

## Introducción

Las fases cúbicas tetragonales centradas en el cuerpo (BCT) son intermediarios estructurales entre fases FCC y BCC. En el caso de autoensamblados de nanopartículas (llamados **supercristales**), se han propuesto 2 hipótesis para la formación de estructuras BCT estables: i) **La influencia del sustrato sobre la cual se forma la estructura** y ii) **Anisotropías debido a NPs no esféricas**, así como de sus ligandos superficiales. En este trabajo se evaluaron ambas hipótesis.

## Métodos utilizados

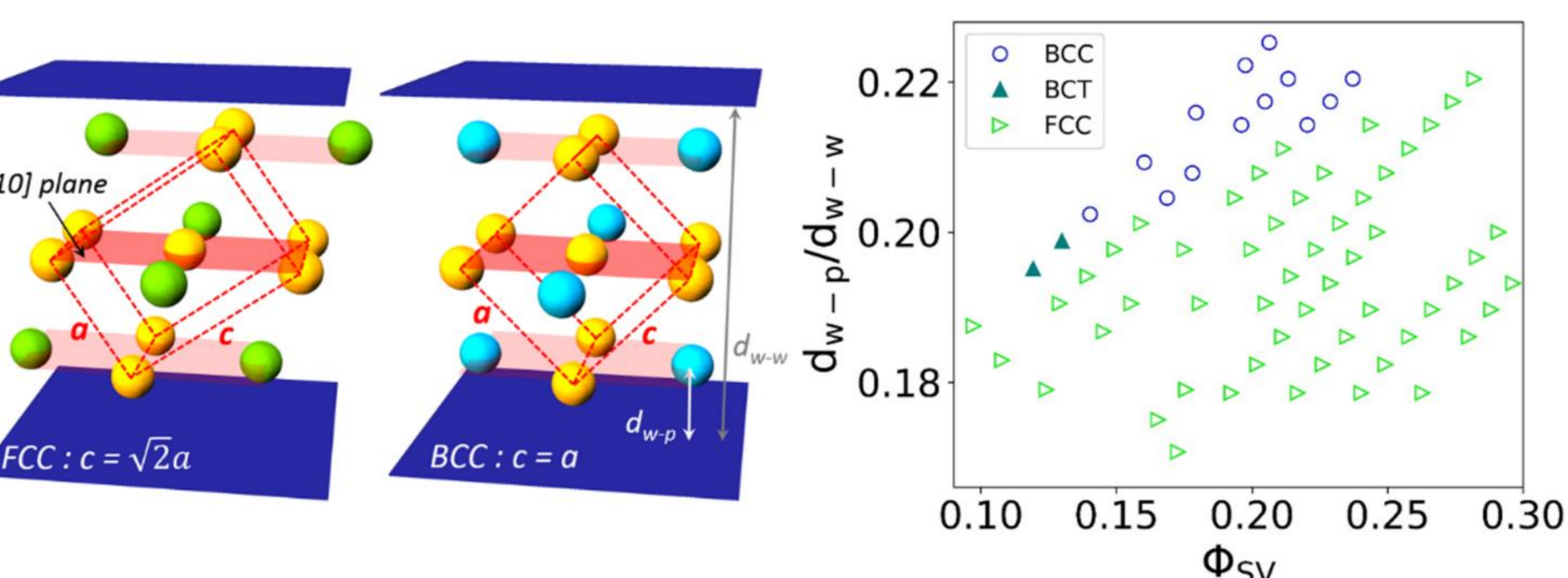
Utilizamos una **teoría molecular** recientemente desarrollada para NPs, basada en mecánica estadística, que considera explícitamente la **forma, tamaño, conformación e interacciones de todas las especies moleculares** en el sistema. Mediante esta metodología, es posible obtener información termodinámica y estructural de los sistemas estudiados. Esta herramienta se basa en la minimización de un funcional de energía libre de la forma:

$$\beta F(\{\mathbf{R}_{core}\}) = \underbrace{\beta F_{Tras,s}}_{\text{Entropía traslacional del solvente}} + \underbrace{\beta F_{Lig}}_{\text{Entropía conformacional de los ligandos}} + \underbrace{\beta F_{Ham,NPs}}_{\text{Energía de Hamaker entre superficies y NPs}} + \underbrace{\beta F_{Ham,surf}}_{\text{Energía de Hamaker entre superficies y NPs}}$$

Energía libre de Helmholtz

## Films delgados de NPs esféricas

El modelado de supercristales sobre un sustrato es considerablemente más complejo que en el caso bulk. Por ello, decidimos **fijar las posiciones de las NPs**, utilizando las estructuras reportadas por Weidman *et al.*<sup>2</sup> Las estructuras BCT muestran ser estables una región reducida del diagrama de fases obtenido.

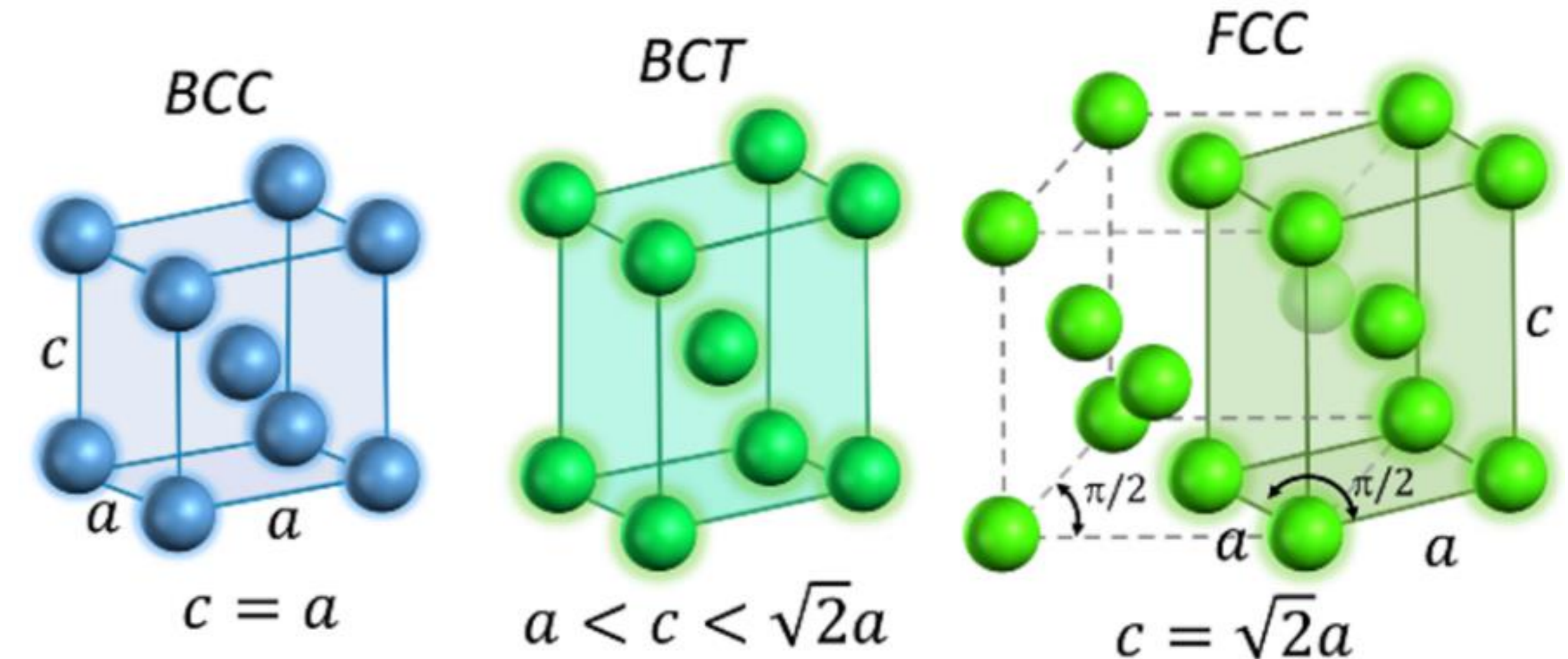


## Conclusiones

En este trabajo, hemos utilizado una **teoría molecular** para estudiar la **estabilidad termodinámica de diversos supercristales de NPs de tipo BCT**. Dos hipótesis acerca de su estabilidad fueron testadas independientemente. Observamos que **NPs de morfología no esférica tienen una influencia importante en esta estabilidad**.

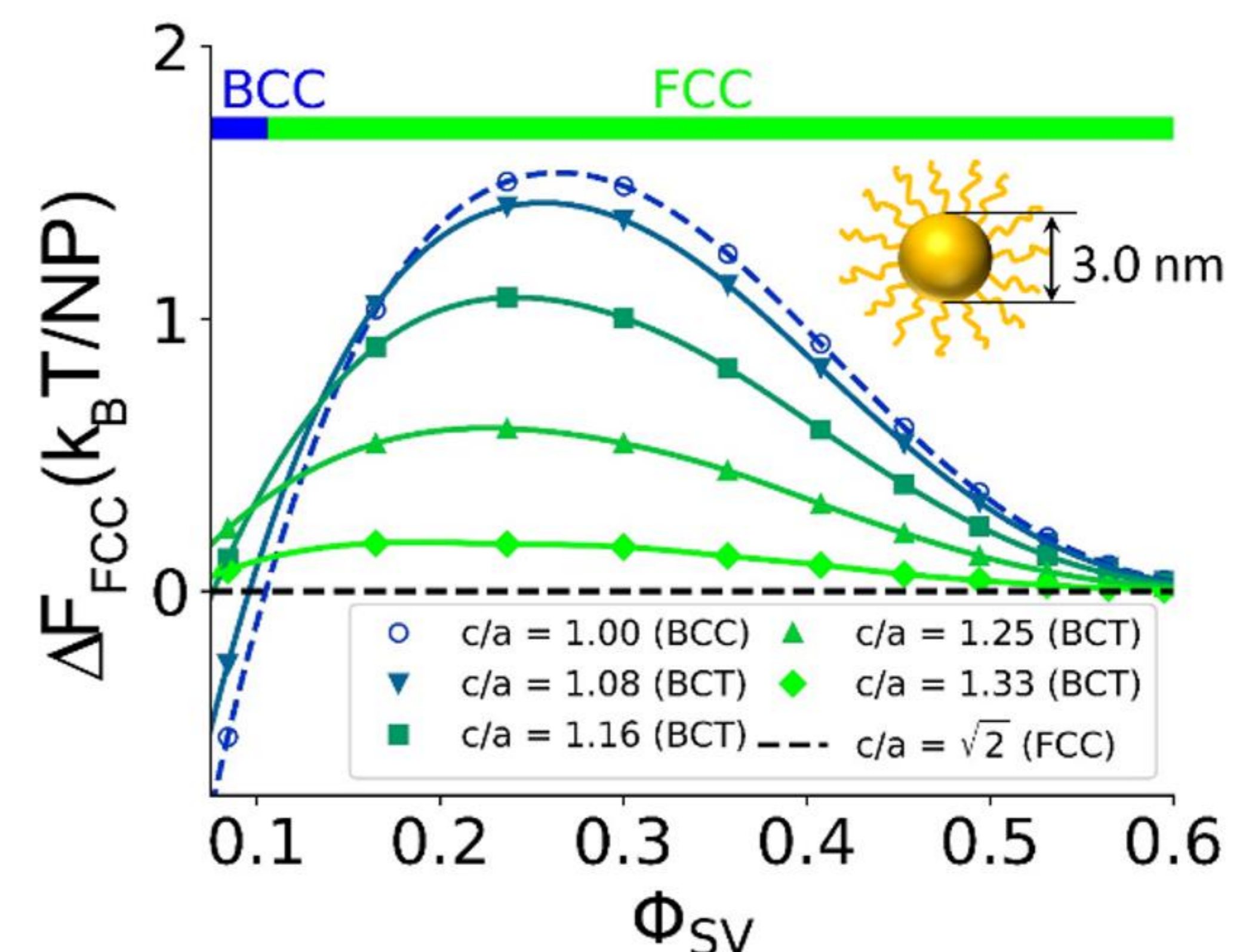
## Agradecimientos

ANPCyT PICT-0099-2015 and PICT 4649-2018 / UBACYT 20020170200215BA



## NPs esféricas en supercristales bulk

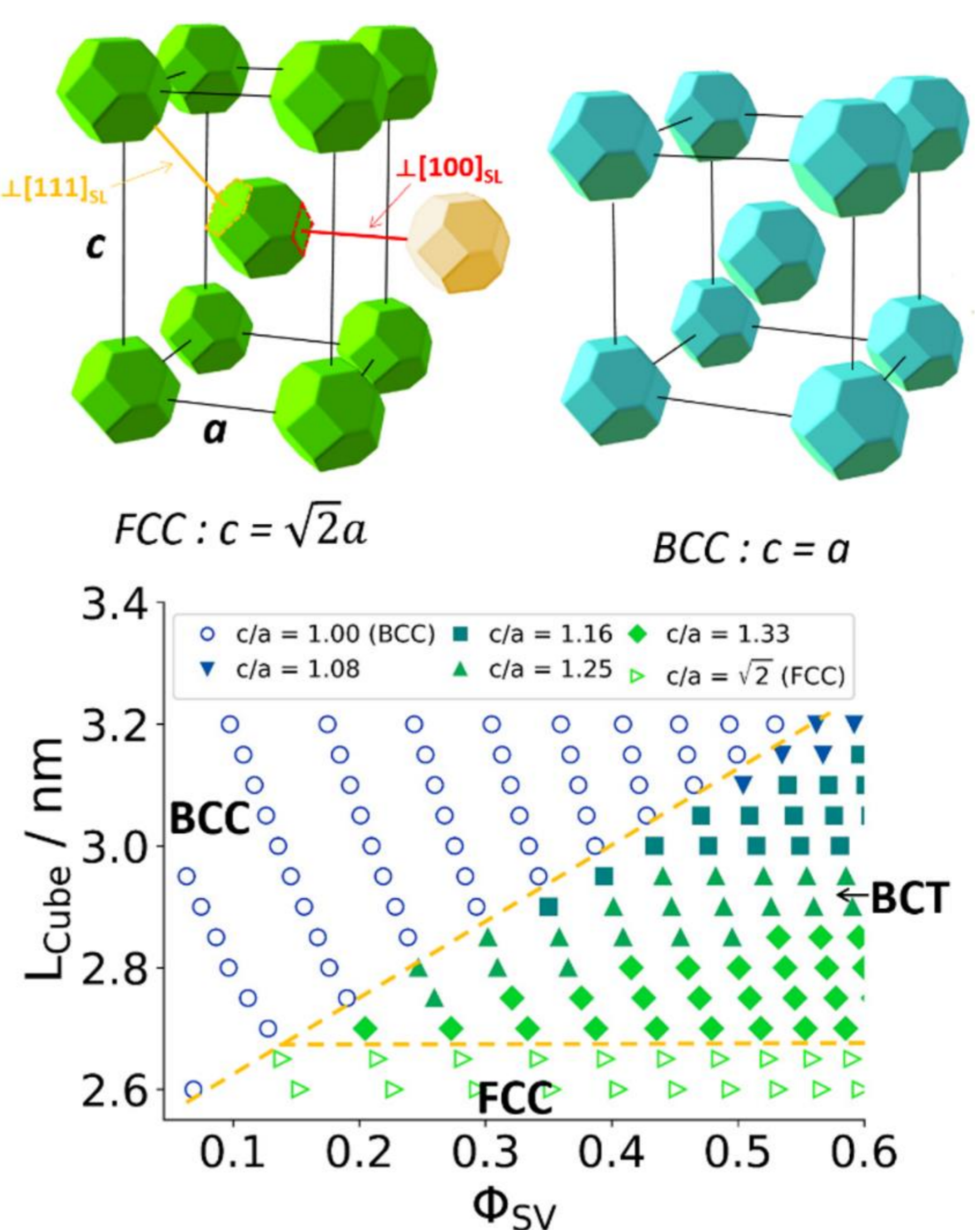
Se consideraron **NPs esféricas recubiertas de ligandos**, utilizando una única celda unidad junto con condiciones periódicas de contorno, describiendo así un cristal infinito. Se encontró una **transición FCC → BCC a bajas fracciones de solvente** para varios casos estudiados. Sin embargo, no se observó la estabilización de estructuras BCT.



## Supercristales de NPs no esféricas

Se consideraron familias de **NPs con morfología de octaedro truncado**, las cuales se observan típicamente en NPs de calcogenuros de plomo, como PbS y PbSe.

Para observar el efecto de la morfología de las NPs, consideramos un cubrimiento superficial de ligandos homogéneos para todas las facetas de las NPs.



Notablemente, nuestro modelo predice que **las estructuras BCT son estables en una amplia región del diagrama de fases**.

## Referencias

- Missoni *et al.*, *ACS Nano*, **2020**, 14, 5, 5649-5658.
- Weidman *et al.*, *Nat. Materials*, **2016**, 15, 775-781.
- Lokteva *et al.*, *JPCL*, **2019**, 10, 20, 6331-6338