por otro lado, en el colectivo canónico (NVT), el sistema está en equilibrio térmico con un entorno (baño térmico) de temperatura constante T . Este colectivo se caracteriza por las variables T , V y N , manteniendo constantes el volumen y el número de partículas, pero permitiendo el intercambio de energía con el entorno [183]. Las propiedades termodinámicas se derivan de la función de partición canónica Z , definida como:

$$Z(T, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \int \exp(-\beta \hat{E}) dq dp \quad (2.41)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, E_i representa la energía del microestado i , \hat{E} es la energía total del sistema, y la integral se calcula sobre las coordenadas q y los momentos p . La función de partición permite obtener el valor medio de la energía $\langle E \rangle$ y la energía libre de Helmholtz F , con la que se pueden obtener otras propiedades termodinámicas:

$$\langle E \rangle(T, V, N) = - \frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial \beta} \quad (2.42)$$

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (2.43)$$

$$S(T, V, N) = - \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} \quad (2.44)$$

$$P(T, V, N) = - \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \quad (2.45)$$

$$\mu(T, V, N) = \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \quad (2.46)$$

donde S es la entropía, P la presión y μ el potencial químico. Este colectivo es ampliamente usado en simulaciones, ya que los sistemas reales suelen interactuar con su entorno y pueden intercambiar energía [184].

El colectivo macrocanónico (μVT), a diferencia del canónico, se emplea para sistemas que pueden intercambiar tanto energía como partículas con el entorno, manteniéndose en equilibrio a temperatura T y potencial químico μ constantes. Este colectivo se caracteriza por las variables T , V y μ , siendo útil para sistemas con fluctuaciones en el número de partículas, como reacciones químicas y coexistencia de fases [185]. La gran función de partición Z se expresa como:

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) Z(T, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta \mu N) \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (2.47)$$

donde $Z(T, V, N)$ es la función de partición canónica y $\beta = 1/k_B T$. A partir de la gran función de partición, se obtienen la energía libre de Landau, o gran potencial Φ , y otras magnitudes:

$$\Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln Z(T, V, \mu) \quad (2.48)$$

$$S(T, V, \mu) = - \frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial T} \quad (2.49)$$

$$P(T, V, \mu) = - \frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial V} \quad (2.50)$$

$$N(T, V, \mu) = - \frac{\partial \Phi(T, V, \mu)}{\partial \mu} \quad (2.51)$$

siendo S la entropía, P la presión y N el número de partículas. Este colectivo es adecuado para analizar sistemas abiertos donde las fluctuaciones en el número de partículas son relevantes [184].

Otro colectivo no tan extendido como los anteriores es el isoentálpico-isobárico (NPH) [186], que mantiene constantes la entalpía H y la presión P de un sistema, así como el número de partículas N . Este colectivo permite que el volumen V del sistema varíe, convirtiéndose en una

variable dinámica en la simulación. De este modo, la entalpía, definida como $H = E + PV$ (donde E es la energía interna), se conserva. El NPH es útil para estudiar propiedades termodinámicas como el coeficiente de Joule-Thomson, la curva de coexistencia vapor-líquido, y ciclos de refrigeración mediante simulaciones moleculares.

Por otro lado, el colectivo isoterma-isobárico (NPT) [187], mantiene constantes la temperatura T y la presión P , además del número de partículas N . Este colectivo es empleado comúnmente en química, ya que muchas reacciones se llevan a cabo bajo presión constante. Además, es útil para calcular la ecuación de estado en sistemas donde la expansión virial de la presión no puede evaluarse, así como en sistemas cercanos a transiciones de fase de primer orden. En este colectivo, la probabilidad de un microestado i está dada por $Z^{-1}\exp(-\beta(E_i + PV_i))$, donde Z es la función de partición, E_i es la energía interna y V_i es el volumen del sistema en dicho microestado. La probabilidad de un macroestado será $Z^{-1}\exp(-\beta(E + PV - TS)) = Z^{-1}\exp(-\beta G)$, donde G es la energía libre de Gibbs.

Estos ensambles termodinámicos permiten analizar sistemas físicos en diferentes condiciones de equilibrio y de interacción con su entorno. La elección del colectivo adecuado depende de la naturaleza del sistema que se quiera estudiar y de las propiedades macroscópicas que se deseen investigar. De este modo, la mecánica estadística permite comprender cómo los microestados de un sistema determinan sus propiedades macroscópicas, proporcionando una conexión entre la descripción atómica y el comportamiento global del material.

2.1.5. Algoritmos en dinámica molecular

Para resolver las ecuaciones clásicas de movimiento en MD, se han desarrollado diversos algoritmos de integración numérica que permiten obtener soluciones aproximadas. Dado que los sistemas simulados suelen ser complejos y carecen de una solución analítica, estos algoritmos son esenciales para avanzar en cada paso de tiempo Δt en la simulación. Es esencial seleccionar un paso de tiempo adecuado, que sea lo suficientemente pequeño para capturar con precisión las dinámicas del sistema y, a la vez, lo bastante grande para garantizar una ejecución computacional eficiente, adaptándolo a la escala temporal de los fenómenos a analizar. A continuación, se presentan algunos de los algoritmos más empleados en simulaciones de MD, cada uno con características particulares que permiten abordar diferentes tipos de sistemas.

El primero es el algoritmo predictor-corrector [188], que es un método de integración numérica que utiliza una expansión en serie de Taylor y se basa en dos etapas: la predicción inicial y la corrección posterior. La primera etapa, llamada predicción, utiliza los valores de posición y velocidad actuales para estimar los valores en el siguiente paso temporal $t + \Delta t$.

En términos generales, la posición $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ y la velocidad $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ se predicen a partir de una expansión en serie de Taylor alrededor del instante t :

$$\mathbf{r}_{\text{pred}}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{j}(t)\Delta t^3 \quad (2.52)$$

$$\mathbf{v}_{\text{pred}}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{j}(t)\Delta t^2 \quad (2.53)$$

donde $\mathbf{a}(t)$ es la aceleración y $\mathbf{j}(t)$ la derivada de la aceleración (conocida como *jerk* o *jolt*)¹.

Tras la predicción, en la segunda etapa, llamada corrección, se recalculan las posiciones y velocidades usando las fuerzas obtenidas de las posiciones predichas. Esta corrección se realiza mediante una combinación de los valores predichos y los valores actuales para ajustar la predicción inicial, de modo que se minimicen los errores acumulados. La posición y la velocidad corregidas pueden expresarse como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{\text{pred}}(t) + c\Delta\mathbf{r} \quad (2.54)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_{\text{pred}}(t) + c\Delta\mathbf{v} \quad (2.55)$$

donde c es un factor de corrección y $\Delta\mathbf{r}$ y $\Delta\mathbf{v}$ son las diferencias entre los valores obtenidos en el paso de predicción y los valores obtenidos tras recalcular las fuerzas.

Este proceso iterativo de predicción y corrección mejora la precisión de la integración, permitiendo un cálculo más preciso de las trayectorias en sistemas complejos. Debido a que el método incorpora correcciones basadas en el cálculo del error en cada paso, se logra una mayor estabilidad que en métodos más simples; sin embargo, esto supone de un mayor tiempo de procesamiento.

Otro método comúnmente empleado en MD es el algoritmo de Verlet [189], el cual es ampliamente valorado por su simplicidad y por la conservación de la energía en el sistema, aunque a costa de una precisión algo limitada en el cálculo de posiciones y velocidades. Este método se basa en una expansión en serie de Taylor de la posición de cada partícula en los tiempos $t + \Delta t$ y $t - \Delta t$.

La posición en $t + \Delta t$ y en $t - \Delta t$ se puede expresar mediante una expansión en Taylor como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.56)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.57)$$

Sumando ambas expresiones, se obtiene la siguiente relación:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.58)$$

¹ Órdenes superiores a la primera derivada de la aceleración suelen omitirse para equilibrar precisión y eficiencia computacional.

Este cálculo proporciona la posición de las partículas en el tiempo $t + \Delta t$ utilizando únicamente las posiciones en los tiempos anteriores, sin necesidad de calcular explícitamente la velocidad. La velocidad, si es necesaria, puede aproximarse como:

$$\mathbf{v}(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.59)$$

Una de las ventajas principales del algoritmo de Verlet es que requiere poca memoria y no acumula grandes errores a lo largo del tiempo, lo que resulta en una buena conservación de la energía. Sin embargo, su precisión puede ser limitada en comparación con otros métodos, especialmente en simulaciones que requieren valores precisos de la velocidad o en las que se desee un control termodinámico detallado.

No obstante, existe una variante del algoritmo de Verlet que calcula de manera explícita tanto las posiciones como las velocidades de las partículas en cada paso de tiempo y que es particularmente popular en MD por su eficiencia y buena conservación de la energía en simulaciones a largo plazo: el algoritmo Velocity-Verlet [190]. En este método, la posición de una partícula en el tiempo $t + \Delta t$ se determina como:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (2.60)$$

A continuación, se realiza una actualización intermedia de la velocidad usando la aceleración actual:

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \quad (2.61)$$

Una vez obtenida la nueva posición, se calcula la nueva aceleración $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ en función de las fuerzas en esta posición actualizada. Finalmente, se completa la actualización de la velocidad en el nuevo paso de tiempo mediante:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.62)$$

Con este algoritmo se conserva la energía de manera más precisa que el algoritmo de Verlet y proporciona un cálculo explícito de las velocidades, siendo especialmente útil en simulaciones a temperatura constante o cuando se requiere la velocidad para calcular propiedades termodinámicas del sistema.

Estos métodos ofrecen una serie de alternativas versátiles para resolver las ecuaciones de movimiento en simulaciones de MD, donde la precisión y la eficiencia computacional son muy relevantes. La elección del algoritmo adecuado depende de las propiedades del sistema y de los requisitos de precisión y conservación de energía, lo que resalta la importancia de la selección del método de integración para obtener resultados confiables en los estudios de MD.

2.2. Materiales bajo irradiación

2.2.1. Introducción

Los materiales son sistemas altamente complejos, formados por átomos, moléculas e iones organizados en distintos estados de agregación: gas, líquido, sólido o plasma (Figura 2.3). En el caso de los sólidos, las partículas vibran o giran en posiciones relativamente fijas, a diferencia de los líquidos o gases donde se desplazan libremente. Este comportamiento está determinado por las fuerzas de atracción entre las partículas, que en los sólidos son mucho más intensas, permitiendo que conserven formas y volúmenes definidos mientras resisten fuerzas externas sin deformarse significativamente [192].

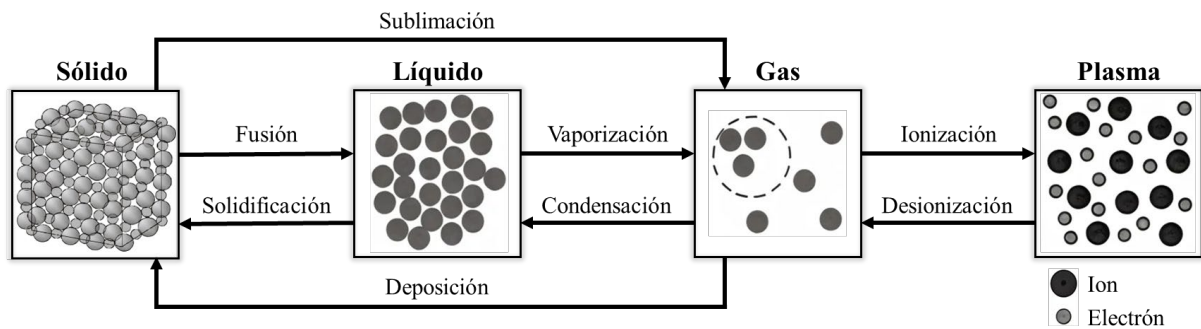


Figura 2.3. Esquema de los procesos de transformación entre los distintos estados de agregación de la materia, mostrando las transiciones entre sólidos, líquidos, gases y plasmas (adaptación de [191]).

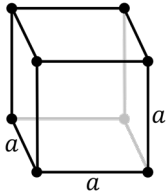
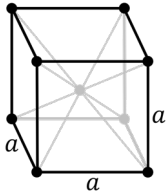
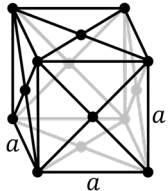
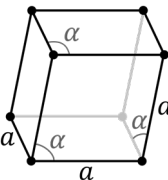
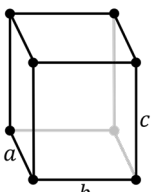
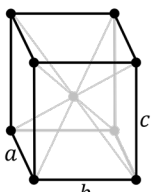
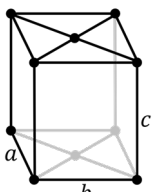
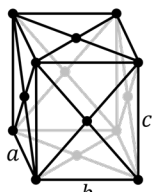
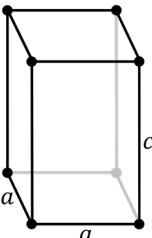
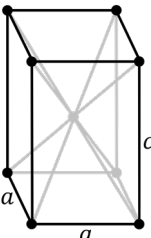

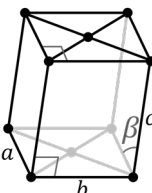
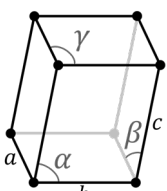
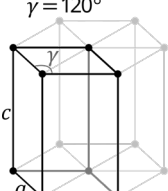
Los materiales sólidos, en función de la disposición de sus átomos, se clasifican en dos grandes categorías: los sólidos cristalinos y los sólidos amorfos. Los sólidos cristalinos poseen un orden atómico periódico que se extiende a lo largo de todo el material, mientras que los amorfos carecen de esta regularidad a largo alcance. Esta clasificación es muy importante, ya que la estructura interna afecta significativamente a las propiedades físicas y mecánicas del material.

En los sólidos cristalinos, los átomos o moléculas están organizados en redes tridimensionales periódicas, descritas mediante celdas unidad, las unidades más pequeñas que definen completamente la estructura del cristal. Estas redes cristalinas se agrupan en 7 sistemas cristalográficos y 14 redes de Bravais, pilares fundamentales de la cristalografía moderna (Tabla 2.1). Las redes de Bravais permiten clasificar los materiales cristalinos no solo por su disposición atómica, sino también por sus propiedades geométricas.

Además, los materiales cristalinos se pueden dividir en categorías según los tipos de partículas que los constituyen y las fuerzas que las mantienen unidas:

- Sólidos iónicos: formados por iones de carga opuesta, donde las fuerzas de Coulomb dominan las interacciones. Un ejemplo representativo es el cloruro de sodio (NaCl).
- Sólidos metálicos: estructuras donde los átomos metálicos se organizan en redes cristalinas, enlazados por una nube de electrones deslocalizados que les otorga conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad; ejemplos comunes son el hierro y el aluminio.
- Sólidos covalentes: materiales donde los átomos están unidos por enlaces covalentes formando estructuras continuas y rígidas. Ejemplos destacados son el diamante y el silicio.
- Sólidos moleculares: constituidos por moléculas discretas unidas por fuerzas de van der Waals o enlaces de hidrógeno, como el hielo o el dióxido de carbono sólido (hielo seco).

Tabla 2.1. Resumen de las 14 redes cristalinas de Bravais [193].

			
Cúbica simple (SC)	Cúbica centrada en el cuerpo (BCC)	Cúbica centrada en las caras (FCC)	Romboédrica (RHL)
			
Ortorrómbica simple (OR-S)	Ortorrómbica centrada en el cuerpo (OR-BC)	Ortorrómbica centrada en las bases (OR-BCB)	Ortorrómbica centrada en las caras (OR-FC)
			
Tetragonal simple (ST)	Tetragonal centrada en el cuerpo (BCT)	Monoclinica simple (MC-S)	Monoclinica centrada en las bases (MC-B)
			
	Triclinica (TC)	Hexagonal (HCP)	

Por el contrario, los sólidos amorfos, como el vidrio y la sílice amorfa, no presentan un orden atómico periódico. Su estructura, aunque carece de periodicidad, no es completamente aleatoria; los átomos tienden a agruparse formando estructuras locales que influyen en propiedades como la densidad y la elasticidad. Estas características los hacen especialmente útiles en aplicaciones donde se requiere alta resistencia térmica o propiedades ópticas únicas.

Los materiales sólidos, ya sean cristalinos o amorfos, presentan respuestas características cuando son sometidos a fuerzas externas. En condiciones ideales, un cristal perfecto carecería de defectos en su red atómica. Sin embargo, en la práctica, la mayoría de los materiales contienen defectos que afectan tanto sus propiedades macroscópicas, como la dureza y la conductividad, como su comportamiento mecánico bajo tensión [194]. Entre los defectos más comunes se encuentran:

- Defectos puntuales: vacantes (átomos ausentes en la red) o átomos intersticiales (ubicados fuera de sus posiciones regulares).
- Defectos lineales: dislocaciones, que alteran la organización de los átomos en una fila de la red cristalina.
- Defectos planos: fronteras de grano en materiales policristalinos, que marcan los límites entre regiones con distinta orientación cristalina.
- Defectos volumétricos: vacíos o inclusiones de otras fases o compuestos.

Estos defectos no solo influyen en las propiedades mecánicas y estructurales del material, sino que también facilitan procesos como la difusión atómica, la iniciación de fracturas y la modificación de propiedades catalíticas. Su presencia altera la respuesta del material frente a tensiones mecánicas y perturba el equilibrio local, condicionando fenómenos tanto elásticos como plásticos, así como la evolución de microestructuras bajo condiciones externas.

Comprender la naturaleza y el efecto de los defectos en los materiales resulta esencial para establecer relaciones entre la estructura interna y las propiedades macroscópicas. Este conocimiento proporciona una base esencial para analizar y predecir el desempeño de los materiales bajo diversas condiciones, sentando las bases para estudiar su interacción con fenómenos externos, como la irradiación.

2.2.2. Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados presentan comportamientos mecánicos únicos debido a su tamaño reducido, que influye en las interacciones entre defectos atómicos, como dislocaciones y vacíos. A medida que el tamaño disminuye de escala macroscópica a nanométrica, el comportamiento mecánico cambia drásticamente. En estos materiales, los primeros estadios de la deformación plástica están gobernados por procesos como *dislocation starvation*, donde estas

no se acumulan como ocurre en los materiales convencionales [195]. Las fronteras de grano, por su parte, desempeñan un papel decisivo en la emisión y absorción de defectos puntuales o dislocaciones, y en mecanismos como el *twinning* en materiales volumétricos [196]. Además, a escala nanométrica, la relación superficie-volumen es significativamente mayor, lo que convierte a la superficie en un punto crítico para la difusión y nucleación de dislocaciones [197]. Estos efectos se estudian mediante modelos que abarcan desde escalas atómicas hasta macroscópicas. A nivel atómico, la mecánica cuántica permite simular interacciones como la nucleación de dislocaciones, la formación de vacíos y el movimiento de átomos. Además, las dinámicas de dislocaciones discretas son útiles para analizar la evolución de redes de dislocaciones y su interacción con defectos [198].

La clasificación de los materiales nanoestructurados puede realizarse atendiendo a diferentes criterios, como su dimensionalidad, composición química, morfología, tamaño de grano y distribución de los componentes. Estas categorías permiten entender las propiedades fundamentales y las posibles aplicaciones de estos materiales en función de sus características estructurales específicas. Basándose particularmente en su dimensionalidad, es decir, el número de dimensiones que se encuentran en la escala nanométrica, se pueden distinguir cuatro categorías principales [199] (Figura 2.4, Tabla 2.2):

- Nanoclústeres (0D): grupos de nanopartículas con dimensiones confinadas al rango nanométrico. Pueden estar compuestos por átomos únicos o combinaciones estequiométricas, destacando por propiedades ópticas, electrónicas y químicas superiores [202].
- Nanohilos, nanobarras y nanotubos (1D): materiales con una dimensión fuera del rango nanométrico. Son esenciales para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, mecánicos y térmicos [203].
- Nanofilms y nanocapas (2D): materiales en los que dos dimensiones están fuera del rango nanométrico, como recubrimientos y plantillas. Se emplean extensamente en sensores, fotocatalisis y nanocontenedores [199].
- Sólidos volumétricos nanoestructurados (3D): materiales con cristales o microestructuras en escala nanométrica, como dispersiones de nanopartículas o arreglos de nanohilos. Estos materiales tienen propiedades especiales debido a su alta fracción de interfases y tamaño reducido [201].

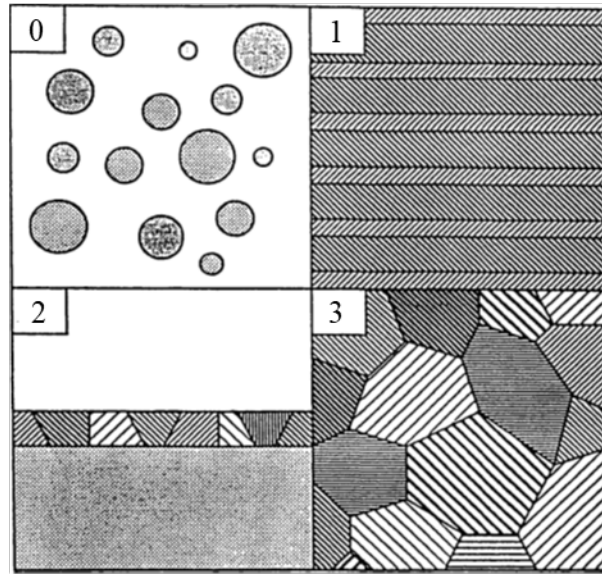


Figura 2.4. Clasificación de materiales nanocristalinos según su dimensionalidad: (0) nanoclústeres, con cero dimensiones; (1) nanoestructuras en capas, unidimensionales; (2) nanoestructuras filamentosas, bi-dimensionales; y (3) nanoestructuras equiaxiales, tridimensionales [200].

Tabla 2.2. Clasificación de los materiales nanoestructurados en base a su dimensionalidad, mostrando, además, los métodos de síntesis más empleados [201].

Dimensionalidad	Designación	Métodos típicos de síntesis
0	Clústeres	Método sol-gel
1	Estratificado	Deposición de vapor, electrodeposición
2	Filamentoso	Deposición química de vapor (CVD)
3	Cristalitos	Condensación de gas, aleación mecánica

Un caso particular dentro de los sólidos nanoestructurados son los materiales no-equilibrados, caracterizados por estructuras heterogéneas que combinan componentes cristalinos y regiones interfaciales desordenadas, conocidas como fronteras de grano (Figura 2.5). Estas últimas tienen densidades atómicas inferiores y desempeñan un papel muy importante en la variación de propiedades como ductilidad, difusión y comportamiento óptico. Las diferencias en la estructura y composición, influenciadas por los métodos de síntesis, permiten ajustar las propiedades mecánicas y funcionales [204, 205]. Con todo esto, los materiales tridimensionales pueden clasificarse según el tamaño de grano en:

- Materiales de grano ultrafino (100 nm – 1 μm).
- Materiales con nanogranos (10 – 100 nm).
- Materiales con nanogranos ultrafinos (≤ 10 nm) [199].

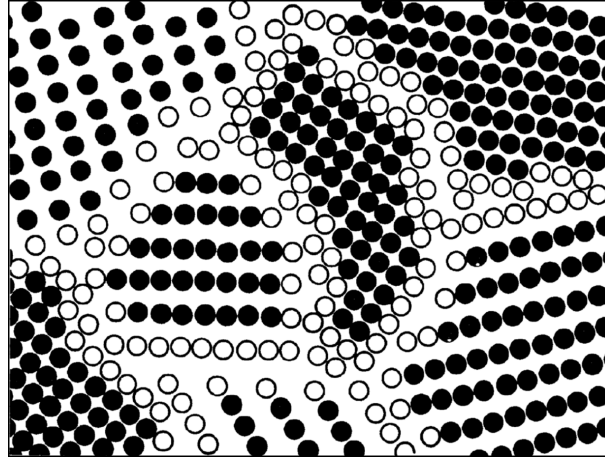


Figura 2.5. Representación del modelo de esferas duras, destacando la región cristalina (negro) y los límites de grano (blanco) [201].

Además, la morfología y composición química permiten subdividir los materiales tridimensionales en nanocristalinos, nanovidrios, nanocompuestos, entre otros. Estas categorías son esenciales para el diseño de materiales con propiedades mecánicas específicas [199]. Los vidrios metálicos nanoestructurados, por ejemplo, destacan por su elevada resistencia mecánica, buena conductividad térmica y propiedades electroquímicas mejoradas en comparación con sus equivalentes cristalinos. Su deformación puede describirse con modelos donde los átomos cambian entre configuraciones de energía estable o metaestable. Además, estos vidrios muestran una transición de comportamiento frágil a dúctil a medida que se reduce su tamaño, siendo atractivos para aplicaciones avanzadas [206–211]. Entre las estrategias para mejorar su ductilidad destaca la irradiación iónica, que genera volumen libre en la superficie, promoviendo la plasticidad y reduciendo la tendencia de fracturas abruptas [212–215].

Por otro lado, los vidrios metálicos nanogranulares, organizados en una estructura de nanogranos con áreas interfaciales con mayor proporción de espacio libre entre átomos, facilitan la nucleación y propagación de bandas de cizalla, lo que favorece una deformación plástica uniforme. Con la reducción del tamaño del grano, estos vidrios presentan propiedades de resistencia similares a los metales policristalinos convencionales, pero con una mejora significativa en su ductilidad y plasticidad [216].

La adición de nanopartículas en resinas epoxi, por su parte, mejora la resistencia a la tracción y flexión hasta un límite óptimo de contenido de partículas. Las nanopartículas esféricas son especialmente eficaces debido a su interacción máxima con la matriz, mientras que su refuerzo con grafeno ofrece propiedades avanzadas gracias a su alta resistencia y módulo elástico [217–219]. Asimismo, los nanocompuestos binarios y ternarios, que combinan partículas como sílice y polímeros flexibles, mejoran la tenacidad mediante mecanismos como cavitación, deformación plástica y la formación y ampliación de poros dentro del material. Estas interacciones permiten diseñar materiales con propiedades ajustadas a aplicaciones específicas [220].

El conocimiento profundo de las características y propiedades de los materiales nanoestructurados constituye una base necesaria para su diseño avanzado, marcando un punto de partida para futuras innovaciones en el ámbito de la ciencia de materiales.

2.2.3. Efectos de la radiación iónica

La interacción de los iones con los materiales produce efectos significativos que dependen de la energía del ion incidente, las características del medio material y las condiciones del entorno. Un concepto importante para comprender esta interacción es el poder de frenado (*stopping power*), definido como la cantidad de energía que un ion cargado transfiere al material por unidad de distancia recorrida [221, 222]. Este fenómeno, originado por las fuerzas ejercidas entre el ion y los átomos del medio, se expresa matemáticamente como:

$$S(E_i) = -\frac{dE}{dx} \quad (2.63)$$

donde $S(E_i)$ representa el poder de frenado del ion incidente de energía E_i , que deposita una energía dE en la región dx .

Para calcular el poder de frenado, se considera un ion con energía E_i que transfiere una energía T durante una colisión. Usando la sección eficaz de transferencia de energía $\sigma(E_i, T)$, se obtiene la energía media transferida como:

$$\bar{T} = \frac{\int T\sigma(E_i, T)dT}{\int \sigma(E_i, T)dT} \quad (2.64)$$

El camino libre medio entre colisiones, definido tal que:

$$\lambda = \frac{1}{N}\sigma(E_i, T) \quad (2.65)$$

donde N es la densidad de átomos en el material, permite relacionar ambas cantidades para obtener el poder de frenado:

$$S = \frac{\bar{T}}{\lambda} = \frac{\int_{\tilde{T}}^{\hat{T}} T\sigma(E_i, T)TdT}{\int_{\tilde{T}}^{\hat{T}} \sigma(E_i, T)dT} \cdot N \int_{\tilde{T}}^{\hat{T}} \sigma(E_i, T)dT = N \int_{\tilde{T}}^{\hat{T}} T\sigma(E_i, T)dT \quad (2.66)$$

siendo \tilde{T} y \hat{T} las energías mínima y máxima transferidas durante una colisión.

El poder de frenado se descompone en dos componentes principales que dominan en distintos rangos de energía (Figura 2.6): el poder de frenado nuclear, S_n , y el poder de frenado electrónico, S_e :

$$S = S_n + S_e \quad (2.67)$$

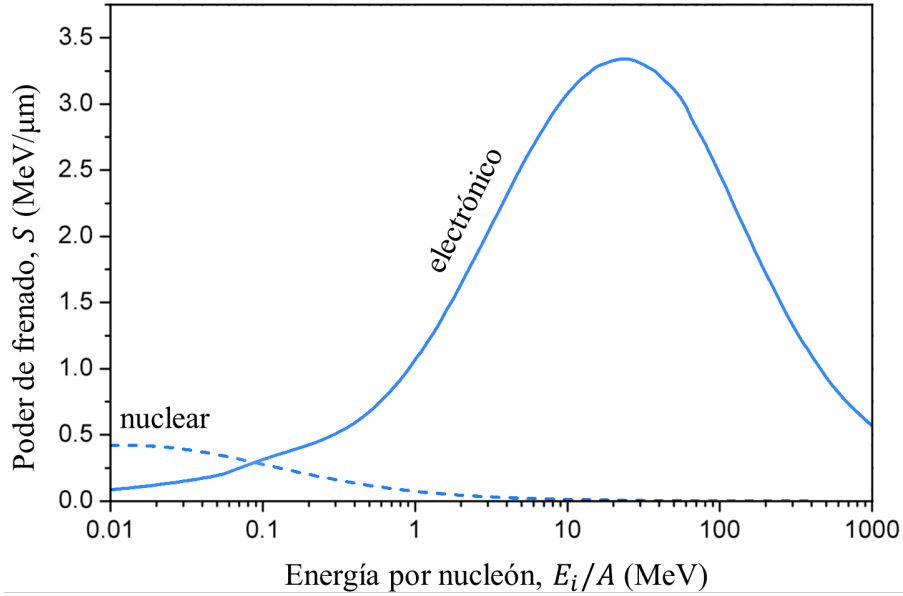


Figura 2.6. Poder de frenado nuclear y electrónico de iones de aluminio sobre aluminio en función de la energía del ion por nucleón [H. Paul].

El poder de frenado nuclear corresponde a las colisiones elásticas entre el ion y los núcleos de los átomos del material, predominando en energías bajas (\sim keV/u). Estas interacciones generan cascadas de colisiones que producen defectos puntuales, como vacantes e intersticiales [223, 224]. Su comportamiento depende en gran medida del radio efectivo de interacción, ρ , que delimita la distancia a la cual las fuerzas nucleares y coulombianas influyen significativamente en la trayectoria del ion.

En el régimen de altas energías, cuando el radio efectivo de interacción es mucho menor que la distancia interatómica a , esto es, cuando $\rho \ll a$, las interacciones están dominadas por fuerzas coulombianas. Estas colisiones, consideradas casi elásticas, se describen mediante el modelo de dispersión de Rutherford [225]:

$$S_n = \frac{N\pi b_0^2}{4} \gamma E_i \ln\left(\frac{\gamma E_i}{\tilde{T}}\right) \quad (2.68)$$

donde b_0 es el parámetro de impacto, que representa la distancia mínima entre el ion y el núcleo durante la colisión, y γ un factor de corrección relacionado con las masas relativas del ion y el núcleo objetivo.

A energías más bajas, cuando el radio efectivo de interacción es comparable a la distancia interatómica ($\rho \sim a$), el poder de frenado nuclear adquiere mayor relevancia. En este régimen, las interacciones incluyen efectos de los electrones que median las fuerzas internucleares, requiriendo funciones de dispersión ajustadas. De manera general, S_n se expresa como [225]:

$$S_n = \frac{N\pi a^2 \hat{T}}{\epsilon^2} \int_0^{\hat{T}} f(t^{1/2}) dt^{1/2} \quad (2.69)$$

donde $f(t^{1/2})$ es una función de dispersión universal dependiente de las propiedades del material y ϵ la energía reducida. En este régimen, las trayectorias del ion son altamente dispersas, lo que refuerza la importancia de los efectos electrónicos.

En energías más altas (\sim MeV/u), el poder de frenado electrónico predomina. Este proceso involucra interacciones inelásticas en las que el ion transfiere energía a los electrones del material, generando fenómenos como [226]:

- Excitación e ionización electrónica: los electrones son promovidos a niveles de energía más altos o completamente extraídos de sus átomos.
- Formación de excitones: pares electrón-hueco ligados en materiales semiconductores y aislantes.
- Interacciones electrón-fonón: parte de la energía transferida a los electrones se disipa como calor en la red atómica, causando vibraciones adicionales (fonones).
- Otros efectos secundarios: como cascadas electrónicas, alteraciones locales de carga y cambios en las propiedades electrónicas u ópticas del material.

El poder de frenado electrónico en este régimen se describe mediante la fórmula de Bethe-Bloch [226]:

$$S_e = \frac{2N\pi Z_1^2 Z_2 e^4 M}{E_i m_e} \ln \left(\frac{\gamma_e E_i}{\bar{I}} \right) \quad (2.70)$$

donde Z_1 es el número atómico del ion incidente, Z_2 el número atómico del material objetivo, e es la carga elemental del electrón, M y m_e las masas del ion incidente y del electrón, respectivamente, γ_e es el factor de corrección relativista y \bar{I} es la energía promedio requerida para ionizar o excitar los electrones del material.

A bajas energías, el modelo de Lindhard-Scharff describe el poder de frenado electrónico como proporcional a la raíz cuadrada de la energía del ion incidente [227]:

$$S_e = k E_i^{1/2} \quad (2.71)$$

donde k depende de las propiedades electrónicas y estructurales del material.

Las expresiones clave del poder de frenado nuclear y electrónico se resumen a continuación en la [Tabla 2.3](#), que sintetiza estos modelos y sus parámetros asociados.

Tabla 2.3. Resumen de los modelos de poder de frenado en regímenes de altas y de bajas energías.

Poder de frenado	Altas energías ($\rho \ll a$)	Bajas energías ($\rho \sim a$)
Nuclear, S_n	$\frac{N\pi b_0^2}{4} \gamma E_i \ln\left(\frac{\gamma E_i}{\bar{I}}\right)$	$\frac{N\pi a^2 \hat{T}}{\epsilon^2} \int_0^{\hat{T}} f(t^{1/2}) dt^{1/2}$
Electrónico, S_e	$\frac{2N\pi Z_1^2 Z_2 e^4}{E_i} \frac{M}{m_e} \ln\left(\frac{\gamma_e E_i}{\bar{I}}\right)$	$k E_i^{1/2}$

Ambas componentes del poder de frenado son responsables del fenómeno de sputtering, que consiste en la expulsión de átomos del material irradiado. Este fenómeno, que ocurre predominantemente cerca de la superficie, se clasifica en:

- Sputtering nuclear: desplazamiento físico de átomos por colisiones directas con los núcleos del material.
- Sputtering electrónico: ocurre cuando la energía transferida supera el umbral energético del material (*sputtering threshold energy*), típicamente entre 10 y 50 eV [228–231].

Esta irradiación iónica genera una amplia gama de efectos, dependiendo de las propiedades del material y de las condiciones de irradiación [226]. Entre ellos se encuentran:

- Modificaciones estructurales: reorganización de la red cristalina, amorfización o densificación.
- Cambios en propiedades mecánicas: alteraciones en resistencia, ductilidad y dureza.
- Modificaciones ópticas y electrónicas: variaciones en absorción, conducción y emisión de luz.
- Fenómenos de autoorganización: formación de patrones periódicos en la superficie bajo ciertas condiciones de energía y ángulo de incidencia.

En casos de irradiación con iones de muy alta energía, también puede ser relevante el poder de frenado radiativo, que implica la emisión de radiación *Bremsstrahlung* debido a la aceleración de partículas cargadas¹. Aunque este proceso es menos significativo en la mayoría de los materiales sólidos, puede ser crítico en aplicaciones especializadas, como en física nuclear. Adicionalmente, las reacciones nucleares inducidas por la radiación iónica representan un mecanismo menos común pero significativo bajo condiciones extremas [232].

En el estudio de las interacciones entre radiación y materia, el rango de un ion en un material es una magnitud clave, ya que describe la distancia total recorrida por el ion antes de detenerse completamente debido a la pérdida de energía por interacciones con los núcleos y electrones

¹ Si se quiere considerar el *Bremsstrahlung* como un término adicional al poder de frenado, habría que modificar la expresión (2.67) añadiendo un término radiativo S_r tal que $S = S_n + S_e + S_r$.

del material. Este concepto no solo determina la profundidad de penetración del ion, sino también la distribución espacial de la energía depositada, siendo crítico en aplicaciones como la implantación de iones, la modificación de materiales y la terapia de radiación.

El rango puede dividirse en dos componentes principales: el rango total, R , y el rango proyectado, R_p . El rango total representa la longitud total de la trayectoria recorrida por el ion, incluyendo todas las desviaciones y zigzagueos provocados por colisiones elásticas con núcleos, mientras que el rango proyectado corresponde a la distancia promedio en línea recta desde el punto de entrada hasta el punto donde el ion se detiene (Figura 2.7).

En términos matemáticos, el rango total se calcula integrando la inversa del poder de frenado total a lo largo de la energía del ion:

$$R = \int_0^{E_i} \frac{1}{S_n(E) + S_e(E)} dE \quad (2.72)$$

La relación entre el rango total y el rango proyectado está influida por la dispersión en las trayectorias del ion y puede aproximarse como [227]:

$$R_p \cong \frac{R}{1 + \frac{M_2}{3M_1}} \quad (2.73)$$

donde M_1 y M_2 son las masas del ion incidente y del núcleo objetivo, respectivamente.

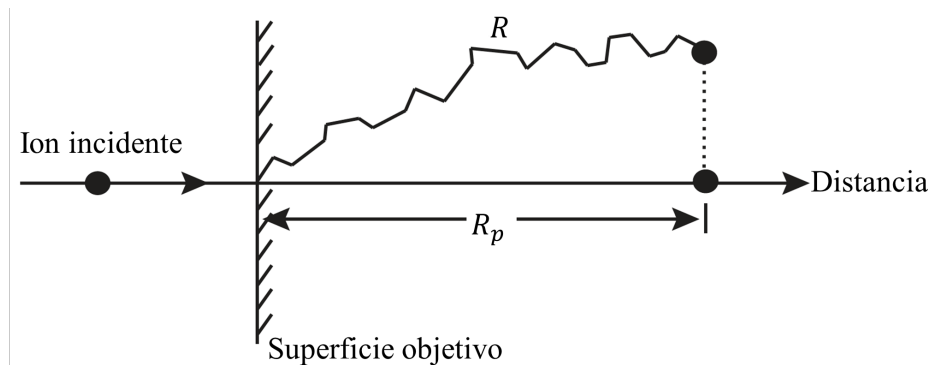


Figura 2.7. Rango total (R) y rango proyectado (R_p) para un ion que incide sobre un objetivo [233].

El rango del ion depende de diversos factores, como la energía inicial del ion, las propiedades electrónicas y nucleares del material, y la composición del ion incidente. A bajas energías, el rango proyectado es significativamente menor que el rango total debido a la dispersión nuclear. Sin embargo, a altas energías, donde domina el poder de frenado electrónico, las trayectorias tienden a ser más rectilíneas, haciendo que ambos rangos sean prácticamente iguales (Figura 2.8).

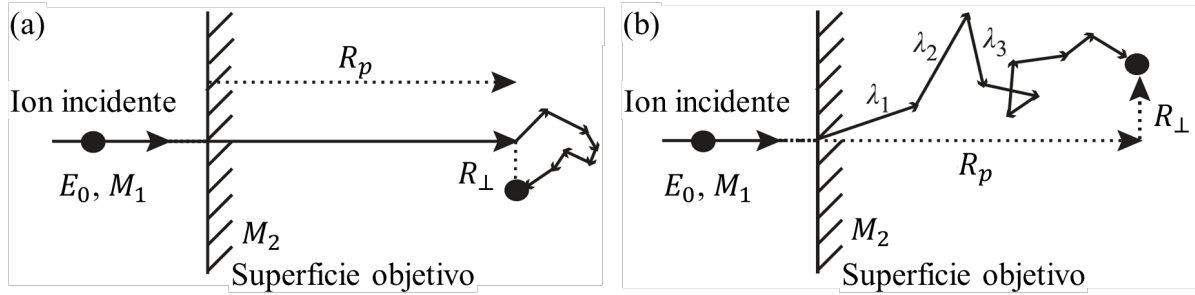


Figura 2.8. Longitud total de trayectoria, rango proyectado y rango perpendicular para (a) iones de alta energía y (b) iones de baja energía incidentes sobre un blanco. En el caso de iones de baja energía, el rango total será $R = \sum_i \lambda_i$ [233].

Materiales con una mayor densidad electrónica o atómica presentan rangos más cortos debido a la mayor probabilidad de interacción del ion con los átomos del material. El ángulo de incidencia del ion también juega un papel relevante: un ion que incide perpendicularmente a la superficie tiene un rango proyectado igual al rango total, mientras que una incidencia oblicua reduce la proyección.

A medida que el ion penetra en el material, su energía cinética disminuye progresivamente y la transferencia de energía por unidad de distancia alcanza un máximo en un punto específico, conocido como pico de Bragg [221] (Figura 2.9). Este fenómeno, característico del régimen de frenado nuclear, tiene aplicaciones clave en tecnología médica y de materiales, ya que permite controlar la deposición de energía en una región precisa, minimizando los efectos en áreas circundantes.

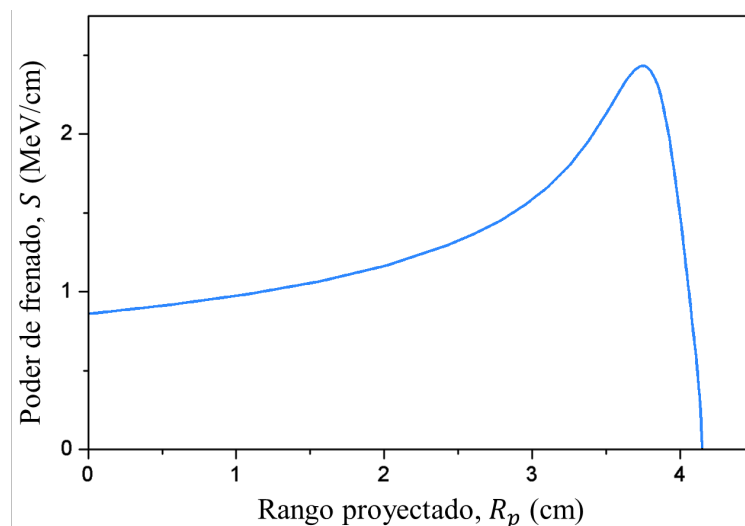


Figura 2.9. Curva de Bragg de partículas alfa de 5.49 MeV en el aire. Se observa el pico de Bragg (máximo en la curva) para un valor comprendido entre los 3.5 y 4.0 cm [H. Paul].

En la implantación de iones [234, 235], el rango proyectado es relevante para predecir la profundidad a la que los iones dopantes se incorporarán en el material. En estas aplicaciones, la

energía inicial del ion y las propiedades del material determinan la posición del rango proyectado y, por ende, el perfil de concentración de los dopantes.

De manera similar, en tecnología médica, como en la terapia de protones y iones pesados, se aprovecha la precisión del rango proyectado para maximizar la deposición de energía en regiones específicas, como tumores, mientras se minimiza el daño en los tejidos circundantes [236–238].

La comprensión de los mecanismos de interacción entre los iones y los materiales, junto con el análisis de parámetros como el rango y el poder de frenado, constituye una base necesaria para el diseño de aplicaciones avanzadas en ciencia de materiales, tecnología médica y otras disciplinas.

2.2.4. Efectos de la radiación láser

La interacción de las ondas electromagnéticas con la materia es fundamental para comprender cómo los materiales responden a la radiación láser. Desde el punto de vista teórico, estas ondas están descritas por las ecuaciones de Maxwell, que relacionan los campos eléctricos \mathbf{E} y magnéticos \mathbf{H} con las propiedades del medio, como la densidad de carga ρ_{ext} y la densidad de corriente \mathbf{J}_{ext} [77]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (2.74)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.75)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.76)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.77)$$

En estas expresiones, \mathbf{D} y \mathbf{B} son el desplazamiento eléctrico y la inducción magnética, relacionados con los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} mediante las propiedades dieléctricas y magnéticas del medio según las relaciones constitutivas:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.78)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.79)$$

donde ϵ es la permitividad eléctrica y μ la permeabilidad magnética del medio, que pueden variar con la frecuencia de la onda incidente en medios dispersivos.

Un concepto básico en el análisis energético de las ondas electromagnéticas es el vector de Poynting, que describe la transferencia de energía por unidad de área, que se define como:

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (2.80)$$

Dado que este vector representa un valor instantáneo, suele ser más útil trabajar con su promedio temporal, integrando a lo largo de un período T :

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{S}(t) dt \quad (2.81)$$

El promedio del vector de Poynting permite evaluar la energía transportada por la onda electromagnética de manera más intuitiva.

Cuando una onda electromagnética interactúa con una partícula pequeña inmersa en un medio dieléctrico no absorbente, ocurren procesos de absorción, dispersión y extinción. La extinción representa la pérdida total de energía de la onda incidente debido a estos fenómenos y se relaciona con la energía absorbida (W_{abs}) y dispersada (W_{sca}) por la partícula como [239]:

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_{\text{sca}} \quad (2.82)$$

La energía absorbida y dispersada por la partícula se calcula integrando el vector de Poynting sobre una superficie cerrada que rodea la partícula, pudiendo expresarse en términos de las propiedades ópticas del material y la amplitud del campo eléctrico incidente. A partir de esta formulación, se definen las secciones eficaces de absorción (σ_{abs}) y dispersión (σ_{sca}) como la proporción de la energía absorbida y dispersada, respectivamente, en relación con la intensidad de la onda incidente (I_i):

$$\sigma_{\text{abs}} = W_{\text{abs}}/I_i \quad (2.83)$$

$$\sigma_{\text{sca}} = W_{\text{sca}}/I_i \quad (2.84)$$

donde la sección eficaz de extinción resulta de la suma de ambas:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}} \quad (2.85)$$

Para interpretar estas magnitudes de forma adimensional, se definen las eficiencias de absorción (Q_{abs}), dispersión (Q_{sca}) y extinción (Q_{ext}) y como:

$$Q_{\text{abs}} = \sigma_{\text{abs}}/A \quad (2.86)$$

$$Q_{\text{sca}} = \sigma_{\text{sca}}/A \quad (2.87)$$

$$Q_{\text{ext}} = \sigma_{\text{ext}}/A \quad (2.88)$$

donde A es el área proyectada por una partícula esférica de radio R , de modo que $A = \pi R^2$.

Estas eficiencias permiten caracterizar la interacción óptica de partículas con radiación electromagnética en términos relativos y facilitan la comparación entre sistemas de diferentes tamaños o materiales. Son herramientas que permiten comprender cómo los materiales absorben y dispersan la energía de la radiación incidente, sentando la base para analizar efectos más específicos de la radiación láser.

Para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda incidente ($R \ll \lambda$), el desarrollo teórico muestra que los fenómenos de absorción y dispersión están directamente relacionados con la polarizabilidad α [239]. Para una partícula esférica con radio R , esta polarizabilidad se expresa como:

$$\alpha = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.89)$$

donde ε es la permitividad dieléctrica de la partícula y ε_m la del medio circundante.

A partir de la polarizabilidad, se pueden obtener las secciones eficaces específicas:

$$C_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}[\alpha] \quad (2.90)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{8\pi^3}{3} |\alpha|^2 \quad (2.91)$$

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}} \quad (2.92)$$

Estas expresiones muestran que, en partículas más grandes, la dispersión domina sobre la absorción, mientras que en partículas pequeñas ocurre lo contrario. Además, revelan un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas cuando aumenta la función dieléctrica del medio circundante. Es importante destacar que esta aproximación resulta válida únicamente cuando las partículas son significativamente menores que la longitud de onda incidente. En el caso de partículas más grandes, el retardo en la fase del plasmón introduce complejidades que requieren métodos más avanzados, como la teoría de Mie [240], que ofrece una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para describir la interacción de ondas electromagnéticas con esferas de tamaño comparable al de la longitud de onda, o el método de diferencias finitas en el dominio del tiempo [144].

En nanopartículas metálicas de esas escalas ($R \ll \lambda$), los electrones de conducción pueden oscilar colectivamente bajo la influencia del campo eléctrico del láser, generando resonancias localizadas de los plasmones de superficie (*Localized Surface Plasmon Resonance*, LSPR) [77–79] (Figura 2.10). Este fenómeno depende de varios parámetros, como la geometría y el tamaño de las nanopartículas, su composición y las propiedades dieléctricas del medio circundante. Las frecuencias resonantes del LSPR están determinadas por la condición de resonancia entre la energía incidente y la frecuencia natural de oscilación colectiva de los electrones. Cuando esta condición se cumple, los campos eléctricos cercanos se amplifican drásticamente, y la interacción entre la luz y las partículas se intensifica [77]. Este efecto también permite sintonizar las frecuencias de resonancia mediante el control del diseño estructural de las nanopartículas y las características ópticas del entorno [80–82].

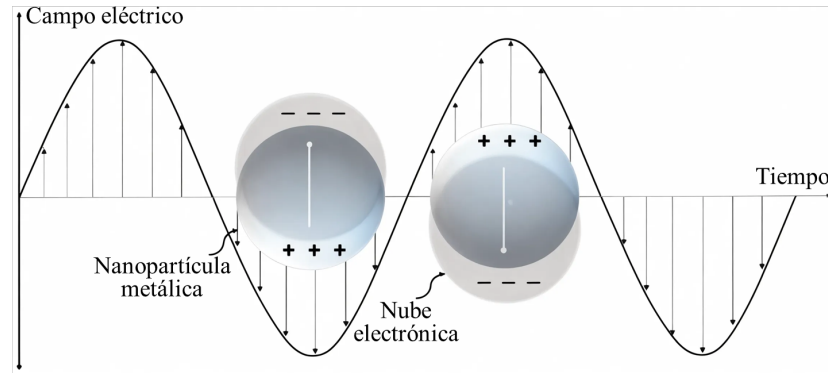


Figura 2.10. Esquema de la generación de la resonancia localizada del plasmón de superficie tras la interacción de una nanopartícula metálica con un campo eléctrico [241].

En sistemas más complejos, como agregados de nanopartículas, las interacciones dipolares generan modos híbridos que alteran la distribución de los campos eléctricos cercanos y pueden modificar las frecuencias de resonancia [242–250].

Con esta base teórica, es posible analizar los efectos de la radiación láser, particularmente en forma de pulsos ultracortos. Estos pulsos, con duraciones típicas de femtosegundos, destacan por su alta densidad de potencia, ya que concentran grandes cantidades de energía en tiempos extremadamente cortos. Matemáticamente, un pulso láser ultracorto puede representarse como una onda electromagnética modulada por una envolvente Gaussiana [251]:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} e^{-\Gamma t^2} \quad (2.93)$$

donde Γ controla la duración del pulso y ω es la frecuencia angular central de la radiación. Este tipo de radiación satisface el principio de incertidumbre de Heisenberg [252], que establece una relación inversa entre la duración temporal del pulso y su ancho espectral:

$$\Delta t \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \quad (2.94)$$

Por tanto, cuanto más corto sea el pulso, mayor será su ancho espectral, lo que puede originar efectos característicos en la interacción con los materiales, como la superposición de diferentes frecuencias.

Cuando un pulso láser incide sobre un material, la transferencia de energía sigue una dinámica altamente compleja que involucra diferentes escalas temporales (Figura 2.11). Inicialmente, la energía del pulso es absorbida por los electrones de conducción, generando una distribución fuera de equilibrio térmico. Este proceso ocurre en tiempos del orden de femtosegundos [254, 255]. Posteriormente, los electrones redistribuyen esta energía entre ellos mediante interacciones electrón-electrón, alcanzando una termalización que sigue una distribución de Fermi-Dirac [254, 256] en escalas temporales de decenas a pocos cientos de femtosegundos [257–259]. La siguiente etapa consiste en la transferencia de energía desde los electrones hacia la red cristalina mediante interacciones electrón-fonón, lo que eleva la temperatura de la red. Este proceso tiene

una duración típica de picosegundos y depende tanto de la temperatura electrónica alcanzada como del tipo de nanoestructura [255, 260–266].

Finalmente, la energía almacenada en la red cristalina se disipa hacia el medio circundante a través de interacciones fonón-fonón. Este último proceso, considerablemente más lento, puede extenderse desde decenas hasta cientos de picosegundos, dependiendo del entorno y las propiedades térmicas del material [253, 255, 263–268].

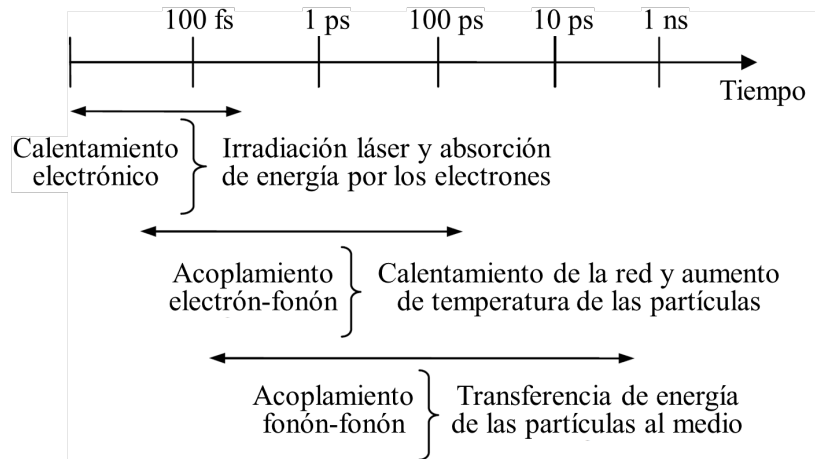


Figura 2.11. Escala temporal de los procesos fundamentales de nanopartículas metálicas irradiadas con pulsos láser ultracortos [253].

La complejidad inherente a la interacción entre la radiación láser y los materiales, particularmente en el régimen de pulsos ultracortos, revela un panorama dinámico donde los fenómenos térmicos y no térmicos convergen. Desde la excitación de resonancias plasmónicas localizadas en nanopartículas metálicas hasta la transferencia de energía ultrarrápida entre electrones, fonones y el entorno, estas interacciones no solo están determinadas por las propiedades intrínsecas del material, sino también por las características específicas de la irradiación láser. Este marco teórico proporciona una base sólida para explorar fenómenos emergentes y sus potenciales implicaciones en la modificación estructural, óptica y térmica de los materiales irradiados, estableciendo así el contexto para profundizar en un análisis más específico.

3. Modelos atomísticos

La dinámica molecular se ha convertido una herramienta poderosa para simular procesos dinámicos a escala atómica. En los últimos años, y en parte contra pronóstico, se ha aplicado al estudio de materiales sometidos a condiciones extremas. En este trabajo, se han desarrollado modelos atomísticos para abordar dos fenómenos complejos: el sputtering electrónico en sílice amorfa inducido por iones pesados rápidos y la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice vía pulsos láser ultracortos. Ambos procesos aparecen tras un marcado evento de excitación electrónica inducido por la irradiación. Los modelos descritos en este capítulo, no describen en detalle el fenómeno de excitación electrónica ni la posterior dinámica electrónica. Sin embargo, utilizando aproximaciones específicas, como el concepto de "cilindro caliente" o un enfoque térmico que simula el acoplamiento electrón-fonón, se puede aproximar la transferencia de energía al sistema atómico y a partir de ahí, llegar a una descripción realista de su posterior evolución. Los potenciales interatómicos empleados, como el de Feuston-Garofalini para la sílice y una combinación de EAM, Tersoff y Lennard-Jones para los sistemas plata-sílice, han sido seleccionados para capturar las propiedades estructurales y dinámicas más relevantes. Asimismo, este trabajo incluye métodos experimentales complementarios sobre la fabricación y caracterización de nanopartículas de plata, que permiten una validación cruzada entre simulaciones y observaciones experimentales, y ofrece una visión integral de los fenómenos estudiados.

3.1. Metodología

3.1.1. Códigos de dinámica molecular

Como se detalló en la sección 2.1.2, la dinámica molecular (MD) resuelve numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton para modelar la evolución temporal de sistemas atómicos bajo condiciones específicas. Por ello, los códigos de MD juegan un papel muy relevante al proporcionar las herramientas necesarias para abordar problemas complejos a nivel atómico. En este trabajo se han utilizado dos códigos principales: MDCASK y LAMMPS, cuya selección se realizó en función de las necesidades específicas de cada fenómeno estudiado, priorizando la capacidad de representar con precisión las dinámicas atómicas.

MDCASK, un código derivado de MOLDY-CASK [269] y originalmente basado en MOLDY6, desarrollado por la División de Física Teórica de la UKAEA (*United Kingdom Atomic Energy Authority*) [270], ha sido empleado para simular la emisión superficial de átomos inducida como consecuencia de un fenómeno de alta excitación electrónica (comúnmente denominado sputtering electrónico). En este caso se ha estudiado la superficie de muestras de sílice amorfa irradiadas por iones pesados rápidos (*Swift Heavy Ions*, SHI). El código MDCASK destaca por su eficiencia al manejar sistemas de gran tamaño, gracias a su capacidad de paralelización, lo que permite simular dinámicas con millones de átomos. Entre sus funcionalidades avanzadas se incluyen la implementación de condiciones de contorno periódicas y no periódicas, y el uso de algoritmos de integración numérica como el predictor-corrector (ver sección 2.1.5), que permiten mantener la estabilidad y precisión necesarias en simulaciones con alta densidad de energía. Una de las principales ventajas de MDCASK es su flexibilidad para ser modificado e incorporar distintos tipos de potenciales interatómicos que no están presentes en otros códigos de MD. Para este trabajo, se incluyó el potencial Feuston-Garofalini, especialmente adecuado para representar la estructura y dinámica de la sílice amorfa, adaptando así MDCASK a las necesidades específicas de este estudio. Adicionalmente, se realizaron modificaciones específicas para implementar el modelo del "cilindro caliente", permitiendo la representación de los fenómenos de transferencia de energía de los electrones a la red atómica.

Por su parte, el código LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*), desarrollado por *Sandia National Laboratories* [271], ha sido empleado para estudiar la formación de cavidades en nanopartículas (NPs) de plata embebidas en sílice sometidas a pulsos láser ultracortos en resonancia con la frecuencia de plasmón superficial de la NP. Este código, ampliamente reconocido por su flexibilidad y escalabilidad, utiliza por defecto el algoritmo Velocity-Verlet (ver sección 2.1.5), asegurando precisión en el cálculo de trayectorias atómicas.

LAMMPS es particularmente adecuado para simular sistemas heterogéneos, gracias a la posibilidad de integrar múltiples potenciales interatómicos. En este estudio, permitió modelar de manera precisa tanto la matriz de sílice como las interacciones dentro de la NP metálica y entre ambos materiales, utilizando una combinación de potenciales EAM, Tersoff y Lennard-Jones. Además, LAMMPS ofrece la posibilidad de seleccionar diferentes ensambles estadísticos según las necesidades de la simulación. En este trabajo, se emplearon rampas térmicas para reproducir la transferencia adiabática de energía desde los electrones hacia la red atómica. Esto ha permitido analizar la evolución estructural de la NP y su interacción con el medio circundante bajo condiciones de alta excitación energética.

Estas simulaciones se llevaron a cabo en los supercomputadores CeSViMa MAGERIT-3 (Madrid, España) [272] y NLHPC Leftraru Epu (Santiago, Chile) [273], optimizados para manejar sistemas complejos de gran tamaño, asegurando la eficiencia y precisión necesarias para los cálculos realizados en este trabajo.

3.1.2. Potenciales interatómicos empleados

Como se detalla en la sección 2.1.3, los potenciales interatómicos desempeñan un papel fundamental en MD al definir las interacciones entre los átomos del sistema simulado, lo que permite describir su evolución dinámica y estructural. En los sistemas analizados, se seleccionaron potenciales específicos para capturar las propiedades necesarias para reproducir los fenómenos investigados.

Para modelar las interacciones en la sílice amorfa sometida a irradiación iónica (mediante MDCASK), se optó por el potencial Feuston-Garofalini (FG) [168], seleccionado por su capacidad para reproducir con precisión las propiedades dinámicas y estructurales del material bajo condiciones extremas. El potencial FG, que captura la geometría tetraédrica del SiO₂ con un ángulo de equilibrio θ_{ijk}^C de 109.47°, ha sido ampliamente validado en estudios previos sobre su respuesta a fuertes cambios de presión [274, 275], irradiación neutrónica [276, 277] y en análisis relacionados con la difusión y formación de precipitados de plata [278]. Para capturar con precisión las interacciones de corto alcance, como las colisiones de alta energía entre átomos, se añadió una corrección basada en el potencial de Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [176]. Este ajuste se realizó mediante una función de suavizado $g(r_{ij})$ de tipo polinómico, garantizando una transición continua entre regímenes de interacción [279]. Los parámetros específicos de estos potenciales se presentan en la Tabla 3.1 y la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Parámetros del término de interacción a dos cuerpos del potencial Feuston-Garofalini empleados para describir el sputtering electrónico en sílice amorfa [174, 279].

	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	β_{ij} (Å)	Z_i	Z_j	r_{ZBL} (Å)	r_{FG} (Å)
Si–Si	1171.531	0.290	2.30	4	4	0.25	1.10
Si–O	1848.735	0.290	2.34	4	–2	0.46	0.91
O–O	452.509	0.290	2.34	–2	–2	0.35	1.10

Tabla 3.2. Parámetros del término de interacción a tres cuerpos del potencial Feuston-Garofalini empleados para describir el sputtering electrónico en sílice amorfa [174].

	λ_{ijk} (eV)	γ_{ij} (Å)	r_i^C (Å)
Si–O–Si	6.242	2.0	2.6
O–Si–O	149.796	2.8	3.0

La simulación de las NPs de plata embebidas en sílice (mediante LAMMPS) requirió el empleo de una combinación de potenciales interatómicos seleccionados para representar las interacciones específicas del sistema. Esta aproximación permitió simular tanto las interacciones entre los átomos de plata como las de la matriz de sílice y las fuerzas que actúan en su interfaz.

Las interacciones entre átomos de plata (Ag–Ag) fueron descritas mediante un potencial del tipo EAM (*Embedded Atom Method*) [157]. La aplicación de este potencial en estudios sobre fusión y coalescencia con otros metales ha demostrado ser eficaz para modelar NPs sometidas a altas temperaturas [280–282]. Los parámetros seleccionados para modelar las interacciones entre átomos de plata se presentan en la [Tabla 3.3](#).

Tabla 3.3. Parámetros del potencial EAM empleados para describir la interacción Ag–Ag en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [283].

Ag			
r_e (Å)	2.891814	F_{n0} (eV)	–1.729364
f_e (Å ^{–3})	1.106232	F_{n1} (eV)	–0.255882
ρ_e (Å ^{–3})	14.604100	F_{n2} (eV)	0.912050
ρ_s (Å ^{–3})	14.604144	F_{n3} (eV)	–0.561432
α	9.132010	F_0 (eV)	–1.75
β	4.870405	F_1 (eV)	0
A (eV)	0.277758	F_2 (eV)	0.744561
B (eV)	0.419611	F_3 (eV)	–1.150650
κ	0.339710	η	0.783924
λ	0.750758	F_e (eV)	–1.748423

Por su parte, para representar las interacciones en la matriz de sílice (Si–Si, Si–O y O–O), se empleó un potencial Tersoff [164]. Este potencial ha demostrado ser efectivo en la representación de la conductividad térmica del SiO₂, mostrando una buena concordancia con datos experimentales [284]. Los parámetros específicos empleados en la simulación de la sílice que rodea las NPs de plata se detallan en la [Tabla 3.4](#).

Tabla 3.4. Parámetros del potencial Tersoff empleados para describir las interacciones Si–Si, Si–O y O–O en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [166, 285].

	Si	O
A_i (eV)	1.8308×10^3	1.88255×10^3
B_i (eV)	4.7118×10^2	2.18787×10^2
λ_i (Å ⁻¹)	2.4799	4.17108
μ_i (Å ⁻¹)	1.7322	2.35692
β_i	1.1000×10^{-6}	1.1632×10^{-7}
n_i	7.8734×10^{-1}	1.04968
c_i	1.0039×10^5	6.46921×10^4
d_i	1.6217×10^1	4.11127
h_i	-5.9825×10^{-1}	-8.45922×10^{-1}
R_i (Å)	2.5	1.7
S_i (Å)	2.8	2.0
$\chi_{Si-O} = 1.17945, \omega_{Si-O} = 1$		

Por último, las interacciones entre la NP de plata y la matriz de sílice (Ag–Si y Ag–O) se modelaron mediante un potencial Lennard-Jones (LJ) [152–154], ajustado específicamente para reflejar las energías de adhesión y las distancias de equilibrio entre los átomos de Ag y la matriz dieléctrica de SiO₂ [278]. Los parámetros correspondientes a este potencial pueden verse en la [Tabla 3.5](#).

Tabla 3.5. Parámetros del potencial Lennard-Jones empleados para describir las interacciones Ag–Si y Ag–O en la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice [278].

	ϵ_{ij} (eV)	σ_{ij} (Å)
Ag–Si	0.1498	1.917
Ag–O	0.1723	1.88

Estos potenciales, cuya representatividad ha sido demostrada en estudios previos, constituyen el punto de partida de las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo. Además, su selección se orientó a alcanzar un equilibrio óptimo entre precisión y eficiencia computacional en sistemas complejos y heterogéneos.

3.2. Sputtering electrónico en sílice amorfa

3.2.1. Preparación de la muestra de sílice

La preparación de la simulación de sputtering electrónico en sílice amorfa partió de una estructura inicial de cristobalita β , seleccionada por su densidad atómica similar a la de la sílice amorfa [286], lo que facilita la transición a una estructura desordenada. La muestra, de dimensiones de $60 \times 30 \times 10 \text{ nm}^3$, contenía aproximadamente 1.2×10^6 átomos, un tamaño adecuado para el análisis de fenómenos de emisión superficial sin restricciones significativas y con tiempos de computación asumibles.

Para generar la estructura de la sílice amorfa a partir de la cristobalita β , se aplicó un tratamiento térmico orientado a inducir la desorganización de la red cristalina [274]. Este procedimiento, ampliamente adoptado en estudios previos [276, 277, 287], consiste en elevar la temperatura de la estructura inicial a 7000 K en un único paso de tiempo, manteniéndose a esta temperatura durante 25 ps, rompiendo el orden estructural del cristal. Posteriormente, la muestra se enfría de forma progresiva en etapas de 1000 K cada 25 ps hasta alcanzar 300 K (Figura 3.1).

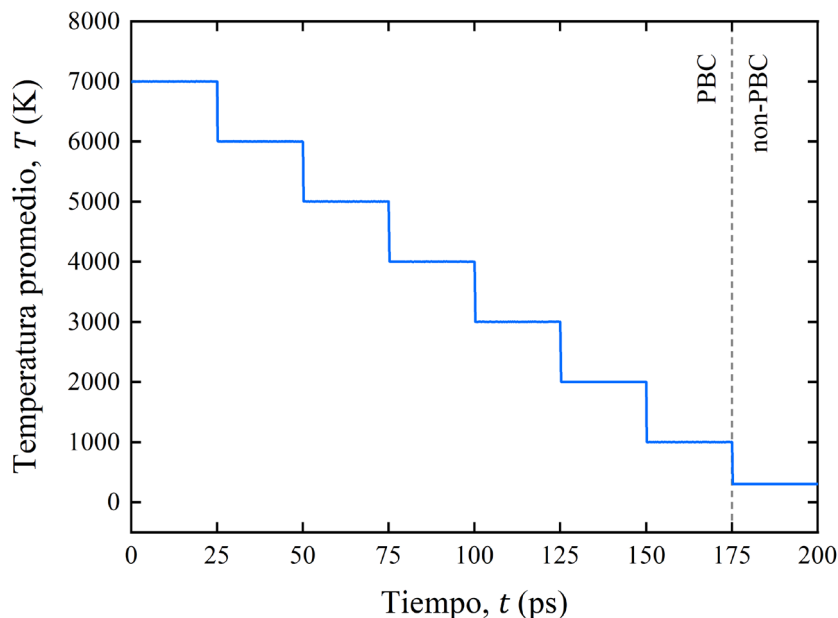


Figura 3.1. Evolución temporal de la temperatura durante el tratamiento térmico utilizado para amorfizar la caja de sílice, partiendo de una estructura inicial de cristobalita β . Se indican las etapas con condiciones de contorno periódicas (PBC) y no periódicas (non-PBC) en la dirección del eje Z.

Durante esta etapa, se aplicaron condiciones de contorno periódicas en las tres direcciones del espacio con el fin de asegurar una distribución térmica homogénea y reducir los efectos de

borde que puedan alterar la estructura resultante. Una vez alcanzados los 300 K, la temperatura se mantuvo durante 25 ps adicionales, manteniendo las condiciones periódicas salvo en la dirección Z , la cual define la dirección de incidencia del ion, generando superficies libres en la parte superior e inferior de la muestra. Estas superficies libres, paralelas al plano XY , permiten el estudio de la emisión de partículas desde ambas caras, mejorando la estadística al posibilitar el análisis simultáneo de dos superficies en una sola simulación. La longitud de la muestra a lo largo de la dirección Z (normal a la superficie de irradiación), que se definió en 10 nm, es lo suficientemente reducido para optimizar el coste computacional, pero adecuado para evitar que las emisiones de una superficie interfieran con las de la otra.

Para verificar que la sílice quedó amorfizada tras el tratamiento térmico, se analizó la función de distribución radial (o función de correlación de pares). Esta función describe cómo varía la densidad promedio de partículas en función de la distancia desde un átomo de referencia y permite extraer información clave sobre las propiedades estructurales del sistema. Además, es útil para estudiar cómo distintos tipos de partículas se agrupan entre sí en materiales heterogéneos.

La función de correlación de pares, $g(r)$, se determina calculando el número de partículas $dN(r)$ contenidas en un casquete esférico de radio r y grosor dr , dividiéndolo entre el volumen del casquete esférico y la densidad promedio del sistema, ρ :

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\langle dN \rangle}{4\pi r^2 dr} \quad (3.1)$$

Aquí, $\rho = N/V$ representa la densidad promedio del sistema, la cual normaliza la función para que $g(r) \rightarrow 1$ a distancias muy grandes ($r \rightarrow \infty$) en un sistema homogéneo. La cantidad $\langle dN \rangle$ se obtiene mediante el conteo de pares de partículas, y la probabilidad de encontrar un par de partículas separadas por una distancia entre r y $r + dr$ está dada por:

$$p(r) = \left\langle \frac{1}{(N-1)N/2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.2)$$

De esta manera, el número promedio de partículas en el casquete esférico resulta ser:

$$\langle dN \rangle(r) = (N-1)p(r) = \left\langle \frac{1}{N/2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.3)$$

Promediando esta cantidad sobre M pasos temporales para aumentar la robustez estadística, la función de distribución radial final queda expresada como:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2 dr} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \left[\frac{1}{N/2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \delta(r - r_{ij}) \right] \quad (3.4)$$

Para una estructura cristalina perfecta, como la cristobalita β , $g(r)$ muestra una serie de picos bien definidos que reflejan la periodicidad y el orden a largo alcance del material. Por el contrario, en la sílice amorfa, estos picos se ensanchan y disminuyen de intensidad, mientras que a mayores distancias la función tiende a un valor constante, indicando la pérdida de orden a largo alcance. Comparando las $g(r)$ obtenidas antes y después del tratamiento térmico, se observa cómo la cristobalita inicial transicionó correctamente a un estado amorfo (Figura 3.2).

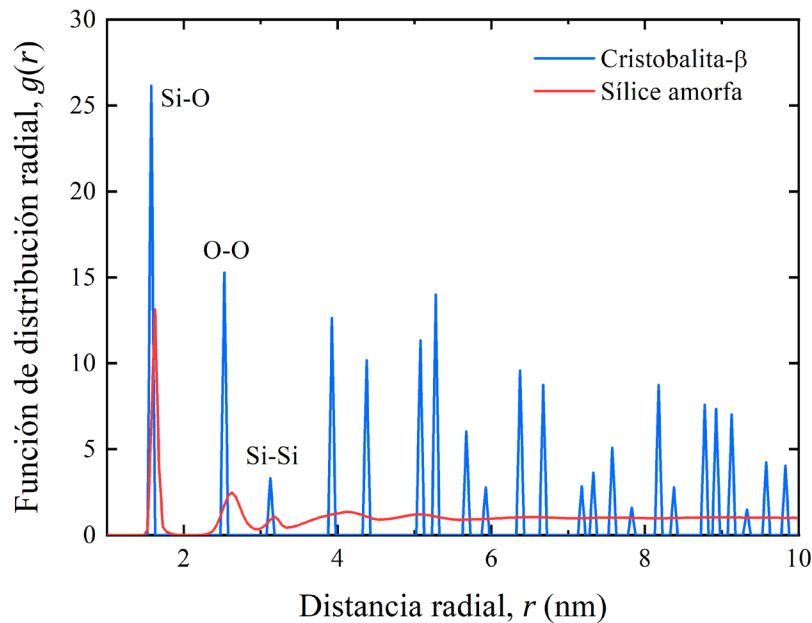


Figura 3.2. Función de distribución radial de la caja de sílice antes y después del tratamiento térmico, mostrando la transición de la estructura cristalina inicial (azul) a una amorfa (rojo). Se presentan, además, los tipos de enlaces correspondientes a los primeros vecinos.

3.2.2. Modelo atomístico y simulaciones de iones pesados rápidos

El modelo atomístico utilizado para analizar el sputtering electrónico en sílice amorfa se basa en una aproximación clásica que simplifica la transferencia de energía del ion incidente al sistema atómico. Se asume que la energía depositada por el ion a los electrones de la red se transfiere hacia los átomos en un intervalo de tiempo muy corto, típicamente en el orden de la decena de picosegundos [34]. Este enfoque permite centrarse en las dinámicas atómicas inducidas por la excitación electrónica, omitiendo los detalles específicos de los procesos electrónicos subyacentes que ocurren a escalas temporales mucho más rápidas.

Para representar esta transferencia de energía de los electrones excitados hacia la red atómica, se empleó el concepto de "cilindro caliente" (Figura 3.3). Este modelo define una región cilíndrica alrededor de la trayectoria del ion incidente donde se deposita la totalidad de la energía transferida al sistema. Utilizado en estudios previos para analizar los efectos de los SHI en diversos materiales, como oro [288], argón y oxígeno sólidos [128–131, 289–291], así como en

estructuras covalentes como diamante y grafito [132, 133, 135], este enfoque también ha sido aplicado al caso de la sílice, tanto de forma independiente [287] como en combinación con NPs de plata embebidas en su matriz [292]. En este modelo, la energía se incorpora como un incremento en la energía cinética de los átomos dentro de la región cilíndrica. El radio de este cilindro caliente, a , está directamente relacionado con la densidad de energía depositada, que depende del poder de frenado electrónico (S_e) del ion incidente [287]. La energía cinética inicial de los átomos en esta región se calcula mediante la expresión:

$$E_{k,IHC} = \frac{S_e \cdot h}{N_{IHC}} \quad (3.5)$$

donde h es la altura de la muestra y N_{IHC} es el número de átomos en el cilindro caliente.

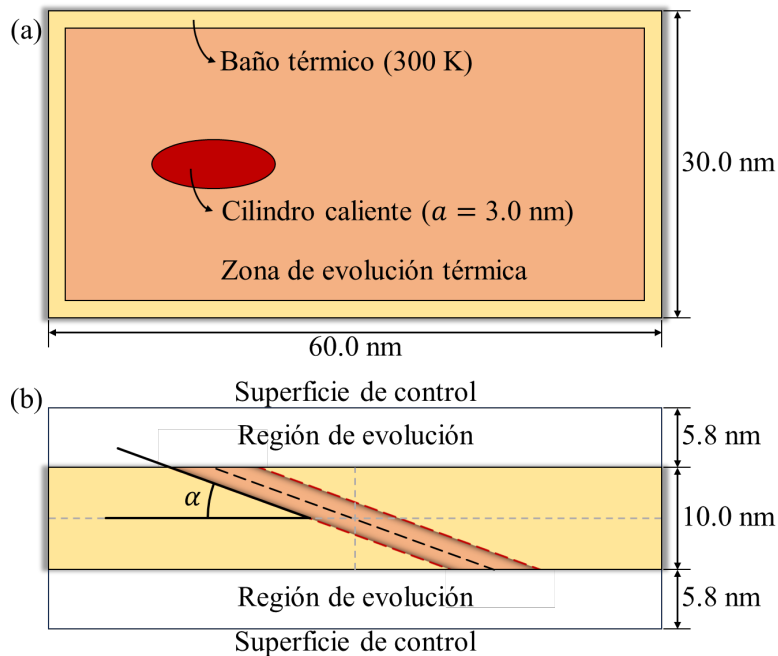


Figura 3.3. Esquema del sistema utilizado en las simulaciones de dinámica molecular para analizar el sputtering electrónico en sílice amorfa. (a) Vista superior: el ángulo de incidencia del ion (α) define la inclinación del cilindro caliente, cuya intersección con la superficie de la muestra genera una elipse. En los lados laterales de la caja, se implementó un baño térmico a 300 K. (b) Vista lateral: el sistema cuenta con una altura total de 21.6 nm, compuesta por una región central de 10 nm correspondiente a los átomos de sílice y dos regiones superiores e inferiores de 5.8 nm cada una, destinadas a la evolución de los átomos emitidos. Los átomos que alcanzaron las superficies de control, ubicadas al final de las regiones de evolución, fueron eliminados de la simulación, representando su escape al vacío. El eje del cilindro caliente pasa por el centro de la muestra, de coordenadas (0, 0, 0).

Para garantizar la estabilidad térmica del sistema y simular de forma realista la disipación de energía hacia el material circundante, se implementó un baño térmico en las caras laterales de la muestra, configurado a 300 K (Figura 3.3a). Este baño térmico interactúa únicamente con los átomos en una capa delgada de 0.716 nm de grosor, correspondiente al parámetro de red de la cristobalita β , situada de modo adyacente a las paredes laterales. La separación entre el cilindro

caliente y el baño térmico se ajustó cuidadosamente para evitar que la disipación de energía interfiriera con la evolución natural del sistema [287]. De manera adicional, se emplearon condiciones de contorno periódicas en las direcciones X e Y para mantener la continuidad del sistema, mientras que en la dirección Z se definieron condiciones no periódicas, permitiendo la emisión libre de partículas desde las superficies superior e inferior de la muestra.

Para analizar las partículas emitidas durante las simulaciones, se definieron dos zonas de libre evolución, cada una de 5.8 nm, situadas por encima y por debajo de la muestra de sílice (Figura 3.3b). Estas zonas permiten el movimiento libre de los átomos y grupos de átomos (clústeres) emitidos, que se eliminan de la simulación al cruzar las superficies de control ubicadas en los extremos de dichas zonas. Un átomo o clúster se considera emitido al alcanzar estas superficies, lo que facilita la cuantificación de la emisión total y diferencial. La simetría de la muestra asegura que las emisiones desde las superficies superior e inferior sean equivalentes, mejorando así la calidad estadística del análisis al combinar los resultados de ambas superficies.

Para las simulaciones, se utilizaron valores de poder de frenado electrónico entre 10.0 y 20.0 keV/nm, y se definió un radio de 3.0 nm para el cilindro caliente, lo que permitió representar de manera precisa la densidad de energía depositada en la región afectada. El ángulo de incidencia del ion varió entre 20° y 90°, ya que ángulos menores requerirían sistemas de mayor tamaño, incrementando significativamente el coste computacional. Las simulaciones se llevaron a cabo en el ensamble microcanónico¹, utilizando un paso temporal de 0.5 fs, valor que asegura la estabilidad numérica y la resolución necesaria para capturar las rápidas dinámicas del sistema. Cada simulación tuvo una duración total de 50 ps, suficiente para observar tanto los procesos iniciales de emisión como las interacciones entre las partículas emitidas y el material remanente. Estas características se resumen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Especificaciones de las simulaciones de dinámica molecular para el análisis del sputtering electrónico en sílice amorfa.

Potencial	FG [174, 279]
S_e (keV/nm)	10.0–20.0
a (nm)	3.0
α (°)	20–90
Ensamble	NVE
Δt (fs)	0.5
t_{sim} (ps)	50.0

¹ El código MDCASK no permite seleccionar directamente el ensamble estadístico; no obstante, las condiciones implementadas en las simulaciones corresponden a las de un ensamble microcanónico (NVE), dado que la energía total se conserva en la región de interés. Y, aunque se utiliza un baño térmico en las paredes laterales para estabilizar la temperatura localmente, este ajuste no interfiere con la dinámica energética de la región principal, preservando las características propias de un ensamble NVE.

Después de realizar las simulaciones, se calculó tanto la emisión total como el número de átomos que llegan a las superficies de control superior e inferior, dividido por dos. Este enfoque implica que cada simulación es equivalente a la irradiación con dos iones, maximizando la estadística de las emisiones obtenidas.

Para determinar la emisión diferencial, se analizaron las trayectorias de las partículas emitidas que alcanzaron las superficies de control, ya sea como átomos individuales o formando clústeres. Estas trayectorias se proyectaron en un sistema de coordenadas esféricas para evaluar su orientación espacial (Figura 3.4a). Los átomos individuales tendían a seguir líneas rectas, mientras que los que forman parte de clústeres describían órbitas helicoidales alrededor de la trayectoria recta del centro de masas del clúster. Esta trayectoria es la relevante porque reproduce la trayectoria experimental de los clústeres emitidos y puede estimarse bien mediante un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados. Para ello, se toma el conjunto de posiciones del clúster a lo largo del tiempo y se aplica una descomposición en valores singulares (*Singular Value Decomposition*, SVD). Esto permite identificar la dirección de mayor varianza en el movimiento sin necesidad de centrar previamente los datos, similar al enfoque de componentes principales. Esta dirección se interpreta como la trayectoria rectilínea más representativa del desplazamiento global del clúster, y se obtiene resolviendo un sistema lineal que minimiza la distancia cuadrática entre los puntos reales y una recta ajustada (ver Anexo A. Código de trayectorias).

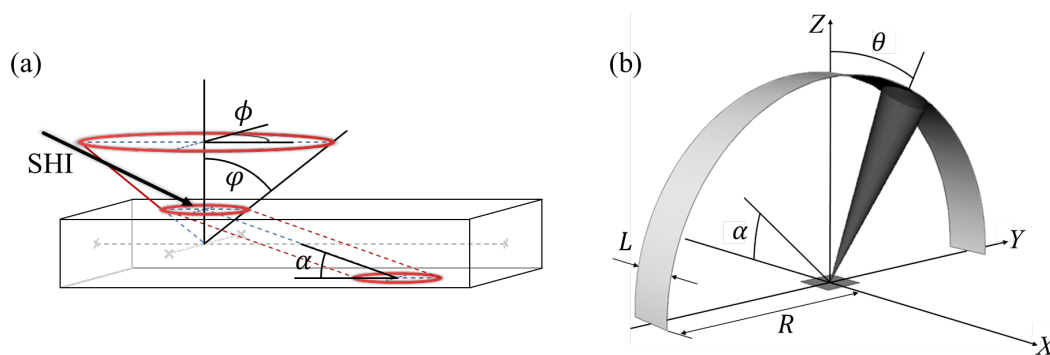


Figura 3.4. (a) Representación esquemática en 3D de la caja de sílice simulada, destacando el cono de emisión típico caracterizado por un ángulo de emisión polar (ϕ) y un ángulo de emisión azimutal (ϕ), que definen la orientación espacial de las partículas emitidas. El vértice del cono se encuentra a mitad de altura de la caja de sílice. (b) Dispositivo recolector (*catcher*) empleado en experimentos de sputtering electrónico, diseñado para capturar y analizar las partículas emitidas en función de su dirección de emisión y ángulo sólido.

Sin embargo, las colisiones en vuelo pueden provocar cambios bruscos en las trayectorias, lo que dificulta su ajuste. Para identificar y filtrar estos casos, se evaluó la bondad del ajuste mediante el coeficiente de determinación R^2 . En este trabajo, se excluyeron las trayectorias que presentan $R^2 < 0.93$, valor que representa un equilibrio entre eliminar aquellas trayectorias alteradas por colisiones y mantener la información de los átomos de los clústeres que sigan órbitas

alejadas de la trayectoria lineal del centro de masas. Así, a cada átomo se le asignó una trayectoria rectilínea, siempre que cumpla el criterio $R^2 < 0.93$. Para emisiones de un único átomo, este ajuste proporcionó su trayectoria, mientras que para clústeres, el ajuste aproximó la trayectoria del centro de masas. Con esto, se pudo calcular el número de partículas emitidas por unidad de ángulo sólido en cualquier dirección deseada.

En particular, la emisión diferencial se evaluó contabilizando las partículas emitidas dentro de conos que se orientan hacia receptores paralelos o perpendiculares al plano de incidencia (llamados *catcher*), siguiendo el procedimiento ya empleado en experimentos anteriores [38, 49] (Figura 3.4b). Para un receptor definido por un arco de anchura L y radio R , el semiángulo del cono β se calcula como:

$$\beta = \arctan \frac{L/2}{R} \quad (3.6)$$

De este modo, para un arco de 2 cm de ancho y un radio de 5 cm, el valor de β es aproximadamente 10° . El ángulo sólido asociado a este cono, Ω , se obtiene mediante:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \beta) \quad (3.7)$$

Esta metodología permite determinar la emisión diferencial respecto al ángulo polar. Al rotar un ángulo θ en torno al eje vertical, es posible caracterizar las emisiones desde la parte superior e inferior del sistema. Las partículas emitidas en un intervalo polar $(0^\circ, \beta)$ corresponden a emisiones por la parte superior, mientras que aquellas dentro del rango $(180^\circ - \beta, 180^\circ)$ lo hacen desde la parte inferior.

3.3. Formación de cavidades en nanopartículas de plata

3.3.1. Preparación de la muestra de nanopartículas de plata

La preparación de las simulaciones destinadas a analizar la formación de cavidades en NPs de plata embebidas en una matriz de sílice (Figura 3.5) comienza con la generación de una estructura inicial de sílice amorfa. Este proceso emplea un método de amorfización similar al descrito para el estudio del sputtering electrónico (ver sección 3.2.1), partiendo de una estructura cristalina de cristobalita β y sometiéndola al mismo tratamiento térmico ahí descrito, esto es, se incrementa la temperatura de la caja a 7000 K, reduciéndose gradualmente en pasos de 1000 K cada 25 ps hasta alcanzar los 300 K [274]. A diferencia del caso del sputtering, estas simulaciones mantuvieron condiciones de contorno periódicas en todas las direcciones, no solo durante la preparación de la muestra, sino también en las simulaciones de los efectos de pulsos láser ultracortos, con el objetivo de garantizar una distribución uniforme de la energía y evitar efectos de borde.

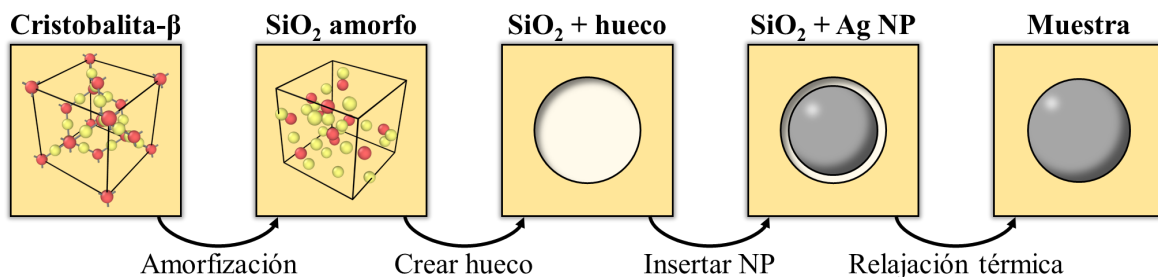


Figura 3.5. Esquema del proceso de preparación de la muestra para el estudio de la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice. A partir de una estructura inicial de cristobalita- β , la matriz se somete a un tratamiento térmico para inducir su amorfización. Posteriormente, se crea una cavidad central en la sílice donde se inserta una nanopartícula de plata cristalina. Finalmente, la muestra se estabiliza mediante un protocolo de relajación térmica, asegurando una interfaz bien definida entre la matriz y la nanopartícula.

Para optimizar los recursos computacionales sin comprometer la precisión en la región de interés —la NP de plata y su entorno inmediato—, se han empleado cajas de dimensiones adaptadas al tamaño de la NP: $30 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$ para NPs con radios de 3.0 y 5.0 nm (constituidas por ~ 7000 y ~ 31000 átomos, respectivamente), $45 \times 45 \times 45 \text{ nm}^3$ para radios de 7.5 nm (formadas por ~ 103000 átomos) y $60 \times 60 \times 60 \text{ nm}^3$ para radios de 10.0 nm (de ~ 244000 átomos). Estas configuraciones corresponden, respectivamente, a sistemas de aproximadamente 1.8×10^6 , 6.0×10^6 y 1.42×10^7 átomos. Las dimensiones elegidas aseguran que las interacciones en los bordes de la matriz no afecten las dinámicas locales en la interfaz metal-dieléctrico.

Tras obtener la matriz de sílice amorfa, se creó una cavidad central eliminando un grupo de átomos y conservando la estequiometría global del sistema. Este procedimiento asegura que la estructura mantenga propiedades físicas representativas, como densidad y distribución de enlaces. El radio de la cavidad se ajusta cuidadosamente para acomodar las dimensiones de la NP que se insertará posteriormente.

La NP de plata se definió con una estructura cristalina de tipo FCC, utilizando un parámetro de red de 4.0896 Å [283], correspondiente al estado sólido de la plata a temperatura ambiente. Esta NP se posiciona dentro de la cavidad central con una separación inicial de 0.1 nm respecto a los átomos de la matriz de sílice. Esta distancia permite una adecuada relajación del sistema, evitando solapamientos atómicos y permitiendo la formación de una interfaz bien definida tras el tratamiento térmico posterior [292].

Finalmente, el sistema compuesto por la matriz de sílice amorfa y la NP de plata se sometió a un proceso de relajación térmica diseñado para garantizar la estabilidad estructural y eliminar tensiones residuales tanto en la matriz como en la interfaz plata-sílice. Este protocolo, validado en estudios previos [292], consistió en un calentamiento progresivo hasta 600 K durante 25 ps, seguido de un mantenimiento a esta temperatura durante otros 25 ps y, finalmente, un enfriamiento gradual hasta 300 K en un periodo de 25 ps adicionales (Figura 3.6).

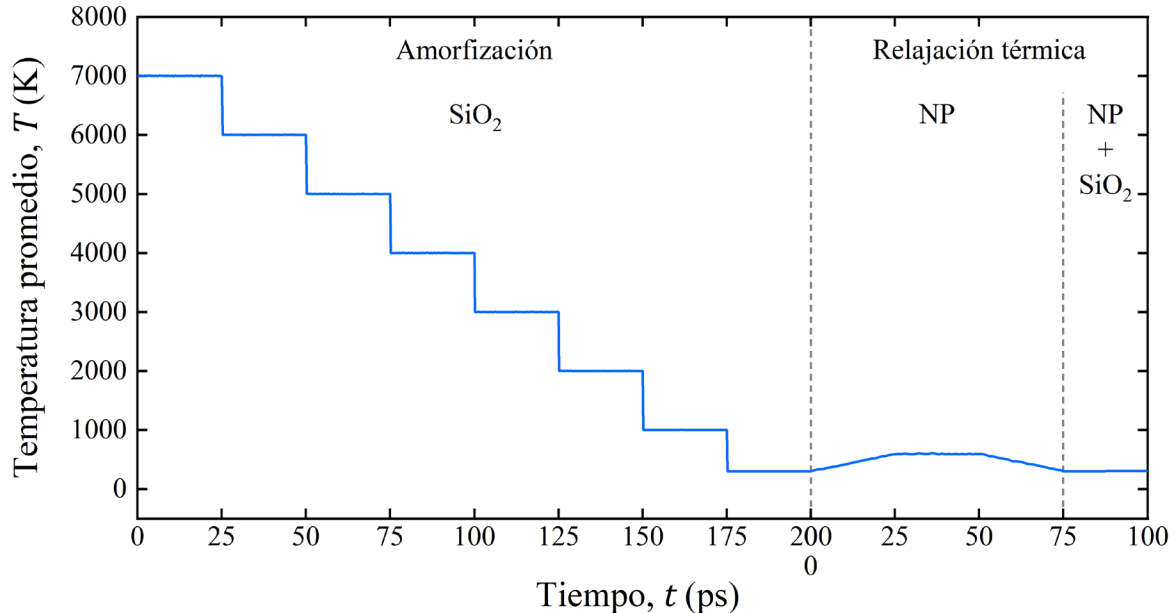


Figura 3.6. Evolución temporal de la temperatura durante los tratamientos térmicos empleados en la preparación de la muestra de nanopartículas de plata en sílice. Se incluyen dos simulaciones distintas: la amorfización de la matriz de sílice (200 ps) y la relajación térmica, que comprende una etapa inicial de la nanopartícula de plata y una posterior relajación conjunta con la matriz (100 ps).

3.3.2. Modelo atomístico y simulaciones de pulsos láser ultracortos

El modelo atomístico empleado para analizar la formación de cavidades en NPs de plata bajo irradiación con pulsos láser ultracortos se fundamenta en una aproximación térmica, similar en sus principios al modelo de transferencia de energía descrito en la sección 3.2.2. Este enfoque simula la rápida transferencia de energía desde los electrones excitados hacia la red atómica, proceso característico de sistemas sometidos a pulsos láser intensos. Aunque el modelo no contempla explícitamente fenómenos como la formación de plasmones o el acoplamiento electrón-fonón, sí permite estudiar con precisión las dinámicas atómicas resultantes de dicha transferencia energética.

En estas simulaciones, la energía del pulso láser se incorporó como un incremento lineal de la temperatura en la NP de plata, llevado a cabo en un intervalo de 7 ps —tiempo típico de relajación electrón-fonón para este tipo de NPs—, con temperaturas máximas que oscilan entre 1000 y 5000 K, según la fluencia aplicada [124]. Posteriormente, el sistema evoluciona bajo el ensemble microcanónico (NVE) durante otros 100 ps, permitiendo observar los procesos de expansión de la NP, la formación de cavidades internas y su enfriamiento. Durante esta etapa, la matriz de sílice actúa como disipador térmico, facilitando la transferencia eficiente de calor desde la NP. En este modelo, la deposición de energía inicial se considera uniforme en toda la NP. Esta suposición se justifica debido al pequeño tamaño de las NPs, la corta duración del pulso láser y la rápida redistribución de energía en el sistema electrónico. Además, la transferencia de energía desde el sistema electrónico a la red atómica ocurre en una escala de tiempo mucho más larga que la duración del pulso, lo que hace que la deposición de energía uniforme sea una aproximación razonable. Este enfoque, previamente validado en simulaciones que se comparan con resultados experimentales [293], resulta eficaz para analizar las dinámicas térmicas y estructurales de la NP y su interacción con el entorno (Figura 3.7).

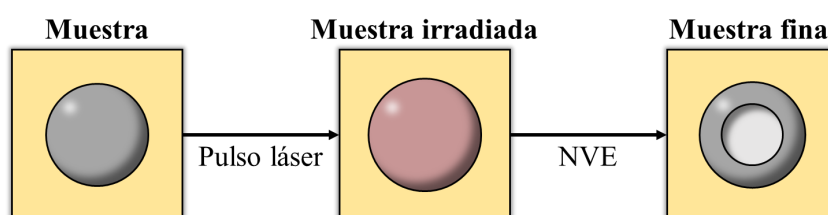


Figura 3.7. Esquema de las etapas principales en la simulación de formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice. La nanopartícula inicial absorbe energía de un único pulso láser, experimentando un calentamiento seguido de una relajación térmica bajo el ensemble NVE. Como resultado, la nanopartícula desarrolla una cavidad interna.

Además de estudiar el efecto de un único pulso láser, se realizaron simulaciones para analizar la respuesta de las NPs bajo múltiples disparos consecutivos. La metodología es similar al utilizado para un único pulso: la temperatura de la NP se incrementó linealmente durante 7 ps,

hasta alcanzar valores máximos, y se dejó evolucionar el sistema bajo el ensamble NVE durante otros 100 ps más, momento en el cual no se observa una evolución significativa del sistema atómico. Posteriormente, para preparar la NP para un nuevo pulso, y a fin de minimizar los tiempos de computación, se aplicó un enfriamiento adicional hasta 300 K utilizando la fuerza de fricción de la ecuación de Langevin [294–296]. Este proceso de enfriamiento, con una duración total de 75 ps, se dividió en intervalos escalonados de 18.75 ps con un parámetro de fricción decreciente, como se implementó en estudios previos [292]: 75 ps desde los 107 hasta los 125.75 ps, 37.5 ps desde los 125.75 hasta los 144.5 ps, 18.75 ps desde los 144.5 hasta los 163.25 ps, y 0.5 fs desde los 163.25 hasta los 182 ps. Este procedimiento se repitió para cada disparo, con simulaciones realizadas para entre dos y cinco pulsos consecutivos, permitiendo analizar los efectos acumulativos de la irradiación láser sobre la NP (Figura 3.8).

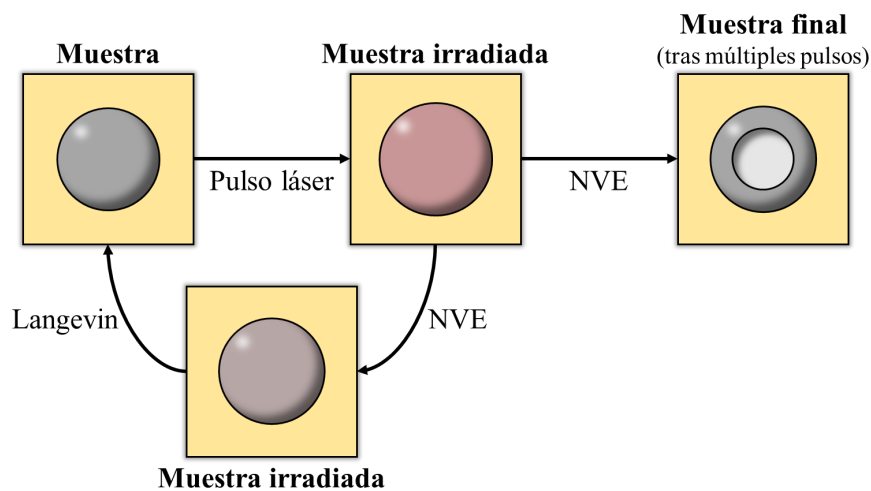


Figura 3.8. Esquema de las etapas principales en la simulación de formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice bajo múltiples pulsos láser. Cada pulso eleva la temperatura de la nanopartícula, seguido de una relajación térmica bajo el ensamble NVE y un enfriamiento adicional con una fuerza de fricción de la ecuación de Langevin, preparando el sistema para el siguiente disparo. Tras varios pulsos, la nanopartícula desarrolla una cavidad interna.

La relación entre la temperatura alcanzada por la NP y la fluencia del láser puede establecerse a través de la energía absorbida por la NP. Para ello, se ha utilizado la herramienta computacional MieLab [297], que permite calcular el coeficiente de absorción óptica de la NP (Q_{abs}). Este valor, junto con el área transversal de la NP (A), permite determinar la sección eficaz de absorción (σ_{abs}) mediante la expresión:

$$\sigma_{\text{abs}} = Q_{\text{abs}} \cdot A \quad (3.8)$$

donde A es el área transversal de la NP de radio R , es decir, $A = \pi R^2$. Por otro lado, conociendo la energía absorbida por átomo y la densidad de la plata, es posible calcular la energía total absorbida por la NP (E_{abs}). A partir de estos datos, la fluencia del láser puede expresarse como:

$$F = E_{\text{abs}}/\sigma_{\text{abs}} \quad (3.9)$$

De esta manera, el modelo establece una relación directa entre la energía absorbida por la NP y su temperatura máxima alcanzada. Esto permite vincular los resultados obtenidos en las simulaciones con distintas fluencias empleadas en experimentos y facilita la comparación entre ambos conjuntos de datos.

Para facilitar la comprensión de las condiciones específicas bajo las cuales se realizaron las simulaciones, la [Tabla 3.7](#) muestra un resumen de los parámetros más relevantes empleados en este estudio: los potenciales empleados, las fluencias y los radios de NPs simulados, el ensamble, el paso temporal y el tiempo de las simulaciones.

Tabla 3.7. Especificaciones de las simulaciones de dinámica molecular para el análisis de la formación de cavidades en nanopartículas de plata.

	EAM [283]
Potenciales	Tersoff [166, 285]
	LJ [278]
F (J/m ²)	3.07–22.50
r (nm)	3.0–10.0
Ensamble	NVE
Δt (fs)	1.0
t_{sim} (ps)	107.0–835.0

El tamaño de las cavidades internas se determinó mediante un algoritmo de Montecarlo diseñado para estimar con precisión el volumen del hueco generado en la NP (ver [Anexo B. Código de Montecarlo](#)). El método consistió en muestreos aleatorios de puntos dentro de volúmenes delimitados que incluyen tanto a la NP como su entorno inmediato. Cada punto se clasificó según se encuentre en la región atómica o en el vacío de la cavidad, calculando así la fracción de puntos en cada área. A partir de esta fracción y del volumen total del muestreo, se obtuvieron estimaciones precisas de los volúmenes de la NP y de la cavidad interna. Estos volúmenes se pueden traducir en radios equivalentes —definidos como los radios de esferas de igual volumen— para obtener una medida efectiva del tamaño de la NP y de las dimensiones de la cavidad. Este enfoque ha sido validado en sistemas con geometrías ideales, como NPs esféricas perfectas, obteniendo resultados consistentes. Para cuantificar la proporción entre la cavidad y la NP, se utiliza la relación de aspecto, definida como el cociente entre los radios de la cavidad y de la NP, que toma valores entre 0 (cuando la NP es completamente sólida) y 1 (cuando la cavidad interna ocupa todo el volumen disponible).

Para complementar el análisis de MD y comprender mejor la interacción electromagnética de las NPs con los pulsos láser, se realizaron cálculos basados en la teoría de Mie. Estas simulaciones, llevadas a cabo utilizando el código *Scattnlay* [298], permiten calcular los coeficientes de Mie, así como las eficiencias de dispersión y absorción de esferas simples o formadas por multicapas, aplicando el algoritmo de Yang [299]. Para ello, se utilizó un índice de refracción de 1.46 para el medio circundante, índice de refracción de la sílice [300], y la respuesta óptica de las NPs se evaluó en función de su tamaño, relación de aspecto y longitud de onda incidente, siguiendo metodologías empleadas en trabajos previos [124]. Este enfoque proporciona una visión detallada de cómo la aparición y el crecimiento de cavidades internas alteran la respuesta óptica de las NPs, y su interacción con los pulsos láser.

3.3.3. Métodos experimentales

Para comparar y validar los resultados obtenidos en las simulaciones de MD, se realizaron experimentos que analizan la formación de cavidades en NPs de plata embebidas en sílice bajo irradiación con pulsos láser ultracortos. El procedimiento incluye la fabricación de las muestras mediante implantación de iones y tratamiento térmico, seguido por la irradiación láser y el análisis *in situ* de las propiedades ópticas de las NPs.

Las muestras consistieron en placas de vidrio de sílice de alta pureza de dimensiones $60 \times 60 \times 0.5 \text{ mm}^3$ a las que se le implantaron iones de plata a temperatura ambiente a una energía de 150 keV y una fluencia de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Este procedimiento se llevó a cabo utilizando el implantador de iones de 210 kV, en el *Campus Tecnológico e Nuclear* del *Instituto Superior Técnico* (Lisboa, Portugal) [301]. Los iones de plata se implantaron en una capa superficial poco profunda ($< 100 \text{ nm}$). Posteriormente, las muestras se cortaron en piezas más pequeñas y se sometieron a un tratamiento térmico en aire a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora para inducir la nucleación de nanoesferas de plata [302, 303] (Figura 3.9a).

Tras el tratamiento térmico, las muestras fueron irradiadas con pulsos láser ultracortos (100 fs) durante un periodo de 60 minutos, a una frecuencia de repetición de 1 kHz. Se emplearon fluencias de irradiación de 24, 27 y 31 J/m^2 , ya que fluencias menores no mostraron cambios significativos en las propiedades ópticas de las NPs. La fluencia (ϕ) se calculó mediante la relación $\phi = E/A$, donde E es la energía de cada pulso láser (de 1.5 mJ para el segundo armónico) y A el área del haz sobre la muestra. El diámetro del haz desenfocado (15 mm) se determinó proyectándolo sobre un papel milimetrado. Posteriormente, se utilizó una lente con una distancia focal de 500 mm para enfocar el haz, ajustando la fluencia al variar la distancia entre la lente y la muestra. Las fluencias reportadas corresponden a distancias de 200, 220 y 240 mm, asociadas a diámetros del haz de 9.0, 8.4 y 7.8 mm, respectivamente.

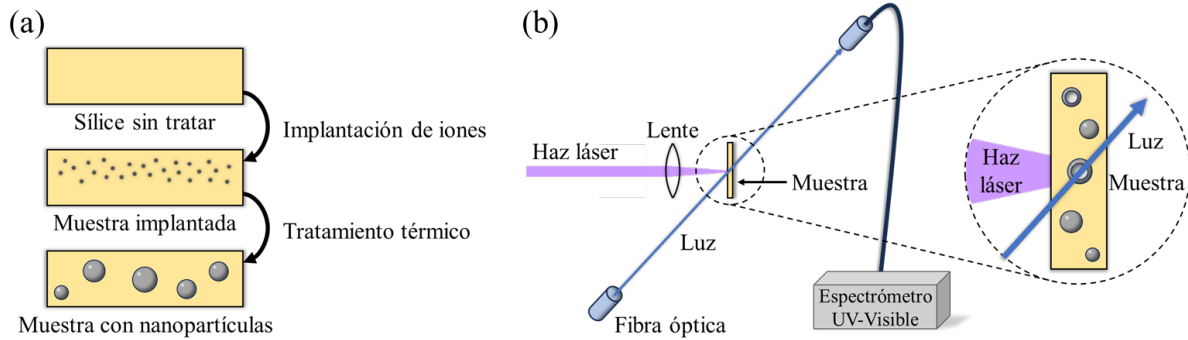


Figura 3.9. Esquema del proceso experimental para la fabricación y caracterización de nanopartículas de plata embebidas en sílice. (a) Fabricación de las muestras: implantación de iones Ag^+ en una capa superficial del sustrato de sílice, seguida de un tratamiento térmico que induce a la nucleación de nanoesferas de plata. (b) Configuración experimental para la irradiación con pulsos láser ultracortos: las muestras se exponen a pulsos de láser de 400 nm, con fluencias reguladas mediante el ajuste de la posición relativa entre la lente óptica y la muestra, mientras se registran espectros de absorción óptica *in situ* durante el proceso con un espectrómetro.

Los experimentos de irradiación se llevaron a cabo en el Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) [304], utilizando un láser de femtosegundos de Ti:Zafiro. Este láser genera pulsos de 100 fs con una frecuencia de repetición de 1 kHz y una longitud de onda de 800 nm. Para las irradiaciones, se empleó el segundo armónico del láser (de 400 nm), que coincide con la longitud de onda del LSPR de las NPs de plata esféricas.

Durante la irradiación, se llevaron a cabo mediciones *in situ* de espectros de absorción óptica mediante un espectrómetro UV-Visible, registrando la evolución espectral de las muestras en distintos intervalos de tiempo. Estos espectros permitieron seguir en tiempo real los cambios inducidos por la irradiación láser en la respuesta óptica de las NPs de plata embebidas en sílice (Figura 3.9a). La adquisición continua de datos facilitó el análisis de cómo varía la posición, anchura e intensidad del LSPR en función de la fluencia y el tiempo de exposición. Estos registros constituyen una herramienta clave para correlacionar la evolución estructural de las NPs con su comportamiento óptico. Además, proporcionan una base experimental sólida frente a la cual comparar y validar de manera cruzada los resultados obtenidos en las simulaciones de MD descritas en el apartado anterior (ver sección 3.3.2).

4. Sputtering electrónico en sílice amorfa

La irradiación de sílice amorfa con iones pesados rápidos genera procesos complejos en la superficie del material, incluyendo la emisión de átomos y cambios significativos en su morfología. Este capítulo se ha centrado en analizar este fenómeno a través de simulaciones de dinámica molecular, complementadas con datos experimentales, para comprender los mecanismos que gobiernan la emisión de átomos y los cambios estructurales en la superficie del material. A lo largo del capítulo, se presentan los resultados de simulaciones detalladas que investigan cómo parámetros como el poder de frenado electrónico y el ángulo de incidencia del ion influyen en la cantidad de átomos emitidos y en las modificaciones superficiales observadas. El objetivo de este análisis fue identificar y caracterizar los principales mecanismos que regulan la evolución superficial bajo irradiación iónica, estableciendo correlaciones entre las observaciones experimentales y los resultados simulados. Estos hallazgos son relevantes no solo para comprender los procesos fundamentales, sino también para avanzar en el diseño de materiales más duraderos y eficientes a la irradiación iónica en condiciones de alta excitación electrónica.

4.1. Introducción

El sputtering electrónico en sílice amorfa irradiada con iones pesados rápidos (*Swift Heavy Ions*, SHI) se manifiesta mediante la emisión de átomos desde la superficie inducida por la alta excitación electrónica generada en el material. Este fenómeno ocurre debido a la transferencia de energía desde los electrones altamente excitados hacia la red atómica, lo que da lugar a un aumento muy rápido de la energía cinética de los átomos en la zona más superficial resultando en emisión de átomos y alteraciones significativas en la superficie del material, tales como cambios morfológicos y formación de cráteres.

El estudio experimental del sputtering electrónico ha permitido avanzar en la comprensión de los procesos de emisión atómica desde superficies irradiadas por SHI. La emisión total de átomos se ha medido directamente mediante análisis de detección de retroceso elástico (*Elastic Recoil Detection Analysis*, ERDA) realizados *in situ* durante la irradiación, proporcionando datos en tiempo real sobre la dinámica del sputtering [305]. También se han empleado arcos recolectores (*catchers*) (Figura 3.4b) para capturar los átomos emitidos, que son posteriormente analizados *ex situ* mediante técnicas de haz de iones como ERDA, espectrometría de retrodispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS) o análisis de reacción nuclear (*Nuclear Reaction Analysis*, NRA) [38, 41, 46–49, 306]. Estas técnicas permiten obtener información detallada sobre los tipos de átomos emitidos, la redistribución de elementos en la superficie del material y la identificación de isótopos específicos mediante reacciones nucleares inducidas. Aunque estas técnicas han aportado información relevante sobre la emisión total y diferencial de átomos, su interpretación enfrenta desafíos debido a la complejidad de las condiciones experimentales y la dispersión de los resultados disponibles, lo que subraya la necesidad de complementarlas con modelos teóricos y simulaciones.

En este contexto, las simulaciones de MD han demostrado ser una herramienta valiosa para analizar los mecanismos responsables de la emisión atómica y las modificaciones morfológicas en la sílice irradiada. En este trabajo, se empleó un modelo atomístico que implementa el concepto de "cilindro caliente" (ver sección 3.2.2), que simula la deposición localizada de energía en el material. Aunque este enfoque presenta ciertas simplificaciones, ha demostrado reproducir con notable precisión los datos experimentales disponibles.

Este capítulo presenta en detalle los resultados de las simulaciones realizadas y ofrece una visión integral de cómo las propiedades de la sílice amorfa se ven alteradas bajo irradiación iónica en régimen de alta excitación electrónica. El estudio es continuista con la línea de trabajo realizada por Alejandro Prada [307], ampliando el análisis de las correlaciones con los datos experimentales disponibles, destacando las implicaciones de los hallazgos tanto para la comprensión de estos fenómenos como para su aplicación en contextos científicos y tecnológicos.

4.2. Experimentos de sputtering electrónico en sílice amorfa

Los estudios experimentales sobre la emisión de átomos desde superficies de sílice amorfa bajo irradiación con SHI son limitados, pero han aportado información clave para comprender este fenómeno. Muchos de estos experimentos se han realizado utilizando iones con estados de carga en equilibrio [47–49, 305, 306], una condición que permite estimar con precisión el poder de frenado electrónico (S_e) mediante códigos como SRIM [308] o Geant4 [309–311]. Un hallazgo relevante de estas investigaciones es que la relación entre los átomos emitidos de oxígeno y silicio es de 2:1, coincidiendo con la estequiometría del material original [49].

La mayoría de los datos experimentales disponibles se obtuvieron para ángulos de incidencia pequeños ($\alpha < 30^\circ$) (Figura 3.3b), cubriendo un amplio rango de poderes de frenado, con valores de S_e que alcanzaron los 20 keV/nm [47, 49, 305]. Sin embargo, hay menos estudios disponibles para ángulos de incidencia mayores debido a las dificultades técnicas inherentes a estos experimentos. Para los casos de incidencia normal ($\alpha = 90^\circ$), se requirieron detectores anulares especializados situados a pocos milímetros de la zona de irradiación [48, 306]. Estos experimentos muestran que la emisión de átomos se produce únicamente cuando el poder de frenado supera un cierto umbral. La relación entre la emisión total (Y) y el poder de frenado electrónico sigue una dependencia del tipo:

$$Y = A \cdot S_e^n \quad (4.1)$$

donde A es un parámetro de ajuste y $n \sim 3$, como se observa en datos experimentales [49].

El ángulo de incidencia también juega un papel esencial en la emisión total de átomos. Los experimentos con poderes de frenado constantes donde se varía el ángulo de incidencia han mostrado que, a menor ángulo de incidencia, mayor es la cantidad de átomos emitidos. Esta relación se ha descrito mediante la expresión:

$$Y = Y_{90} \cdot \sin^{-d} \alpha \quad (4.2)$$

donde Y_{90} es la emisión total con un ángulo de incidencia normal y $d \sim 1.65$ [38].

Utilizando datos experimentales para ángulos α de 19–20°, se realizó un ajuste mediante la ecuación (4.1), obteniendo una representación precisa de la emisión total en ese rango específico de ángulos (línea continua azul de la Figura 4.1). Posteriormente, y a partir de ese ajuste, utilizando la expresión (4.2), se derivó una curva para obtener Y_{90} (línea discontinua roja de la Figura 4.1), que representa la emisión total en incidencia normal. Aunque los datos experimentales disponibles para $\alpha = 90^\circ$ son limitados, se observó una correlación razonable con esta predicción. Sin embargo, al extrapolar estas curvas hacia ángulos intermedios (de 25° y 40°), las predicciones pueden mostrar limitaciones, lo que destacaría la importancia de tener en

cuenta las dependencias no lineales y los distintos mecanismos que influyen en el sputtering según el régimen angular.

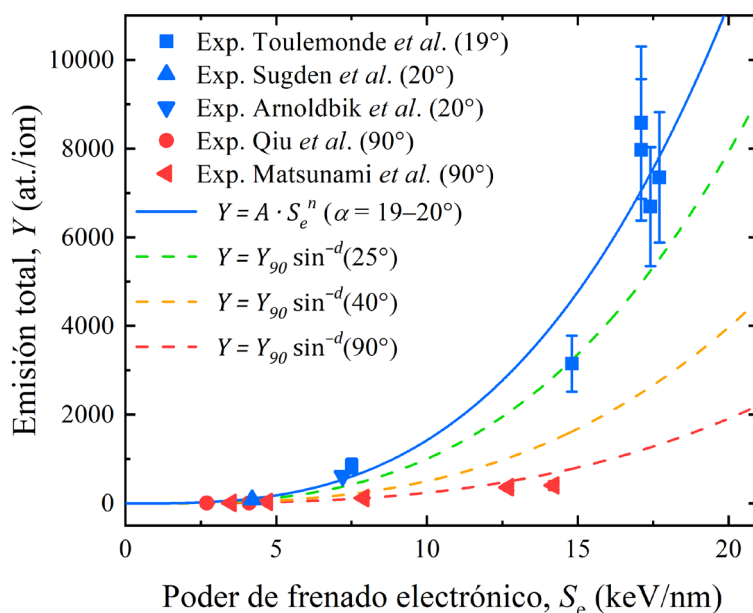


Figura 4.1. Emisión total de átomos desde sílice amorfa en función del poder de frenado electrónico, comparando datos experimentales y ajustes matemáticos. Los puntos representan datos experimentales para ángulos de incidencia α de 19°, 20° y 90° [47–49, 305, 306]. Las barras de error son una estimación conservadora del 10% de la emisión total. La línea continua azul corresponde al ajuste de los datos experimentales para ángulos de 19° y 20° utilizando la ecuación $Y = A \cdot S_e^n$. A partir de este ajuste, se determinó la emisión total para la dirección normal ($\alpha = 90^\circ$, línea discontinua roja) mediante la expresión $Y = Y_{90} \cdot \sin^{-d}\alpha$. Usando la misma expresión, se calcularon los ajustes de la emisión total para ángulos intermedios, de 25° y 40° (líneas discontinuas verde y naranja, respectivamente).

Además de la emisión total, algunos experimentos se han centrado en medir la emisión diferencial, que describe cómo varía la cantidad de átomos emitidos en función del ángulo polar de emisión (θ). Para estas mediciones, se emplearon arcos recolectores perpendiculares al plano de incidencia del ion (Figura 3.4b), observándose una distribución simétrica alrededor de la dirección normal a la superficie (Figura 4.2). Los resultados experimentales se ajustan a la expresión:

$$\frac{dY}{d\Omega} = A \cdot \cos^b \theta \quad (4.3)$$

donde A y b son parámetros de ajuste. En el caso de sílice irradiada con iones de oro de 190 MeV y un ángulo de incidencia de 19°, los datos experimentales muestran un valor de $b \sim 1.21$. Este parámetro refleja una emisión preferencial en la dirección perpendicular a la superficie [49].

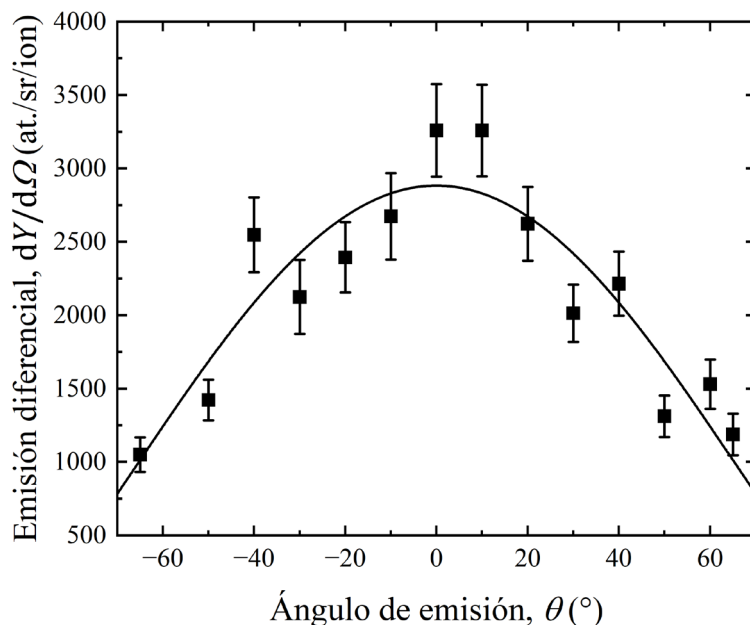


Figura 4.2. Emisión diferencial de átomos desde sílice amorfa irradiada con iones de oro de 190 MeV y un ángulo de incidencia de 19° , en función del ángulo polar de emisión. Los puntos representan datos experimentales de Toulemonde *et al.* [49], con un error conservador del 10%, y la línea sólida corresponde al ajuste con la expresión $dY/d\Omega = A \cdot \cos^b \theta$, donde $b \sim 1.21$. La gráfica muestra una distribución simétrica alrededor de la dirección normal a la superficie.

Estos experimentos aportan una base sólida para comprender el sputtering electrónico en sílice amorfa, revelando datos clave sobre el fenómeno. Sin embargo, algunos aspectos específicos del proceso siguen siendo difíciles de capturar exclusivamente mediante técnicas experimentales. De manera complementaria, las simulaciones de MD pueden emplearse para profundizar en los mecanismos subyacentes y examinar condiciones que resultan complejas de replicar en el laboratorio.

4.3. Resultados de las simulaciones

Los resultados de las simulaciones realizadas para analizar la emisión de átomos en sílice amorfa bajo irradiación iónica se obtuvieron considerando ángulos de incidencia α de 20°, 25°, 40° y 90°. Utilizando el modelo que incorpora el cilindro caliente inicial con un radio de 3.0 nm (ver sección 3.2.2) se exploró un rango de poderes de frenado electrónico de entre 10 y 20 keV/nm (Figura 4.3).

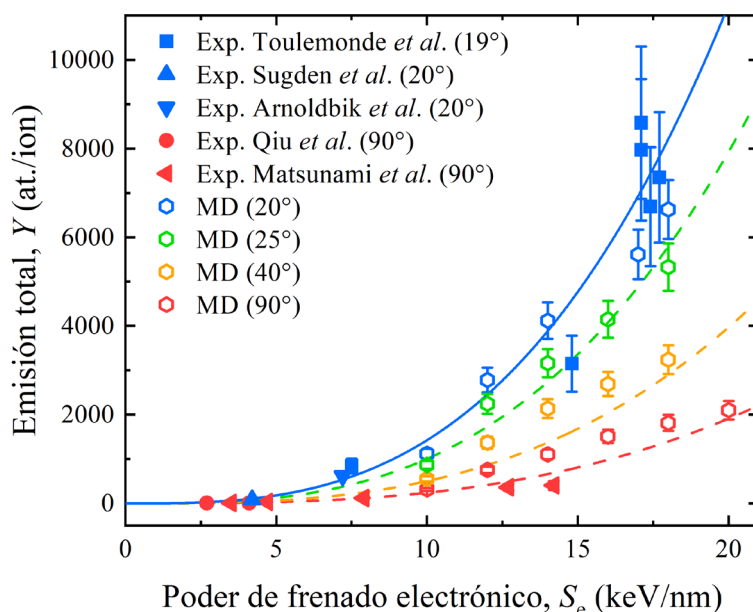


Figura 4.3. Emisión total de átomos desde sílice amorfa en función del poder de frenado electrónico, comparando datos experimentales, ajustes matemáticos y simulaciones de dinámica molecular (MD). Los puntos sólidos representan datos experimentales para ángulos de incidencia α de 19°, 20° y 90° [47–49, 305, 306], mientras que los huecos corresponden a los valores calculados por MD para ángulos de incidencia α de 20°, 25°, 40° y 90° simulando un cilindro caliente de radio $a = 3.0$ nm. Las barras de error en ambos conjuntos de datos son estimaciones conservadoras del 10%. La línea continua azul muestra el ajuste experimental para ángulos de 19° y 20° utilizando la ecuación $Y = A \cdot S_e^n$; mientras que las líneas discontinuas representan la predicción para diferentes ángulos, de 25°, 40° y 90°, mediante la expresión $Y = Y_{90} \cdot \sin^{-d}\alpha$.

Una característica destacada observada en los resultados es que la proporción de átomos de oxígeno y silicio emitidos sigue siendo aproximadamente 2:1, consistente con la estequiometría del material. Además, las simulaciones predicen que los átomos de oxígeno tienden a escapar como átomos individuales con mayor frecuencia a altos valores de S_e . Para un poder de frenado de 12 keV/nm y un ángulo de incidencia de 20°, aproximadamente una cuarta parte de los átomos de oxígeno son emitidos de forma individual, porcentaje que aumenta hasta cerca de un

tercio cuando el poder de frenado asciende a 20 keV/nm. En contraste, los átomos de silicio no suelen emitirse solos, sino como parte de clústeres que incluyen dos o tres átomos de oxígeno. Las simulaciones también arrojan información relevante sobre la emisión diferencial de átomos (ver sección 3.2.2). Los resultados muestran una distribución simétrica alrededor de la dirección normal a la superficie cuando el *catcher* está orientado perpendicularmente al plano de incidencia (Figura 4.4a). Estas distribuciones se ajustan a la expresión (4.3), donde el valor de $b > 1$ muestra una emisión preferencial hacia la dirección normal. Por otra parte, cuando el *catcher* está orientado en el plano de incidencia, la distribución deja de ser simétrica, reflejando la anisotropía en la emisión debida al ángulo de incidencia del ion (Figura 4.4b).

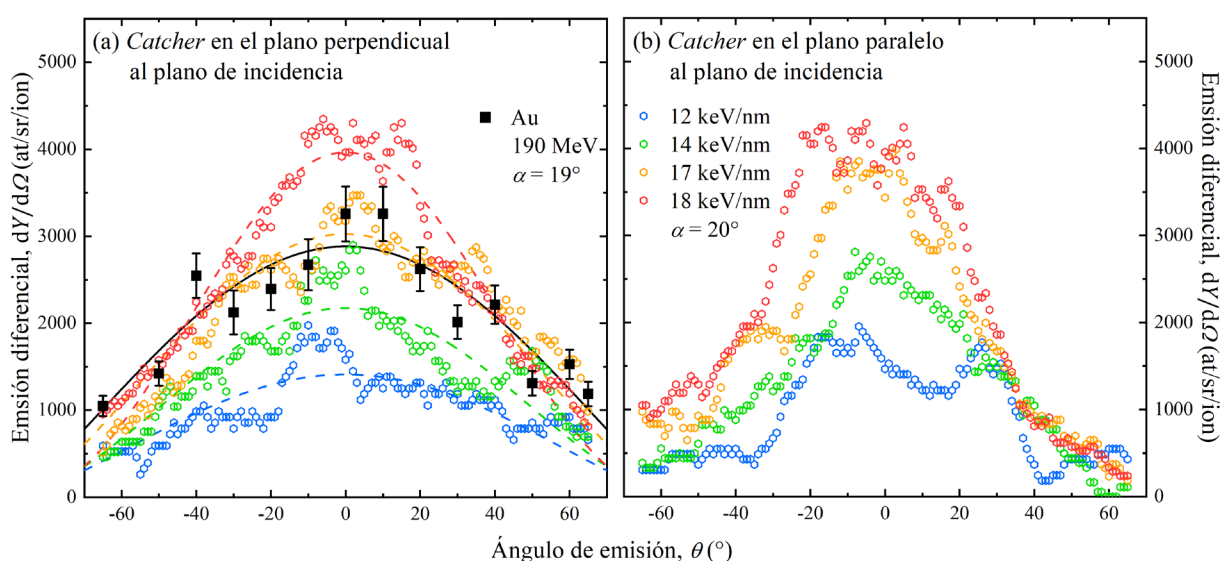


Figura 4.4. Emisión diferencial de átomos desde sílice amorfa en función del ángulo polar de emisión, comparando datos experimentales y simulaciones de dinámica molecular. En el panel (a), el *catcher* está orientado perpendicularmente al plano de incidencia, mostrando una distribución simétrica en torno a la dirección normal a la superficie. En el panel (b), el *catcher* está situado de forma paralela al plano del ion incidente, evidenciando una distribución asimétrica influenciada por el ángulo de incidencia. Los puntos sólidos representan datos experimentales obtenidos con iones de Au de 190 MeV (equivalente a $S_e = 17.1$ keV/nm) con un ángulo de incidencia $\alpha = 19^\circ$ [49]. Los puntos huecos corresponden a simulaciones realizadas para $\alpha = 20^\circ$. Las líneas continuas y discontinuas representan los ajustes a los datos experimentales y a las simulaciones, respectivamente, según la expresión $dY/d\Omega = A \cdot \cos^b \theta$.

Adicionalmente, la evolución de la superficie también fue capturada mediante instantáneas de las simulaciones en distintos tiempos (Figura 4.5). Así, para un ángulo de incidencia de 90° (Figura 4.5a), los primeros picosegundos muestran un desplazamiento masivo de átomos en la dirección radial del cilindro caliente, seguido de la emisión de los primeros átomos individuales, principalmente de oxígeno, tras los cuales se emiten los clústeres. Posteriormente, se observa la formación de un cráter con una morfología aproximada de doble cono y un borde distintivo generado por la acumulación de átomos emitidos con trayectorias rasantes. En el caso de ángulos oblicuos (20°) (Figura 4.5b), las simulaciones revelan un borde asimétrico, causado por la mayor proporción de átomos y clústeres que escapan en una dirección preferencial. En ambas

configuraciones, el proceso se estabiliza a partir de los 12 ps, momento en el cual la temperatura disminuye y dejan de emitirse átomos adicionales.

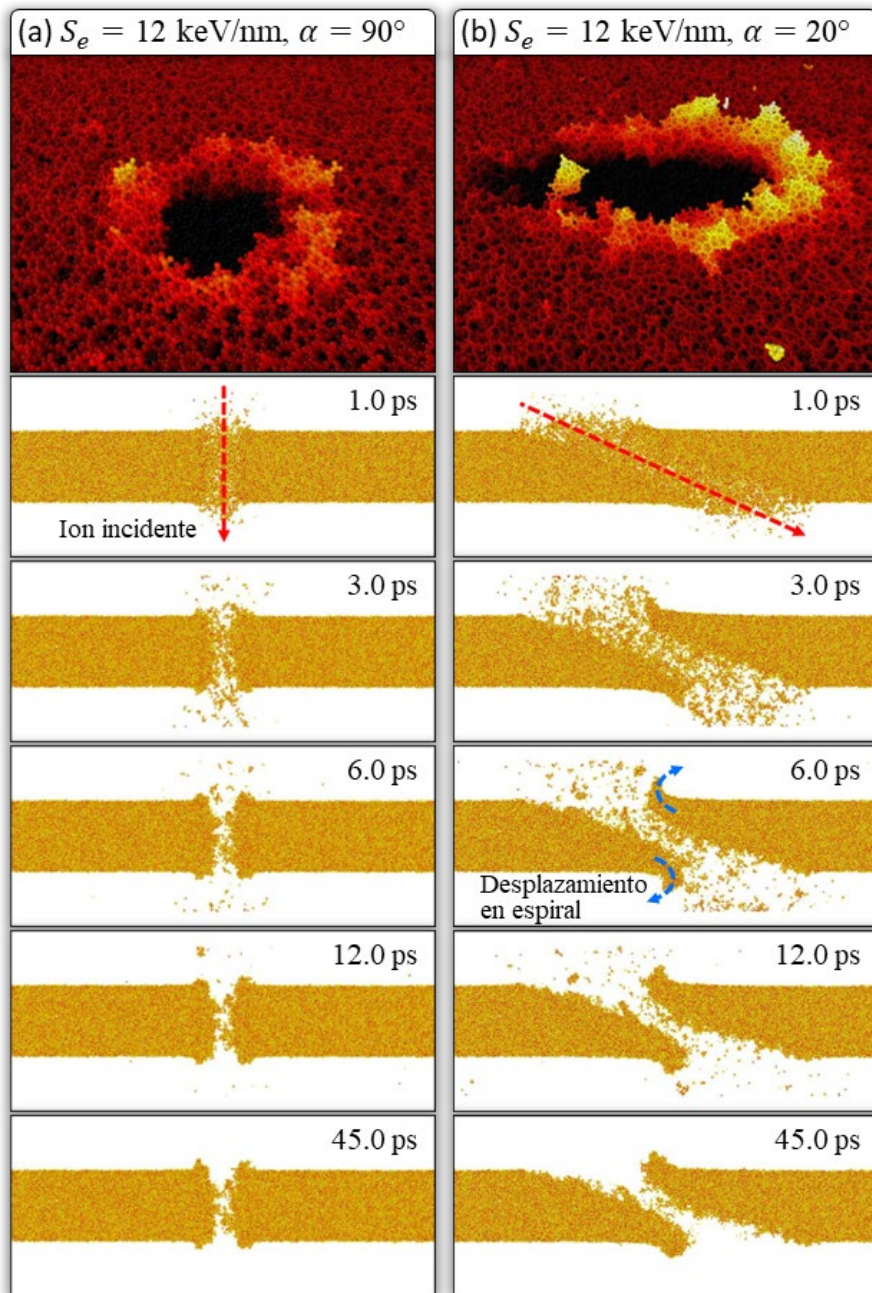


Figura 4.5. Simulaciones de dinámica molecular para sílice irradiada con un cilindro caliente de radio 3.0 nm y un poder de frenado electrónico de 12 keV/nm [307]. Los paneles muestran la evolución temporal de la superficie para un ángulo de incidencia de (a) 90° y (b) 20° , en secciones laterales de 2.5 nm de grosor centradas en el plano XZ . Los paneles superiores representan la vista tridimensional del cráter resultante después de 50 ps, donde los colores indican la altura en el eje Z . Las flechas rojas indican la dirección de incidencia del ion y las azules la dirección de movimiento de la sílice del cráter. Imágenes realizadas con la herramienta de visualización Ovito [312].

4.4. Discusión de los resultados

La comparación entre los rendimientos totales calculados y los datos experimentales muestra una excelente correlación, especialmente para ángulos de incidencia pequeños ($\alpha \sim 19\text{--}20^\circ$) (Figura 4.3). El comportamiento observado sigue la ley de potencia del poder de frenado (4.1), con un exponente $n \sim 3$, en línea con lo reportado previamente en la literatura. Para ángulos mayores, los rendimientos calculados también obedecen la ley del seno inverso (4.2), donde $d \sim 1.65$. Este acuerdo entre simulaciones y experimentos respalda la validez del modelo empleado, destacando su capacidad para reproducir tanto la dependencia energética como angular de la emisión total.

La composición de los átomos emitidos observada en las simulaciones refleja la conservación de la estequiometría del material, con una proporción oxígeno/silicio de 2:1. Este resultado es coherente con los datos experimentales, pero las simulaciones permiten identificar con mayor precisión cómo es la emisión de átomos de oxígeno y silicio, proporcionando detalles adicionales sobre su contribución relativa al sputtering. Los átomos de silicio, con cuatro enlaces en la red de sílice, tienden a formar clústeres junto al oxígeno, predominando configuraciones de uno o dos átomos de silicio con dos o tres átomos de oxígeno. Este patrón se intensifica a mayores valores de S_e , donde los cúmulos de mayor tamaño se vuelven más frecuentes. En contraste, los átomos de oxígeno, con solo dos enlaces, se emiten con mayor facilidad como átomos individuales, especialmente a altos valores de S_e . Este comportamiento puede atribuirse a la menor energía de enlace de los átomos de oxígeno en comparación con los de silicio. En la superficie, la energía de enlace es de 6.0 eV para el oxígeno y 19.9 eV para el silicio, mientras que en el interior del material estas energías aumentan a 9.5 eV y 27.8 eV, respectivamente [168]. Esta diferencia en la energía de enlace facilita la emisión de los átomos de oxígeno, especialmente cuando están en la superficie, en comparación con aquellos ubicados en regiones más profundas. De este modo, la mayor emisión de átomos a menor ángulo de incidencia puede explicarse considerando que, a medida que este disminuye, el cilindro caliente proyecta una mayor área sobre la superficie del material, lo que permite que se deposite energía en una región más amplia. En ángulos mayores, la proyección del cilindro sobre la superficie es más reducida, lo que implica que la energía depositada afecta a un menor número de átomos superficiales.

En relación con la emisión diferencial, los resultados muestran que, cuando el *catcher* está orientado perpendicularmente al plano de incidencia, la distribución angular es simétrica y se ajusta a la expresión (4.3), con $b > 1$ (Figura 4.4a). Este valor indica una preferencia por la emisión en la dirección normal, pero no lo suficientemente alta como para considerarse tipo *jet*, como ocurre en haluros alcalinos [38, 41, 46–48, 128–131, 134, 313]. En este caso, el ajuste de las simulaciones para un poder de frenado de 17 keV/nm y un ángulo de incidencia α de 20°

muestra una excelente concordancia con los datos experimentales obtenidos bajo condiciones similares ($S_e = 17.1 \text{ keV/nm}$ y $\alpha = 19^\circ$). Este acuerdo respalda la validez del modelo empleado para describir la emisión diferencial. Por otro lado, cuando el *catcher* está orientado en el plano de incidencia, la distribución se vuelve claramente anisotrópica, con mayor emisión en la dirección del avance del ion (Figura 4.4b). La capacidad del modelo para reproducir tanto la simetría como la anisotropía observadas en los experimentos refuerza su aplicabilidad para estudiar fenómenos de emisión en diferentes configuraciones angulares.

Las simulaciones de MD permiten identificar, además, tres mecanismos principales que explican los procesos responsables de la evolución superficial tras la irradiación iónica (resumidos en la Tabla 4.1): un mecanismo de eyección, un mecanismo colectivo y un mecanismo de fluencia (Figura 4.5). Estos mecanismos trabajan de manera complementaria para explicar la emisión de átomos, los desplazamientos atómicos coordinados y la formación de cráteres y bordes en la superficie irradiada.

1. Mecanismo de eyección: sucede durante los primeros instantes tras la deposición de energía en los átomos del cilindro caliente, es decir, a partir del primer picosegundo. Es entonces cuando tiene lugar la emisión directa de átomos individuales desde la superficie al superar su energía cinética a la energía de enlace. Según los resultados obtenidos, este proceso incluye dos contribuciones principales: en primer lugar, la energía transmitida por el ion rompe enlaces, liberando átomos individuales, principalmente de oxígeno, que son emitidos casi perpendicularmente a la superficie irradiada, como refleja el valor $b > 1$ en la expresión (4.3). En segundo lugar, la energía residual depositada en la región afectada provoca la ruptura de enlaces en átomos cercanos, que son emitidos con trayectorias más inclinadas hacia el exterior. Esto incrementa el rango angular de emisión, produciendo un sputtering diferencial caracterizado por la emisión de átomos en un conjunto de ángulos más amplio.
2. Mecanismo colectivo: este mecanismo ocurre aproximadamente 3 ps después de la deposición inicial de energía en la red. Se caracteriza por el movimiento coordinado de los átomos, tanto los que se encuentran lejos de la superficie como los ubicados en el interior del cilindro caliente. Estos átomos disipan la energía depositada en dirección radial, desplazándose simultáneamente hacia afuera. Este desplazamiento genera un aumento de presión en las inmediaciones de la región afectada, incrementando la densidad local, creando estrés residual y provocando la formación de defectos puntuales en la red [287]. Como consecuencia, se producen deformaciones en la superficie que dan lugar a la aparición de un cráter con un borde evidente, que actúa como un centro de nucleación, capturando y frenando partículas emitidas desde el interior del material, lo que contribuye a su crecimiento continuo y refuerza la estructura del cráter durante la evolución superficial.

3. **Mecanismo de fluencia:** describe el movimiento en espiral de los átomos cercanos a la superficie que no logran escapar debido a la pérdida progresiva de energía antes de alcanzar la superficie libre. Estos átomos, aunque no poseen suficiente energía para romper enlaces, se desplazan siguiendo un proceso de transferencia de calor: la energía se disipa tanto en dirección axial, hacia la superficie, como en dirección radial, hacia el volumen del material. La combinación de estos desplazamientos genera el movimiento en espiral que contribuye a la formación del borde característico del cráter. A partir de los 12 ps, el sistema comienza a estabilizarse térmicamente, y hacia los 50 ps se alcanza el equilibrio térmico, momento en el cual no se observan cambios adicionales significativos en la estructura del material.

Tabla 4.1. Resumen de los mecanismos identificados en la evolución superficial de la sílice irradiada. Se indican el rango temporal en el que cada mecanismo domina, su causa principal y los efectos que desencadena sobre el material. Se incluye también la fase de termalización, que describe la estabilización térmica y estructural del sistema tras la finalización de los procesos dinámicos.

Mecanismo	Tiempo	Causa	Efecto
Eyección	~ 1 ps	Ruptura de enlaces	Emisión de átomos
Colectivo	~ 3 ps	Propagación de energía	Mov. radial y formación de cráter
Fluencia	~ 6 ps	Transferencia de energía	Mov. en espiral y crecimiento del borde
Termalización	> 12 ps	Disipación de energía	Termalización y equilibrio estructural

La sílice amorfa irradiada con una alta excitación electrónica experimenta efectos permanentes en su superficie, principalmente en forma de cráteres. Estos cráteres se caracterizan por una pérdida de volumen debida a la emisión de átomos (mecanismo de eyección), la formación de un borde alrededor del cráter (mecanismo de fluencia) y la generación de tensiones residuales (mecanismo colectivo). Este efecto ha sido observado cuando la excitación electrónica es producida por medio de ablación láser [314, 315]. La estructura final del cráter depende del poder de frenado electrónico del ion incidente, y se pueden distinguir dos valores umbral de este parámetro: el umbral de daño, asociado a cambios permanentes en la red de sílice [41, 47], y el umbral de sputtering, necesario para la emisión masiva de átomos, siendo el primero siempre menor que el segundo. El umbral de daño puede determinarse mediante irradiaciones de volumen y se encuentra en un rango de 2 a 5 keV/nm, dependiendo de la energía específica del ion [287]. En cambio, el umbral de sputtering es más difícil de establecer debido a su dependencia con múltiples parámetros, como el ángulo de incidencia, el efecto de velocidad, la preparación de la superficie y la presencia de defectos preexistentes, entre otros.

Cuando el poder de frenado electrónico de un ion supera el umbral de daño pero permanece por debajo del umbral de sputtering, se genera una depresión superficial como consecuencia de las tensiones residuales inducidas en el material [67], pero no se forma un borde alrededor del cráter. En cambio, si el poder de frenado es superior al umbral de sputtering, se produce una

pérdida significativa de volumen debido a la emisión de átomos (mecanismo de eyección) y tensiones residuales en la sílice generadas por la disipación de energía (mecanismo colectivo). En estas condiciones, los átomos superficiales con suficiente energía para romper parcialmente sus enlaces son emitidos y reubicados alrededor de la depresión, formando el borde del cráter. Cuando el poder de frenado es lo suficientemente alto como para provocar ablación, el material sufre una emisión masiva de átomos, lo que da lugar a la formación de un agujero. La estructura final de la superficie estaría dominada principalmente por el mecanismo de eyección.

4.5. Conclusiones

Durante este capítulo se ha estudiado la evolución superficial de la sílice amorfa irradiada con iones en el régimen de alta excitación electrónica mediante simulaciones atómicas de MD. Los resultados obtenidos muestran que el modelo utilizado es capaz de reproducir de manera cuantitativa la emisión de átomos, tanto total como diferencial, observados en experimentos de sputtering. La buena correlación entre los datos experimentales y las simulaciones en un amplio rango de poderes de frenado indica que la evolución superficial está dominada principalmente por efectos térmicos.

Con este análisis detallado se identificaron tres mecanismos principales responsables del comportamiento de los átomos involucrados en el proceso. El mecanismo de eyección, que tiene su origen en la energía depositada en la red y provoca la ruptura de enlaces y la emisión de átomos individuales y clústeres. El mecanismo colectivo, asociado al desplazamiento coordinado de los átomos en dirección radial hacia el exterior de la región afectada y su posterior interacción con los átomos circundantes, generando modificaciones permanentes en la densidad, la concentración de defectos y otras propiedades estructurales como la formación de cráteres. Y, finalmente, el mecanismo de fluencia, que afecta a los átomos cercanos a la superficie que no poseen suficiente energía para escapar del material y contribuye a la formación del borde característico del cráter describiendo un movimiento en espiral.

La metodología desarrollada podría ser aplicada a otros materiales que experimentan evolución superficial dominada por efectos térmicos tras la irradiación. Es previsible que, bajo condiciones similares, se obtengan predicciones cuantitativas precisas del fenómeno de sputtering electrónico, siempre que se disponga de los potenciales interatómicos adecuados. En cambio, en materiales donde la emisión superficial esté dominada por efectos no térmicos, será necesario un enfoque más sofisticado para alcanzar resultados cuantitativos y una comprensión completa de los fenómenos involucrados.

Los resultados obtenidos tienen implicaciones en distintos campos de estudio. El modelo desarrollado permite predecir modificaciones morfológicas a escala nanométrica, como la formación de cráteres y sus rebordes. En trabajos futuros, la combinación de esta metodología con técnicas experimentales, como la microscopía de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM), aplicada a muestras irradiadas, podría aportar información más detallada sobre los mecanismos responsables de la formación de cráteres y permitir un análisis cuantitativo de su geometría, lo que puede resultar de interés para aplicaciones orientadas a la fabricación controlada de estructuras nanoporosas [316]. Otra área relevante donde esta metodología puede aplicarse es en el estudio de la evolución del polvo interestelar. En este contexto, los iones de hierro de

origen interestelar, que alcanzan energías del orden de 100 MeV (equivalentes a un poder de frenado de aproximadamente 7 keV/nm en la superficie de sílice) [317], pueden provocar un efecto significativo en el material irradiado. Según los resultados, cada ion incidente, especialmente en condiciones de incidencia rasante, puede generar la emisión de hasta 1000 átomos. La acumulación de este proceso durante millones de años podría desempeñar un papel clave en la evolución del polvo interestelar [318]. Asimismo, los efectos de partículas energéticas son relevantes en otros contextos astrofísicos, como la erosión superficial en discos de escombros [319] o en materiales presentes en el sistema solar [320]. Además, la eyección preferencial de átomos de oxígeno podría influir directamente en la carga eléctrica del polvo interestelar y en su evolución química, que son aspectos relevantes dentro del desarrollo de los modelos astroquímicos [321].

5. Formación de cavidades en nanopartículas de plata

La irradiación de nanopartículas metálicas con pulsos láser ultracortos induce transformaciones estructurales profundas en el sistema, como la formación de cavidades internas, que impactan significativamente en sus propiedades ópticas y morfológicas. Este capítulo se centra en analizar cómo las nanopartículas de plata embebidas en matrices de sílice amorfa responden a este tipo de excitación energética, utilizando simulaciones de dinámica molecular y comparándolas con datos experimentales. Asimismo, se exploran los mecanismos responsables de la formación de cavidades, los factores que determinan su tamaño y estabilidad, y los efectos acumulativos de múltiples pulsos láser. Finalmente, se investigan los cambios en la respuesta óptica de las nanopartículas, destacando cómo estas transformaciones pueden sintonizarse para aplicaciones específicas. Este análisis busca proporcionar una comprensión integral de los procesos físicos y químicos involucrados, con lo que podrían establecerse algunas bases para el diseño de materiales nanoestructurados con propiedades ópticas y geométricas controladas.

5.1. Introducción

La irradiación de NPs metálicas con pulsos láser ultracortos genera transformaciones estructurales significativas, como la formación de cavidades internas, que impactan de manera notable sus propiedades ópticas. Este fenómeno ocurre debido a la transferencia rápida de energía desde los electrones excitados hacia la red atómica, lo que produce expansiones locales en las nanopartículas (NPs) y, eventualmente, la formación de cavidades en su interior. Estos cambios estructurales están estrechamente relacionados con la posición y amplitud del LSPR (*Localized Surface Plasmon Resonance*) (ver sección 2.2.4), una propiedad óptica clave en aplicaciones como fotónica y diseño de sensores.

El estudio experimental de este proceso ha avanzado mediante técnicas de irradiación con pulsos láser de femtosegundos y análisis espectroscópicos *in situ*, lo que ha permitido monitorizar los cambios ópticos en las NPs durante y después de la irradiación. Estas observaciones experimentales han mostrado cómo la formación de cavidades depende de parámetros tales como la fluencia láser, el tamaño de la NP y la naturaleza de la matriz circundante, en este estudio, sílice amorfa. Sin embargo, la interpretación de estos resultados enfrenta retos debido a la complejidad de los procesos involucrados y la dispersión de los datos experimentales. Esta interpretación subraya la necesidad de modelos teóricos y simulaciones que complementen los experimentos.

A este respecto, las simulaciones de MD son una buena herramienta para explorar los mecanismos que gobiernan la formación de cavidades y para evaluar cómo diferentes condiciones de irradiación afectan las propiedades finales de las NPs. Este capítulo presenta un análisis detallado de estos procesos, combinando resultados experimentales y simulaciones para ofrecer una visión integral de los cambios morfológicos y ópticos en las NPs irradiadas. Además, se destacan las implicaciones de estos hallazgos, no solo para una comprensión más profunda del fenómeno, sino también para el desarrollo de materiales nanoestructurados con propiedades diseñadas a medida.

5.2. Resultados experimentales

Con el objetivo de estudiar la evolución estructural y óptica de NPs de plata embebidas en sílice amorfa bajo irradiación láser, se realizaron experimentos utilizando pulsos ultracortos. Las muestras fueron preparadas mediante implantación de iones y un posterior tratamiento térmico. Tras la irradiación con pulsos láser, de longitud de onda de 400 nm, su evolución óptica se monitorizó en tiempo real mediante espectroscopía UV-Visible, lo que permitió identificar transformaciones significativas en la respuesta plasmónica de las NPs (ver sección 3.3.3).

La evolución de los espectros de absorción óptica para las muestras irradiadas con distintas fluencias (24, 27 y 31 J/m²) revela un desplazamiento considerable en la posición del LSPR (Figura 5.1). Inicialmente, el pico del LSPR se encuentra alrededor de los 400 nm, pero tras la irradiación se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores, alcanzando los 550 nm para las fluencias más altas. Además, el pico del LSPR se ensancha significativamente, lo que sugiere una modificación estructural en las NPs. Sin embargo, la intensidad global del plasmón no disminuye notablemente, indicando que no hay una desaparición significativa de las NPs, sino principalmente transformaciones en su morfología interna.

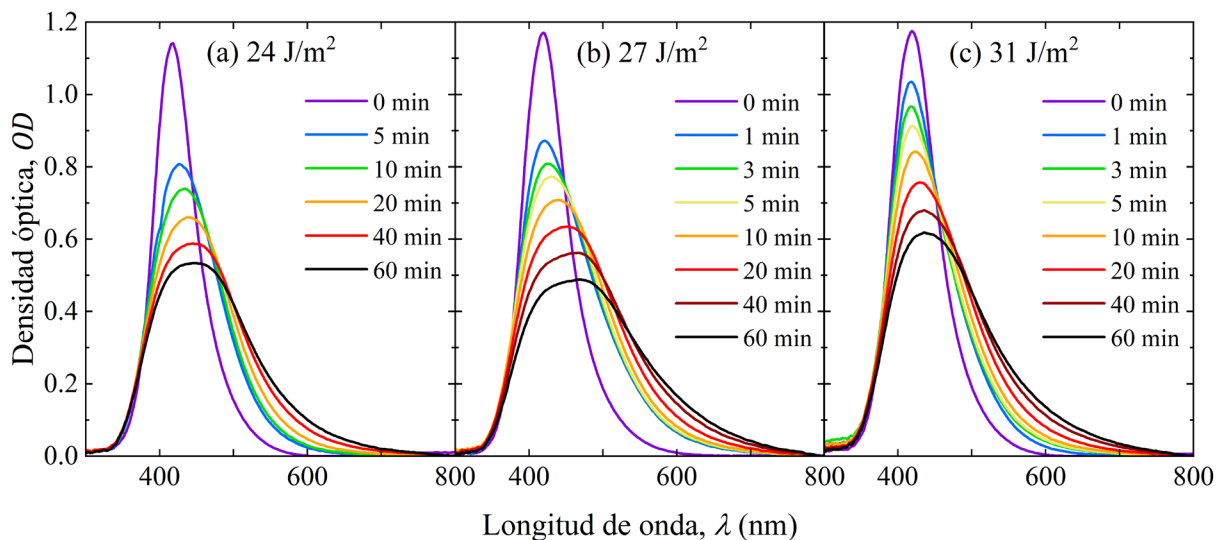


Figura 5.1. Evolución temporal de los espectros de absorción óptica para muestras de sílice que contienen nanopartículas de plata, irradiadas con pulsos láser ultracortos de 400 nm, con una frecuencia de 1 kHz y una fluencia de (a) 24 J/m², (b) 27 J/m² y (c) 31 J/m².

Para analizar de forma cuantitativa estas observaciones, los espectros experimentales fueron ajustados utilizando la herramienta MieLab [297] siguiendo una metodología ya descrita anteriormente [322]. Este procedimiento ha permitido extraer parámetros geométricos relevantes para cada fluencia, como el radio de las cavidades formadas y los radios promedio y desviaciones estándar del tamaño de las NPs (Figura 5.2a). A partir de estos datos, se calculó la relación

de aspecto en función del tiempo de irradiación (Figura 5.2b). Los resultados muestran una dependencia clara entre la fluencia láser y la evolución estructural de las NPs, con una mayor proporción de cavidades internas y desplazamientos del LSPR para las fluencias más altas.

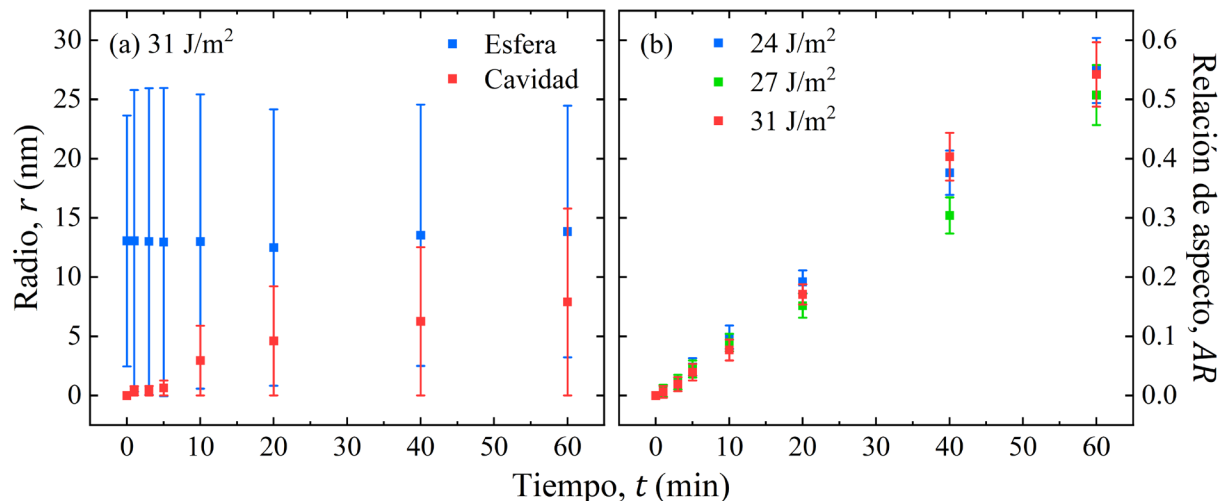


Figura 5.2. (a) Radios de las nanopartículas (azul) y de las cavidades (rojo) en función del tiempo de irradiación para una fluencia de 31 J/m^2 . Las barras de error representan la desviación estándar de la distribución empleada para calcular los radios de las cavidades y las nanopartículas. (b) Relación de aspecto promedio de las nanopartículas de plata huecas en función del tiempo de irradiación, obtenida a partir del ajuste de los espectros de absorción óptica.

5.3. Resultados de las simulaciones


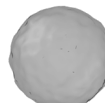
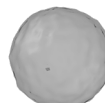
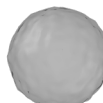
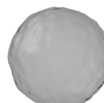
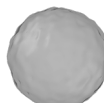
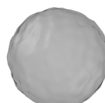

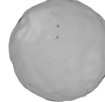
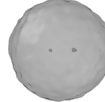
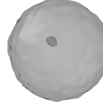
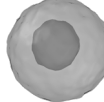
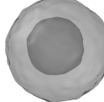
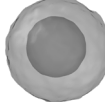

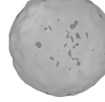
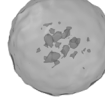
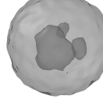

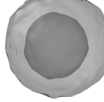
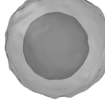

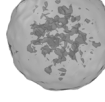
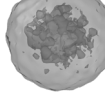
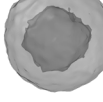
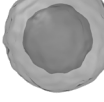
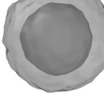

Para comprobar la bondad del modelo atomístico desarrollado para estudiar la evolución de las NPs de plata embebidas en sílice bajo irradiación de pulsos láser ultracortos (ver sección 3.3.2), se realizaron una serie de simulaciones analizando NPs con radios de 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm, que alcanzaron temperaturas máximas de entre 1000 y 5000 K en un intervalo de 7 ps. Con el objetivo de facilitar la interpretación de los resultados, se han tabulado los valores de las temperaturas alcanzadas, así como sus equivalentes en términos de energía absorbida por átomo y fluencia láser, empleando la herramienta MieLab [297], para cada tamaño de NP (Tabla 5.1). Estos valores representan las condiciones energéticas correspondientes a las simulaciones cuyos resultados se muestran de forma gráfica, facilitando la derivación de las relaciones entre temperatura, energía absorbida y fluencia.

Tabla 5.1. Valores equivalentes de temperatura máxima alcanzada, T , energía absorbida por átomo, E_{abs} , y fluencia láser, F , para nanopartículas de radio r de 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm. Los valores tabulados representan las condiciones energéticas de las simulaciones mostradas en esta sección.

r (nm)	T (K)	E_{abs} (eV/at)	F (J/m ²)
3.0	1500	0.40	8.4
	1600	0.43	9.0
	2000	0.55	11.5
	3000	0.83	17.4
5.0	1700	0.47	7.0
	1800	0.50	7.5
	2500	0.68	10.2
	4000	1.03	15.5
7.5	2400	0.64	9.0
	2500	0.66	9.3
	3000	0.79	11.1
	5000	1.24	17.4
10.0	1500	0.36	6.4
	1600	0.40	7.1
	1800	0.47	8.4
	2000	0.54	9.6
	2100	0.57	10.2
	3000	0.82	14.6
	5000	1.26	22.5

Para ilustrar la evolución de las NPs durante la irradiación, se muestran instantáneas que capturan diferentes etapas del proceso (Tabla 5.2): desde el inicio de la irradiación (0 ps), pasando por el momento en que la NP alcanza su temperatura máxima (7 ps), hasta la fase de enfriamiento posterior (> 7 ps), debida a la disipación de energía hacia la matriz de sílice circundante. Como resultado del aumento inicial de temperatura, las NPs experimentan una expansión antes de que se produzca la formación de cavidades, alcanzando radios finales de 3.5, 5.8, 8.5 y 11.5 nm para los tamaños iniciales de 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm, respectivamente. Estas imágenes también revelan claramente la formación de cavidades en el interior de las NPs cuando su temperatura supera un valor crítico. Conforme la temperatura aumenta, la formación de cavidades es precedida por la aparición de múltiples cavidades pequeñas que se combinan rápidamente para formar una cavidad interna bien definida. Además, el tamaño de la cavidad crece con el incremento de la temperatura. En todas las simulaciones, este proceso es irreversible: una vez formada la cavidad, no colapsa debido al rápido enfriamiento producido por la transferencia de energía hacia la matriz de sílice.

Tabla 5.2. Instantáneas que muestran la formación de cavidades en nanopartículas de plata de 5.0 nm de radio bajo diferentes rampas de temperatura que alcanzan su máximo, T , a los 7 ps. La formación de cavidades internas requiere alcanzar una temperatura mínima, que puede traducirse en términos de energía absorbida por átomo de plata y de fluencia (ver Tabla 5.1). Para temperaturas más altas, el proceso es precedido por la aparición de múltiples vacíos pequeños. Imágenes realizadas con la herramienta de visualización Ovito [312].

T (K)	0 ps	7 ps	15 ps	20 ps	30 ps	50 ps	100 ps
1700							
1800							
2500							
4000							

La estructura microscópica de las NPs se analizó calculando la función de correlación de pares, $g(r)$, en diferentes pasos de tiempo. Inicialmente, las NPs exhiben la estructura FCC característica de la plata cristalina. Después de la deposición de energía (a los 7 ps), la función $g(r)$ muestra una estructura altamente desordenada, lo que indica que la NP se ha fundido. Esta configuración desordenada persiste tras 100 ps, incluso aunque la NP se haya enfriado hasta

casi la temperatura ambiente. Este desorden mostrado por la función $g(r)$ sugiere que la NP no se recristaliza después de un enfriamiento rápido (Figura 5.3a). La formación de la cavidad también se acompaña de un cambio en el perfil de densidad atómica de la NP. Antes de la irradiación, la densidad es uniforme y corresponde a la de la plata sólida. Sin embargo, mientras se forma la cavidad, la densidad alcanza valores cercanos a los de la plata líquida, retornando, después del enfriamiento, a la densidad inicial (Figura 5.3b).

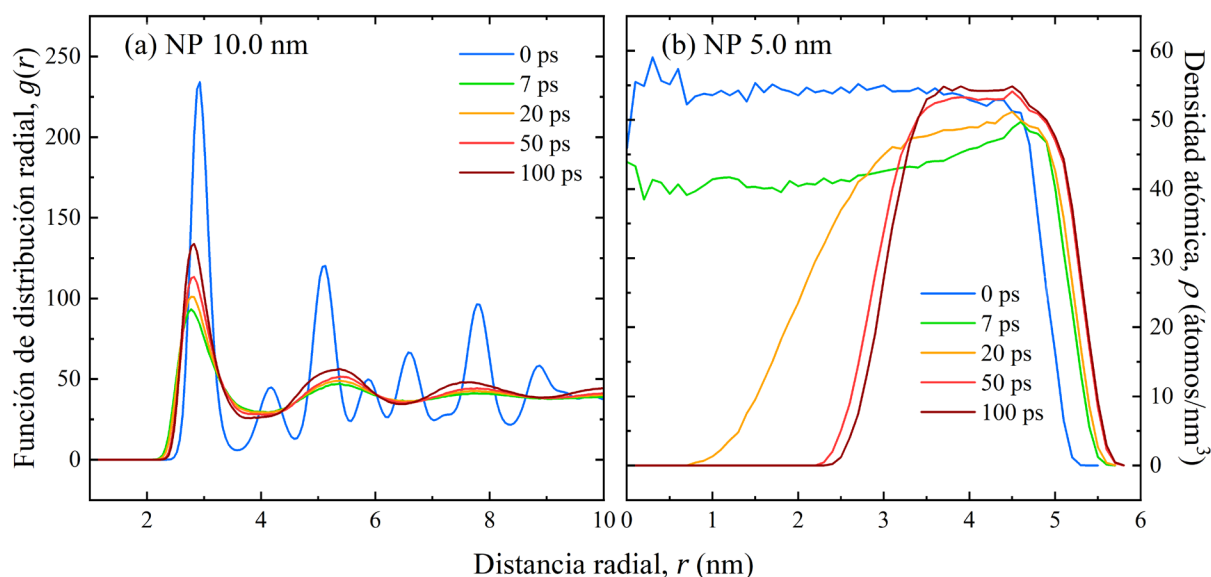


Figura 5.3. (a) Evolución temporal de la función de distribución radial para una nanopartícula de 10.0 nm de radio calentada hasta 2100 K en 7 ps. La estructura FCC inicial (0 ps) evoluciona a una más desordenada después de la irradiación láser (7 ps) y permanece desordenada incluso después del enfriamiento (100 ps). (b) Evolución temporal de la densidad atómica, ρ , en función de la distancia radial de una nanopartícula de 5.0 nm de radio calentada hasta 2500 K en 7 ps. La densidad, que inicialmente corresponde con la de la plata sólida, disminuye durante la formación de la cavidad, alcanzando valores similares a los de la plata líquida. Finalmente, la densidad vuelve al valor correspondiente de la plata sólida.

Para comparar los resultados con los obtenidos de manera experimental, se ha representado la relación de aspecto en función de la energía media absorbida por átomo (Figura 5.4). De este modo, una relación de aspecto igual a cero indica la ausencia de cavidad, mientras que valores mayores reflejan el tamaño relativo de la cavidad respecto a la NP. Los resultados de las simulaciones muestran que la formación de cavidades ocurre de manera abrupta una vez que se supera un umbral energético específico, el cual depende del tamaño de la NP (Tabla 5.3). Este comportamiento discreto indica que las cavidades no crecen progresivamente a medida que aumenta la energía absorbida, sino que aparecen repentinamente al alcanzar el umbral crítico. Además, el tamaño de las cavidades aumenta con la energía absorbida y la energía requerida para alcanzar una relación de aspecto específica es mayor para NPs de mayor tamaño.

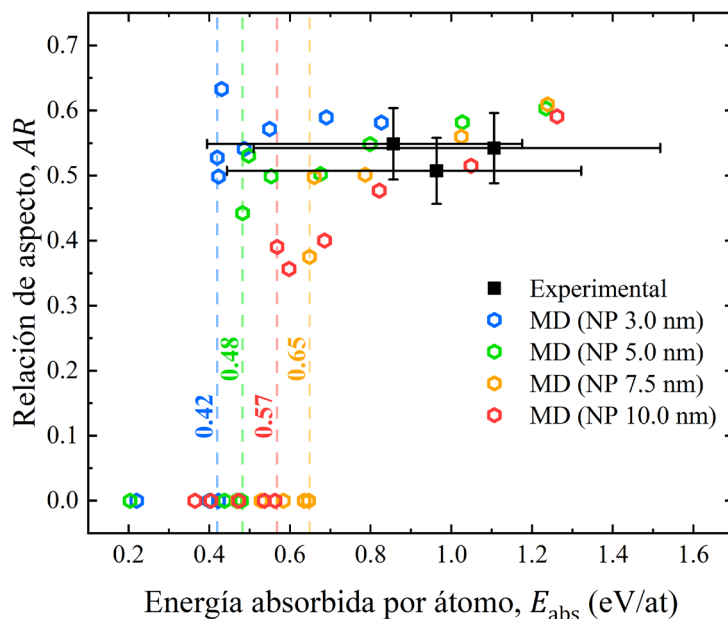


Figura 5.4. Relación de aspecto entre el tamaño de las nanopartículas y el de las cavidades internas en función de la energía media absorbida por átomo en las nanopartículas de plata obtenido mediante experimentos (negro) y cálculos de dinámica molecular (MD). Se observa un salto discreto en la formación de cavidades: para nanopartículas de 3.0 nm de radio el umbral energético es 0.42 eV/átomo (azul), para 5.0 nm es 0.48 eV/átomo (verde), para 7.5 nm es 0.65 eV/átomo (naranja) y para 10.0 nm es 0.57 eV/átomo (rojo). Estos valores están destacados en la leyenda de la figura como los puntos donde ocurre el salto discreto, una línea discontinua se ha añadido para facilitar su visualización. Los resultados muestran que la formación de cavidades en las nanopartículas de plata está dentro del margen de error ofrecido por los datos experimentales (barras horizontales), que reflejan las diferencias en la energía absorbida por átomo entre nanopartículas más grandes (donde domina la dispersión) y nanopartículas más pequeñas (donde domina la absorción).

Tabla 5.3. Rangos de tiempo de decaimiento térmico, τ , y valores umbrales para la formación de cavidades en nanopartículas de plata de diferentes radios r . Los umbrales se presentan tanto en términos de energía absorbida por átomo, E_{abs} , como de fluencia láser, F . Además, la tabla incluye los valores necesarios para alcanzar una relación de aspecto, AR , de al menos 0.5, también expresados en energía absorbida por átomo y fluencia láser. Todos los valores son para una longitud de onda láser de 400 nm.

r (nm)	τ (ps)	Umbral		Umbral para $AR \geq 0.5$	
		E_{abs} (eV/at)	F (J/m ²)	E_{abs} (eV/at)	F (J/m ²)
3.0	11.0–16.7	0.42	8.8	0.42	8.8
5.0	25.1–34.6	0.48	7.3	0.50	7.5
7.5	47.4–57.9	0.65	9.1	0.79	11.1
10.0	77.5–93.6	0.57	10.1	1.05	18.7

Las simulaciones de MD también permitieron analizar la evolución temporal de la temperatura de las NPs tras el pulso láser. Para facilitar la visualización, la temperatura se normalizó respecto a su valor máximo alcanzado al final de la rampa térmica (Figura 5.5). El enfriamiento sigue un comportamiento exponencial, con un tiempo característico de decaimiento que, independientemente de la temperatura máxima alcanzada, es proporcional al tamaño de la NP (ver

Tabla 5.3). Un aspecto destacado en la evolución térmica es la aparición de un pequeño *plateau* que coincide con el momento de formación de la cavidad interna. Este *plateau* es más evidente para fluencias cercanas al umbral crítico, cuando la temperatura máxima es apenas suficiente para inducir la formación de cavidades (~ 1800 K para NPs de 5.0 nm, ~ 2500 K para NPs de 7.5 nm y ~ 2100 K para NPs de 10.0 nm). En las NPs de 3.0 nm, este efecto no es perceptible, probablemente debido a su dinámica de enfriamiento más rápida y a los efectos dominantes de la superficie. En fluencias más altas, donde la temperatura máxima es significativamente mayor, este *plateau* desaparece. Al inicio del proceso de enfriamiento, se establece un marcado gradiente térmico dentro de la NP, con temperaturas más elevadas en el centro y un mínimo localizado en la interfaz con la matriz de sílice, resultado de la disipación de calor hacia el entorno (Figura 5.6). Posteriormente, tras la formación de la cavidad, la temperatura se homogeniza radialmente, manteniéndose constante en el interior de la NP.

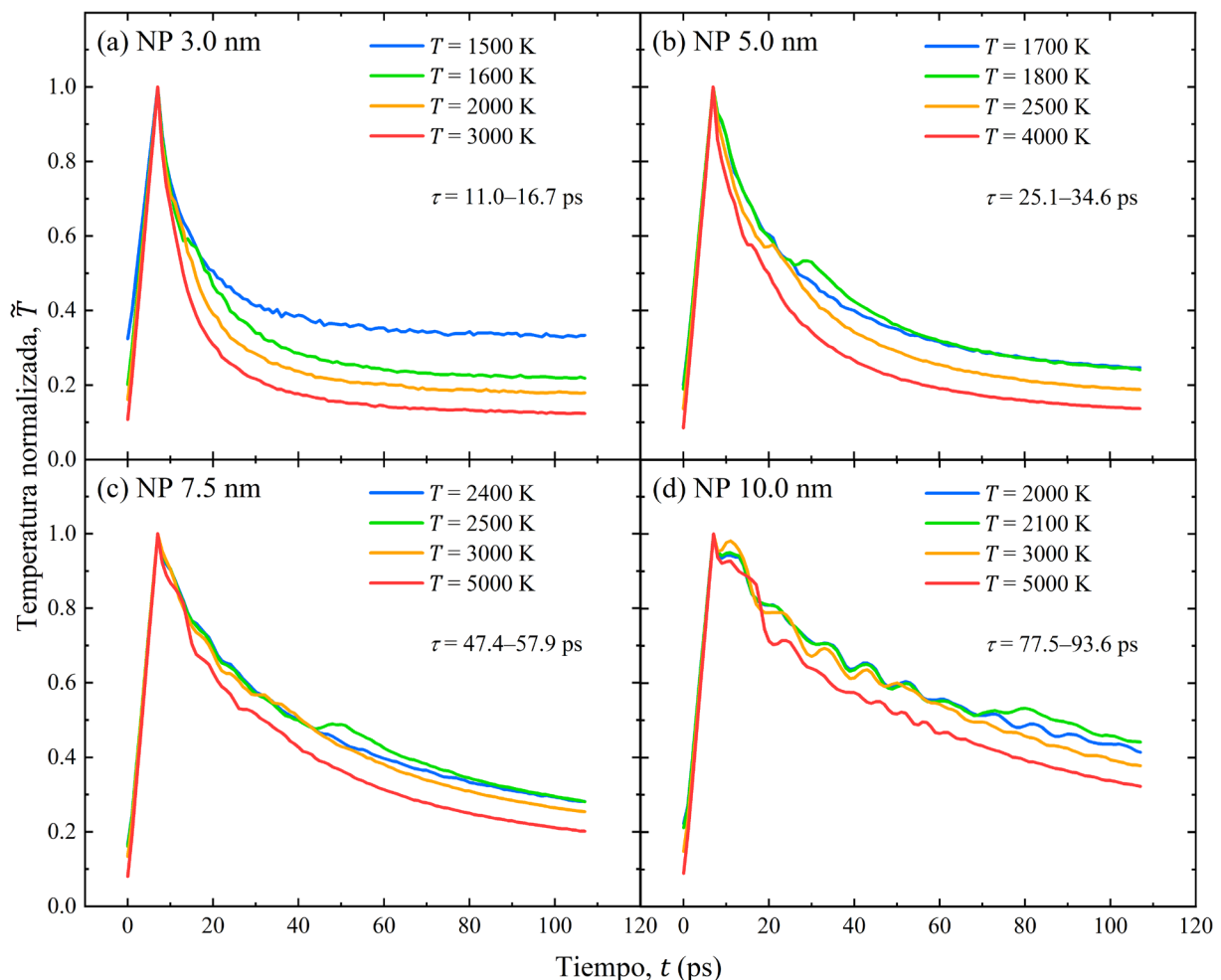


Figura 5.5. Evolución temporal de la temperatura de las nanopartículas normalizada respecto al valor máximo alcanzado (a 7 ps) para nanopartículas de radios de (a) 3.0 nm, (b) 5.0 nm, (c) 7.5 nm y (d) 10.0 nm. Se muestra también el rango de tiempos de decaimiento térmico correspondiente a cada tamaño. Se observa un pequeño *plateau* para nanopartículas de 5.0, 7.5 y 10.0 nm (líneas verdes), que coincide con el momento de formación de la cavidad. Además, se aprecian fluctuaciones térmicas notables en las nanopartículas de 10.0 nm.

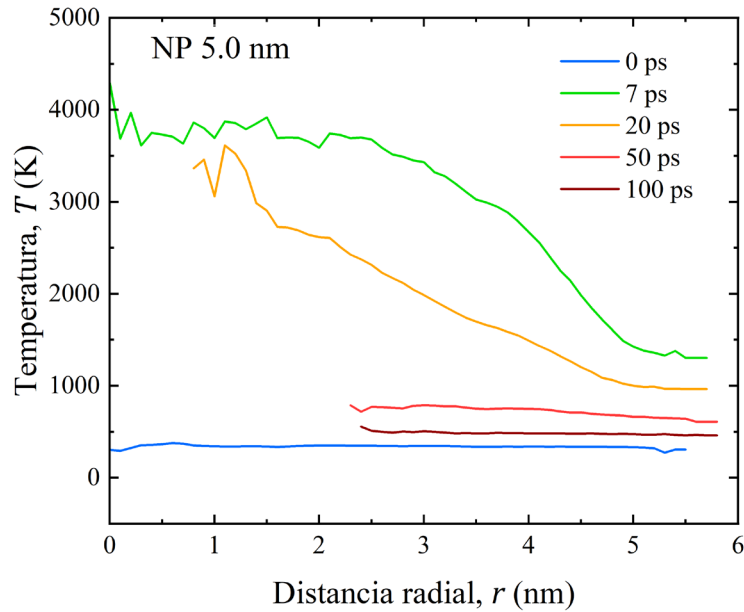


Figura 5.6. Evolución temporal del perfil de temperatura de una nanopartícula de 5.0 nm de radio calentada hasta 2500 K (en promedio) en 7 ps. El calentamiento inicial (7 ps) y el posterior enfriamiento de la nanopartícula muestra un perfil de temperatura no uniforme, con el mínimo situado en la interfaz plata-sílice.

La evolución temporal de la relación de aspecto de las NPs fue analizada utilizando el algoritmo de Montecarlo descrito en la sección 3.3.2 (Figura 5.7). Los resultados muestran que, a mayor temperatura de la NP, la cavidad interna se forma más rápidamente. Además, se observan fluctuaciones en el tamaño de la cavidad interna para las temperaturas más altas y que puede verse en la formación de múltiples cavidades pequeñas (Tabla 5.2), un efecto que es más evidente en las NPs de mayor tamaño. El tiempo requerido para la formación de la cavidad es proporcional al tamaño de la NP cuando la temperatura máxima alcanzada es la misma (como se puede observar en las NPs de 3.0, 7.5 y 10.0 nm de radio que alcanzan 3000 K). De este modo, la formación de la cavidad toma aproximadamente 50–80 ps para NPs con un radio de 10.0 nm, 30–50 ps para NPs de 7.5 nm, 20–30 ps para NPs de 5.0 nm y menos de 20 ps para NPs de 3.0 nm. Estas diferencias reflejan la relación entre el tamaño de la NP y la velocidad de las dinámicas internas. Una vez formada, la cavidad tarda un tiempo adicional en alcanzar su tamaño final durante la fase de enfriamiento de la NP. Esta fase de crecimiento puede extenderse por varios decenas de picosegundos, dependiendo del tamaño de la NP y la fluencia del láser. Sin embargo, esta fase es autolimitante, ya que la formación de la cavidad desplaza la posición del LSPR, reduciendo significativamente la capacidad de la NP para absorber energía a la longitud de onda del láser y previniendo cambios adicionales inducidos por el pulso láser.

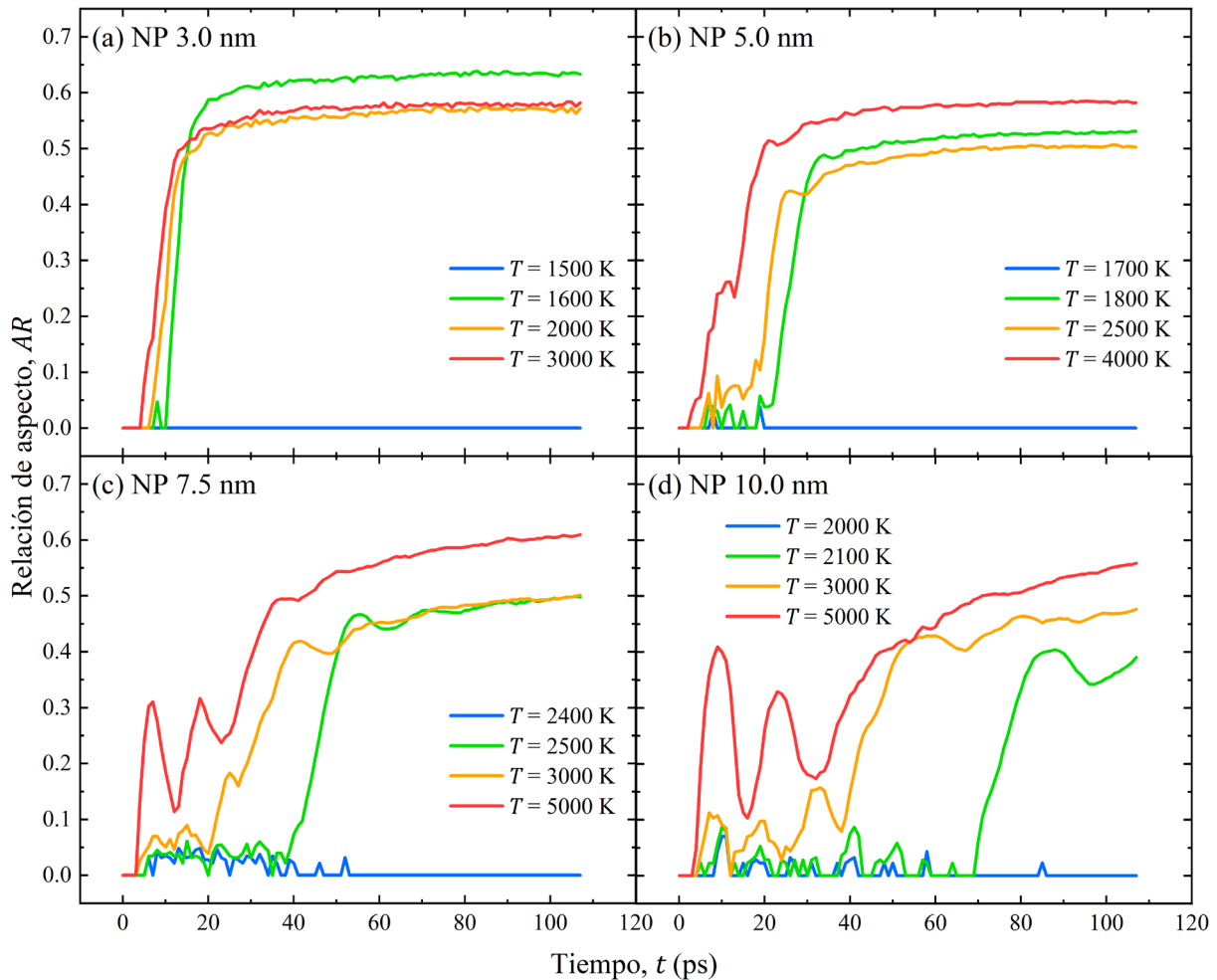


Figura 5.7. Evolución temporal de la relación de aspecto para nanopartículas con radios de (a) 3.0 nm, (b) 5.0 nm, (c) 7.5 nm y (d) 10.0 nm durante 107 ps. A mayores temperaturas máximas alcanzadas, la cavidad aparece más rápidamente; sin embargo, las nanopartículas de mayor tamaño requieren más tiempo para completar la formación de la cavidad.

Aunque la formación de cavidades en las NPs puede lograrse mediante un único pulso láser, para NPs más grandes puede ser necesario recurrir a múltiples pulsos sucesivos. Por este motivo, se llevaron a cabo simulaciones adicionales para estudiar el efecto acumulativo de múltiples pulsos láser. En estas simulaciones, tras la evolución inicial de las NPs irradiadas, se añadió una fuerza de fricción al sistema a través de la ecuación de Langevin para enfriar las partículas hasta 300 K (ver sección 3.3.2), asegurando la estabilidad estructural y optimizando el uso de recursos computacionales. Esto permitió preparar las NPs para ser irradiadas con un nuevo pulso láser bajo condiciones controladas. Para analizar este efecto, se simuló múltiples pulsos en NPs de 10.0 nm de radio utilizando fluencias por debajo del umbral (fluencias subumbrales) necesario para la formación de cavidades con un único pulso (Figura 5.8), identificado previamente (ver Tabla 5.3). Para ello, se estudiaron los efectos de múltiples pulsos con energías de 0.36, 0.40 y 0.47 eV/átomo (correspondientes a temperaturas máximas de 1500, 1600 y 1800 K, respectivamente), todas ellas por debajo del umbral de 0.57 eV/átomo (correspondiente

a una temperatura máxima de 2100 K). Estas energías absorbidas pueden traducirse en términos de fluencia, resultando en valores de 6.4, 7.1, 8.4 y 10.2 J/m² (ver [Tabla 5.1](#)).

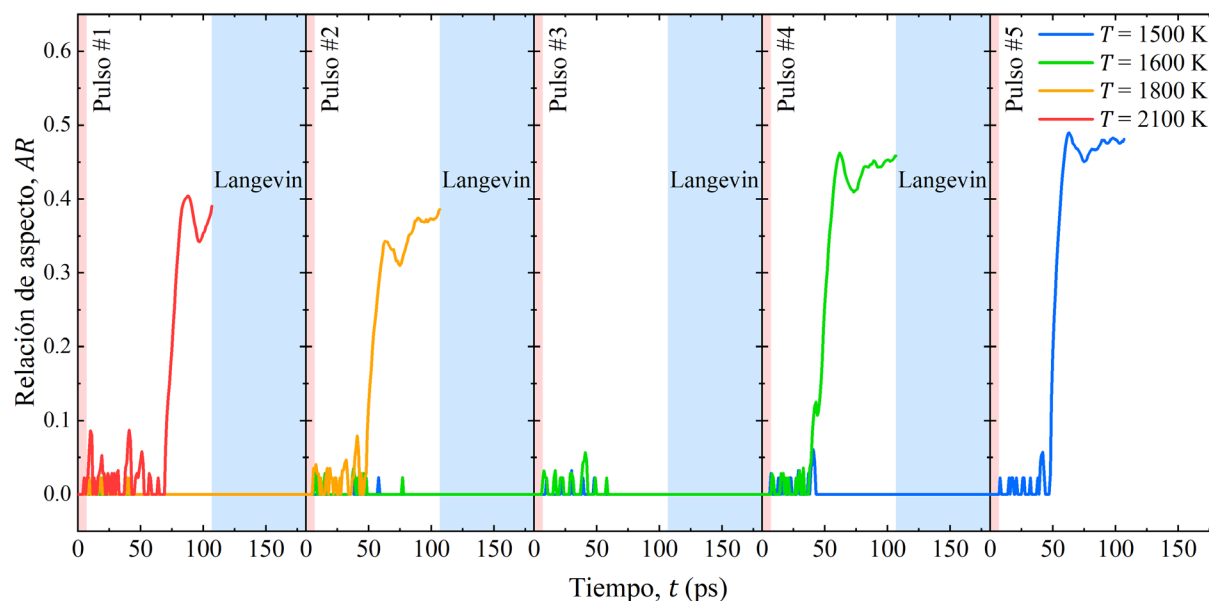


Figura 5.8. Evolución temporal de la relación de aspecto en nanopartículas de plata con un radio de 10.0 nm, irradiadas con un único pulso (rojo) y con múltiples pulsos láser de diferentes fluencias (naranja, verde y azul). El área sombreada en rojo indica los 7 ps correspondientes al incremento lineal de temperatura (pulso láser), mientras que el área sombreada en azul marca el intervalo de aplicación de la fuerza de fricción de tipo Langevin (de 75 ps de duración). El resto del tiempo, las nanopartículas evolucionan bajo el ensamble NVE. La formación de la cavidad interna requiere un único pulso para fluencias altas (rojo), mientras que para fluencias más bajas son necesarios dos (naranja), cuatro (verde) o cinco pulsos (azul), destacando el aumento en el número de pulsos necesarios a medida que disminuye la fluencia.

Los resultados muestran que la formación de cavidades con un único pulso requiere una fluencia mínima de 10.1 J/m². Sin embargo, con múltiples pulsos, es posible lograr cavidades con fluencias más bajas. En concreto, para una fluencia de 8.4 J/m² son necesarios dos pulsos; para 7.1 J/m², se requieren cuatro pulsos; y para 6.4 J/m², se necesitan cinco pulsos. Esto demuestra que es posible inducir cavidades en las NPs mediante un efecto acumulativo, utilizando pulsos de menor fluencia que los necesarios para un único pulso.

El análisis de la función de correlación de pares radiales, $g(r)$, revela que, incluso antes de la formación de cavidades, cada pulso láser aumenta progresivamente el desorden dentro de la estructura de la NP ([Figura 5.9](#)). El primer pulso induce una pérdida del orden cristalino y los pulsos subsiguientes mejoran aún más la amorfización.

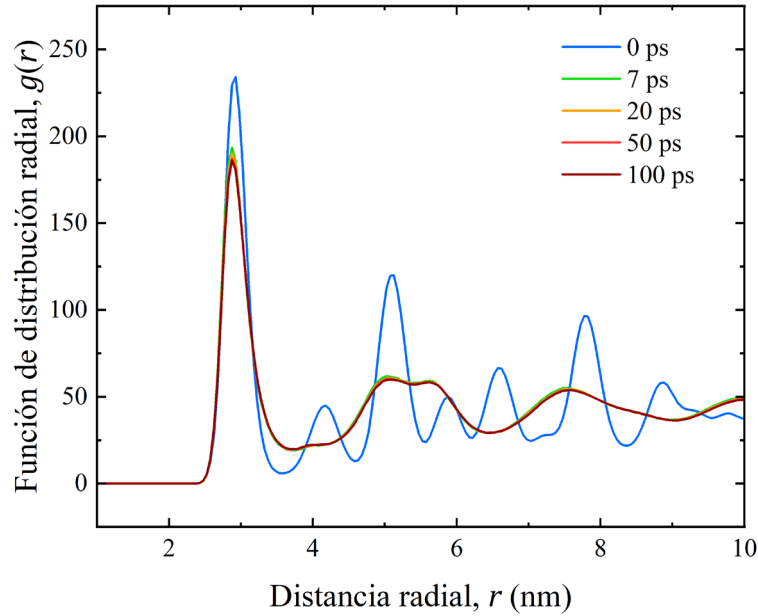


Figura 5.9. Evolución temporal de la función de distribución radial para una nanopartícula de 10.0 nm irradiada con múltiples pulsos subumbrales. El primer pulso induce una pérdida del orden cristalino, mientras que los pulsos subsiguientes aumentan progresivamente el desorden. Esta modificación estructural se acumula con cada disparo.

Los cambios geométricos en las NPs debidos a la aparición de cavidades internas afectan de manera significativa a su respuesta óptica. Las eficiencias de dispersión, Q_{sca} , y absorción, Q_{abs} , se calcularon para NPs con radios de 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm, explorando su dependencia con la relación de aspecto y la longitud de onda (Figura 5.10). Los resultados muestran que, a medida que la relación de aspecto aumenta, los máximos de ambas eficiencias se desplazan hacia longitudes de onda mayores (*redshift*). Es decir, en el caso de NPs sólidas, el LSPR se encuentra en torno a los 400 nm (coincidiendo con la longitud de onda del segundo armónico de un láser de Ti:Zafiro). Sin embargo, a medida que la cavidad interna se agranda, esta resonancia experimenta un notable desplazamiento hacia el rojo. Como consecuencia, las NPs con cavidades más grandes absorben significativamente menos energía a la longitud de onda del láser. Para todos los tamaños de NP estudiados, este cambio del LSPR se hace mucho más notorio cuando la relación de aspecto alcanza valores superiores a 0.5. De hecho, para relaciones de aspecto inferiores a 0.3, no hay un cambio significativo del LSPR.

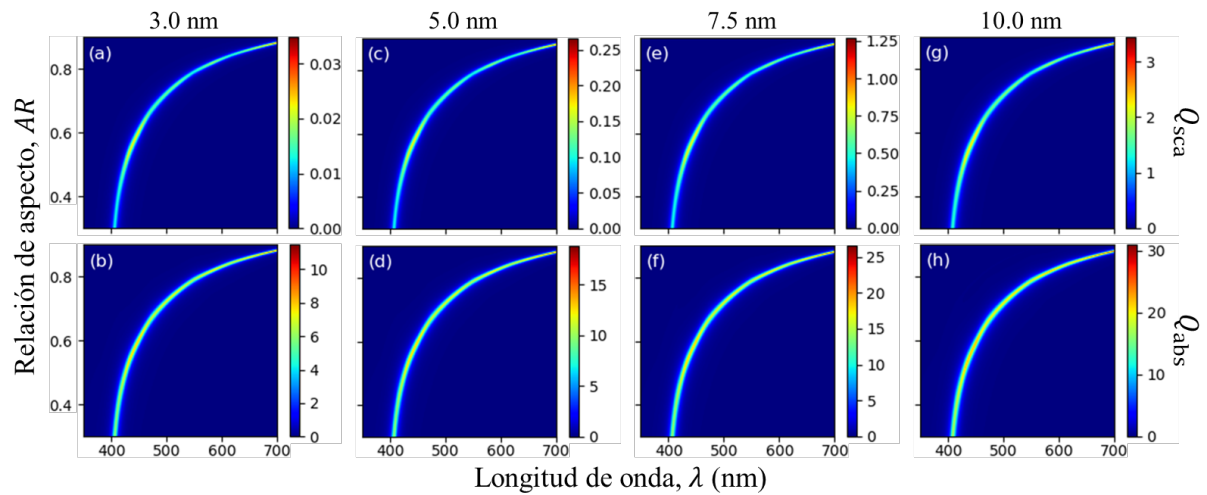


Figura 5.10. Eficiencias de dispersión (Q_{sca} , paneles superiores) y absorción (Q_{abs} , paneles inferiores), de nanopartículas de plata con radios de (a, b) 3.0, (c, d) 5.0, (e, f) 7.5 y (g, h) 10.0 nm, en función de la relación de aspecto y la longitud de onda. Se observa un cambio significativo en ambas eficiencias cuando la relación de aspecto supera un valor de 0.5.

5.4. Discusión de los resultados

Para interpretar los resultados experimentales, es esencial considerar las propiedades iniciales de las muestras irradiadas. Como se ha descrito en trabajos previos [292], las NPs fabricadas mediante implantación iónica presentan una dispersión significativa en su tamaño. Este hecho implica que partículas de diferentes tamaños tienen secciones eficaces de absorción y dispersión distintas, lo que afecta su interacción con el haz láser. En particular, la absorción óptica es dominante en NPs más pequeñas, mientras que la dispersión tiene mayor relevancia en NPs de mayor tamaño. Esto genera una cinética compleja con al menos tres comportamientos diferenciados: en primer lugar, las partículas muy pequeñas (con radios $r < 2-3$ nm) probablemente se desintegran tras el pulso láser, y sus átomos pueden reagruparse posteriormente para formar una nueva NP o ser absorbidos por partículas más grandes, en un proceso conocido como *Ostwald ripening* [323]; en segundo lugar, las partículas de mayor tamaño ($r > 20$ nm) apenas son afectadas por los pulsos láser bajo las condiciones de irradiación empleadas en este trabajo; finalmente, las partículas de tamaño intermedio son aquellas que se expanden por el pulso láser, formando cavidades internas. El efecto combinado de estos tres comportamientos se observa en los espectros de absorción (Figura 5.1). Algunas NPs forman cavidades que desplazan la longitud de onda del plasmón hacia el rojo, mientras que otras permanecen como nanoesferas sólidas, sin que su banda plasmónica se vea alterada por la irradiación. Tras una hora de irradiación, los espectros alcanzan un estado relativamente estable, lo que sugiere que ciertas partículas han sido modificadas de forma significativa (es decir, se ha producido una cavidad) y dejan de interactuar con el haz láser, mientras que otras permanecen demasiado estables y no son afectadas por los pulsos. En estudios recientes, se ha mostrado que esta dispersión en el tamaño inicial de las NPs puede atenuarse mediante técnicas de fabricación basadas en haces láser huecos y el uso de moduladores espaciales, capaces de generar NPs con diámetros más controlados [324].

Las simulaciones de MD muestran una notable concordancia con los datos experimentales al reproducir tanto las dinámicas de formación de cavidades como las condiciones necesarias para su aparición. En particular, los umbrales energéticos determinados en las simulaciones coinciden con las observaciones experimentales, destacando que NPs más grandes requieren energías más altas para formar cavidades, mientras que las NPs más pequeñas logran esta transición con menor energía. Además, la relación de aspecto simulada sigue las tendencias observadas experimentalmente (Figura 5.4), lo que valida la capacidad del modelo atomístico para capturar los factores clave que gobiernan el proceso, como el tamaño de la NP y la disipación de energía hacia la matriz de sílice. El modelo atomístico desarrollado revela que la formación de cavidades internas en las NPs se divide en tres etapas principales (resumidas en la Tabla 5.4):

1. **Expansión inicial:** durante la irradiación láser, los átomos de la NP ganan energía cinética rápidamente, lo que produce una gran movilidad de átomos e incluso una pequeña difusión de átomos de plata en la matriz de sílice. Este movimiento puede causar la formación intermitente de pequeñas cavidades dentro de la NP, cuyo volumen combinado puede describirse como el radio de una cavidad esférica de volumen equivalente. Sin embargo, la aparición de este conjunto de cavidades no implica necesariamente la formación de una cavidad estable.
2. **Formación de la cavidad:** a medida que la temperatura de la NP disminuye debido a la rápida disipación de energía hacia la sílice circundante, los átomos de plata pierden energía cinética mientras se desplazan radialmente, dejando un vacío en el interior de la NP, modificando su estructura y su densidad atómica (Figura 5.3). Este proceso marca el inicio de la formación de una cavidad interna bien definida.
3. **Estabilización de la cavidad:** durante el enfriamiento, la cavidad se estabiliza gracias a la eficiente disipación de energía hacia la matriz de sílice. Para NPs más pequeñas, la cavidad se forma más rápidamente debido a una mayor tasa de enfriamiento y un volumen menor. En cambio, para NPs más grandes, la redistribución de la energía interna y la formación de la cavidad requieren más tiempo. En esta etapa, la estructura atómica de la NP se encuentra completamente desordenada y la densidad de la corona esférica que la forma retorna al valor inicial.

Tabla 5.4. Resumen de las etapas identificadas en la evolución de la formación de cavidades en nanopartículas de plata. Se indican el rango temporal en el que cada uno tiene lugar (para cada tamaño de nanopartícula estudiado: 3.0, 5.0, 7.5 y 10.0 nm de radio) y su causa principal.

Etapa	Tiempo (ps)				Causa
	3.0 nm	5.0 nm	7.5 nm	10.0 nm	
Expansión inicial	< 10	< 20	< 40	< 70	Incremento de energía cinética
Formación de la cavidad	10–20	20–35	40–55	70–85	Disipación radial de energía
Estabilización	> 20	> 35	> 55	> 85	Enfriamiento vía sílice

Como ejemplo de estas etapas, para una temperatura alcanzada de 3000 K, una NP de 10.0 nm exhibirá una primera etapa más larga que una NP de 7.5 nm, con un inicio más tardío en la formación de la cavidad, ya que requiere más tiempo para redistribuir la energía interna (Figura 5.7c y Figura 5.7d). Por el contrario, una NP de 3.0 nm que alcanza los 3000 K, tendrá una formación de cavidades más rápida debido a su mayor velocidad de enfriamiento y su menor volumen, lo que resalta el impacto del tamaño de las NPs en la evolución de estas etapas.

Además, la formación de cavidades depende de un umbral energético mínimo que varía con el tamaño de la NP (Tabla 5.3). Por debajo de este umbral, las NPs experimentan una expansión menor sin llegar a formar cavidades.

En el caso de NPs en sílice amorfa, la formación de cavidades es irreversible, a diferencia de NPs en vacío [124]. Esto se debe a que, mientras las NPs en vacío pueden expandirse y contraerse libremente, las embebidas en sílice están restringidas por los átomos de la matriz, que limitan el movimiento de los átomos de plata una vez que la temperatura disminuye. Esto tiene dos efectos principales: en primer lugar, la expansión inicial de la NP se ve considerablemente limitada; mientras que, por otra parte, las cavidades formadas no colapsan, debido a que los átomos más externos de plata quedan ligados a los átomos de la matriz mediante enlaces atómicos. Este comportamiento ha sido también observado en estudios previos con NPs metálicas embebidas en matrices vítreas y dieléctricas [121, 128], en los que se observa una dinámica de formación de cavidades internas como resultado de la irradiación con pulsos láser ultracortos. Además, la tasa de disipación térmica de la matriz de sílice también juega un papel crucial en la estabilización de las cavidades, siendo más rápida en NPs más pequeñas. Esto explica por qué la formación de cavidades ocurre antes en NPs de menor tamaño en comparación con aquellas de mayor radio.

Por otra parte, la rápida disipación de energía impide la reorganización atómica dentro de la NP, impidiendo la recuperación de su estructura cristalina FCC inicial. La función de correlación de pares confirma que, incluso después del enfriamiento, la NP conserva una configuración desordenada, similar a la de un líquido, lo que sugiere que la recristalización se suprime debido a una movilidad atómica insuficiente a bajas temperaturas (Figura 5.3a). Este efecto es más pronunciado en las NPs más pequeñas, donde la velocidad de enfriamiento es incluso más rápida, lo que limita aún más la difusión atómica y la reorganización estructural. Junto con estos cambios estructurales, la densidad atómica de la NP disminuye cuando se está formando la cavidad, alcanzando valores cercanos a los de la plata líquida y recuperando la densidad original cuando se ha enfriado nuevamente. Esto sugiere que la formación de la cavidad está impulsada por la expansión de la NP y la difusión atómica en lugar de un proceso de densificación.

Por otro lado, la fuerte dependencia del LSPR con la relación de aspecto proporciona una herramienta para ajustar con precisión las propiedades ópticas de las NPs plasmónicas. Al controlar el desplazamiento del LSPR, es posible diseñar NPs que funcionen como filtros ópticos altamente selectivos, capaces de absorber longitudes de onda específicas de luz en función de su tamaño y relación de aspecto. Este control permite un amplio rango de aplicaciones nanotecnológicas que requieren la manipulación precisa de la respuesta óptica de las NPs.

El desplazamiento de la LSPR es especialmente notable para relaciones de aspecto superiores a 0.5 (Figura 5.10), un comportamiento que puede explicarse mediante la teoría de hibridación de plasmones (*plasmon hybridization theory*) [115]. En las simulaciones de MD, donde la relación de aspecto alcanzada fue de al menos 0.5, se observa que la energía absorbida por átomo necesaria para la formación de cavidades aumenta con el tamaño de la NP (Tabla 5.3). Aunque las simulaciones abarcan únicamente cuatro tamaños de NP, los datos pueden ajustarse a un

modelo matemático que describe esta relación entre el tamaño de la NP y la energía absorbida por átomo (Figura 5.11). Este modelo sugiere que, para relaciones de aspecto superiores a 0.5, el desplazamiento del LSPR alcanza niveles suficientemente significativos como para que la NP deje de interactuar eficientemente con posteriores pulsos láser de longitud de onda de 400 nm. Esto se traduce en una menor absorción de energía en los pulsos subsiguientes, lo que limita las modificaciones estructurales adicionales en la NP.

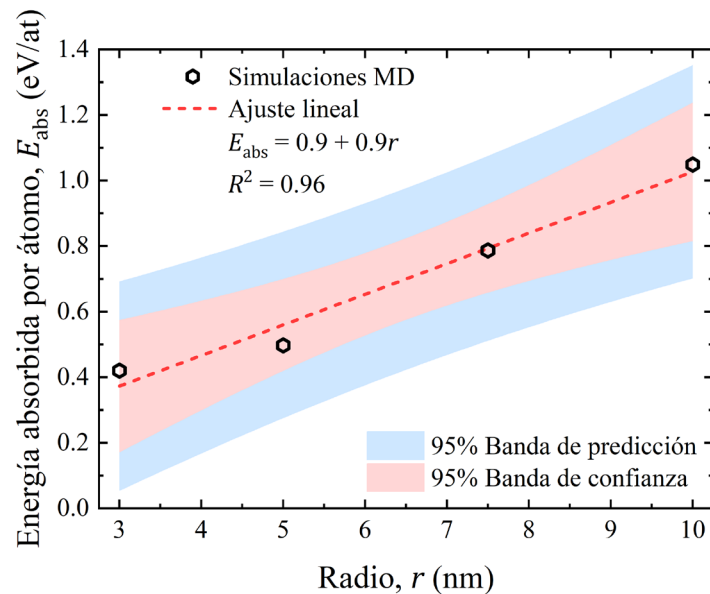


Figura 5.11. Ajuste lineal de los umbrales de energía requeridos para la formación de cavidades con una relación de aspecto de al menos 0.5 en nanopartículas de radio r . Se incluyen los valores de R^2 y las bandas de predicción y confianza al 95% del ajuste.

Sin embargo, mientras que para NPs con radios de 3.0, 7.5 y 10.0 nm, es necesaria una fluencia de aproximadamente 9–10 J/m², para NPs de 5.0 nm, una fluencia de 7.5 J/m² es suficiente; por lo que, si la fluencia láser no es suficiente, NPs de 3.0, 7.5 y 10.0 nm pueden no formar cavidades, mientras que aquellas de 5.0 nm sí lo harían. Esto podría explicarse porque las NPs más grandes tienen un albedo más alto (relación entre las secciones eficaces de dispersión y absorción), mientras que las NPs más pequeñas, como las de 3.0 nm de radio, presentan tiempos de enfriamiento considerablemente más cortos, lo que podría hacer que se enfríen demasiado rápido como para formar cavidades con fluencias bajas.

Aunque la fluencia necesaria para generar cavidades en las NPs con un único pulso puede no ser suficiente en ciertos casos, las cavidades pueden formarse mediante múltiples pulsos láser. Este efecto acumulativo de pulsos con fluencias más bajas es relevante, especialmente cuando el láser tiene menor energía. La evolución estructural de las NPs bajo múltiples pulsos umbrales sugiere que, incluso antes de la formación de cavidades, cada pulso aumenta ligeramente el desorden dentro de la NP (Figura 5.9). La pérdida del orden cristalino después del primer pulso, seguida de una mayor amorfización con disparos posteriores, indica que la irradiación repetida

facilita la reorganización atómica, lo que reduce la barrera energética para la formación de cavidades. Esta acumulación de modificaciones estructurales puede explicar por qué se pueden generar cavidades en fluencias que de otro modo serían insuficientes en un escenario de pulso único. Una vez que la cavidad se forma, la NP absorbe significativamente menos energía a la longitud de onda del láser debido al desplazamiento hacia el rojo del LSPR. Esto limita el impacto de pulsos posteriores en la estructura de la NP, ya que la mayor parte de la energía del láser no se absorbe, sino que se dispersa. Asimismo, incluso cuando la energía del láser es suficiente, la duración ultracorta del pulso (~ 100 fs) puede reducir la eficiencia de deposición de energía. Esto se debe al tiempo limitado para la transferencia de energía a los electrones y a la red de la NP, así como al amplio ancho espectral de los pulsos. Además, aunque la banda del LSPR es relativamente ancha, no siempre coincide completamente con el rango espectral del pulso láser, lo que puede llevar a una absorción menos eficiente.

A este respecto, se ha observado que utilizando fluencias de 6.4 J/m^2 (muy por debajo del umbral de formación de cavidades en NPs de 5.0 nm de radio) hasta 10.1 J/m^2 (fluencia requerida para formar cavidades en NPs de 10.0 nm de radio con un único pulso), es posible generar cavidades mediante múltiples pulsos. A medida que la fluencia disminuye, aumenta el número de pulsos necesarios para formar cavidades. En este trabajo, se ha determinado que hasta cinco pulsos son suficientes para generar cavidades, aunque este número podría ser mayor si la fluencia fuera aún menor. Esta capacidad de formar cavidades en condiciones que, *a priori*, no las producirían, demuestra una flexibilidad significativa en el uso de fluencias bajas. Esto es especialmente interesante para la producción de NPs huecas cuando su proceso de fabricación presenta una distribución de tamaños. Los resultados muestran cómo es posible, con suficiente tiempo de irradiación, generar cavidades en un gran número de NPs metálicas. Además, el uso de múltiples pulsos para inducir la formación de cavidades es compatible con técnicas experimentales que requieren un control preciso de los parámetros del láser.

Estos hallazgos son relevantes para diseñar estrategias experimentales que optimicen la producción de NPs huecas y ajusten sus propiedades, especialmente en contextos donde la uniformidad y la consistencia son críticas. Comprender los efectos acumulativos de múltiples pulsos permite adaptar mejor las condiciones del láser para lograr los resultados deseados, lo que podría derivar en métodos de fabricación más eficientes no solo en entornos de laboratorios, sino también a escala industrial.

5.5. Conclusiones

Se ha observado experimentalmente que la irradiación de NPs de plata bajo alta excitación electrónica mediante pulsos láser de femtosegundos produce cavidades internas en las partículas. Estas modificaciones geométricas resultantes de la formación de cavidades generan cambios ópticos significativos, en particular un desplazamiento hacia el rojo (*redshift*) en el LSPR. Estos resultados se compararon con simulaciones de MD, que muestran resultados consistentes, indicando que el modelo atomístico propuesto es una buena herramienta para predecir la evolución de la formación de cavidades en NPs de plata embebidas en sílice.

En el régimen de un único pulso láser, la NP experimenta una expansión inicial debido a una significativa movilización de los átomos, que a temperaturas suficientemente altas genera múltiples cavidades pequeñas. Este movimiento atómico ocurre preferentemente en dirección radial, lo que, bajo ciertas condiciones, conduce a la formación de una cavidad interna. Esta cavidad se estabiliza gracias a la disipación de energía hacia la matriz de sílice que rodea la NP. Aquí, los átomos de sílice en la interfaz con la NP desempeñan un papel crucial al limitar la expansión inicial de la NP y prevenir el colapso posterior de la cavidad. Además, el enfriamiento de la NP sigue una tendencia exponencial, con tiempos de decaimiento proporcionales al tamaño de la partícula. Dentro del rango estudiado, se observó que las NPs de tamaño intermedio requieren una fluencia láser más baja para formar cavidades. Esta diferencia en el umbral mínimo puede explicarse por las distintas variaciones en los coeficientes de absorción y dispersión de las NPs, así como por sus tiempos de enfriamiento.

Además, se ha demostrado que, en el régimen de irradiación con múltiples pulsos láser, es posible formar cavidades en NPs utilizando fluencias demasiado bajas como para producir efectos en un único pulso. Este fenómeno se debe al efecto acumulativo de varios pulsos sucesivos, que permite la formación de cavidades incluso en NPs de mayor tamaño, donde, de otra forma, serían necesarias fluencias mucho más altas para lograrlo con un solo pulso.

Este trabajo presenta una metodología para la creación de NPs huecas embebidas en matrices sólidas, ampliando su potencial para aplicaciones industriales, tecnológicas y científicas. En particular, la formación de cavidades abre nuevas posibilidades en el diseño de diversos componentes ópticos, como filtros de longitud de onda selectivos, que requieren un control preciso de la respuesta del LSPR para funcionar de manera efectiva. Además, la capacidad de ajustar de manera precisa las propiedades ópticas mediante el desplazamiento del LSPR resalta la versatilidad de la metodología empleada para el diseño de dispositivos ópticos avanzados. A este respecto, el uso de NPs con cavidades internas también podría tener aplicaciones en nuevas tecnologías que combinen luz e inteligencia artificial, donde algunos trabajos recientes han

mostrado que estas estructuras pueden servir en sistemas ópticos más rápidos y eficientes, como sensores o procesadores basados en redes neuronales [325, 326]. También se ha propuesto el uso de simulaciones con herramientas de *Machine Learning* para mejorar el diseño y la predicción del comportamiento de estos materiales [138]. Otro campo prometedor es el de almacenamiento de hidrógeno [327], donde la estabilidad estructural de las NPs huecas es un factor clave. La posibilidad de generar cavidades mediante múltiples pulsos también abre la puerta a otras líneas de investigación, como la determinación de umbrales energéticos específicos para diferentes tamaños y composiciones de NPs. Este enfoque de disparos múltiples permite explorar la formación de cavidades en una gama más amplia de tamaños y materiales, especialmente en casos donde la irradiación con un único pulso no resulta efectiva. Finalmente, el método propuesto puede extenderse a diferentes metales, como oro, paladio o platino, así como a otras matrices, incluidas cerámicas o polímeros, y aumentar la versatilidad de la formación de cavidades inducidas por láser a través de un espectro más amplio de materiales.

6. Conclusiones y trabajo futuro

La presente tesis doctoral ha explorado dos fenómenos principales mediante simulaciones de dinámica molecular con sus debidas validaciones experimentales: (1) el sputtering electrónico en sílice amorfa inducido por iones pesados rápidos y (2) la formación de cavidades en nanopartículas de plata embebidas en sílice amorfa mediante pulsos láser ultracortos. A continuación, se presentan las principales conclusiones de estos trabajos y las posibles direcciones para investigaciones futuras.

6.1. Conclusiones

En cuanto al estudio del sputtering electrónico en sílice amorfa, los resultados obtenidos han ayudado a comprender los mecanismos fundamentales que rigen la emisión de átomos y las modificaciones morfológicas de la superficie bajo irradiación con iones pesados rápidos:

- Validación del modelo atomístico: el uso del concepto de "cilindro caliente" permitió reproducir cuantitativamente la emisión total y diferencial de átomos observada experimentalmente en un rango de poderes de frenado electrónico de 10 a 20 keV/nm. Los resultados muestran que la evolución superficial de la sílice irradiada está dominada por efectos térmicos, lo que muestra que el modelo funciona para describir este fenómeno.
- Identificación de mecanismos fundamentales: se identificaron tres mecanismos principales que rigen la evolución superficial: (1) mecanismo de eyección: ruptura de enlaces y emisión de átomos individuales o clústeres; (2) mecanismo colectivo: movimiento en dirección radial coordinado de los átomos que genera cráteres y tensiones residuales; y (3) mecanismo de fluencia: desplazamientos atómicos en forma espiral que contribuyen a la formación del borde del cráter.
- Correlación entre ángulo de incidencia y emisión atómica: la emisión total aumenta con ángulos de incidencia bajos debido a una mayor proyección del cilindro caliente sobre la superficie del material. Por otro lado, la emisión diferencial muestra una emisión preferencial hacia la dirección normal al plano, siendo simétrica en el plano perpendicular al de incidencia del ion y anisotropía en el mismo plano.
- Umbrales energéticos: se establecieron dos umbrales principales: el de daño, asociado a cambios permanentes en la red de sílice, y el de sputtering, necesario para una emisión masiva de átomos. Estos umbrales proporcionan un marco para diseñar materiales más resistentes a la irradiación.

En lo referente a la formación de cavidades en NPs de plata embebidas en sílice, los hallazgos obtenidos han demostrado cómo los pulsos láser ultracortos pueden inducir transformaciones estructurales significativas, modulando las propiedades ópticas y geométricas de las NPs.

- Transformaciones estructurales inducidas por pulsos láser: las simulaciones y experimentos revelaron que la formación de cavidades en NPs embebidas en sílice es un proceso irreversible, marcado por una expansión inicial, seguida por la formación de una cavidad interna y su posterior estabilización.

- Dependencia del tamaño de la NP: los umbrales energéticos para la formación de cavidades aumentan con el tamaño de la NP, mientras que las NPs más pequeñas se enfrían más rápidamente, limitando su capacidad para formar cavidades con fluencias bajas.
- Efectos acumulativos de múltiples pulsos: se demostró que es posible formar cavidades utilizando pulsos láser de manera sucesiva empleando fluencias inferiores al umbral crítico para un único pulso, mostrando cómo los pulsos sucesivos modifican la forma de las partículas.
- Propiedades ópticas: la formación de cavidades genera un desplazamiento hacia el rojo del LSPR, modulando las propiedades ópticas de las NPs. Este efecto, particularmente pronunciado para relaciones de aspecto superiores a 0.5, ofrece diversas oportunidades para sintonizar las respuestas ópticas en aplicaciones tecnológicas.

6.2. Trabajo futuro

A partir de las líneas de investigación desarrolladas en esta tesis, se abren nuevas oportunidades para profundizar en el estudio de los fenómenos observados y explorar aplicaciones tecnológicas derivadas. En el campo del sputtering electrónico en sílice amorfa, las simulaciones y análisis realizados han sentado las bases para extender este modelo a otros materiales dieléctricos y estudiar la influencia de factores como defectos intrínsecos, condiciones experimentales extremas y aplicaciones astrofísicas. Estas direcciones podrían ayudar a entender en mayor profundidad los procesos de emisión atómica y sus implicaciones tecnológicas:

- Extensión a otros materiales: aplicar el modelo desarrollado a otros dieléctricos, como cuarzo o alúmina, para explorar cómo las diferencias en estructura y energía de enlace afectan la emisión atómica.
- Efectos de defectos preexistentes: investigar cómo defectos intrínsecos o inducidos afectan los umbrales de sputtering y la evolución superficial.
- Simulaciones a mayor escala: integrar simulaciones a nivel nanométrico con modelos del continuo para estudiar la evolución superficial en contextos experimentales más realistas.
- Aplicaciones astrofísicas: explorar el impacto del sputtering en la evolución del polvo interestelar, considerando la incidencia de iones de alta energía y sus efectos a largo plazo.

En relación con la formación de cavidades en nanopartículas metálicas embebidas en sílice, los resultados de esta tesis sirve como punto de partida para investigar otro tipo de materiales, mejorar la sintonización de las propiedades ópticas y explorar aplicaciones avanzadas como almacenamiento de hidrógeno y nuevos dispositivos ópticos. Además, el estudio de los efectos acumulativos de pulsos láser plantea preguntas relevantes sobre la optimización de procesos a nivel industrial y experimental:

- Exploración de otros materiales: investigar la formación de cavidades en NPs de oro, paladio y platino, así como en matrices no dieléctricas, como polímeros o cerámicas.
- Optimización para aplicaciones ópticas: diseñar experimentos y simulaciones para controlar con mayor precisión el desplazamiento del LSPR y su impacto en aplicaciones como sensores o filtros ópticos.

- Investigación de almacenamiento de hidrógeno: estudiar el potencial de las NPs huecas para almacenar hidrógeno, evaluando su estabilidad estructural bajo ciclos de carga y descarga.
- Irradiación con diferentes láseres: analizar los efectos de irradiaciones con láseres de diferente longitud de onda, duración de pulso y fluencia, para optimizar las condiciones de formación de cavidades.
- Interacción multiescala: combinar simulaciones atomísticas (a escala nanométrica) con modelos continuos (de escala macroscópica) para analizar cómo los efectos locales influyen en las propiedades macroscópicas del material.

Publicaciones, conferencias, cursos y estancias

Publicaciones

- Prada, A., **Sánchez-Pérez, F.**, Bailly-Grandvaux, M., Bringa, E., Caturla, M.J., Perlado, J.M., Kohanoff, J., Peña-Rodríguez, O., Rivera, A. Molecular dynamics simulation of surface phenomena due to high electronic excitation ion irradiation in amorphous silica. *Eur. Phys. J. D* **77**(2), 18 (2023).
- **Sánchez-Pérez, F.**, Borrell-Grueiro, O., Casasnovas-Melián, A., Ramos-Ramos, D.J., Guerrero-Martínez, A., Bañares, L., Prada, A., Valencia, F.J., Kohanoff, J., Crespillo, M.L., Olivares, J., Rivera, A., Peña-Rodríguez, O. Formation of hollow silver nanoparticles under irradiation with ultrashort laser pulses. *Nanophotonics* **13**(7), 1149–1157 (2024).
- **Sánchez-Pérez, F.**, Prada, A., Valencia, F.J., Kohanoff, J., Peña-Rodríguez, O., Rivera, A. Hollow silver nanoparticles formation under ultrafast laser irradiation via single- and multiple-shots. *J. Chem. Phys.* **162**(15), 154701 (2025).

Conferencias

- The 15th conference of COmputer Simulation of IRradiation Effects in Solids (COSIRES), Porquerolles, Francia, 22–26 de mayo de 2022.
Presentación en póster.
- 29th International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS) & 11th international symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM), Helsinki, Finlandia, 19–24 de junio de 2022.
Presentación en póster.
- Ciclo de Seminarios del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde”, Madrid, España, 4 de noviembre de 2022.
Presentación oral.
- COST Action TUMIEE “Towards Understanding and Modelling Intense Electronic Excitation” (CA17126), Hamburgo, Alemania, 9 de diciembre de 2022.
Presentación oral.

- Ciclo de Seminarios del Instituto de Fusión Nuclear “Guillermo Velarde”, Madrid, España, 1 de diciembre de 2023.

Presentación oral.

Cursos

- COST Action CA 17126 2nd TUMIEE Training School, Electronic Effects in far-from Equilibrium Atom Dynamics (E3AD), Helsinki, Finlandia, 13–17 de junio de 2022.

Estancias

- Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Católica del Maule, Talca, Chile.

Duración: 1 de mayo de 2023 – 31 de julio de 2023.

Logros: ampliación de la metodología computacional de formación de cavidades en nanopartículas metálicas embebidas en matrices cerámicas con el código de dinámica molecular LAMMPS.

Referencias

1. Ashby, M.F. Technology of the 1990s: Advanced Materials and Predictive Design [and Discussion]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **322**, 393–407 (1987).
2. Federici, G., *et al.* Plasma–material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors. *Nucl. Fusion* **41**(12), 1967–2137 (2001).
3. Alvarez Ruiz, J., *et al.* Plasma–wall interaction in laser inertial fusion reactors: novel proposals for radiation tests of first wall materials. *Plasma Phys. Control. Fusion* **54**(12), 124051 (2012).
4. Tanabe, T. *Plasma-Material Interactions in a Controlled Fusion Reactor* (1st ed., Springer, Singapore, 2021).
5. Stechemesser, A., *et al.* Climate policies that achieved major emission reductions: Global evidence from two decades. *Science* **385**(6711), 884–892 (2024).
6. Tester, J.W., *et al.* *Sustainable energy: choosing among options* (2nd ed., MIT Press, Cambridge, 2012).
7. International Energy Agency. *World Energy Outlook 2023* (International Energy Agency, 2023).
8. Melber, B.D. The impact of TMI upon the public acceptance of nuclear power. *Prog. Nucl. Energy* **10**(3), 387–398 (1982).
9. Renn, O. Public responses to the Chernobyl accident. *J. Environ. Psychol.* **10**(2), 151–167 (1990).
10. Bauer, M.W., *et al.* The Fukushima Accident and Public Perceptions About Nuclear Power Around the Globe – A Challenge & Response Model. *Environ. Commun.* **13**(4), 505–526 (2019).
11. Adelberger, E.G., *et al.* Solar fusion cross sections. II. The *pp* chain and CNO cycles. *Rev. Mod. Phys.* **83**(1), 195–245 (2011).
12. Kikuchi, M., *et al.* *Fusion physics* (1st ed., International Atomic Energy Agency, Vienna, 2012).
13. Bosch, H.-S., & Hale, G.M. Improved formulas for fusion cross-sections and thermal reactivities. *Nucl. Fusion* **32**(4), 611–631 (1992).

14. Kovari, M., *et al.* Tritium resources available for fusion reactors. *Nucl. Fusion* **58**(2), 026010 (2018).
15. Rubel, M. Fusion Neutrons: Tritium Breeding and Impact on Wall Materials and Components of Diagnostic Systems. *J. Fusion Energy* **38**(3–4), 315–329 (2019).
16. Wesson, J. *Tokamaks* (3rd ed., Oxford University Press, New York, NY, 2004).
17. Moses, E.I. Advances in inertial confinement fusion at the National Ignition Facility (NIF). *Fusion Eng. Des.* **85**(7–9), 983–986 (2010).
18. Abu-Shawareb, H., *et al.* Lawson Criterion for Ignition Exceeded in an Inertial Fusion Experiment. *Phys. Rev. Lett.* **129**(7), 075001 (2022).
19. Abu-Shawareb, H., *et al.* Achievement of Target Gain Larger than Unity in an Inertial Fusion Experiment. *Phys. Rev. Lett.* **132**(6), 065102 (2024).
20. Bourgade, J.L., *et al.* Diagnostic components in harsh radiation environments: Possible overlap in R&D requirements of inertial confinement and magnetic fusion systems. *Rev. Sci. Instrum.* **79**(10), 10F304 (2008).
21. Alvarez, J., *et al.* Potential common radiation problems for components and diagnostics in future magnetic and inertial confinement fusion devices. *Fusion Eng. Des.* **86**(9–11), 1762–1765 (2011).
22. Hallberg, B., *et al.* External costs of material recycling strategies for fusion power plants. *Fusion Eng. Des.* **69**(1–4), 699–703 (2003).
23. Cohen-Tanugi, D., *et al.* Long-term research and design strategies for fusion energy materials. *Matter* **7**(12), 4148–4160 (2024).
24. Rivera, A., *et al.* Lifetime of silica final lenses subject to HiPER irradiation conditions. *SPIE LASE, International Society for Optics and Photonics* **7916**, 79160S (San Francisco, CA, USA, 2011).
25. Peña-Rodríguez, O., *et al.* Refractive index changes in amorphous SiO₂ (silica) by swift ion irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **277**, 126–130 (2012).
26. Jimenez-Rey, D., *et al.* Ionoluminescence induced by swift heavy ions in silica and quartz: A comparative analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **286**, 282–286 (2012).
27. Manzano-Santamaría, J., *et al.* Kinetics of color center formation in silica irradiated with swift heavy ions: Thresholding and formation efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **101**(15), 154103 (2012).

28. Garoz, D., *et al.* Silica final lens performance in laser fusion facilities: HiPER and LIFE. *Nucl. Fusion* **53**(1), 013010 (2013).
29. Le Garrec, *et al.* HiPER laser: from capsule design to the laser reference design. *SPIE LASE, International Society for Optics and Photonics* **7916**, 79160F (San Francisco, CA, USA, 2011).
30. Raffray, A.R., *et al.* Dry-Wall Survival under IFE Conditions. *Fusion Sci. Technol.* **46**(3), 417–437 (2004).
31. Bayramian, A., *et al.* Compact, Efficient Laser Systems Required for Laser Inertial Fusion Energy. *Fusion Sci. Technol.* **60**(1), 28–48 (2011).
32. Páramo, A.R., *et al.* Transmission final lenses in the HiPER laser fusion power plant: system design for temperature control. *Nucl. Fusion* **54**(12), 123019 (2014).
33. Blanchard, J.P., & Raffray, R. Laser Fusion Chamber Design. *Fusion Sci. Technol.* **52**(3), 440–444 (2007).
34. Sundaram, S.K., & Mazur, E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nat. Mater.* **1**(4), 217–224 (2002).
35. Huang, D., *et al.* Effect of photon-assisted absorption on the thermodynamics of hot electrons interacting with an intense optical field in bulk GaAs. *Phys. Rev. B* **71**(4), 045204 (2005).
36. Gamaly, E.G., *et al.* Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: Confined microexplosion and void formation. *Phys. Rev. B* **73**(21), 214101 (2006).
37. Medvedev, N.A., *et al.* Early stage of the electron kinetics in swift heavy ion tracks in dielectrics. *Phys. Rev. B* **82**(12), 125425 (2010).
38. Assmann, W., *et al.* Electronic Sputtering with Swift Heavy Ions, in: *Sputtering by Particle Bombardment, Topics in Applied Physics*, 401–450 (1st ed., Springer, Heidelberg, 2007).
39. Dufour, C., *et al.* A high-resistivity phase induced by swift heavy-ion irradiation of Bi: a probe for thermal spike damage? *J. Phys.: Condens. Matter* **5**(26), 4573–4584 (1993).
40. Meftah, A., *et al.* Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism. *Phys. Rev. B* **49**(18), 12457–12463 (1994).
41. Toulemonde, M., *et al.* Jetlike Component in Sputtering of LiF Induced by Swift Heavy Ions. *Phys. Rev. Lett.* **88**(5), 057602 (2002).
42. Dračinský, M., *et al.* Ab initio modeling of fused silica, crystal quartz, and water Raman spectra. *Chem. Phys. Lett.* **512**(1–3), 54–59 (2011).

43. Mischler, C., *et al.* Classical and ab-initio molecular dynamic simulation of an amorphous silica surface. *Comput. Phys. Commun.* **147**(1–2), 222–225 (2002).
44. Van Beest, B.W.H., *et al.* Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations. *Phys. Rev. Lett.* **64**(16), 1955–1958 (1990).
45. Martin-Bragado, I., *et al.* MMonCa: An Object Kinetic Monte Carlo simulator for damage irradiation evolution and defect diffusion. *Comput. Phys. Commun.* **184**(12), 2703–2710 (2013).
46. Matsunami, N., *et al.* Electronic sputtering of oxides by high energy heavy ion impact. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **193**(1–4), 830–834 (2002).
47. Arnoldbik, W.M., *et al.* Electronic sputtering of thin SiO₂ films by MeV heavy ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **203**, 151–157 (2003).
48. Matsunami, N., *et al.* Electronic excitation induced sputtering of insulating and semiconducting oxides by high energy heavy ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **209**, 288–293 (2003).
49. Toulemonde, M., *et al.* Electronic sputtering of vitreous SiO₂: Experimental and modeling results. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **379**, 2–8 (2016).
50. Fleischer, R.L., *et al.* Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids. *J. Appl. Phys.* **36**(11), 3645–3652 (1965).
51. Szenes, G. General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions. *Phys. Rev. B* **51**(13), 8026–8029 (1995).
52. Itoh, N. Subthreshold radiation-induced processes in the bulk and on surfaces and interfaces of solids. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **135**(1–4), 175–183 (1998).
53. Agulló-López, F., *et al.* Lattice preamorphization by ion irradiation: Fluence dependence of the electronic stopping power threshold for amorphization. *J. Appl. Phys.* **97**(9), 093514 (2005).
54. Rivera, A., *et al.* Ion-beam damage and non-radiative exciton decay in LiNbO₃. *J. Lumin.* **128**(5–6), 703–707 (2008).
55. Klaumünzer, S. Ion tracks in quartz and vitreous silica. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **225**(1–2), 136–153 (2004).
56. Schiwietz, G., *et al.* Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **225**(1–2), 4–26 (2004).

57. Siegel, J., *et al.* Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold. *Appl. Phys. Lett.* **86**(12), 121109 (2005).
58. Manzano, J., *et al.* Optical waveguides obtained by swift-ion irradiation on silica (α -SiO₂). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**(19), 3147–3150 (2010).
59. Manzano-Santamaría, J., *et al.* Electronic damage in quartz (α -SiO₂) by MeV ion irradiations: Potentiality for optical waveguiding applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **272**, 271–274 (2012).
60. Spohr, R. *Ion Tracks and Microtechnology* (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1990).
61. Apel, P. Swift ion effects in polymers: industrial applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **208**, 11–20 (2003).
62. Toulemonde, M., *et al.* Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **216**, 1–8 (2004).
63. Sanz, R., *et al.* Well-ordered nanopore arrays in rutile TiO₂ single crystals by swift heavy ion-beam lithography. *Nanotechnology* **18**(30), 305303 (2007).
64. Jensen, J., *et al.* Heavy ion beam-based nano- and micro-structuring of TiO₂ single crystals using self-assembled masks. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **266**(12–13), 3113–3119 (2008).
65. Crespillo, M.L., *et al.* Optimization of nanopores obtained by chemical etching on swift-ion irradiated lithium niobate. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **267**(6), 1035–1038 (2009).
66. Negi, S., & Chandra, A. Transition metal oxides in etched ion tracks: Surface morphological studies. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **322**, 41–47 (2014).
67. Vlasukova, L.A., *et al.* Threshold and criterion for ion track etching in SiO₂ layers grown on Si. *Vacuum* **105**, 107–110 (2014).
68. Agulló-López, F., *et al.* Ion beam modification of dielectric materials in the electronic excitation regime: Cumulative and exciton models. *Prog. Mater. Sci.* **76**(9), 1–58 (2016).
69. Walia, R., *et al.* Effect of swift heavy ion irradiation on sputter deposited SiO₂/Co/Pt/SiO₂ multilayers. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **280**, 123–130.
70. Zollondz, J.-H., & Weidinger, A. Towards new applications of ion tracks. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **225**(1–2), 178–183 (2004).

71. Ewing, R.C., *et al.* Zircon: A host-phase for the disposal of weapons plutonium. *J. Mater. Res.* **10**(2), 243–246 (1995).
72. Weber, W.J., *et al.* Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J. Mater. Res.* **13**(6), 1434–1484 (1998).
73. Meldrum, A., *et al.* Nanocrystalline Zirconia Can Be Amorphized by Ion Irradiation. *Phys. Rev. Lett.* **88**(2), 025503 (2001).
74. Brandstätter, F., *et al.* Mineralogical alteration of artificial meteorites during atmospheric entry. The STONE-5 experiment. *Planet. Space Sci.* **56**(7), 976–984 (2008).
75. Amaldi, U., & Kraft, G. Radiotherapy with beams of carbon ions. *Rep. Prog. Phys.* **68**(8), 1861–1882 (2005).
76. Jäkel, O. State of the Art in Hadron Therapy. *AIP Conf. Proc.* **958**(1), 70–77 (Prague, Czech Republic, 2007).
77. Maier, S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (1st ed., Springer, New York, NY, 2007).
78. Shcherbakov, M.R., *et al.* Recent Advances in Nanoplasmonics and Magnetoplasmonics, in: *Nanoscale Applications for Information and Energy Systems, Nanostructure Science and Technology*, 41–75 (Springer, New York, NY, 2013).
79. De Aberasturi, D.J., *et al.* Modern Applications of Plasmonic Nanoparticles: From Energy to Health. *Adv. Opt. Mater.* **3**(5), 602–617 (2015).
80. Averitt, R.D., *et al.* Linear optical properties of gold nanoshells. *J. Opt. Soc. Am. B* **16**(10), 1824–1832 (1999).
81. Kelly, K.L., *et al.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **107**(3), 668–677 (2003).
82. Montaña-Priede, L., *et al.* Optimizing the electric field around solid and core–shell alloy nanostructures for near-field applications. *Nanoscale* **8**(31), 14836–14845 (2016).
83. Atwater, H.A., & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**(3), 205–213 (2010).
84. Li, J., *et al.* Three-dimensional hybrid photonic crystals merged with localized plasmon resonances. *Opt. Express* **18**(5), 4491–4498 (2010).
85. Linic, S., *et al.* Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Mater.* **10**(12), 911–921 (2011).

86. Jiang, J., *et al.* New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis. *Chem. Eur. J.* **18**(20), 6360–6369 (2012).
87. Li, S., *et al.* Remarkably enhanced photocatalytic activity of laser ablated Au nanoparticle decorated BiFeO₃ nanowires under visible-light. *Chem. Commun.* **49**(52), 5856–5858 (2013).
88. Yu, C., *et al.* Stable Au₂₅(SR)₁₈/TiO₂ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(17), 2847–2852 (2013).
89. Priebe, J.B., *et al.* Water Reduction with Visible Light: Synergy between Optical Transitions and Electron Transfer in Au-TiO₂ Catalysts Visualized by In situ EPR Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**(43), 11420–11424 (2013).
90. Dadgostar, S., *et al.* Mesoporous Submicrometer TiO₂ Hollow Spheres As Scatterers in Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**(6), 2964–2968 (2012).
91. Yayama, T., *et al.* Theoretical investigation of hydrogen absorption properties of rhodium–silver alloys. *J. Alloys Compd.* **662**, 404–408 (2016).
92. Hou, B., *et al.* Hot electron-driven photocatalytic water splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**(4), 2877–2881 (2017).
93. Naldoni, A., *et al.* Broadband Hot-Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride. *Adv. Opt. Mater.* **5**(15), 1601031 (2017).
94. Otto, A., & Grabhorn, H. Surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**(5), 1143–1212 (1992).
95. Nie, S., & Emory, S.R. Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering. *Science* **275**(5303), 1102–1106 (2017).
96. Mandal, S., *et al.* Pt and Pd Nanoparticles Immobilized on Amine-Functionalized Zeolite: Excellent Catalysts for Hydrogenation and Heck Reactions. *Chem. Mater.* **16**(19), 3714–3724 (2004).
97. Chen, H.M., *et al.* Hollow Platinum Spheres with Nano-Channels: Synthesis and Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction. *J. Phys. Chem. C* **112**(20), 7522–7526 (2008).
98. Bardhan, R., *et al.* Theranostic Nanoshells: From Probe Design to Imaging and Treatment of Cancer. *Acc. Chem. Res.* **44**(10), 936–946 (2011).
99. Christopher, P., *et al.* Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nat. Mater.* **11**(12), 1044–1050 (2012).

100. Steinlechner, C., & Junge, H. Renewable Methane Generation from Carbon Dioxide and Sunlight. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**(1), 44–45 (2018).
101. Ma, W., *et al.* Chiral semiconductor nanorod heterostructures with high photocatalysis activity. *Appl. Catal. B: Environ.* **245**, 691–697 (2019).
102. Dadhich, B.K., *et al.* Hollow Silver Nanostructures: The Role of Capping Agents in Tailoring the Shape, Structure, and Plasmonic Properties. *Microsc. Microanal.* **25**(6), 1431–1436 (2019).
103. Lee, K.-S., & El-Sayed, M.A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **110**(39), 19220–19225 (2006).
104. Anker, J.N., *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat. Mater.* **7**(6), 442–453 (2008).
105. Khlebtsov, N.G., & Dykman, L.A. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **111**(1), 1–35 (2010).
106. Argyropoulos, C., *et al.* Plasmonic nanoparticles and metasurfaces to realize Fano spectra at ultraviolet wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* **103**(14), 143113 (2013).
107. Lee, J.-H., *et al.* Application of Gold Nanoparticle to Plasmonic Biosensors. *Int. J. Mol. Sci.* **19**(7), 2021 (2018).
108. Lakowicz, J.R. Plasmonics in Biology and Plasmon-Controlled Fluorescence. *Plasmonics* **1**(1), 5–33 (2006).
109. Loo, C., *et al.* Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer. *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**(1), 33–40 (2004).
110. Baffou, G., & Quidant, R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser Photonics Rev.* **7**(2), 171–187 (2013).
111. Martin, C.R., & Kohli, P. The emerging field of nanotube biotechnology. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2**(1), 29–37 (2003).
112. Sokolova, V., & Epple, M. Inorganic Nanoparticles as Carriers of Nucleic Acids into Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**(8), 1382–1395 (2008).
113. Lou, X.W., *et al.* Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Adv. Mater.* **20**(21), 3987–4019 (2008).
114. An, K., & Hyeon, T. Synthesis and biomedical applications of hollow nanostructures. *Nano Today* **4**(4), 359–373 (2009).

115. Prodan, E., *et al.* A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **302**(5644), 419–422 (2003).
116. Peng, S., & Sun, S. Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angew. Chem.* **119**(22), 4233–4236 (2007).
117. Ben Moshe, A., & Markovich, G. Synthesis of Single Crystal Hollow Silver Nanoparticles in a Fast Reaction-Diffusion Process. *Chem. Mater.* **23**(5), 1239–1245 (2011).
118. Güzel, R., & Erdal, G. Synthesis of Silver Nanoparticles, in: *Silver Nanoparticles - Fabrication, Characterization and Applications*, 3–20 (1st ed., InTech, London, 2018).
119. Dadhich, B.K., *et al.* Folate-Directed Shape-Transformative Synthesis of Hollow Silver Nanocubes: Plasmon Tunability, Growth Kinetics, and Catalytic Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **1**(8), 4294–4305 (2018).
120. Gamboa, S.M., *et al.* Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent. *IJBSE* **5**(5), 166–173 (2019).
121. Hofmeister, H., *et al.* Structural Characteristics of Metal Nanoparticles in Glass Upon Irradiation-Assisted Processing. *Radiat. Eff. Defects Solids* **158**(1–6), 49–54 (2003).
122. Desarkar, H.S., *et al.* Synthesis of silver hollow nanoparticles and observation of photoluminescence emission properties. *J. Lumin.* **134**, 1–7 (2013).
123. Arce, V.B., *et al.* Characterization and Stability of Silver Nanoparticles in Starch Solution Obtained by Femtosecond Laser Ablation and Salt Reduction. *J. Phys. Chem. C* **121**(19), 10501–10513 (2017).
124. Castro-Palacio, J.C., *et al.* Hollow Gold Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Irradiation. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**(13), 5108–5114 (2020).
125. Gan, Y., *et al.* Ultrafast Laser-Induced Formation of Hollow Gold Nanorods and Their Optical Properties. *ACS Omega* **7**(43), 39287–39293 (2022).
126. Prada, A., *et al.* Synthesis of hollow bimetallic nanoparticles from Ultrafast Laser Irradiation: An atomistic simulation study. *Comput. Mater. Sci.* **230**, 112516 (2023).
127. Manzaneda-González, V., *et al.* From Multi- to Single-Hollow Trimetallic Nanocrystals by Ultrafast Heating. *Chem. Mater.* **35**(22), 9603–9612 (2023).
128. Jiang, C., *et al.* Molecular dynamics simulation of the production of hollow silver nanoparticles under ultrafast laser irradiation. *Comput. Mater. Sci.* **196**, 110545 (2021).

129. Bringa, E.M., *et al.* Molecular dynamics study of non-equilibrium energy transport from a cylindrical track: Part II Spike models for sputtering yield. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **152**(2–3), 267–290 (1999).
130. Bringa, E.M., *et al.* Molecular-dynamics simulations of electronic sputtering. *Phys. Rev. B* **60**(22), 15107–15116 (1999).
131. Bringa, E.M., & Johnson, R.E. Electronic sputtering of solid O₂. *Surf. Sci.* **451**(1–3), 108–115 (2000).
132. Schwen, D., & Bringa, E.M. Atomistic simulations of swift ion tracks in diamond and graphite. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **256**(1), 187–192 (2007).
133. Schwen, D., *et al.* Nano-hillock formation in diamond-like carbon induced by swift heavy projectiles in the electronic stopping regime: Experiments and atomistic simulations. *Appl. Phys. Lett.* **101**(11), 113115 (2012).
134. Cherednikov, Y., *et al.* Sputtering from swift-ion trails in LiF: A hybrid PIC/MD simulation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **315**, 313–317 (2013).
135. Valencia, F., *et al.* Confinement effects in irradiation of nanocrystalline diamond. *Carbon* **93**, 458–464 (2015).
136. Tramontina, D.R., *et al.* Probing radiation resistance in simulated metallic core–shell nanoparticles. *Comput. Mater. Sci.* **227**, 112304 (2023).
137. Ming, W., *et al.* Recent advances in molecular dynamics of metal laser-processed nanoparticles: A review. *Opt. Laser Technol.* **174**, 110618 (2024).
138. Liu, H., *et al.* Review of molecular dynamics simulations in laser-based micro/nano-fabrication. *Nanoscale* **16**(46), 21189–21215 (2024).
139. Valencia, F.J., *et al.* Nanoindentation of nanoporous tungsten: A molecular dynamics approach. *Comput. Mater. Sci.* **209**, 111336 (2022).
140. Li, J. Basic Molecular Dynamics, in: *Handbook of Materials Modeling*, 565–588 (1st ed., Springer, Dordrecht, 2005).
141. Cai, W., *et al.* Molecular Dynamics, *Comprehensive Nuclear Materials* **1**, 249–265 (2012).
142. Frenkel, D., & Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (2nd ed., Academic Press, San Diego, CA, 2002).
143. Leimkuhler, B., & Matthews, C. *Molecular Dynamics: With Deterministic and Stochastic Numerical Methods* (1st ed., Springer, Cham, 2015).

144. Runge, E., & Gross, E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**(12), 997–1000 (1984).
145. Meller, J. Molecular Dynamics, in: *Encyclopedia of Life Sciences*, 1–8 (1st ed., Wiley, 2001).
146. Phillips, J.C., *et al.* Scalable molecular dynamics with NAMD. *J. Comput. Chem.* **26**(16), 1781–1802 (2005).
147. Allen, M.P. Introduction to Molecular Dynamics Simulation, in: *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*. NIC Series **23**, 1–28 (NIC, Jülich, 2004).
148. Plimpton, S. Computational limits of classical molecular dynamics simulations. *Comput. Mater. Sci.* **4**(4), 361–364 (1995).
149. Lane, T.J., *et al.* To milliseconds and beyond: challenges in the simulation of protein folding. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **23**(1), 58–65 (2013).
150. Chistyakova, N., & Tran, T.M.H. A study of the applicability of different types of interatomic potentials to compute elastic properties of metals with molecular dynamics methods. *AIP Conf. Proc.* **1772**(1), 060019 (Tomsk, Russia, 2016).
151. Allen, M.P., & Tildesley, D.J. *Computer simulation of liquids* (2nd ed., Oxford Academic, Oxford, 2017).
152. Jones, J.E. On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**(738), 441–462 (1924).
153. Jones, J.E. On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas. *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**(738), 463–477 (1924).
154. Lennard-Jones, J.E. Cohesion. *Proc. Phys. Soc.* **43**(5), 461–482 (1931).
155. Morse, P.M., & Stueckelberg, E.C.G. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics I: Electronic Levels of the Hydrogen Molecular Ion. *Phys. Rev.* **33**(6), 932–947 (1929).
156. Girifalco, L.A., & Weizer, V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Phys. Rev.* **114**(3), 687–690 (1959).
157. Daw, M.S., & Baskes, M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B* **29**(12), 6443–6453 (1984).
158. Kohn, W., & Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**(4A), A1133–A1138 (1965).

159. Johnson, R.A. Alloy models with the embedded-atom method. *Phys. Rev. B* **39**(17), 12554–12559 (1989).
160. Zhou, X.W., *et al.* Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Mater.* **49**(19), 4005–4015 (2001).
161. Meraj, Md., *et al.* Stress-induced solid-state amorphization of nanocrystalline Ni and NiZr investigated by atomistic simulations. *J. Appl. Phys.* **123**(4), 044306 (2018).
162. Vijay Reddy, K., & Pal, S. Structural evolution and dislocation behaviour during nano-rolling process of FCC metals: A molecular dynamics simulation based investigation. *J. Appl. Phys.* **125**(9), 095101 (2019).
163. Becker, C.A., *et al.* Considerations for choosing and using force fields and interatomic potentials in materials science and engineering. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **17**(6), 277–283 (2013).
164. Tersoff, J., *et al.* New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* **37**(12), 6991–7000 (1988).
165. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B* **38**(14), 9902–9905 (1988).
166. Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B* **39**(8), 5566–5568 (1989).
167. Rose, J.H., *et al.* Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B* **29**(6), 2963–2969 (1984).
168. Feuston, B.P., & Garofalini, S.H. Empirical three-body potential for vitreous silica. *J. Chem. Phys.* **89**(9), 5818–5824 (1988).
169. Born, M., & Mayer, J.E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Z. Physik* **75**(1), 1–18 (1932).
170. Mayer, J.E. Dispersion and Polarizability and the van der Waals Potential in the Alkali Halides. *J. Chem. Phys.* **1**(4), 270–279 (1933).
171. Huggins, M.L., & Mayer, J.E. Interatomic Distances in Crystals of the Alkali Halides. *J. Chem. Phys.* **1**(9), 643–646 (1933).
172. Garofalini, S.H., & Melman, H. Applications of Molecular Dynamics Simulations to Sol-Gel Processing. *MRS Online Proceedings Library* **73**(1), 497–505 (1986).
173. Rosenthal, A.B., & Garofalini, S.H. Structural Role of Zinc Oxide in Silica and Soda-Silica Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(11), 821–826 (1987).

-
174. Webb, E.B., & Garofalini, S.H. Molecular dynamics simulation of the approach and withdrawal of a model crystalline metal to a silica glass surface. *J. Chem. Phys.* **101**(11), 10101–10106 (1994).
175. Webb, E.B., & Garofalini, S.H. Relaxation of silica glass surfaces before and after stress modification in a wet and dry atmosphere: molecular dynamics simulations. *J. Non-Cryst. Solids* **226**(1–2), 47–57 (1998).
176. Ziegler, J.F., & Biersack, J.P. The Stopping and Range of Ions in Matter, in: *Treatise on Heavy-Ion Science*, 93–129 (Springer, Boston, MA, 1985).
177. Baskes, M.I. Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **59**(23), 2666–2669 (1987).
178. Baskes, M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B* **46**(5), 2727–2742 (1992).
179. Mishin, Y., *et al.* Phase stability in the Fe–Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations. *Acta Mater.* **53**(15), 4029–4041 (2005).
180. Brenner, D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* **42**(12), 9458–9471 (1990).
181. Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **51**(4), 1010–1026 (1929).
182. Gibbs, J.W. *Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics* (C. Scribner, New York, NY, 1902).
183. Pathria, R.K., & Beale, P.D. *Statistical Mechanics* (3rd ed., Elsevier, Oxford, 2011).
184. Landau, L.D., & Lifshitz, E.M. *Statistical Physics* (3rd ed., Pergamon Press, Saint Louis, MO, 1980).
185. McQuarrie, D.A. *Statistical Mechanics* (1st ed., University Science Books, Sausalito, CA, 2000).
186. Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* **72**(4), 2384–2393 (1980).
187. Parrinello, M., & Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* **52**(12), 7182–7190 (1981).
188. Gear, C.W. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations* (2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971).

189. Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **159**(1), 98–103 (1967).
190. Swope, W.C., *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* **76**(1), 637–649 (1982).
191. Pal, S., & Ray, B.C. *Molecular Dynamics Simulation of Nanostructured Materials: An Understanding of Mechanical Behavior* (1st ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2020).
192. Callister, W.D., & Rethwisch, D.G. *Materials Science and Engineering* (10th ed., Wiley, 2018).
193. Méndez, C., *et al.* Making use of Symmetries in the Three-Dimensional Elastic Inverse Homogenization Problem. *Int. J. Multiscale Comput. Eng.* **17**(3), 261–280 (2019).
194. Meyers, M.A., & Chawla, K.K. *Mechanical Behavior of Materials* (2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2008).
195. Kiener, D., *et al.* A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity: In situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta Mater.* **56**(3), 580–592 (2008).
196. Christian, J.W., & Mahajant, S. Deformation twinning. *Prog. Mater. Sci.* **9**(1–2), 1–157 (1995).
197. Bagheripoor, M., & Klassen, R. Length Scale Plasticity: A Review from the Perspective of Dislocation Nucleation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **56**(1), 21–61 (2018).
198. Suryanarayana, C., & Froes, F.H. The structure and mechanical properties of metallic nanocrystals. *Metall. Trans. A* **23**(4), 1071–1081 (1992).
199. Meyers, M.A., *et al.* Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **51**(4), 427–556 (2006).
200. Siegel, R.W. Nanostructured materials -mind over matter-. *Nanostruct. Mater.* **4**(1), 121–138 (1994).
201. Suryanarayana, C. Nanocrystalline materials. *Int. Mater. Rev.* **40**(2), 41–64 (1995).
202. Sinha, N., *et al.* Nanodentistry: Novel Approaches, in: *Nanostructures for Oral Medicine*, 751–776 (2017).
203. Xia, Y., *et al.* One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **15**(5), 353–389 (2003).
204. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* **48**(1), 1–29 (2000).

-
205. Sheng, P., & Tang, Z. *Nano Science and Technology: Novel Structures and Phenomena* (1st ed., CRC Press, London, 2003).
206. Argon, A.S., & Kuo, H.Y. Plastic flow in a disordered bubble raft (an analog of a metallic glass). *Mater. Sci. Eng.* **39**(1), 101–109 (1979).
207. Falk, M.L., & Langer, J.S. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys. Rev. E* **57**(6), 7192–7205 (1998).
208. Falk, M.L. Molecular-dynamics study of ductile and brittle fracture in model noncrystalline solids. *Phys. Rev. B* **60**(10), 7062–7070 (1999).
209. Lemaître, A. Origin of a Repose Angle: Kinetics of Rearrangement for Granular Materials. *Phys. Rev. Lett.* **89**(6), 064303 (2002).
210. Li, J.X., *et al.* In situ SEM study of formation and growth of shear bands and microcracks in bulk metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A* **354**(1–2), 337–343 (2003).
211. Schuh, C., *et al.* Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater.* **55**(12), 4067–4109 (2007).
212. Jang, D., *et al.* Effects of size on the strength and deformation mechanism in Zr-based metallic glasses. *Int. J. Plast.* **27**(6), 858–867 (2011).
213. Magagnosc, D.J., *et al.* Tunable Tensile Ductility in Metallic Glasses. *Sci. Rep.* **3**(1), 1096 (2013).
214. Chen, D.Z., *et al.* Nanometallic Glasses: Size Reduction Brings Ductility, Surface State Drives Its Extent. *Nano Lett.* **13**(9), 4462–4468 (2013).
215. Zhang, Q., *et al.* Key factors affecting mechanical behavior of metallic glass nanowires. *Sci. Rep.* **7**(1), 41365 (2017).
216. Chen, N., *et al.* A new class of non-crystalline materials: Nanogranular metallic glasses. *J. Alloys Compd.* **707**, 371–378 (2017).
217. Al-Turaif, H.A. Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin. *Prog. Org. Coat.* **69**(3), 241–246 (2010).
218. Wei, J., *et al.* Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. *RSC Adv.* **5**(90), 73510–73524 (2015).
219. Marouf, B.T., *et al.* Toughening of Epoxy Nanocomposites: Nano and Hybrid Effects. *Polym. Rev.* **56**(1), 70–112 (2016).
220. Wang, F., *et al.* Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the morphology and properties of epoxy resins. *High Perform. Polym.* **28**(5), 525–536 (2016).

221. Bragg, W.H., & Kleeman, R. XXXIX. On the α particles of radium, and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag & J. Sci.* **10**(57), 318–340 (1905).
222. Bohr, N. II. On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag & J. Sci.* **25**(145), 10–31 (1913).
223. Seitz, F. On the disordering of solids by action of fast massive particles. *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 271–282 (1949).
224. Agulló-López, F., *et al.* *Point Defects in Materials* (1st ed., Academic Press, London, 1988).
225. Lindhard, *et al.* Approximation method in classical scattering by screened Coulomb fields. *Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk.* **36**(10), 3–32 (1968).
226. Sigmund, P. *Particle Penetration and Radiation Effects: General Aspects and Stopping of Swift Point Charges* (1st ed., Springer, Heidelberg, 2006).
227. Lindhard, J., *et al.* Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk.* **33**(14), 3–42 (1963).
228. Andersen, H.H. The depth resolution of sputter profiling. *Appl. Opt.* **18**(2), 131–140 (1979).
229. Nastasi, M., *et al.* *Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications* (1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
230. Smith, R. *Atomic and ion collisions in solids and at surfaces: theory, simulation and applications* (1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
231. Averback, R.S., & Diaz de la Rubia, T. Displacement Damage in Irradiated Metals and Semiconductors. *Solid State Phys.* **51**, 281–402 (1998).
232. Haug, E., & Nakel, W. *The elementary process of Bremsstrahlung* (1st ed., World Scientific, Singapore, 2004).
233. Was, G.S. *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (1st ed., Springer, Heidelberg, 2007).
234. Landis, G.A., *et al.* Apparatus and technique for pulsed electron beam annealing for solar cell production, in: *15th Photovoltaic Specialists Conference*, 976–980 (Kissimmee, FL, 1981).
235. Armini, A.J., *et al.* Non-mass-analyzed ion implantation equipment for high volume solar cell production, in: *16th Photovoltaic Specialists Conference*, 895–899 (San Diego, CA, 1982).

-
236. Durante, M., & Loeffler, J.S. Charged particles in radiation oncology. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **7**(1), 37–43 (2010).
237. Loeffler, J.S., & Durante, M. Charged particle therapy—optimization, challenges and future directions. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **10**(7), 411–424 (2013).
238. Durante, M., *et al.* Charged-particle therapy in cancer: clinical uses and future perspectives. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* **14**(8), 483–495 (2017).
239. Bohren, C.F., & Huffman, D.R. *Absorption and scattering of light by small particles* (1st ed., Wiley, NY, 2004).
240. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**(3), 377–445 (1908).
241. Mittal, D., *et al.* Recent Progress and Challenges in Plasmon-Mediated Reduction of CO₂ to Chemicals and Fuels. *Adv. Mater. Interfaces* **9**(12), 2102383 (2022).
242. Prodan, E., & Nordlander, P. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **120**(11), 5444–5454 (2004).
243. Nordlander, P., *et al.* Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.* **4**(5), 899–903 (2004).
244. Wu, Y., & Nordlander, P. Plasmon hybridization in nanoshells with a nonconcentric core. *J. Chem. Phys.* **125**(12), 124708 (2006).
245. Jain, P.K., & El-Sayed, M.A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chem. Phys. Lett.* **487**(4–6), 153–164 (2010).
246. Bao, K., *et al.* Plasmon hybridization for real metals. *Chin. Sci. Bull.* **55**(24), 2629–2634 (2010).
247. Hanske, C., *et al.* Strongly Coupled Plasmonic Modes on Macroscopic Areas via Template-Assisted Colloidal Self-Assembly. *Nano Lett.* **14**(12), 6863–6871 (2014).
248. Huang, Y., *et al.* Nanogap effects on near- and far-field plasmonic behaviors of metallic nanoparticle dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**(43), 29293–29298 (2015).
249. Peña-Rodríguez, O., *et al.* Near- and Far-Field Optical Response of Eccentric Nanoshells. *Nanoscale Res. Lett.* **12**(1), 16 (2017).
250. Simoncelli, S., *et al.* Imaging Plasmon Hybridization of Fano Resonances via Hot-Electron-Mediated Absorption Mapping. *Nano Lett.* **18**(6), 3400–3406 (2018).
251. Rullière, C. *Femtosecond laser pulses: principles and experiments* (2nd ed., Springer, New York, NY, 2005).

252. Heisenberg, W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Z. Physik* **43**(3), 172–198 (1927).
253. Ekici, O., *et al.* Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**(18), 185501 (2008).
254. Sun, C.-K., *et al.* Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B* **50**(20), 15337–15348 (1994).
255. Link, S., & El-Sayed, M.A. Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**(1), 331–366 (2003).
256. Elsayed-Ali, H.E., *et al.* Femtosecond thermorefectivity and thermotransmissivity of polycrystalline and single-crystalline gold films. *Phys. Rev. B* **43**(5), 4488–4491 (1991).
257. Inagaki, T., *et al.* Photoacoustic study of surface plasmons in metals. *Appl. Opt.* **21**(5), 949–954 (1982).
258. Heilweil, E.J., & Hochstrasser, R.M. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *J. Chem. Phys.* **82**(11), 4762–4770 (1985).
259. Fann, W.S., *et al.* Direct measurement of nonequilibrium electron-energy distributions in subpicosecond laser-heated gold films. *Phys. Rev. Lett.* **68**(18), 2834–2837 (1992).
260. Schoenlein, R.W., *et al.* Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.* **58**(16), 1680–1683 (1987).
261. Brorson, S.D., *et al.* Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **64**(18), 2172–2175 (1990).
262. Sun, C.-K., *et al.* Femtosecond investigation of electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B* **48**(16), 12365–12368 (1993).
263. Ahmadi, T.S., *et al.* Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* **100**(20), 8053–8056 (1996).
264. Logunov, S.L., *et al.* Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**(19), 3713–3719 (1997).
265. Mohamed, M.B., *et al.* Hot electron and phonon dynamics of gold nanoparticles embedded in a gel matrix. *Chem. Phys. Lett.* **343**(1–2), 55–63 (2001).
266. Link, S., *et al.* Hot Electron Relaxation Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in MgSO₄ Powder Compared To Solution: The Effect of the Surrounding Medium. *J. Phys. Chem. B* **106**(5), 945–955 (2002).

267. Link, S., *et al.* How long does it take to melt a gold nanorod? A femtosecond pump–probe absorption spectroscopic study. *Chem. Phys. Lett.* **315**(1–2), 12–18 (1999).
268. Nguyen, S.C., *et al.* Study of Heat Transfer Dynamics from Gold Nanorods to the Environment *via* Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ACS Nano* **10**(2), 2144–2151 (2016).
269. Diaz de la Rubia, T.D., & Guinan, M.W. Progress in the development of a molecular dynamics code for high-energy cascade studies. *J. Nucl. Mater.* **174**(2–3), 151–157 (1990).
270. Finnis, M.W. MOLLY6 - a molecular dynamics program for simulation of pure metals. *Harwell Report AERE-R--13182* (1988).
271. Thompson, A.P., *et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput. Phys. Commun.* **271**, 108171 (2012).
272. *CeSViMa – Centro de Supercomputación y Visualización de Madrid* (Madrid, España).
273. *NLHPC – National Laboratory for High Performance Computing* (Santiago, Chile).
274. Kubota, A., *et al.* Densification of fused silica due to shock waves and its implications for 351 nm laser induced damage. *Opt. Express* **8**(11), 611–616 (2001).
275. Dávila, L.P., *et al.* Transformations in the Medium-Range Order of Fused Silica under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.* **91**(20), 205501 (2003).
276. Mota, F., *et al.* Identification and characterization of defects produced in irradiated fused silica through molecular dynamics. *J. Nucl. Mater.* **367–370**, 344–349 (2007).
277. Mota, F., *et al.* Molecular dynamics study of structure transformation and H effects in irradiated silica. *J. Nucl. Mater.* **386–388**, 75–78 (2009).
278. Timpel, D., *et al.* Silver clustering in sodium silicate glasses: a molecular dynamics study. *J. Non-Cryst. Solids* **221**(2–3), 187–198 (1997).
279. Mota García, F. *Estudio mediante Dinámica Molecular de la generación y movilidad de defectos en Sílice amorfa bajo irradiación: mecanismos a alta energía y en presencia de Hidrógeno* (Tesis doctoral, 2008).
280. Liang, T., *et al.* Size-dependent melting modes and behaviors of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study. *Nanotechnology* **28**(48), 485704 (2017).
281. Guo, M., *et al.* Structural optimization and melting behavior investigation of Pd-Ag bimetallic nanoparticles by molecular simulations. *Comput. Mater. Sci.* **176**, 109520 (2020).

282. Guo, H., *et al.* Molecular Dynamics Simulation of the Coalescence and Melting Process of Cu and Ag Nanoparticles. *Adv. Condens. Matter Phys.* **2021**(1), 1–9 (2021).
283. Zhou, X.W., *et al.* Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Phys. Rev. B* **69**(14), 144113 (2004).
284. Bejenari, I., *et al.* Molecular dynamics simulations supporting the development of a continuum model of heat transport in nanowires. *2021 27th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems*, 1–6 (THERMINIC, Berlin, Germany, 2021).
285. Munetoh, S., *et al.* Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization. *Comput. Mater. Sci.* **39**(2), 334–339 (2007).
286. Vashishta, P., *et al.* Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations. *Phys. Rev. B* **41**(17), 12197–12209 (1990).
287. Rivera, A., *et al.* Permanent modifications in silica produced by ion-induced high electronic excitation: experiments and atomistic simulations. *Sci. Rep.* **7**(1), 10641 (2017).
288. Tucker, O.J., *et al.* Molecular dynamics simulation of sputtering from a cylindrical track: EAM versus pair potentials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **228**(1–4), 163–169 (2005).
289. Urbassek, H.M., *et al.* Atom ejection from a fast-ion track: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B* **49**(2), 786–795 (1994).
290. Bringa, E.M., & Johnson, R.E. Molecular dynamics study of non-equilibrium energy transport from a cylindrical track I. Test of “spike” models. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **143**(4), 513–535 (1998).
291. Jakas, M.M., *et al.* Fluid dynamics calculation of sputtering from a cylindrical thermal spike. *Phys. Rev. B* **65**(16), 165425 (2002).
292. Peña-Rodríguez, O., *et al.* Understanding the ion-induced elongation of silver nanoparticles embedded in silica. *Sci. Rep.* **7**(1), 922 (2017).
293. González-Rubio, G., *et al.* Femtosecond laser reshaping yields gold nanorods with ultranarrow surface plasmon resonances. *Science* **358**(6363), 640–644 (2017).
294. Schneider, T., & Stoll, E. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Phys. Rev. B* **17**(3), 1302–1322 (1978).
295. Dünweg, B., & Paul, W. Brownian dynamics simulations without gaussian random numbers. *Int. J. Mod. Phys. C* **2**(3), 817–827 (1991).

-
296. Grønbech-Jensen, N., & Farago, O. A simple and effective Verlet-type algorithm for simulating Langevin dynamics. *Mol. Phys.* **111**(8), 983–991 (2013).
297. Peña-Rodríguez, O., *et al.* MieLab: A Software Tool to Perform Calculations on the Scattering of Electromagnetic Waves by Multilayered Spheres. *Int. J. Spectrosc.* **2011**(1), 583743 (2011).
298. Peña, O., & Pal, U. Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere. *Comput. Phys. Commun.* **180**(11), 2348–2354 (2009).
299. Yang, W. Improved recursive algorithm for light scattering by a multilayered sphere. *Appl. Opt.* **42**(9), 1710–1720 (2003).
300. Hecht, E. *Optics* (4th ed., Addison-Wesley, Boston, MA, 2003).
301. *IST – Instituto Superior Técnico* (Lisboa, Portugal).
302. Gonella, F. Nanoparticle formation in silicate glasses by ion-beam-based methods. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166–167**, 831–839 (2000).
303. Oliver, A., *et al.* Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres. *Nuclear Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191**(1–4), 333–336 (2002).
304. *CMAM – Centro de Micro-Análisis de Materiales* (Madrid, España).
305. Sugden, S., *et al.* Sputtering by MeV ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **67**(1–4), 569–573 (1992).
306. Qiu, Y., *et al.* Sputtering of silicon and its compounds in the electronic stopping region. *Radiat. Eff.* **70**(1–4), 231–236 (1983).
307. Prada Valverde, A. *Estudios atomísticos de la respuesta a la irradiación de materiales ópticos con aplicación en plantas de fusión nuclear* (Tesis doctoral, 2017).
308. Ziegler, J.F., *et al.* SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268**, 1818–1823 (2010).
309. Agostinelli, S., *et al.* Geant4—a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **506**(3), 250–303 (2003).
310. Allison, J., *et al.* Geant4 developments and applications. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **53**(1), 270–278 (2006).
311. Allison, J., *et al.* Recent developments in Geant4. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **835**, 186–225 (2016).
312. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**(1), 015012 (2010).

313. Gibbs, K.M., *et al.* Electronic sputtering of condensed O₂. *Phys. Rev. B* **38**(16), 11001–11007 (1988).
314. Shaheen, M.E., *et al.* Femtosecond laser ablation behavior of gold, crystalline silicon, and fused silica: a comparative study. *Laser Phys.* **24**(10), 106102 (2014).
315. Yu, X., *et al.* Fabricating nanostructures on fused silica using femtosecond infrared pulses combined with sub-nanojoule ultraviolet pulses. *Opt. Lett.* **39**(19), 5638–5640 (2014).
316. Hossain, U.H., *et al.* Increasing the structural and compositional diversity of ion-track templated 1D nanostructures through multistep etching, plastic deformation, and deposition. *Nanotechnology* **33**(24), 245603 (2022).
317. Bringa, E.M., *et al.* Energetic Processing of Interstellar Silicate Grains by Cosmic Rays. *ApJ* **662**(1), 372–378 (2007).
318. Jones, A.P., & Nuth, J.A. Dust destruction in the ISM: a re-evaluation of dust lifetimes. *A&A* **530**, A44 (2011).
319. Lisse, C.M., *et al.* HD 145263: Spectral Observations of Silica Debris Disk Formation via Extreme Space Weathering? *ApJ* **894**(2), 116 (2020).
320. Bennett, C.J., *et al.* Space-Weathering of Solar System Bodies: A Laboratory Perspective. *Chem. Rev.* **113**(12), 9086–9150 (2013).
321. Sokolova, V.A., *et al.* Impact of the desorption energy of atomic oxygen on the chemical evolution in star-forming regions. *Astron. Rep.* **61**(8), 678–692 (2017).
322. Peña, O., *et al.* Determination of the size distribution of metallic nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Appl. Opt.* **48**(3), 566–572 (2009).
323. Eslami, F., & Elliott, J.A.W. Role of Precipitating Solute Curvature on Microdrops and Nanodrops during Concentrating Processes: The Nonideal Ostwald–Freundlich Equation. *J. Phys. Chem. B* **118**(50), 14675–14686 (2014).
324. Wang, Z., *et al.* Continuously adjustable hollow beam for ultrafast laser fabrication of size-controllable nanoparticles. *Nanophotonics* **14**(9), 1345–1353 (2025).
325. Jiang, Z., *et al.* Generic characterization method for nano-gratings using deep-neural-network-assisted ellipsometry. *Nanophotonics* **13**(7), 1181–1189 (2024).
326. Huang, L., *et al.* Photonic advantage of optical encoders. *Nanophotonics* **13**(7), 1191–1196 (2024).
327. Valencia, F.J., *et al.* Hydrogen Storage in Palladium Hollow Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **120**(41), 23836–23841 (2016).

Anexos

Anexo A. Código de trayectorias

Librerías utilizadas:

```
import numpy as np
import os
import glob
```

Función para analizar la trayectoria de los átomos emitidos en el tiempo identificando aquellos que alcanzan la superficie de control:

```
def historias(tmax):
    # ARRAY VACÍO PARA ALMACENAR LOS REGISTROS DE LOS ÁTOMOS
    regs = np.empty((0, 11))
    reg = np.zeros((1, 11))
    fichs = glob.glob("con-*.dat") # Archivos con formato "con-*.dat"
    fichs.sort(reverse=True)
    # ITERACIÓN SOBRE CADA ARCHIVO DE DATOS
    for fich in fichs:
        nomb, dumm = os.path.splitext(fich)
        dumm, tfsstr = nomb.split("-")
        tfs = int(tfsstr.strip("fs"))
        reg[0,0] = tfs
        if tfs > tmax: continue # Omitir si tfs > que tmax
        fcon = np.loadtxt(fich) # Carga los datos del archivo en un array
        # IDENTIFICAR ÁTOMOS EMITIDOS
        if tfs == tmax:
            emitidos = fcon[np.where(abs(fcon[:,4]) > 20.)] # z > 20 nm
            atomos = emitidos[:,0] # ID de átomos
            continue # Siguiendo archivo
        # ITERAR SOBRE CADA ÁTOMO IDENTIFICADO
        for atomo in atomos:
            linea = fcon[np.where(fcon[:,0] == atomo)]
            if abs(linea[:,4]) > 20: continue # Ignorar en región de emisión
            if abs(linea[:,4]) < 6.5:
                ii = np.where(atomos[:] == atomo)[0]
                atomos = np.delete(atomos, ii) # Eliminar átomo de la lista
                continue
            reg[0,1:] = linea
            regs = np.append(regs, reg, axis=0) # Añadir registro a los datos
    # GUARDAR ARCHIVO DE DATOS
    header = "t(fs) n at x(nm) y(nm) z(nm) " \
            "vx(nm/ps) vy(nm/ps) vz(nm/ps)pe/eV ke/eV"
    hist = regs
    np.savetxt("historias.txt", hist, header = header)
    return hist
```

Función para analizar la trayectoria de un átomo según su historial, ajustando su trayectoria con un análisis de descomposición en valores singulares (SVD), calculando sus ángulos de emisión:

```
def trayec(hist, atomo, supmin = 6.5, supmax = 11.0):
    # ARRAY VACÍO PARA ALMACENAR DATOS DE ÁNGULOS Y AJUSTE
    ang = np.zeros(8)
    regs = hist[np.where(hist[:,1] == atomo)]
    regs = regs[np.where(abs(regs[:,5]) < supmax)] # Filtrar por límite superior
    regs = regs[np.where(abs(regs[:,5]) > supmin)] # Filtrar por límite inferior
    # COORDENADAS ESPACIALES DEL ÁTOMO
    x = regs[:,3]
    y = regs[:,4]
    z = regs[:,5]
    data = np.concatenate((x[:,np.newaxis], y[:,np.newaxis], z[:,np.newaxis]),
                           axis=1)
    # DESCOMPOSICIÓN EN VALORES SINGULARES
    datamean = data.mean(axis=0)
    uu, dd, vv = np.linalg.svd(data-datamean)
    linepts = vv[0]*np.mgrid[-3:3:2j][:, np.newaxis] # Vector de dirección
    linepts += datamean
    R2 = dd[0]/np.sum(dd) # Bondad del ajuste
    # CÁLCULO DE ÁNGULOS
    q = vv[0]
    if np.sign(z[-1]) != np.sign(q[2]): q *= -1 # Ajustar dirección del vector
    # Componentes del vector dirección
    qx = q[0]
    qy = q[1]
    qz = q[2]
    # Ángulos de emisión
    pol = 180./np.pi*np.arctan2(np.sqrt(np.square(qx)+np.square(qy)), qz)
    azi = 180./np.pi*np.arctan2(qy, qx)
    # GUARDAR DATOS EN EL VECTOR DE SALIDA
    ang[0:2] = regs[0, 1:3] # Identificadores del átomo
    ang[2:5] = q           # Componentes del vector dirección
    ang[5] = R2           # Coeficiente R2
    ang[6] = pol         # Ángulo polar
    ang[7] = azi         # Ángulo acimutal
    return ang
```

Función para calcular los ángulos de emisión de cada átomo en el historial:

```
def angulos(hist, supmin=6.5, supmax=11.0):
    # ARRAY VACÍO PARA ALMACENAR DATOS DE ÁNGULOS
    ang = np.zeros((1,8)) # Ángulos de un solo átomo
    angs = np.empty((0,8)) # Todos los ángulos calculados
    atomos = np.unique(hist[:,1]) # ID de átomos
    # ITERAR SOBRE CADA ÁTOMO IDENTIFICADO
    for atomo in atomos:
        ang[0] = trayec(hist, atomo, supmin, supmax)
        angs = np.append(angs, ang, axis=0)
    # GUARDAR ARCHIVO DE DATOS
    header = "n at x(nm) y(nm) z(nm) R2 elev(deg) azimuth(deg)"
    supminstr = np.format_float_positional(supmin, precision=1)
    supmaxstr = np.format_float_positional(supmax, precision=1)
    nomb = "angulos" + supminstr + "-" + supmaxstr + ".txt"
    np.savetxt(nomb, angs, header = header)
    return angs
```

Función para calcular la distribución de ángulos en función del ángulo de emisión sobre el arco:

```
def dist_ang(hist, conodeg=10, supmin=6.5, supmax=11.0, R2=0.93, paralelo=True):
    # ARRAY VACÍO PARA ALMACENAR DISTRIBUCIÓN ANGULAR
    dist = np.empty((0,4))
    reg = np.zeros((1,4))
    anguls = angulos(hist, supmin, supmax) # Ángulos dentro del rango dado
    angs = anguls[np.where(anguls[:,5] > R2)] # Ángulos con R2 dado
    asolido = 2*np.pi*(1-np.cos(np.pi*conodeg/180.)) # Ángulo sólido (sr)
    # CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN PARA LA ORIENTACIÓN PARALELA
    if paralelo:
        for thetadeg in range(-65, 66):
            theta = np.pi*thetadeg/180. # Conversión de grados a radianes
            # Rotación de coordenadas alrededor del eje Y
            angsrot = angs.copy()
            angsrot[:,2] = angs[:,2] * np.cos(theta) - angs[:,4] * np.sin(theta)
            angsrot[:,4] = angs[:,2] * np.sin(theta) + angs[:,4] * np.cos(theta)
    # CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN PARA LA ORIENTACIÓN PERPENDICULAR
    else:
        for thetadeg in range(-65, 66):
            theta = np.pi*thetadeg/180. # Conversión de grados a radianes
            # Rotación de coordenadas alrededor del eje X
            angsrot = angs.copy()
            angsrot[:,3] = angs[:,3] * np.cos(theta) - angs[:,4] * np.sin(theta)
            angsrot[:,4] = angs[:,3] * np.sin(theta) + angs[:,4] * np.cos(theta)
    # CÁLCULO DEL ÁNGULO POLAR Y ACIMUTAL
    angsrot[:,6] = 180./np.pi*np.arctan2(
        np.sqrt((angsrot[:,2])**2+(angsrot[:,3])**2), angsrot[:,4])
    angsrot[:,7] = 180./np.pi*np.arctan2(angsrot[:,3], angsrot[:,2])
    # CONTEO DE ÁTOMOS EN EL CONO DE EMISIÓN
    dYarr = len(angsrot[np.where(angsrot[:,6] < conodeg)])/asolido
    dYabj = len(angsrot[np.where(angsrot[:,6] > 180.-conodeg)])/asolido
    dY = (dYarr+dYabj)/2
    # GUARDAR DATOS EN EL VECTOR DE SALIDA Y EN ARCHIVO
    reg[0,0] = thetadeg
    reg[0,1] = dYarr
    reg[0,2] = dYabj
    reg[0,3] = dY
    dist = np.append(dist, reg, axis=0)
    supminstr = np.format_float_positional(supmin, precision=1)
    supmaxstr = np.format_float_positional(supmax, precision=1)
    R2str = np.format_float_positional(R2, precision=3)
    nomb = "dist" + supminstr + "-" + supmaxstr + "-" + R2str + ".txt"
    header = "theta(deg) dYarr(sr-1) dYabj(sr-1) dY(sr-1)"
    np.savetxt(nomb, dist, header = header)
    return dist
```

Llamada a las funciones principales:

```
if __name__ == "__main__":
    tmax = 50000
    hist = historias(tmax)
    hist = np.loadtxt("historias.txt")
    dist_ang(hist)
```

Anexo B. Código de Montecarlo

Librerías utilizadas:

```
import numpy as np
import random
import os
```

Bucle principal:

```
def main(directory):
    # BÚSQUEDA DE ARCHIVOS
    files = os.listdir("./" + directory + "/")
    dump = []
    rdf = []
    for i in files:
        if "dump" in i:
            dump.append(i)
        if "rdf" in i:
            rdf.append(i)
    # REGIONES DE CÁLCULO
    reg1 = (60, 0) # Región esférica que contiene la NP (desde 0-60 Å)
    reg2 = (45, 0) # Región esférica que contiene la cavidad (desde 0-45 Å)
    # OBTENCIÓN DE DATOS
    output = []
    for i in range(len(dump)):
        output1 = volume(dump[i], rdf[i], reg1, directory)
        output2 = volume(dump[i], rdf[i], reg2, directory)
        # Variables tiempo, volumen de material, volumen de huecos
        t, Vmat, Vhol = output1[0], output1[1], output2[2]
        # Volumen total de la NP = volumen de material + volumen de huecos
        Vsph = Vmat + Vhol
        # Radios equivalentes
        Rsph = np.cbrt(3*Vsph/(4*np.pi))
        Rhol = np.cbrt(3*Vhol/(4*np.pi))
        output.append([t, Rsph, Rhol])
    output.sort()
    # GUARDAR ARCHIVO DE DATOS
    header = "t(ps) r_esfera(A) r_hueco(A) "
    np.savetxt("montecarlo.txt", output, header = header)
```

Función de generación de números aleatorios en la región de cálculo:

```
def rand(N, reg):
    # Ángulo azimutal
    theta = np.random.uniform(0, 2*np.pi, N)
    # Ángulo polar con distribución uniforme
    phi = np.arccos(1-2*np.random.rand(N))
    # Distribución uniforme en el volumen esférico
    r = np.cbrt((reg[0]**3-reg[1]**3)*np.random.rand(N)+reg[1]**3)
    # Coordenadas cartesianas
    x = r*np.sin(phi)*np.cos(theta)
    y = r*np.sin(phi)*np.sin(theta)
    z = r*np.cos(phi)
    return x, y, z
```

Función de cálculo de volumen en la región de cálculo:

```
def volume(file_dump, file_rdf, reg, directory):
    # VARIABLES
    N = 10000 # Número de puntos aleatorios
    err = 1e-4 # Error
    # CARGAR ARCHIVO DE DATOS 'DUMP'
    dump = np.loadtxt(directory + "/" + file_dump, skiprows=9)
    x0 = dump[:,3]
    y0 = dump[:,4]
    z0 = dump[:,5]
    t = file_dump.split(".")
    t = float(t[1]) # Paso de tiempo (ps)
    n = len(dump) # Número de átomos
    # CARGAR ARCHIVO DE DATOS 'RDF'
    rdf = np.loadtxt(directory + "/" + file_rdf, skiprows=2)
    r = rdf[:,0]
    g = rdf[:,1]
    rdfmax = rdf[np.where(g == max(g))] # Valor máximo de RDF
    rcut = rdfmax[0,0] # Radio de corte
    # RESETEAR CONTADORES
    count = 0
    Ntot = 0
    frac_i = 1
    frac_f = 0
    stp = 1
    while np.abs(frac_i-frac_f) > err:
        x, y, z = rand(N, reg)
        for i in range(N):
            at = dump[np.where((x[i]-x0)**2+(y[i]-y0)**2+(z[i]-z0)**2 < rcut**2)]
            if len(at) > 0: count += 1
        Ntot += N
        frac_i = frac_f
        frac_f = count/Ntot
        stp += 1
    # VOLUMEN DE LA REGIÓN, DEL MATERIAL Y DEL HUECO (A^3)
    Vreg = 4/3*np.pi*(reg[0]**3 - reg[1]**3)
    Vmat = Vreg * frac_f
    Vvac = Vreg - Vmat
    # SALIDA DE DATOS
    output = (t, Vmat, Vvac)
    return output
```

Llamada a la función principal:

```
if __name__ == "__main__":
    main(directory = "directorio")
```