



A. PROPUESTA PROYECTO DE INVESTIGACIÓN INTERNO SIN FINANCIAMIENTO O AUTOGESTIONADO

1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

Básica	X	Aplicada	
--------	---	----------	--

2. DEPARTAMENTO O INSTITUTO

1. Departamento de Física

3. LINEA(S) DE INVESTIGACIÓN:

1. Nanoestructuras
2. Métodos Espectroscópicos

4. TÍTULO DEL PROYECTO *(mínimo 10 palabras):*

Determinación de variables dinámicas de los iones de la disociación con pulsos ultracortos de adsorbatos en la superficie de nanopartículas plasmónicas mediante la modelización de sus espectros de masa de tiempo de vuelo

5. RESUMEN *(máximo 200 palabras)*

Se determinarán los valores de las variables dinámicas (velocidad, posición y energía) de las poblaciones de iones de disociación de moléculas adsorbidas superficialmente en nanopartículas plasmónicas generados por pulsos láser ultracortos y de alta intensidad. Esto se obtendrá a partir de espectros de masas de iones generados experimentalmente en correspondencia con simulaciones. Los espectros experimentales se extraerán de datos obtenidos con el nanoscopio NanoTRIMS. Para modelizar, se generarán distribuciones estadísticas de los parámetros físicos iniciales de los iones: velocidades, orientaciones de emisión, posiciones, y energía entregada por el campo eléctrico en la nanoestructura. Se definirán ecuaciones de transporte de iones en el espectrómetro TOF y se calibrarán experimentalmente los parámetros instrumentales precisos. Los espectros sintéticos creados con distribuciones estadísticas de las variables físicas se compararán con los experimentales, cualitativa y cuantitativamente, echando luz sobre los mecanismos de aceleración de iones inducidos por los campos del láser y las nanopartículas (campos plasmónicos). Este insumo permitirá determinar el rol de las características plasmónicas individuales en los procesos de disociación, en el largo plazo. Nanopartículas de sílica y sílica-titania (core-shell), y sus contrapartes decoradas con nanobarras de oro, serán consideradas. Las simulaciones serán en Mathematica® para etanol y metanol con longitudes de onda de ionización $2\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$.

6. PALABRAS CLAVE *(4-6)*

Pulsos ultracortos, nanopartículas plasmónicas, TOF, disociación molecular



7. DISCIPLINA CIENTÍFICA (Marque X, solamente una opción)

Ciencias Naturales y Exactas;	X
Ingeniería y Tecnologías;	
Ciencias Médicas;	
Ciencias Agrícolas;	
Ciencias Sociales;	
Humanidades	

8. OBJETIVO SOCIECONOMICO (Marque X, solamente una opción)

Exploración y explotación del medio terrestre;	
Ambiente;	
Exploración y Explotación del espacio;	
Transporte, telecomunicaciones y otras infraestructuras;	
Energía;	
Producción y tecnología industrial;	
Salud;	
Agricultura;	
Educación;	
Cultura, ocio, religión y medios de comunicación;	
Sistemas políticos y sociales, estructuras y procesos;	
Defensa;	
Avance general del conocimiento: I+D financiada con los Fondos Generales de Universidades (FGU);	X
Avance general del conocimiento: I+D financiados con otras fuentes.	

9. OBJETIVOS

9.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar los parámetros físicos iniciales (velocidades, posiciones, energías) subyacentes a procesos de disociación molecular generados experimentalmente por pulsos láser ultracortos y ultrarápidos (en dos longitudes de onda) a partir de adsorbatos moleculares en la superficie de diferentes tipos de nanopartículas plasmónicas a través de la simulación de los espectros de masas TOF correspondientes.

9.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Procesar y extraer los datos relevantes a partir de resultados experimentales recientes de procesos de disociación molecular en el sistema NanoTRIMS de la Universidad de Múnich (Ludwig-Maximilians University-LMU), para obtener los espectros de masas TOF integrados para etanol y metanol, en cuatro tipos de nanopartículas (preparadas por nuestros colaboradores) y para dos longitudes de onda.

b) Hacer evaluaciones cualitativas de los espectros de masa experimentales y determinar los picos y regiones de interés, e identificar las especies iónicas correspondientes.

c) Modelar físicamente el espectrómetro TOF correspondiente y determinar sus parámetros instrumentales (geometría y voltajes) con precisión ($R \sim 5.7$ o mejor) a partir de espectros de calibración adecuados. Generar las respectivas ecuaciones de transporte de iones en tiempo de vuelo.

d) Implementar distribuciones estadísticas pertinentes para los parámetros iniciales con base a los resultados experimentales anteriores (energía total de los iones) y variando los



valores de definición para reproducir con precisión los espectros obtenidos experimentalmente en todos los casos estudiados e interpretar físicamente los resultados.

10. HIPÓTESIS (opcional)

Es posible determinar los parámetros físicos fundamentales subyacentes a la generación de iones de disociación molecular inducida por láseres ultra cortos en nanopartículas a través de la simulación adecuada de los espectros de masa de tiempo de vuelo.

11. DETALLE DE LOS RESULTADOS ESPERADOS (con relación a los objetivos)

- Una colección de espectros de masas de tiempo de vuelo para todos los sistemas estudiados extraídos de la data experimental existente con la respectiva identificación de especies iónicas representadas. Los sistemas corresponden a partículas preparadas por nuestros colaboradores y evaluadas en experimentos realizados en una visita reciente a LMU.
- Programas de simulación con las ecuaciones de transporte precisas de iones correspondientes del espectrómetro de masas de NanoTRIMS, ajustadas con espectros de calibración adecuados.
- Simulaciones de diferentes regiones de los espectros de masas con selecciones adecuadas de parámetros físicos y sus distribuciones estadísticas obtenidas por medio de las ecuaciones de transporte.
- Una evaluación comparativa cualitativa y cuantitativa del efecto de las propiedades plasmónicas particulares de las diferentes partículas empleadas y un conjunto de hipótesis sobre el rol de las propiedades plasmónicas correspondientes en los procesos de disociación.
- Una argumentación sustentada en los resultados de las simulaciones e interpretaciones para sustentar una propuesta de proyecto de mayor envergadura y alcance.

12. PRODUCTOS ESPERADOS

Tipo de Producto:	Marcar con una "X"
a. Disertación a la Comunidad Politécnica (obligatorio);	X
b. Presentación de un artículo en formato de la Revista Politécnica (obligatorio)	X
c. Proyecto de Titulación;	
d. Aplicación tecnológica construida o implementada;	
e. Patente presentada;	
f. Perfil de proyecto de mayor impacto científico, técnico, pedagógico o de innovación.	X
g. Publicaciones científicas indexada en SCIMAGO-SCOPUS/WoS/SCIELO/Latindex Catálogo o un artículo en congreso indexado en SCOPUS.	X

13. IMPACTO DE LA INVESTIGACIÓN (científico, social, económico u otros)

Las reacciones moleculares ultrarrápidas inducidas por pulsos de luz en nanopartículas aerosolizadas permiten dilucidar los primeros pasos en procesos relacionados con la fotoactividad de tales nanopartículas con un impacto potencial en campos que van desde



la química y la medicina hasta la ciencia del clima. El estudio de estos aspectos ha hecho posible solamente de forma muy reciente, con la introducción de la nanoscopía de reacción [Rupp]. El campo es complejo debido a la interrelación de varios subsistemas importante: el campo de radiación y sus propiedades temporales, espaciales y de fase (Láser), las (nano) partículas que intervienen y sus propiedades superficiales y plasmónicas, la naturaleza y propiedades de los adsorbatos moleculares, y las condiciones experimentales instrumentales en las que se da la interacción radiación - partícula-molécula adsorbida. El rol de la formas, propiedades y tamaños de partículas en los detalles de la disociación cuando se miden los rendimientos de las reacciones inducidas por la luz es crucial, pero incipiente. En foques experimentales y teóricos son necesarios para avanzar este campo.

Con la nanoscopía de reacción se ha podido demostrar la localización de los rendimientos de reacciones de fotodisociación inducidas por un pulso láser ultracorto (\sim pocos fs) sobre la superficie de nanopartículas. Los fragmentos moleculares cargados (iones) se emiten desde la superficie y sirven como una sonda sensible del rendimiento de la reacción inducida por la luz de forma local condicionada por la excitación electrónica y vibrónica de la molécula. Con el uso de imágenes iónicas en detectores extendidos espacialmente y la información de arribo temporal (espectro integrados de masa por tiempo de vuelo) de los patrones iónicos de la reacción inducida introducido recientemente es posible caracterizar a nivel sub nanométrico y en intervalos temporales muy cortos estas reacciones de disociación. El desarrollo futuro de esta metodología puede resultar en la capacidad prospectiva de monitorear y quizás incluso controlar eventos de disociación en las superficies de nanoestructuras activas con una resolución espacial que alcance unos pocos nanómetros (10^{-9} m) y attosegundos a femtosegundos (10^{-18} - 10^{-15} s) de resolución temporal. Estos avances conducirán potencialmente al descubrimiento de nuevos procesos físicos y químicos que ocurren en esos sistemas. Este conocimiento puede afectar a otros campos como, por ejemplo, la investigación de aerosoles atmosféricos y tendrá implicaciones importantes en la comprensión de eventos catalíticos en la superficie de nanoestructuras, que son de interés en el desarrollo de la nanotecnología.

El desarrollo futuro de esta metodología puede resultar en la capacidad prospectiva de monitorear y quizás incluso controlar eventos de disociación en las superficies de nanoestructuras activas con una resolución espacial que alcance unos pocos nanómetros (10^{-9} m) y attosegundos a femtosegundos (10^{-18} - 10^{-15} s) de resolución temporal. Estos avances conducirán potencialmente al descubrimiento de nuevos procesos físicos y químicos que ocurren en esos sistemas. Este conocimiento puede afectar a otros campos como, por ejemplo, la investigación de aerosoles atmosféricos y tendrá implicaciones importantes en la comprensión de eventos catalíticos en la superficie de nanoestructuras, que son de interés en el desarrollo de la nanotecnología.

El programa de estudio delineado aquí propone muchas preguntas fundamentales y prácticas: ¿dónde y cómo ocurre una reacción particular en la superficie de la nanopartícula? ¿Cuál es la dinámica de escala de tiempo sub-fs del proceso de activación de enlace correspondiente, y cómo se ve influenciada por la nanopartícula? ¿Cómo influyen los campos cercanos en la dinámica molecular de diferentes especies moleculares adsorbidas (desde moléculas orgánicas pequeñas a más grandes)? ¿Cómo influye la presencia de electrones libres en las proximidades de la superficie de la nanopartícula en determinados procesos químicos? La investigación de estas cuestiones y procesos asociados en nanopartículas de diferentes tamaños, formas, estructuras



internas y composiciones, y los impactos de estos factores en la dinámica molecular, es de profundo interés fundamental en los campos de la física molecular ultrarrápida y la nanofísica de campos fuertes. Comprender dónde y cómo ocurren estas reacciones en la superficie de las nanopartículas catalíticas permitirá una comprensión más completa de las reacciones químicas en aerosoles y, eventualmente, conducirá a la futura explotación tecnológica de dicho conocimiento.

Nanopartículas plasmónicas en este estudio

El acoplamiento resonante de la radiación EM con nanoestructuras plasmónicas, como las nanovarillas de oro, induce fuertes resonancias de plasmón superficial localizado longitudinal y transversal (LSPR). Estas resonancias se caracterizan por campos eléctricos extremadamente altos generados sobre las nanoestructuras que permiten un fuerte acoplamiento a sustratos semiconductores (por ejemplo, TiO₂) cuando nanobarras se depositan sobre ellos [R1]. Cuando las longitudes de onda del LSPR se superponen con el espectro de pulsos de femtosegundos, estos pueden excitar y promover eficazmente la fotoemisión multifotónica o excitar pares electrón-hueco localmente en los sustratos semiconductores a una velocidad varios órdenes de magnitud superior a la luz incidente normal [R2]. Si la energía del fotón coincide con la resonancia del plasmón de nanopartículas de un metal (por ejemplo, Au) (absorción de portador libre), se puede observar una gran mejora en la actividad fotocatalítica debido a los intensos campos electromagnéticos locales creados por los plasmones de superficie de las nanopartículas [R3]. Estos intensos campos electromagnéticos pueden mejorar la absorción sub-bandgap en subestructuras de semiconductores, tales como capas de semiconductores que están en contacto con las nanopartículas metálicas, mejorando así la actividad fotocatalítica en el rango visible [R4]. Curiosamente, el LSPR de las nanovarillas de oro depende solo de su relación de aspecto (AR, longitud / diámetro), lo que permite un control preciso de la síntesis cuidadosa de las varillas. Eventualmente, los plasmones de superficie (SP) pueden decaer debido a mecanismos de pérdida de portadores calientes similares a los mencionados (transiciones directas entre bandas, transiciones intrabandas asistidas por fonones y amortiguamiento de Landau), lo que lleva, en primer lugar, al concepto de nanoantenas plasmónicas (objetos de enfoque de luz de sub-difracción), pero en segundo lugar, y más interesante en nuestro proyecto, también como elementos reactivos en la interacción entre materiales ligeros y nanoescalares. Estos brindan oportunidades interesantes para la conversión de energía, la fotodetección, la fotoquímica y la fotocatalisis [R5]

[R1] Verma, S. S. et al., *J. Optics* 41, 89–93(2012)

[R2] Sun, Q. et al., *Light: Science & Applications* 2, e118(2013)

[R3] Christopher, Ph., et al, *Nature Materials* 11, 1044–1050(2012)

[R4] Wenbo Hou et al., *ACS Catal.* 1 8, 929–936 (2011)

[R5] Cortés, E., et al., *Nature Comm.*, 8, 1, 14880 (2017).

14. ESTADO DEL ARTE, E INVESTIGACIONES PREVIAS DEL EQUIPO (máximo tres carillas)

El impacto de un pulso láser de pocos ciclos (ultra corto) sobre una (nano) partícula puede generar una multitud de procesos físicos gracias a las enormes amplitudes de campo eléctrico y la correspondiente intensidad resultantes de la interacción entre la radiación electromagnética y la nanoestructura. En particular, nanomateriales con estructuras diseñadas a medida exhiben respuestas ópticas y electrónicas características únicas correlacionadas con su tamaño, forma, composición del material y entorno circundante [1-3]. Entre estos, los nanosistemas funcionalizados con materiales, como moléculas, sus estructuras nanoscópicas, o puntos cuánticos, adsorbidos en sus superficies, pueden abrir nuevas posibilidades para diversas aplicaciones. La gran relación superficie-volumen de estas nanopartículas estructuradas ofrece capacidades únicas como fotocatalizadores para reacciones químicas [4-6]. Además, el “acrecentamiento” local de los campos electromagnéticos en las proximidades de las nanoestructuras irradiadas por luz láser facilita aplicaciones como la detección química y biológica [7], la espectroscopia y microscopía de una sola molécula [8-10], así como el nanoenfoces de radiación [11], y la modificación superficial más allá del límite de difracción óptica [12]. En esas aplicaciones prospectivas, los campos cercanos inducidos por la luz en la superficie de las nanoestructuras juegan un papel crucial. La obtención de imágenes de las distribuciones espaciales de rendimientos (yields) de reacción inducidos en campo cercano en la superficie de nanopartículas libres se logró recientemente por primera vez [13]. Esto se realizó con un nuevo nanoscopio de (NanoTRIMS: Nano-Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy), en el que los electrones e iones generados a partir de la interacción láser-materia se registran en coincidencia [13]. La existencia de fragmentos de las moléculas que se disocian en la nano-superficie se determina con mediciones coincidentes del momento tridimensional (3D) de los fragmentos moleculares cargados y una señal de emisión electrónica complementaria.

En estos trabajos pioneros, se ha estudiado la ionización disociativa de agua y etanol en la superficie de nanopartículas individuales aisladas de SiO₂ con varios diámetros (100 - 300 nm), generada por pulsos láser de 4 fs con una longitud de onda central de 720 nm y una intensidad máxima de $\sim 5 \times 10^{13} \text{ W / cm}^2$. Se demostró que los campos eléctricos del láser, aumentados localmente por la nanoestructura en, conducen a una fragmentación molecular localizada y a la formación de protones y otros iones en la superficie de las nanopartículas, cf. Figs. 1 (a) y 1 (b). Además, las distribuciones anisotrópicas de momento de los protones energéticos expulsados de la superficie se utilizaron

para trazar el mapa de densidad espacial del rendimiento de la reacción en la superficie de la partícula. Usando simulaciones Monte-Carlo semiclassical de trayectorias, que incluyen campos de Mie e interacciones de partículas cargadas, se mostró cómo la distribución espacial del rendimiento de la reacción se correlaciona con la amplitud del campo cercano en la superficie de la partícula (Fig. 1). Este trabajo en nanoscopia de reacción se ha centrado en nanopartículas de silica relativamente grandes ($\sim 100\text{-}300$

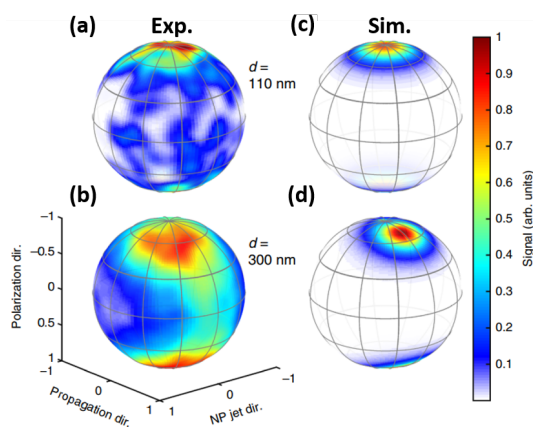


Fig. 1 (a)-(d) Comparación de (a, b) distribuciones de protones medidas y (c, d) simuladas de la disociación de adsorbatos moleculares en la superficie de nanopartículas de (a, c) 110nm y (b, d) 300 nm. Adaptado de [13].

nm) y en especies moleculares adsorbidas simples: agua y etanol [13, 14]. Una característica única distintiva de esta técnica es la presencia de picos dobles para algunos iones en los espectros TOF, relacionados con iones que se forman en el polo norte y sur respectivamente de la nanopartícula y que inician su viaje al detector en direcciones contrarias. Las diferencias en energías características de estos iones están alrededor de los 30 eV [13]. Con esto se demostró la capacidad de la nanoscopia en la evaluación de la disociación de estas especies en la superficie de esas nanopartículas a nivel de partícula única, y en trabajo reciente con participación del investigador principal, en dímeros [14]. La extensión de tales capacidades a otros materiales, estructuras y formas de las partículas es un desarrollo necesario. Las partículas de sílice son de naturaleza dieléctrica. Sus distribuciones de carga superficial y su estructura energética son específicas de su naturaleza. La investigación adicional de partículas metálicas y semiconductoras, y disposiciones más complejas (por ejemplo, core-shell, o partículas decoradas con nanobarras metálicas), donde los electrones y la estructura de bandas son diferentes de los dieléctricos, es un avance natural en este sentido. Experimentos recientes con tales nuevos sistemas de partículas-adsorbato han generado importante data que debe ser analizada en un contexto formal cuantitativo, basado en modelos físicos aceptados.

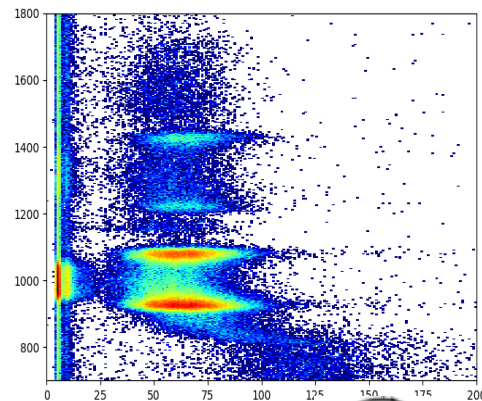


Fig. 2 Señal sobre el eje x de la distribución de impactos registrada en el detector MCP+DLD respecto al eje y - TOF. Alrededor de 1000ns a iones de la misma dirección hacia el detector y en la dirección opuesta. Los impactos se separan en dos picos claros. El detalle muestra el TOF integrado y los dos picos. Cerca del eje y se ve la señal correspondiente de gas residual.

Desde un punto de vista físico-químico, los campos cercanos a nanopartículas inducidos por láser se pueden utilizar para inducir, mejorar y, en última instancia, controlar reacciones de adsorbato molecular en la superficie de nanopartículas con resolución nanoscópica y de subfemtosegundos. Con formas de campo óptico finamente controladas la capacidad de realizar tales reacciones de adsorbato molecular mejorará nuestra comprensión de la dinámica física fundamental correspondiente. Sin embargo, la investigación de la dinámica de fotorreacción inducida por campo cercano de adsorbato moleculares en nanopartículas libres sigue siendo un desafío. En nanoTRIMS los perfiles espaciales de rendimiento (yield) de reacción se obtienen de la inversión de las trayectorias cuasi-clásicas de los protones u otros fragmentos cargados positivamente registrados con un detector sensible al tiempo y la posición. Los eventos disociativos ocurren en ultra alto vacío cuando un tren de pulsos de láser ultrarrápidos se enfoca sobre un haz de nanopartículas diluidas. Las partículas ingresan al instrumento con ayuda de una lente aerodinámica de bombeo diferencial. Las partículas cargadas, iones y electrones, se recogen en direcciones opuestas en un tercer eje de acuerdo con su carga. Los electrones se recogen en un channeltron y los iones positivos en el lado opuesto con un espectrómetro de masas TOF, siendo registrados en un detector MCP + DLD, que permite resolver tiempo de vuelo y posición de impacto. Esto permite la identificación de especies de iones y la determinación del rendimiento total de fragmentos.

Previamente el investigador principal trabajó desarrollando instrumentación y métodos para la desorción láser de partícula individual (aerosoles) con espectrometría de masas de tiempo de vuelo con el apoyo de una beca postdoctoral Georg Forster de la Fundación Alexander Von Humboldt [15]. En ese proyecto, se construyó un prototipo de espectrómetro de masas LDI para partículas individuales (LAMPAS 3), y se implementó

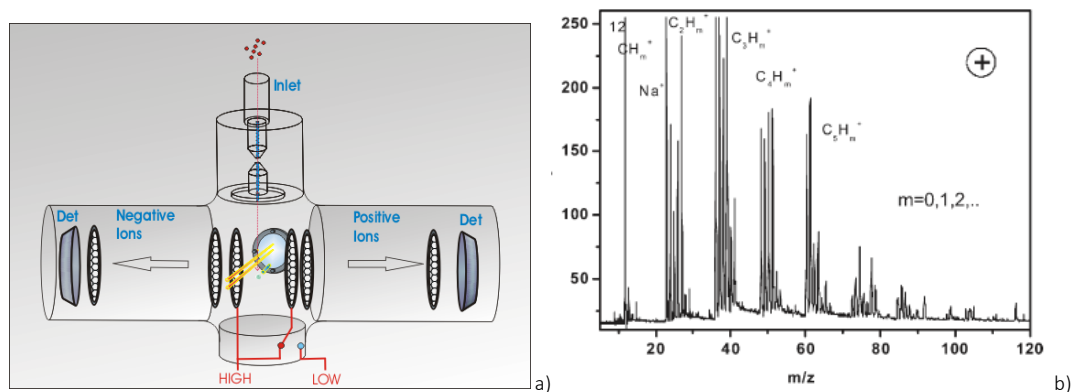


Fig. 3. a) Instrumento de tiempo de vuelo bipolar mejorado con delayed-ion-extraction, b) espectro de alta resolución en modo positivo. Adaptado de [16].

un método para mejorar sustancialmente la resolución de espectros positivos y negativos simultáneos en el instrumento LAMPAS 2. Esto permitió la individualización isotópica de los picos espectrales de masas resultantes, mejorando la identificación de las especies iónicas obtenidas. El método mejorado permitió determinar características fundamentales de la energética subyacente a los procesos de ionización por primera vez. La modelización de los espectros de masas bajo las condiciones físicas e instrumentales relevantes fue una condición básica de este trabajo (Fig. 2). El equipo de trabajo tiene una experiencia demostrable también en la modelización teórica de procesos en óptica no lineal, mismos que son relevantes en el contexto de los procesos físicos relacionados con el acrecentamiento de los campos en nanoestructuras, efectos de ionización por tunelamiento, generación de signaturas espectroscópicas no lineales [16-17].

Referencias

- [1] U. Kreibitz, *J. Phys. F* 4, 999 (1974).
- [2] B. M. Reinhardt et al., *Nano Lett.* 5, 2246 (2005).
- [3] C. Sönnichsen, et al., *Nature Biotech.* 23, 741 (2005).
- [4] T. Novakov and J. E. Penner, *Nature* 365, 823 (1993).
- [5] V. Ramanathan, et al., *Science* 294, 2119 (2001).
- [6] T. Yatsui, et al., *Sci. Rep.* 4, 4561 (2014).
- [7] J. Becker, et al., *Plasmonics* 5, 161 (2010).
- [8] M. T. Hassan, *J. Phys. B* 51, 032005 (2018).
- [9] K. Kneipp, et al., *Chem. Phys.* 247, 155 (1999).
- [10] S. Nie and S. R. Emory, *Science* 275, 1102 (1997).
- [11] D. K. Gramotnev and S. I. Bozhevolnyi, *Nature Photonics* 8, 13 (2014).
- [12] T. Yatsui, et al., *J. Phys. D* 45, 475302 (2012).
- [13] P. Rosenberger, et al., *ACS Phot.* 7, 1885 (2020).
- [14] P. Rupp, et al., *Nat. Com.* 10, 4655 (2019).
- [15] C. Costa Vera, et al., *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 19, 133 (2005).
- [16] Paz, J.L., et al., *J. of Modern Optics* 67, 11, 103–1039 (2020)
- [17] Paz, J.L., *Chem. Phys. Lett.* In press, available online 23 sept. 2020

15. DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL PROYECTO, INCLUIDO METODOLOGÍA (máximo tres carillas)

El trabajo a realizarse en este proyecto es el procesamiento, evaluación y análisis de recientes resultados experimentales obtenidos con participación del investigador principal con nanoTRIMS en LMU (Fig. 3), a partir de cuatro diferentes tipos de partículas, dos adsorbatos y dos longitudes de onda. El análisis se realizará desde el punto de vista de la espectrometría de masas de tiempo de vuelo, en el cual nuestro grupo de investigación tiene amplia experiencia y en la que trabajos previos en esta metodología no ha sido suficientemente considerada. El análisis propuesto permitirá calibrar y definir las escalas de tiempo con alta precisión, y a partir de esto, identificar y describir las especies moleculares

iónicas resultantes de los procesos disociativos, evaluar las abundancias correspondientes y determinar factores energéticos relevantes a la disociación. Este trabajo es complicado porque las firmas iónicas en los espectros de masas de disociación están sustancialmente desplazadas de las posiciones referenciales de los iones en fase gaseosa, los picos están divididos en dos o más ubicaciones diferentes alrededor de estos tiempos de referencia, y finalmente, están extraordinariamente ensanchados. Esto último debido a las enormes aceleraciones generadas en la vecindad de la nanopartícula por los campos plasmónicos incrementados que se añaden a las importantes energías de disociación liberadas en los procesos de disociación. Adicionalmente, partículas con propiedades plasmónicas diferentes (dieléctricos vs. metales, e.g.) resultan en escenarios de disociación y consecuente fragmentación muy diferentes, que se describen luego, y que no han sido registrados anteriormente.

Las siguientes etapas metodológicas se emplearán para alcanzar los objetivos.

Fase 1: Análisis de tiempos de vuelo

- Espectros de tiempos de vuelo (para masas entre 0 y 60 Da) se extraerán a partir de la gran cantidad de datos registrados en los experimentos. Para esto se requiere usar filtros adecuados relacionados con la intensidad de la señal electrónica registrada en el channeltron (los eventos de nanopartícula generan 10 a 100 veces más electrones que eventos del gas residual). Los espectros se obtendrán en primer lugar a partir de los eventos 3D integrados sobre toda la superficie del detector MCP+DLD. En desarrollos posteriores se podrán obtener datos de áreas concéntricas adecuadas a partir del centro de referencia. Los

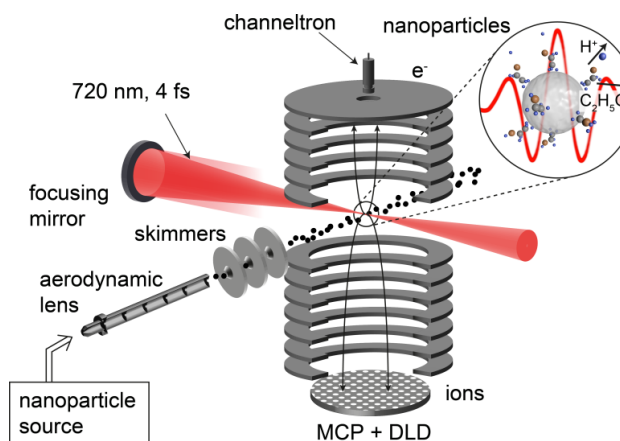


Fig. 3 Reaction nanoscope NanoTRIMS: pulsos láser ultracortos se enfocan sobre un haz de nanopartículas en el centro del instrumento. Los adsorbatos moleculares se disocian. Iones de los fragmentos resultantes de la fotodisociación se aceleran hacia el detector de iones (debajo). Los electrones van al lado opuesto y se detectan en coincidencia con un channeltron (arriba).



espectros obtenidos se pondrán en un formato 2D adecuado. Entre las herramientas a usarse se tiene: sustracción de línea base, normalización, detección de picos y cuantificación de abundancias, y 'peak matching'.

- Espectros de calibración obtenidos a partir de una mezcla adecuada de solventes (metanol, etanol, y acetona) se procesarán para generar una curva de calibración adecuada sencilla empírica: $TOF = t_0 + B \cdot \sqrt{m/q}$ con al menos 5-7 picos conocidos y una calidad de ajuste de mayor a 5.7 (0.999997). Las constantes t_0 y B permitirán obtener las constantes geométricas y los voltajes correctos precisos del instrumento para todos los análisis posteriores a partir de una ecuación teórica para un espectrómetro de masas de dos etapas de aceleración continua: $TOF = t_0 + B_{Teo}[d_1, d_2, V_1, V_2, \dots; v_0, p_0]$, donde d_1, \dots , corresponden a los parámetros instrumentales a determinar, y v_0 y p_0 corresponden a las condiciones iniciales de los iones: velocidad y posición de generación. Este paso es muy importante para alcanzar precisiones < 1 ns en la simulación de los TOF posteriormente.
- La ecuación resultante de TOF se usará posteriormente para 'transportar' o 'propagar' los iones simulados para diferentes condiciones iniciales.

Fase 2: Generación de condiciones iniciales para los iones

- Los iones para la simulación se crearán con distribuciones estadísticas apropiadas (gaussianas, por ejemplo) para modelar los procesos físicos de disociación y ionización subyacentes. Estas distribuciones serán principalmente de velocidades iniciales, dimensionadas de acuerdo con los resultados empíricos correspondientes a una energía cinética media referencial de 30eV [13] y con anchos variables. Las distribuciones de posición se centradas alrededor de la partícula ($r = \pm 150$ nm, para nanopartículas de 300nm) y con anchos no mayores que ~ 50 nm.
- Tres diferentes poblaciones de iones para una misma especie se incluirán en la simulación:
 - iones emitidos en dirección al detector desde la cara superior ($D[v_m = \gamma v[E_c], \Delta v = \beta v_m, p_0 = +r, \Delta p]$), en número N ,
 - iones emitidos en dirección contraria y desde la cara inferior ($D[-v_m = -\gamma v[E_c], \Delta v = \beta v_m, p_0 = -r, \Delta p]$), en número N , y
 - iones emitidos desde la región ecuatorial, con velocidad inicial nula ($D[v_m = 0, \Delta v, p_0 = 0, \Delta p]$), en número $\delta \times N$,

Aquí, $v[E_c]$ es la velocidad referencial para el ion de masa m con energía cinética referencial (Note: $E_c = 30 \text{ eV} = mv^2/2$); γ es el factor de ajuste para cada especie y caso (tipo de partícula), que permite definir $v_m = \gamma v[E_c]$; β es el factor de ancho de la distribución con relación al valor medio; p_0 es la posición inicial media y Δp el ancho de la correspondiente distribución.

- Los parámetros a explorar serán la velocidad media o central (factor γ), el ancho de la distribución (factor β), y las proporción relativa de iones ecuatoriales con respecto a los otros iones (factor δ).
- Se modelarán del orden de $10^5 - 10^6$ iones de cada población para cada especie iónica.
- Se incluirá un parámetro de eficiencia de colección para dar cuenta de la extra sensibilidad de detección existente para los iones que se dirigen inicialmente hacia el detector MCP+DL. Esta eficiencia se entiende debido a que un número importante de los iones que inician en dirección contraria al detector hacen



camino demasiado ancho y se pierden en el vuelo, al salir del área de detección del detector.

- Las masas putativas de los fragmentos se determinan a partir de la estructura química de las especies a analizar: etanol y metanol, definiendo una regla de fragmentación simple sin permitir rearrreglos iónicos (H^+ , OH^+ , H_2O^+ , CH_3^+ , CH_2OH^+).
- La única excepción a la regla anterior son los iones de H_2^+ y H_3^+ que se han podido observar eventualmente en experimentos anteriores. El estudio de estas especies exóticas es muy importante para entender la dinámica de disociación molecular y constituyen en sí mismo elementos diagnósticos únicos.

Fase 3: Propagación de iones y ajuste a resultados experimentales

- Los iones generados en la fase 2 se transportarán a través del espectrómetro de masas usando la ecuación determinada en la fase 1 de forma simple y directa.
- Los resultados de la simulación se compararán en las respectivas regiones de los espectros de masas experimentales. Los parámetros de las simulaciones se modificarán sistemáticamente hasta alcanzar acuerdos adecuados cualitativos.
- Los parámetros finales se determinarán afinando los mejores resultados cualitativos con ajustes de picos adecuados (mismo número y tipos) en los espectros experimentales.

Fase 4: Análisis comparativo entre partículas y longitud de onda

- Los resultados de las simulaciones para cada tipo de sistema estudiado se compararán entre sí para encontrar similitudes y diferencias basadas en las propiedades plasmónicas de los sistemas.
- Tablas de energías referenciales de disociación se obtendrán de este estudio.

Materiales y Instrumentos

Los datos han sido recogidos en campañas experimentales llevadas a cabo recientemente con participación del investigador principal. Los datos están en forma 'raw' y deben ser procesados y acondicionados para posterior estudio. Esto se hará en la primera parte del proyecto. Aparte de esto se usarán PCs al alcance del investigador para desarrollar las simulaciones.

Para programar se utilizará principalmente Wolfram Mathematica® v 12 accesible a través del consorcio CEDIA, del cual EPN forma parte.

Los modelos se implementarán usando algunos esquemas anteriormente utilizados y librerías construidas por el investigador. Nuevas librerías actualizadas se crearán.



16. INFRAESTRUCTURA Y EQUIPOS

- Indicar la infraestructura y equipos **disponibles** para la ejecución del proyecto, con la ubicación actual de los mismos

Infraestructura	Equipos	
Laboratorio	Nombre del Equipo	Ubicación del Equipo
Laboratorio de Espectroscopia Óptica	PCs varias	Laboratorio de Espectroscopia, Departamento de Física

B. DATOS INFORMATIVOS

1. INFORMACIÓN DEL DIRECTOR, COLABORADORES Y COLABORADORES TÉCNICOS

Apellidos y nombres	No. de Cédula	HSS*	Departamento**	Rol	Título de mayor nivel y mención.
Costa-Vera, César Augusto	1102550801	8	Física	Director	PhD en Física
Paz Rojas, José Luis	1757236540	4	Física	Colaborador	PhD en Química

*HSS =Horas Semana Semestre: Es el número de horas que se dedica por semana a la investigación.

** En el caso de que los colaboradores sean de otro departamento se debe adjuntar el aval de las horas de dedicación del Jefe de Departamento.

C. DECLARACIÓN FINAL DECLARACIÓN DEL DIRECTOR DEL PROYECTO

El equipo de investigadores, representado por el Director del Proyecto declara lo siguiente:

- Que el presente proyecto es una creación original de mi autoría y del equipo de investigadores, y por tanto asumimos la completa responsabilidad legal en caso de que un tercero alegue la titularidad de los derechos intelectuales del proyecto, exonerando a la EPN de cualquier acción legal que se derive por esta causa.
- Que el presente proyecto no ha sido presentado en ninguna convocatoria de otra institución pública o privada. El incumplimiento será causal para que el proyecto no sea tomado en consideración.
- Que si el proyecto genera algún producto o procedimiento susceptible de obtener derechos de propiedad intelectual, de los cuales se deriven beneficios, aceptamos que éstos serán compartidos entre los investigadores y la institución o las instituciones participantes en el proyecto, conforme a lo establecido en el COESC.
- Que el equipo de investigadores y/o instituciones participantes se comprometen a mantener la confidencialidad de la información si ésta podría ser susceptible de protección por patentes, y solicitar la valoración de propiedad intelectual respectiva previa a cualquier publicación o difusión.
- Que para el caso de derechos de autor otorgamos una licencia de uso exclusivo con fines académicos para la o las instituciones participantes en el proyecto.
- Que aceptamos conocer y cumplir con la normativa vigente para la gestión de proyectos.

Firma del Director del Proyecto
Nombre: César Costa Vera
C.I.: 1102550801



D. AVAL DEL JEFE DE DEPARTAMENTO

Esta propuesta ha sido recibida el 5 de octubre de 2020 y avalada por el Jefe del Departamento de Física el día 19 de octubre de 2020.

Las instalaciones, incluyendo personal, edificios, equipo y recursos financieros están a disposición del proponente y sus colaboradores de acuerdo con las especificaciones que se encuentran en esta propuesta.

Firma del Jefe del Departamento (s)

Nombre: Dr. César Costa Vera

C.I.: 1102550801



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
Proyecto de Investigación Interno Sin Financiamiento o Autogestionado
ANEXO 3 - CRONOGRAMA DE ACTIVIDADES DEL PROYECTO



Título del Proyecto: **Determinación de variables dinámicas de los iones de la disociación con pulsos ultracortos de adsorbatos en la superficie de nanopartículas plasmónicas mediante la modelización de sus espectros de masa de tiempo de vuelo**

		AÑO 1																																																							
Nº	Actividad	Mes 1				Mes 2				Mes 3				Mes 4				Mes 5				Mes 6				Mes 7				Mes 8				Mes 9				Mes 10				Mes 11				Mes 12											
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4								
1	Análisis de tiempos de vuelo	X	X	X	X	X	X	X	X																																																
1.1	Extracción de datos a partir de resultados experimentales	X	X	X	X	X	X	X	X																																																
1.2	Calibración espectral: ecuación TOF de transporte			X	X	X	X	X	X																																																
2	Generación de condiciones iniciales para los iones									X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X																																				
2.1	Modelación estadística de condiciones iniciales									X	X	X	X	X	X	X	X																																								
2.2	Exploración de parámetros en espacio de estados iniciales									X	X	X	X	X	X	X	X																																								
3	Propagación de iones y ajustes													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X												
3.1	Análisis de regiones espectrales para todos los sistemas y condiciones													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X																								
3.2	Determinación de parámetros óptimos																													X	X	X	X																								
4	Análisis comparativo entre partículas y longitud de onda																													X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X								
4.1	Cálculo Energías referenciales de disociación																																	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X												
	Artículo Científico Formato RP																																																	X	X	X					
	Informe semestral																	X	X																																						
	Informe Final																																																	X	X	X					