



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE FÍSICA

*“PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
VIBRACIONALES DE NANOBARRAS DE Au”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A :

Huziel Enoc Saucedá Félix

Director de tesis:

Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa

Comité tutorial:

Dr. Luis Antonio Pérez López

Dr. Karo Michaelian



posgrado en ciencias físicas
u n a m

MÉXICO, D. F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades estructurales y vibracionales de nanobarras de oro usando un modelo atomístico basado en un potencial de n cuerpos. Tomando algunos resultados de la teoría del medio continuo se estimaron las propiedades elásticas de las nanobarras a partir de sus propiedades vibracionales. Para efectuar dicho estudio se comenzó por encontrar las estructuras posibles para las nanobarras, usando como apoyo estudios experimentales previos realizados sobre nanobarras de oro. En particular se usaron nanobarras con estructura *FCC* crecidas en la dirección [100] con una relación *largo/diámetro* de 1 a 8, ya que son las estructuras de interés en varias aplicaciones.

Las estructuras energéticamente más estables se encontraron tras optimizar distintas configuraciones de las nanobarras de oro, las cuales se clasificaron en tres familias caracterizadas cada una por un diámetro y una sección transversal. La familia de barras más delgadas tiene un diámetro de 0.864 nm , la siguiente familia es de un diámetro de 1.222 nm y la tercera tiene un diámetro de 1.440 nm . La optimización fue realizada utilizando el potencial de Gupta y el algoritmo de Verlet para integrar las ecuaciones de movimiento clásicas en un programa de dinámica molecular.

Una vez obtenidas las estructuras más estables, las cuales fueron estructuras cristalinas libres de defectos superficiales, se procedió a obtener el espectro vibracional de cada una de éstas. Para ello, la metodología empleada fue construir y diagonalizar la matriz dinámica de las estructuras, obteniendo así los eigenvectores y sus frecuencias asociadas. Usando el espectro vibracional, se calculó la densidad de estados vibracionales y su dependencia con la morfología de las nanobarras.

El conjunto de eigenvectores se empleó para localizar los átomos involucrados en los modos normales de oscilación de interés, como lo son los de mayor y menor frecuencia. Además, se localizaron el modo tipo extensional (el cual consiste en oscilaciones en la dirección longitudinal de la nanobarra) y el modo tipo “*breathing*” (que implica cambios volumétricos en dirección radial de la sección transversal de la nanobarra). Como resultado adicional, a partir de esos modos vibracionales y de resultados de la teoría del medio continuo, se estimaron las propiedades elásticas para las nanobarras de oro.

Se encontró una fuerte correlación entre la morfología de las nanobarras y su densidad de estados vibracionales. También, se obtuvo que la frecuencia de corte (frecuencia de Debye) solo depende de la forma de los extremos y el diámetro de la nanobarra. En cuanto a las propiedades elásticas, se encontró una dependencia lineal del periodo de oscilación del modo vibracional tipo extensional con la longitud de la nanobarra, lo cual coincide con los resultados de la teoría del medio continuo. También se encontró que, el valor del módulo de Young, $E_{[100]}$, depende del diámetro de la nanobarra y, como efecto de la ausencia de defectos, se obtuvieron valores cercanos a los del bulto e incluso mayores. Para el modo vibracional tipo *breathing*, se encontró que, los valores estimados para la velocidad longitudinal del sonido, aunque se muestran parcialmente consistentes con los resultados experimentales, los diámetros estudiados se encuentran fuera de la aproximación de la teoría de medio continuo.

Índice general

Índice general	III
Índice de figuras	V
1. Introducción	2
1.1. Cúmulos metálicos	2
1.2. Motivación	3
1.2.1. Estudios experimentales de las vibraciones en nanoestructuras metálicas	4
1.2.2. Estudios teóricos de las vibraciones en nanoestructuras metálicas	7
1.3. Objetivos	9
2. Potencial de Gupta y Simulación	10
2.1. Dinámica molecular	10
2.2. Potencial de Gupta	11
2.3. Elementos necesarios para la simulación	16
2.4. Cálculo de frecuencias	17
2.5. Propiedades elásticas de las nanobarras de oro (NBO)	19
3. Resultados	22
3.1. Estructuras propuestas para las NBO	22
3.2. Estabilidad estructural de las NBO	23
3.3. Espectro vibracional y densidad de estados vibracionales	26
3.4. Estudio energético de las NBO	30
3.5. Modos vibracionales de las NBO	32
3.5.1. Dependencia de la frecuencia de corte con la relación largo/diámetro (AR)	33
3.5.2. Modos vibracionales de interés experimental y propiedades elásticas	34
4. Sumario y Conclusiones	40

A. Aplicaciones de las nanobarras de oro	43
A.1. Síntesis de nanobarras de oro	43
A.2. Aplicaciones de las nanobarras de oro	45
A.3. Efecto fototérmico	47
A.4. Nanobarras de oro en el tratamiento del cáncer	48
B. Segunda derivada del potencial de Gupta.	50
C. Isómeros adicionales de NBO	52
D. DEV de estructuras con una misma sección transversal.	61
Bibliografía	67

Índice de figuras

1.1.	En el diagrama se muestra la tabla periódica dividida en bloques. . . .	3
1.2.	Modos normales de vibración de interés experimental.	5
1.3.	Dependencia del periodo de oscilación del modo de vibración tipo extensional con el largo de la nanobarra.	6
1.4.	Oscilaciones acústicas en una nanobarra aislada.	7
1.5.	Isómeros del Au_{55} con sus espectros vibracionales.	8
2.1.	Energía total como función del tiempo para el icosaedro Au_{55}	18
2.2.	Espectro vibracional del Au_{13} con estructura de icosaedro	19
3.1.	Imagen TEM de alta resolución de una NBO aislada	22
3.2.	Estructuras de mayor importancia en el estudio	24
3.3.	Estructuras con alta inestabilidad	25
3.4.	Isómeros del cúmulo Au_{225}	26
3.5.	EV y DEV de isómeros de la NBO Au_{135} $FCC_{[100]}$	27
3.6.	EV y DEV de una familia de NBO con diferentes extremos.	28
3.7.	EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{225}	30
3.8.	Energía por átomo para las NBO como función del AR	31
3.9.	Modos normales de vibración.	32
3.10.	Frecuencia máxima o frecuencia de corte (FC) de las NBO como función del AR	33
3.11.	Modos normales del tipo extensional para las NBO. Dependencia del periodo de oscilación con el AR	35
3.12.	Modos normales del tipo breathing para las NBO. Dependencia del periodo de oscilación con el AR	37
A.1.	Estructura cristalina de las NBO obtenidas por diferentes métodos . . .	44
A.2.	TEM de nanoelipsoides de Ag	44
A.3.	Esquemática del mecanismo de grabado de datos usando NBO	46
A.4.	Imágenes del prototipo de almacenamiento de datos vía NBO	46

A.5. Espectro de absorción e imagen TEM de NBO	48
C.1. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{269}	53
C.2. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{253}	54
C.3. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{227}	55
C.4. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{209}	56
C.5. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{193}	57
C.6. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{187}	58
C.7. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{177}	59
C.8. EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{145}	60
D.1. EV y DEV de NBO del tipo $T1$ y $T2$ con AR variable.	62
D.2. EV y DEV de NBO del tipo $T1$ y $T2$ con AR variable.	63
D.3. EV y DEV de NBO del tipo $M4$ y $M1$ con AR variable.	64
D.4. EV y DEV de NBO del tipo $M2$ y $M3$ con AR variable.	65
D.5. EV y DEV de NBO del tipo $W3$ y $W4$ con AR variable.	66

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Cúmulos metálicos

Aunque hoy en día aún existe debate en cómo definir un cúmulo, el concepto más simple y de uso más extendido es: un cúmulo es un agregado con un número finito y bien definido de átomos o moléculas [1]. Los átomos o moléculas constituyentes pueden ser idénticos, llevando a cúmulos homoatómicos, o pueden ser de varias especies, llevando a cúmulos heteroatómicos. Pese a que el estudio científico de los cúmulos es muy reciente (a partir de las últimas dos décadas del siglo XX), desde hace mucho tiempo los cúmulos han estado alrededor de nosotros. Hoy en día es conocido que el color de los vidrios de los vitrales contemplados desde hace varios siglos, es provocado por la presencia de nanopartículas metálicas (oro, plata y cobre), y que el famoso cúmulo C_{60} , cuya forma es la de un balón, se encuentra en el humo de las llamas de fuego.

El estudio experimental y teórico de la evolución, respecto al tamaño, de las propiedades del cúmulo es un área de investigación de intensa actividad. El tamaño del cúmulo, al igual que el tipo de átomos que lo constituyen, es determinante para sintonizar sus propiedades. Cualquier propiedad en el régimen de gran tamaño; de 10 mil átomos o más, despliega una variación monótona y suave respecto al tamaño. Sin embargo, en el régimen de tamaño medio; de 10^2 a 10^4 átomos, y especialmente en el de tamaño pequeño; de 100 átomos o menos, cualquier propiedad despliega oscilaciones irregulares respecto al tamaño. Aunque esta conducta ha sido explicada para algunas propiedades [2], la variación irregular desplegada en los regímenes de tamaño medio y pequeño aún no ha sido completamente entendida. Tal es el caso de las grandes e irregulares fluctuaciones de la temperatura de fusión, observadas incluso para cúmulos que ya contienen algunos cientos de átomos [3].

Todos los metales forman una gran variedad de cúmulos. Los elementos del bloque s conocidos como metales alcalinos y los alcalinotérreos (figura 1.1), por tener sus electrones de valencia en el orbital s , forman cúmulos en los que el enlace es metálico,

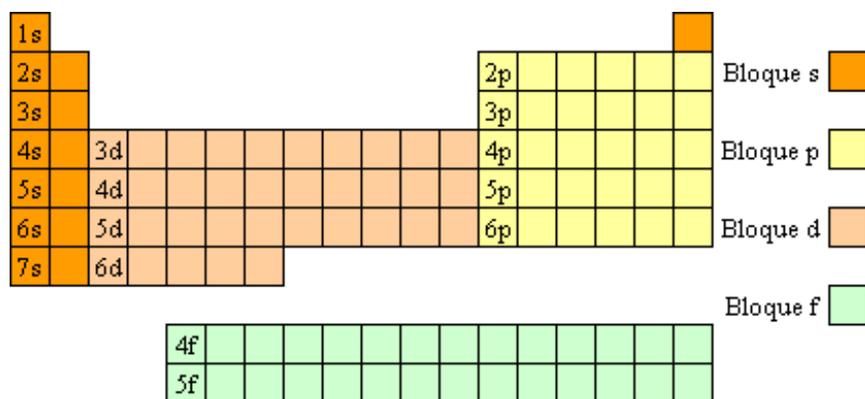


Figura 1.1: En el diagrama se muestra la tabla periódica dividida en bloques.

no localizado y no direccional, en el que están involucrados principalmente los orbitales de valencia s ; los elementos del bloque p , involucran los orbitales s y p en el enlace, y tienen características de enlace covalente; para los metales de transición, bloque d , el grado de covalencia es menor, así como una menor direccionalidad en el enlace, y están involucrados los orbitales d en el enlace. El elemento en el que centraremos nuestra atención, el oro (Au), pertenece al bloque d aunque tiene un electrón de valencia $6s$, y se caracteriza por ser metal blando, brillante, amarillo, pesado, maleable, dúctil, y resistente a la corrosión. Además, es un excelente conductor y reflejante de radiación infrarroja.

Los cúmulos metálicos, o de cualquier otro tipo, no necesariamente tienen formas compactas, de hecho, muchas de las aplicaciones de estas estructuras de orden nanométrico radican en sus formas alargadas. En particular, las nanobarras de oro (NBO) han despertado un gran interés en la comunidad científica, esto debido a su posible aplicación en el diagnóstico y tratamiento del cáncer, el almacenamiento de datos, como marcadores en biología, etc. En el apéndice A se comentan con más detalle algunas de las aplicaciones de las NBO.

1.2. Motivación

Con los grandes avances en la nanotecnología y en la capacidad de sintetizar estructuras con formas y tamaños de una manera controlada, una variedad de estructuras de escala nanométrica han sido preparadas para resolver problemas específicos. En particular, las nanobarras de oro se han estado sintetizando en soluciones desde hace ya algunos años [4–7], y actualmente se sintetizan con gran precisión en las características estructurales, y de manera industrial por *NanopartzTM**. Otras nanoestructuras con formas elipsoidales se han depositado en matrices de sílica [8, 9].

*(http://www.nanopartz.com/gold_nanorods.htm)

En años recientes muchos grupos de investigación han estudiado NBO, debido a sus potenciales aplicaciones en medicina y electrónica [10, 11]. Estas nanoestructuras alargadas presentan una serie de propiedades muy interesantes, además de que son relativamente fáciles de sintetizar.

1.2.1. Estudios experimentales de las vibraciones en nanoestructuras metálicas

Dentro de las propiedades físicas más importantes de las nanoestructuras metálicas, se encuentran las propiedades vibracionales, pero hasta el momento hay muy poco reportado en la literatura en este sentido.

La importancia del estudio de las vibraciones de una nanoestructura radica en que nos permite obtener información sobre sus propiedades termodinámicas y elásticas. Además, durante los últimos quince años, algunos grupos experimentales han demostrado que se pueden excitar coherentemente los modos vibracionales de baja frecuencia de una nanoestructura usando láseres ultrarrápidos. Históricamente, el estudio se inició con nanopartículas compactas debido a que esas estructuras eran las que se sintetizaban en ese momento, pero no pasó mucho tiempo para que se estudiaran nanoestructuras con otras geometrías, en especial, nanoestructuras alargadas, en las cuales se centra este trabajo.

En 1997, Krauss y colaboradores reportaron la primera observación de fonones acústicos coherentemente excitados en puntos cuánticos semiconductores [12]. El mismo año, Nisoli y colaboradores presentaron un estudio similar para nanopartículas de estaño y galio [13], por lo que fueron los primeros en estudiar vibraciones acústicas en partículas metálicas.

Posteriormente en 1998, Hodak y colaboradores empezaron a hacer las primeras mediciones experimentales del modo vibracional tipo “*breathing*” (BM)¹ para nanopartículas compactas de *Au* con diámetros que iban de 8 a 120 *nm*, usando espectroscopia con un láser ultrarrápido [14].

En 2000, Perner y colaboradores midieron los periodos de dos modos vibracionales para nanoelipsoides de *Ag* con dimensiones de semieje mayor de ~ 100 *nm* y semieje menor de ~ 40 *nm*, implantados en una matriz de óxido de silicio. El primer modo vibracional se activó al excitar el plasmón de superficie longitudinal (a lo largo del semieje mayor), para el cual se obtuvo un periodo de ~ 52 *ps*, y al excitar el plasmón superficial transversal, se activó otro modo vibracional con periodo de ~ 22 *ps* [15]. En el mismo año, Voisin y colaboradores publicaron un estudio muy detallado del BM en nanopartículas de *Ag* con tamaños que iban de 6 a 32 *nm* de diámetro. En este trabajo compararon sus resultados experimentales con los que predice la teoría lineal

¹El modo vibracional tipo *breathing* en estructuras compactas, es aquel en el que todos los elementos de la estructura se mueven en fase de manera radial, dando paso a un cambio volumétrico uniforme de la partícula.

de elasticidad del medio continuo (TMC), mostrando que dicha teoría describe estos sistemas a escalas nanométricas [16].

Después en 2002, Hartland y colaboradores repitieron el experimento de Perner, pero usando nanobarras de *Au*, crecidas en la dirección [110], y solo activando el plasmón de superficie longitudinal, usando dos longitudes de onda. Para $\lambda = 650 \text{ nm}$ obtuvieron un periodo de 51 ps y para $\lambda = 780 \text{ nm}$ un periodo de 65 ps , con lo que el modo vibracional que se activa depende de la longitud de onda con la que se excita el plasmón de superficie [17].

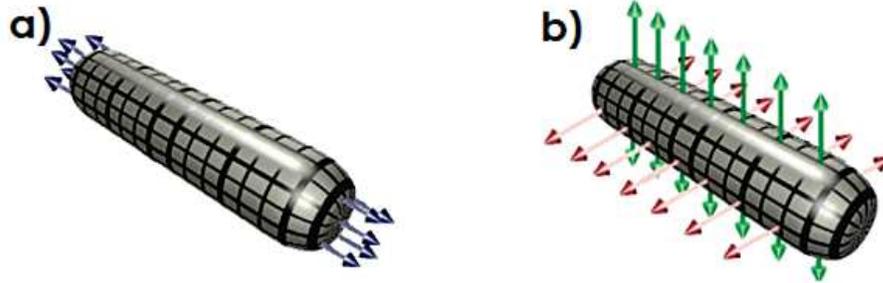


Figura 1.2: Modos normales de vibración que se pueden medir experimentalmente. En la aproximación de la TMC un modo normal de vibración se refiere a la oscilación en fase de los átomos del sistema, lo cual se ve reflejado como ligeras deformaciones de la estructura macroscópica. *a)* Modos tipo extensional (EM) y *b)* del tipo *breathing* (BM).

Al año siguiente, Hu y colaboradores estudiaron, desde los puntos vista teórico y experimental, la respuesta vibracional del modo tipo extensional (EM), el cual se ilustra en la figura 1.2, en las NBO ante un calentamiento inducido por un láser ultrarrápido. Usando el resultado de la TMC,

$$\tau_{ext}^0 = 2d\sqrt{\frac{\rho}{E}}\left(\frac{L}{d}\right), \quad (1.2.1)$$

ecuación que relaciona el periodo del modo de vibración extensional, τ_{ext}^0 y la relación *largo/diámetro* (AR^*) de una nanobarra**, ajustaron los resultados experimentales a esta ecuación para estimar sus propiedades elásticas. Obtuvieron un valor de $64 \pm 8 \text{ GPa}$ para el módulo de Young asumiendo que la densidad de la nanoestructura es igual a la del bulto ($\rho = 19.3 \text{ g/cm}^3$). Las dimensiones de las nanobarras fueron de 40 a 110 *nm* de largo, con un diámetro promedio de 21 *nm* y crecidas en la dirección [110] [18].

En 2006, Hartland hizo un estudio de las propiedades vibracionales y elásticas de una serie de NBO en solución con longitudes de 46 a 89 *nm* y un diámetro promedio de 21.5 *nm*. Obtuvo que el periodo del BM para una nanobarra con un AR de 2.5

*Por su escritura en ingles, Aspect Ratio.

**En la constante de proporcionalidad de la ecuación 2.5.2, aparecen la densidad, ρ , el módulo de Young, E , y el diámetro, d . En el siguiente capítulo se presentan algunos resultados de la TMC de manera más amplia.

es ~ 11.4 ps y además, haciendo un ajuste lineal a los datos experimentales del EM (línea punteada en la figura 1.3) y usando la ecuación 2.5.2, estimó que el módulo de Young es ~ 64 GPa, resultado consistente con el trabajo de Hu y colaboradores. Este valor para E , decrece $\sim 19\%$ respecto del valor de 79 GPa del bulto (isotrópico, E_{iso}^{bulto}) a temperatura ambiente². La línea continua en la figura 1.3 es la grafica de la ecuación 2.5.2 con los parámetros del bulto [20].

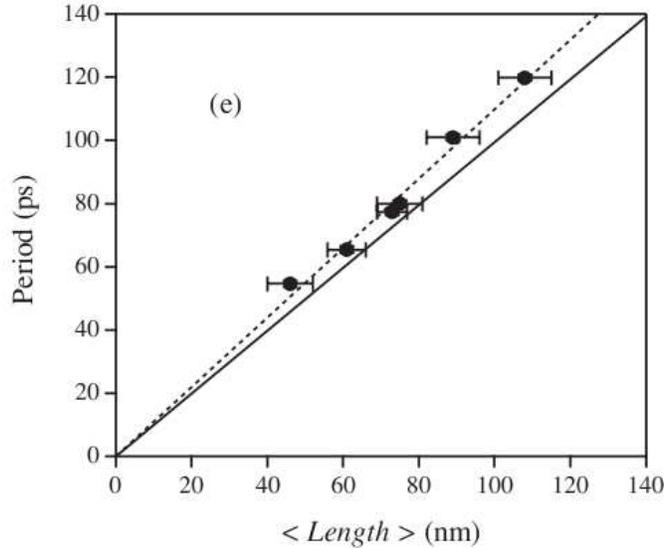


Figura 1.3: Dependencia del periodo de oscilación del EM con el largo de la nanobarra de oro. La línea sólida representa el periodo calculado a partir de la teoría del medio continuo para el EM, usando valores del bulto en la ecuación 2.5.2. La línea punteada representa el ajuste lineal a los datos experimentales donde el módulo de Young fue la cantidad a ajustar. Gráfica tomada de la referencia [20].

Ese mismo año, Petrova y colaboradores reportaron un estudio de NBO crecidas en la dirección [100] con un diámetro promedio de 14 nm. Ellos obtuvieron $E_{[100]} = 31$ GPa, el cual es significativamente menor que E_{iso}^{bulto} . El valor de $E_{[100]}$ es 26% menor que el valor de $E_{[100]}^{bulto}$, con lo que se reportan NBO más suaves que el bulto [19].

En 2008, Zijlstra y colaboradores presentaron la primera medición de las vibraciones de una NBO aislada depositada sobre un sustrato. Caracterizaron la estructura cristalina y las dimensiones de la nanobarra de una manera muy precisa. El tamaño aproximado de la NBO era de 90 nm por 30 nm, AR igual a 3, y la estructura cristalina era una FCC crecida en la dirección [100]. Midieron dos valores de frecuencias, 0.326 y 2.687 cm^{-1} , correspondientes a el EM y a el BM, respectivamente (figura 1.4). Usando la ecuación 2.5.2, calcularon el valor de 42 GPa para el módulo de Young [21], el cual

²El valor del módulo de Young para el bulto en la dirección [110], $E_{[110]}$, es esencialmente el mismo que para el oro isotrópico, $E_{[110]}^{bulto} = 81$ GPa. Los valores para las otras direcciones son $E_{[100]}^{bulto} = 42$ GPa y $E_{[111]}^{bulto} = 115$ GPa [19].

es igual a $E_{[100]}^{bulto}$. El endurecimiento de esta NBO se debe a el acoplamiento entre la barra y el sustrato.

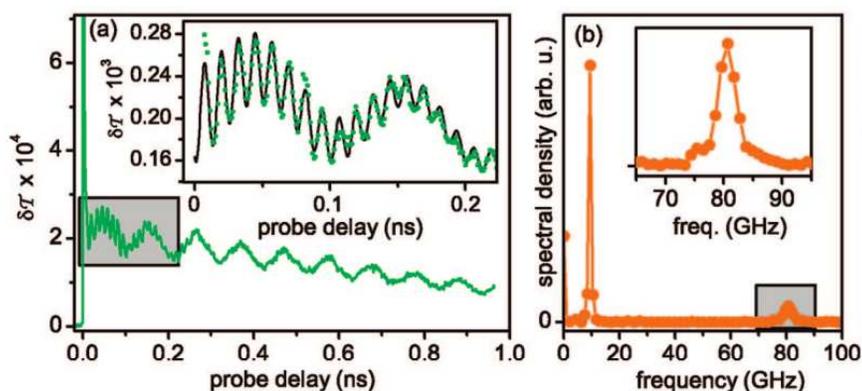


Figura 1.4: Vibraciones de una nanobarra aislada. (a) Cambio de la transmitancia con la vibración de la nanobarra de oro. (b) Transformada de Fourier de la curva del inciso (a). (inset) Acercamiento al pico de mayor frecuencia. Gráfica tomada de la referencia [21].

En 2010, Juvé y colaboradores publicaron un estudio de la respuesta de las vibraciones acústicas en nanopartículas de platino en un rango de 1.3 a 3 nm (75 – 950 átomos, respectivamente), usando *time-resolved spectroscopy*. Reportaron frecuencias de 1.1 THz (36.7 cm^{-1}) hasta 2.6 THz (86.7 cm^{-1}) para el BM, con lo que concluyen que la TMC reproduce el comportamiento vibracional para nanopartículas compactas de platino. También concluyen que la reducción del tamaño no afecta significativamente a las propiedades elásticas del material, aun para partículas con menos de 100 átomos [22].

Comparando los resultados de Hu, Hartland, Petrova y Zijlstra, se puede ver que la tendencia es obtener valores $\sim 20\%$ menores a los del bulto usando la TMC para estructuras alargadas.

1.2.2. Estudios teóricos de las vibraciones en nanoestructuras metálicas

En 1996, Garzón y Posada-Amarillas hicieron el estudio teórico de la estructura, energía y espectro vibracional (EV) de los cúmulos neutros Ni_n , para $2 < n \leq 55$ [23] y Au_{55} [24]. Para el caso de Ni_n reportaron que las frecuencias calculadas para todos los tamaños estaban por debajo de la frecuencia característica del dímero, y que además el ancho de la distribución de modos vibracionales y las frecuencias máximas eran independientes del tamaño del cúmulo. En el caso del Au_{55} , probaron que existen varios isómeros amorfos de este cúmulo que son energéticamente más estables que los isómeros con alta simetría, como el icosaedro de Mackay con 55 átomos y el cuboctaedro con estructura FCC, lo cual se muestra en la figura 1.5.

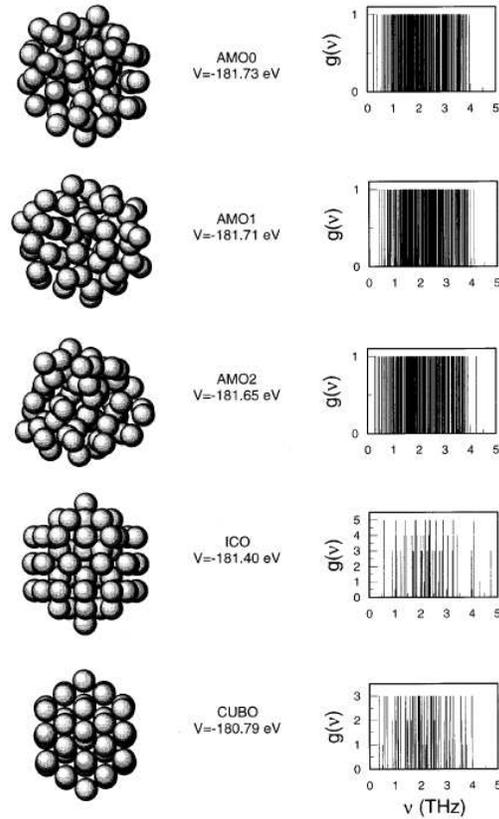


Figura 1.5: Estructura, energía total y espectro vibracional de isómeros del cúmulo Au_{55} calculados por Garzón y Posada-Amarillas [24].

En 2005, Vardeman y colaboradores realizaron un cálculo teórico usando Dinámica Molecular (DM) y la parametrización de Voter-Chen para el Método de Átomo Embebido (EAM), para calcular el BM de nanopartículas de Au . Para nanopartículas con diámetros de 4, 5, 6 y 7 nm obtuvieron periodos de ~ 1.3 , 1.7, 2 y 2.4 ps a temperatura ambiente, respectivamente [25].

Recientemente, en 2009, Combe y Savoit realizaron un estudio de las propiedades vibracionales de nanopartículas de plata y oro con diámetros que van de 0.7 a 4.3 nm , equivalentes a estructuras que van desde 19 a 2072 átomos, usando un modelo atómico basado en el potencial de Gupta para modelar la interacción. Estos estudios del BM permiten analizar la validez de la TMC a escala nanométrica. Para el caso de la plata, obtuvieron que la TMC deja de tener validez para nanopartículas con menos de 19 átomos. En nanopartículas de oro, la TMC presenta desviaciones en estructuras con menos de 87 átomos. Esta discrepancia se atribuye a los efectos de superficie, debido a que la mayoría de los átomos en estas nanoestructuras se encuentran primordialmente en la superficie [26].

1.3. Objetivos

En este punto es conveniente enfatizar el hecho de que experimentalmente no hay un estudio sistemático de las vibraciones en nanobarras metálicas, y los que se han hecho presentan inconsistencias entre ellos. Desde el punto de vista teórico, no se han reportado resultados de propiedades vibracionales usando modelos atomísticos para nanobarras metálicas, en particular de oro. Dichos resultados permiten estimar propiedades elásticas de estas nanoestructuras.

Un cálculo de este tipo es necesario debido al gran número de aplicaciones que se han planteado en los últimos años (ver apéndice A), por lo que es conveniente caracterizar de la mejor manera posible estas estructuras alargadas, y con esto potenciar las aplicaciones y optimizar sus propiedades.

Este trabajo estará enfocado a estudiar las propiedades estructurales y vibracionales de las nanobarras de oro usando un modelo atomístico basado en el potencial de Gupta. Como resultado adicional, se empleará la teoría del medio continuo para estimar las propiedades elásticas de las NBO a partir de sus propiedades vibracionales. Con estos resultados, se podrá evaluar el comportamiento de las propiedades elásticas de las NBO con diámetros menores a 2 nm .

En el Capítulo 2, se dan los detalles del potencial modelo, el algoritmo de Verlet, el cálculo de las frecuencias y algunas ecuaciones de la teoría del medio continuo. En el Capítulo 3, se muestran los resultados de las simulaciones de DM para varios tipos de configuraciones iniciales y en el Capítulo 4, se presentan las conclusiones y perspectivas del proyecto.

Potencial de Gupta y Simulación

2.1. Dinámica molecular

La simulación de la evolución temporal de un sistema es fundamental para extraer promedios de sus propiedades de interés. El movimiento de los átomos en una nanobarra, originado por las fuerzas internas que los mantienen unidos, se determina mediante la técnica convencional denominada dinámica molecular. Este método, de inicio, requiere de una descripción de las fuerzas de interacción, respecto a las cuales se determinará el movimiento de los átomos. La evolución del sistema correspondiente a las condiciones iniciales elegidas, se determina resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton mediante el algoritmo de Verlet [27]. Existen dos versiones del algoritmo [28], el original denominado simplemente de Verlet, y el Verlet-velocidad. Aunque el Verlet-velocidad es más preciso, requiere calcular dos veces, en cada paso de integración, las fuerzas sobre cada átomo, mientras que en el de Verlet se calcula sólo una vez. El algoritmo de Verlet simple se obtiene a partir del desarrollo de la posición en serie de potencias en Δt y $-\Delta t$, alrededor de t ,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (2.1.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2!}\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + \dots \quad (2.1.2)$$

al sumar y restar estas dos ecuaciones se obtiene, respectivamente,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.1.3)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{ \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) \} + O(\Delta t^3) \quad (2.1.4)$$

donde $i = 1, 2, \dots, N$.

Al par de expresiones resultantes se le conoce como el algoritmo de Verlet. Dada una partición uniforme del tiempo $\{t_k = k\Delta t; k = -1, 0, 1, \dots, N_t\}$, la expresión 2.1.3, es una receta numérica para calcular la posición de cualquier partícula en el instante siguiente t_{k+1} , a partir de su posición y aceleración en el tiempo actual t_k , y de su posición en el anterior t_{k-1} . Por otra parte, la expresión 2.1.4, permite calcular la velocidad en el tiempo actual t_k , a partir de su posición en los instantes siguiente y anterior, t_{k+1} y t_{k-1} . La aceleración requerida en la primera expresión del algoritmo se obtiene de inmediato de la segunda ley de Newton,

$$\ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i(t) = -\frac{1}{m_i} \nabla_i U_{coh}. \quad (2.1.5)$$

La inicialización del algoritmo requiere de las posiciones en los dos primeros instantes t_{-1} y t_0 de la partición temporal. Dadas las posiciones y velocidades en t_{-1} , las posiciones al tiempo t_0 se encuentran evaluando a segundo orden en Δt la expresión 2.1.1. La aceleración en t_{-1} , requerida para este cálculo, se obtiene a partir de la expresión 2.1.5. Posteriormente, aplicando recursivamente N_t veces el algoritmo de Verlet, se generan para cada átomo las posiciones en los tiempos t_1, \dots, t_{N_t} , y las velocidades en t_0, \dots, t_{N_t-1} .

Para generar la simulación de la dinámica molecular a baja energía, se selecciona como coordenadas iniciales del agregado, las que corresponden a alguna estructura estable del bulto, que para este trabajo de tesis sería una *FCC*. Las coordenadas elegidas se normalizan respecto a la distancia a primeros vecinos, siendo 2.88\AA para el oro. Los momentos iniciales de los átomos se ajustan a cero. Las fuerzas generadas por la inestabilidad de la configuración inicial inducen el movimiento. Para eliminar un posible sobrepeso en la contribución de los estados dinámicos visitados inmediatamente después de la deformación de la geometría, se descarta la evolución realizada por el sistema durante un tiempo suficientemente largo a partir del inicio de la simulación. A esta evolución se le conoce como *equilibración* [29]. Enseguida, sobre una propagación temporal adicional suficientemente larga, se extraen los promedios de las cantidades de interés; energía cinética, energía potencial, fluctuaciones de la longitud de enlace, histograma de energía cinética, etc. La extensión requerida para esta segunda evolución, está determinada por el tiempo necesario para que el sistema manifieste una conducta característica. La configuración final de una evolución define la posición inicial de los átomos para la siguiente propagación. Como consecuencia de haber ajustado a cero las velocidades iniciales en la primera simulación, en todas las simulaciones subsecuentes tanto el momento lineal como el angular se mantienen nulos.

2.2. Potencial de Gupta

En la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía potencial total de un sistema de N átomos, es la suma de la energía electrónica U_{el} , eigenvalor del Hamiltoniano

electrónico, con la energía correspondiente a la repulsión de los núcleos U_{rep} ,

$$U_{coh} = U_{el} + U_{rep}. \quad (2.2.1)$$

Ignorando la interacción entre los electrones [30, 31], el estado base electrónico se construye poblando los niveles más bajos del Hamiltoniano de un solo electrón. En este caso, la energía electrónica es simplemente la suma de los niveles ocupados, conocida como energía de la banda, E_{band} ,

$$E_{band} = 2 \sum_{n=1}^N E_n, \quad (2.2.2)$$

donde el factor 2 expresa la degeneración de espín, E_n es el eigenvalor asociado al eigenestado $|\Psi_n\rangle$ del Hamiltoniano electrónico \hat{H} correspondiente al sistema en conjunto. Esta energía está referida al estado libre del electrón. Para que exprese únicamente la energía de enlace del sistema en conjunto, es necesario tomar como referencia el estado base del átomo. Luego, si el agregado está constituido por átomos idénticos [30],

$$U_{el} = 2 \sum_{n=1}^N (E_n - \alpha), \quad (2.2.3)$$

donde, α es la energía del electrón en el estado base del átomo. Si N es suficientemente grande, la suma es sustituida por una integral,

$$U_{el} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) D(E) dE, \quad (2.2.4)$$

donde, la densidad de estados de un electrón, $D(E)$, está dada por,

$$D(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k). \quad (2.2.5)$$

Suponiendo que cada estado de un solo electrón $|\Psi_n\rangle$, es una combinación lineal de orbitales atómicos $|i\rangle$,

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i | \Psi_n \rangle |i\rangle, \quad (2.2.6)$$

y se define la densidad local de estados [30] como,

$$d_i(E) = \sum_{E_k} |\langle i | \Psi_k \rangle|^2 \delta(E - E_k), \quad (2.2.7)$$

cada una de éstas N funciones, determina el peso con el que cada orbital atómico contribuye a la densidad de estados $D(E)$. En sitios atómicos equivalentes esta función es idéntica. En otras palabras, la densidad local de estados varía con el entorno local

atómico. Sumando sobre todos los sitios atómicos, se recupera la densidad de estados (total),

$$D(E) = \sum_{i=1}^N d_i(E), \quad (2.2.8)$$

sustituyendo esta igualdad en la expresión 2.2.4, se obtiene que,

$$U_{el} = 2 \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{E_F} (E - \alpha) d_i(E) dE. \quad (2.2.9)$$

En cada integral se observa que, cuanto mayor es el valor de la función $d_i(E)$, éste contribuye con mayor peso al valor de la respectiva integral. Por lo que un valor aproximado de cada integral se obtiene sustituyendo la densidad local de estados exacta $d_i(E)$, por una que sólo describa los estados de mayor peso, es decir por una de forma rectangular. En concreto, si para el átomo i -ésimo se tiene una banda de ancho W_i , altura L/W_i , donde $L = 2l+1$, con $l = 0, 1, 2, \dots$ (momento angular del orbital atómico) y centro de gravedad en α , se tiene [30, 32, 33],

$$U_{el} \approx - \sum_{i=1}^N \frac{W_i}{4L} n_i (2L - n_i), \quad (2.2.10)$$

donde n_i , describe la ocupación efectiva de la banda,

$$n_i \equiv 2 \int_{\alpha - W_i/2}^{E_F} \frac{L}{W_i} dE. \quad (2.2.11)$$

Puesto que n_i , es igual justo al número de electrones l (de valencia) por átomo [30], la aproximación 2.2.10 expresa el resultado: *la energía electrónica de enlace de cada átomo es proporcional al ancho de banda efectivo de su correspondiente densidad local de estados.*

Para relacionar el ancho W_i , de la banda con el entorno local atómico en el sitio i , se emplea el Teorema de Momentos formulado por F. Cyrot-Lackmann [34], el cual establece: *El n -ésimo momento de la densidad local de estados del sitio i , es la suma de todos los caminos de n saltos de longitud que empiezan y terminan en dicho sitio.* Aplicándolo al segundo momento de la densidad local de estados correspondiente al sitio i , $\mu_i^{(2)}$, se tiene,

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \langle i | \hat{H} | j \rangle \langle j | \hat{H} | i \rangle. \quad (2.2.12)$$

Por otra parte, el segundo momento por orbital l , está dado directamente de la densidad local por,

$$\mu_i^{(2)} = \int_{\alpha-W_i/2}^{\alpha+W_i/2} (E - \alpha)^2 \frac{1}{W_i} dE = \frac{W_i^2}{12}, \quad (2.2.13)$$

por lo tanto,

$$W_i = \left\{ 12 \sum_{j \neq i} |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2.14)$$

es decir, *el ancho de banda de la densidad local asociada a cada átomo es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la suma de las integrales de salto que van desde éste a los átomos restantes.*

Puesto que los orbitales atómicos decaen exponencialmente, se espera que las integrales de traslape efectivo,

$$t_{ij} \equiv |\langle i | \hat{H} | j \rangle| \sim e^{-qr_{ij}}, \quad (2.2.15)$$

donde q es una constante que determina la razón de decaimiento del traslape. Con esta forma funcional para las integrales de traslape, y sustituyendo 2.2.14 en 2.2.10 se tiene que,

$$U_{el} = - \sum_{i=1}^N \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2.16)$$

donde q esta dado respecto a la distancia de primeros vecinos r_0 , correspondiente al bulto. Puesto que la constante de proporcionalidad entre la energía de enlace de cada átomo y el segundo momento de su correspondiente densidad de estados es $\zeta_0 e^q$, ζ_0 ¹ expresa la intensidad del traslape de los orbitales atómicos.

En resumen, al acercar los N átomos entre sí, se generan estados moleculares de energía menor que la de los estados atómicos. Al ser ocupados estos nuevos estados por los electrones de valencia, la energía electrónica del sistema como un todo, disminuye. Cuanto más se acercan los átomos entre sí, el traslape de los orbitales atómicos aumenta, incrementándose la magnitud de las integrales de salto. Esto se expresa en la ecuación 2.2.16, como el aumento de la magnitud de los términos $e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}$, provocado por la disminución de las distancias interatómicas r_{ij} , incrementando así la energía de enlace U_{el} .

Para que se manifieste el equilibrio en el sistema, es necesario compensar la fuerza atractiva inducida por los estados electrónicos moleculares. Al acercar los átomos entre sí, el principio de exclusión de Pauli prohíbe la interpenetración de los carozos. El hecho de que esta regla realmente se cumpla en el mundo físico, implica la existencia de una

¹Cabe mencionar que en la literatura hay variantes en la notación de la intensidad de traslape electrónico, ζ_0 , y como veremos más adelante, para la amplitud de repulsión nuclear, ϵ_0 . Para este trabajo, tomamos los parámetros para el Au de el artículo de F. Cleri y V. Rosato [35] en donde $\zeta_0 \rightarrow \xi$ y $\epsilon_0 \rightarrow A$.

fuerza repulsiva de corto alcance. Esta interacción de volumen excluido se modela mediante el potencial de Born-Mayer [36],

$$U_{rep} = \sum_{i=1}^N \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)}. \quad (2.2.17)$$

Aquí, la cantidad p , llamada parámetro de dureza, determina la razón de decaimiento respecto de la separación interatómica. El parámetro ϵ_0 controla la amplitud de la repulsión a una separación dada y está estrechamente relacionado con el radio del carozo.

Por último, sumando las expresiones encontradas para U_{el} y U_{rep} (en la aproximación de Born-Oppenheimer) obtenemos el potencial que describe la interacción interatómica en un cúmulo metálico,

$$U_{coh}\{\vec{r}_i\} = \sum_{i=1}^N U_{coh}(i), \quad (2.2.18)$$

donde,

$$U_{coh}(i) \equiv \epsilon_0 \sum_{j \neq i} e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} - \zeta_0 \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.2.19)$$

r_0 , ζ_0 , ϵ_0 , p y q son parámetros ajustables a propiedades del bulto. Sus magnitudes, se obtienen a partir de los valores experimentales de energía cohesiva, parámetro de red, módulo del bulto y constantes elásticas [37]. También se extraen de los resultados mecánico-cuánticos de estructura y energía cohesiva del bulto [38, 39]. Para agregados de oro, estos parámetros se han ajustado a la energía como función del parámetro de red y se han calculado a partir de constantes elásticas. Los valores son $\epsilon_0 = 0.2061$, $\zeta_0 = 1.79$, $p = 10.229$ y $q = 4.036$.

El gradiente del potencial requerido para el cálculo de las aceleraciones, ecuación 2.1.5, se obtiene derivando directamente el potencial modelo, ecuación 2.2.18, el cual tiene la forma,

$$\frac{\partial U_{coh}}{\partial x_m} = \sum_{l \neq m} \frac{x_m - x_l}{r_0 r_{ml}} \left\{ -2\epsilon_0 p e^{-p(\frac{r_{ml}}{r_0}-1)} + \zeta_0 q [\Phi_m^{-1} + \Phi_l^{-1}] e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0}-1)} \right\}, \quad (2.2.20)$$

donde,

$$\Phi_i \equiv \left\{ \sum_{j \neq i} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_0}-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.2.21)$$

Dada la simetría de la ecuación respecto a las componentes de cada partícula, la componente y se obtiene simplemente sustituyendo y por x , análogamente la correspondiente a z .

A pesar de que este es un potencial con parámetros ajustados a las propiedades del bulto, reproduce de manera muy acertada algunos fenómenos de superficie en los metales, como la relajación de la red en la superficie [19,40]. Una de las aproximaciones implícitas de este trabajo, es el tratar de modelar nanopartículas con el potencial de Gupta, pero aun así, los resultados obtenidos concuerdan con los predichos por DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) [41].

2.3. Elementos necesarios para la simulación

Los parámetros del potencial modelo sugieren como unidades de energía y distancia $E_0 = 2\zeta_0$ y r_0 , respectivamente. Por su parte, el algoritmo de Verlet sugiere a la masa atómica m , como unidad de masa m_0 . Puesto que cualquier magnitud mecánica es la combinación de sólo tres dimensiones básicas (tiempo, distancia y masa), al conjunto $\{E_0, r_0, m_0\}$ que constituye un sistema completo de unidades mecánicas, se le denomina *sistema de unidades reducidas*. En este sistema de unidades, la unidad de tiempo t_0 , está dada por,

$$t_0 \equiv r_0 \sqrt{\frac{m_0}{E_0}}. \quad (2.3.1)$$

En el dímero, la distancia de equilibrio y la energía de enlace es del orden de r_0 y E_0 . Así, su periodo de oscilación es del orden de t_0 . Puesto que los periodos de oscilación T_{osc} del agregado de N átomos y del dímero son del mismo orden, tendremos que,

$$T_{osc} \sim t_0. \quad (2.3.2)$$

Para el caso del oro, los valores de las unidades reducidas están en la Tabla 2.1. Entonces, de 2.3.2 tenemos que $\nu_{osc} \sim 4.59 THz$, o bien, $\nu_{osc}/c \sim 153.43 cm^{-1}$ *. Entonces, si t_0 es del orden del periodo de oscilación del dímero, para que el algoritmo de Verlet genere las oscilaciones del cúmulo alrededor de un mínimo, es necesario elegir $\Delta t \ll t_0$. Una buena elección es [42],

$$\Delta t = t_0 \times 10^{-2}. \quad (2.3.3)$$

Con esto, podemos hacer N_t iteraciones del algoritmo de Verlet para obtener un tiempo total de simulación de $t_s = N_t \times \Delta t$, donde N_t es el número de pasos.

Para determinar el tiempo requerido por el sistema para alcanzar el equilibrio es útil monitorear la evolución de la energía total a lo largo de un tiempo de prueba dado.

* c es la velocidad de la luz, con valor de 299 792 458 m/seg .

<i>Au</i>	Valor
E_0	3.58 eV
r_0	2.88 Å
m_0	196.96655 uma
t_0	0.2174 ps

Tabla 2.1: Valores de unidades reducidas para *Au*.

Calculando la energía total en cada punto de la DM en la fase de relajación de la estructura y usando la ecuación,

$$\delta E = \frac{\sqrt{\langle E_T^2 \rangle - \langle E_T \rangle^2}}{\langle E_T \rangle}, \quad (2.3.4)$$

para calcular la desviación estándar normalizada, podemos evaluar la conservación de la energía. Para garantizar la conservación de la energía se busca que,

$$\delta E < 10^{-2} \%, \quad (2.3.5)$$

este valor se ajusta tomando un Δt apropiado para el sistema estudiado.

En estas simulaciones se usó un número total de pasos $N_t = 2.5 \times 10^5$, lo cual nos da un tiempo de simulación de 543.5 ps. Se ha encontrado que en estos tiempos de simulación, la estructura llega a su configuración más estable. En la figura 2.1 se muestra el valor de la energía total como función del tiempo para el icosaedro de Mackay con 55 átomos (líneas rojas) y la energía promedio (línea azul). A partir de esta simulación de prueba se obtuvo un $\delta E \sim 0.00356 \%$. Haciendo el mismo estudio para otras 20 estructuras, se obtuvo que se cumple la condición 2.3.5, lo cual prueba que 2.3.3 es una buena elección para Δt .

En las condiciones iniciales de la simulación se imponen las velocidades iniciales igual a cero, razón por la cual los momentos lineal y angular permanecen siendo cero durante toda la simulación.

2.4. Cálculo de frecuencias

Para el cálculo de los modos normales de vibración de las NBO, es necesario llevar al cúmulo a temperaturas muy bajas por medio de un super-enfriamiento simulado (SES). Esto se lleva a cabo tomando la estructura resultante de la DM a energía constante y multiplicando las velocidades por una tasa de decremento constante, α_e^* , se disminuye la energía cinética, E_k , del cúmulo. Se enfría hasta llegar a valores de la energía cinética muy cercanos a cero.

*Dependiente de que tan rápido se quiere enfriar la nanoestructura, es el valor de α_e , puede ir de $0 \leq \alpha_e < 1$.

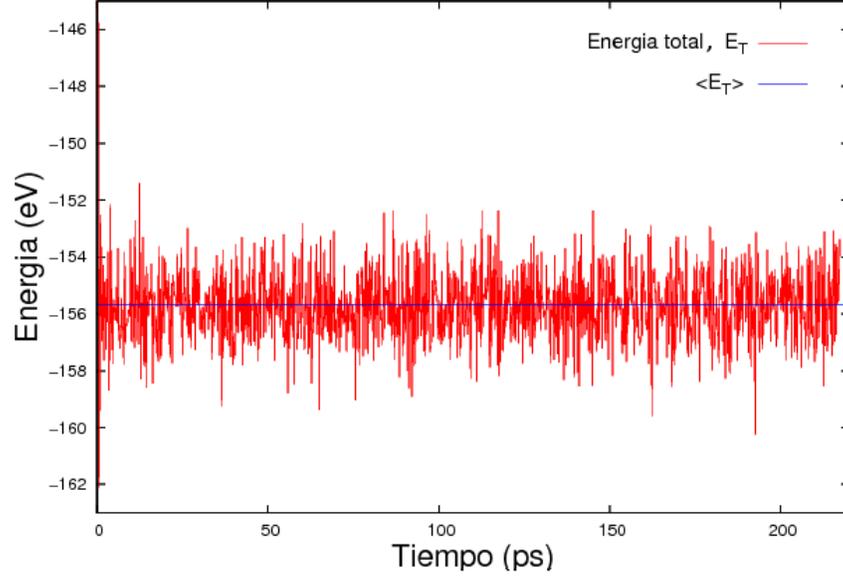


Figura 2.1: Energía total, E_T , como función del tiempo y energía total promedio, $\langle E_T \rangle$, para el icosaedro Au_{55} durante 10^5 pasos del programa de DM. El valor de $\langle E_T \rangle$ es -155.699 eV.

La ecuación que rige la curva de cambio en la energía cinética a través del tiempo t es,

$$\frac{dE_k}{dt} = -(1 - \alpha^2)E_k, \quad (2.4.1)$$

y la solución es,

$$E_k = E_{k0}e^{-(1-\alpha^2)t}, \quad (2.4.2)$$

para esta solución, α puede tomar tres rangos de valores, $\alpha > 1$ que corresponde a calentar el cúmulo, $\alpha = 1$ que deja la energía cinética constante y $\alpha < 1$ que corresponde a enfriar el cúmulo.

Entonces, combinando dinámica molecular y el SES, se obtiene una nanoestructura con energía cinética prácticamente nula, en la cual todos los átomos de ésta se encuentran en su punto de equilibrio. En este trabajo se hizo descender la temperatura hasta un orden de 10^{-15} K. Con la estructura a esta temperatura, se puede calcular su energía potencial empleando directamente el potencial de Gupta.

Ahora, usando la aproximación armónica, se puede calcular la matriz dinámica correspondiente al potencial de Gupta, cuyas entradas son las segundas derivadas del potencial modelo, y que se presentan desarrolladas de manera explícita en el apéndice B. Todos los elementos de la matriz se encuentran evaluados en el mínimo del potencial. Luego, se diagonaliza numéricamente la matriz dinámica, de donde se obtienen las constantes normales k_i con $3N - 6$ valores diferentes de cero. De la relación,

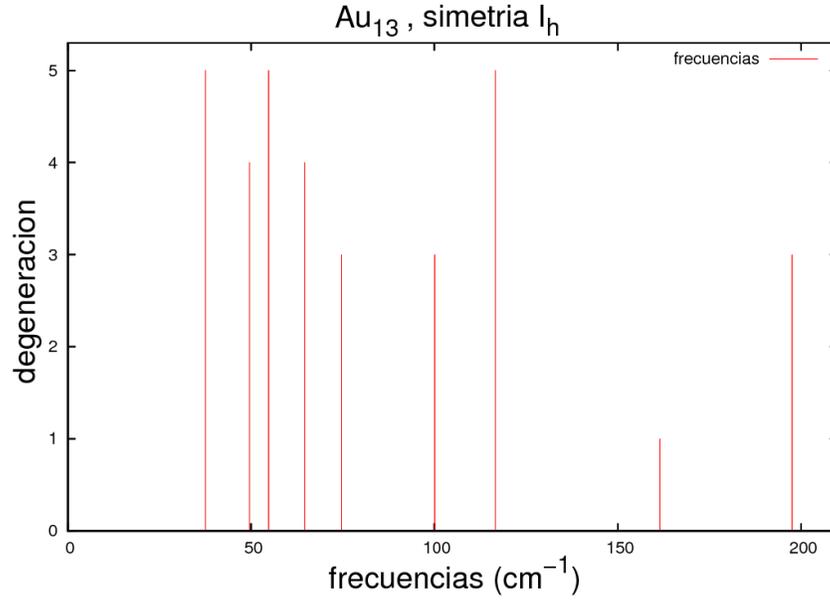


Figura 2.2: Espectro vibracional del Au_{13} con estructura de icosaedro.

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{m_0}}, \quad (2.4.3)$$

se obtiene el espectro vibracional de la NBO en THz , o bien, dividiendo por c ,

$$\frac{\nu_i}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_i}{m_0}}, \quad (2.4.4)$$

la cual da el espectro vibracional en cm^{-1} . En la figura 2.2 se muestra un ejemplo del espectro vibracional de un cúmulo compacto Au_{13} con simetría I_h . Se puede ver que el programa de cálculo de frecuencias es confiable, debido a que éste reproduce la degeneración en el espectro vibracional tal y como se obtiene de la teoría de grupos [23].

2.5. Propiedades elásticas de las nanobarras de oro (NBO)

Como se vio en la introducción, existen algunos resultados en la TMC que relacionan los periodos de oscilación de algunos modos vibracionales con las propiedades elásticas del material. Entonces, como resultado adicional, se pueden emplear estas ecuaciones para estimar y analizar el comportamiento de las propiedades elásticas en NBO con diámetros muy pequeños. A continuación se presenta un resumen de algunos resultados relevantes para este estudio de la teoría del medio continuo.

Se sabe del estado sólido que, en el límite de oscilaciones acústicas con longitudes de onda grandes, los átomos en la celda primitiva oscilan en fase y con amplitudes iguales. Los desplazamientos de los átomos en la m -ésima celda primitiva, caracterizada por el vector de red \vec{R}_m , a primera aproximación, es independiente del número de átomos en la base. Entonces, la estructura interna de la celda primitiva, es decir la base, es irrelevante desde el punto de vista de las vibraciones. Además, el desplazamiento $\vec{u}(\vec{R}_m)$ varía poco entre celdas adyacentes. Por esta razón, una función, $\vec{u}(\vec{r})$, continua que varía lentamente puede ser introducida, cuyo valor en el punto \vec{R}_m de la red, es el desplazamiento de los átomos de la celda primitiva. Esta cantidad especifica el desplazamiento con respecto a la posición de equilibrio en un punto arbitrario \vec{r} del sólido cuando los detalles atómicos son ignorados, es decir, cuando el material es tomado como continuo. En esta aproximación, el sólido puede ser visto como un medio elástico continuo caracterizado por un conjunto de constantes elásticas, en el cual se pueden propagar ondas elásticas clásicas de baja frecuencia.

Dentro de esta aproximación, se pueden obtener los periodos de oscilación para los modos vibracionales de interés, el modo tipo *breathing* y el extensional. Para calcular la variación en la forma y el periodo de oscilación esperado para estos modos, las nanobarras son modeladas como cilindros circulares, con las mismas constantes elásticas que las del bulto. El tipo de movimiento de estos dos modos vibracionales se muestra en la figura 1.2. El periodo del modo extensional está dado por [20, 43],

$$\tau_{ext}^n = \frac{2L}{(2n+1)\sqrt{E/\rho}} = \frac{2L}{(2n+1)c_{ext}}, \quad (2.5.1)$$

donde n indica el n -ésimo eigenvalor ($n = 0, 1, 2, \dots$), L es el largo de la barra, E es el modulo de Young, ρ es la densidad y $c_{ext} = \sqrt{E/\rho}$ es la velocidad de la onda. En el presente estudio, sólo se necesita el eigenvalor $n = 0$, dado que el modo vibracional correspondiente a ese valor es el que se puede medir experimentalmente, entonces tomando $n = 0$ y reescribiendo la ecuación 2.5.1 en función de la relación largo/diámetro, AR , ésta queda como,

$$\tau_{ext}^0 = 2d\sqrt{\frac{\rho}{E}} \left(\frac{L}{d} \right), \quad (2.5.2)$$

donde d es el diámetro de la nanobarra.

El periodo de los modos tipo *breathing* está dado por [20, 43],

$$\tau_{br}^n = \frac{\pi d}{\phi_n c_l}, \quad (2.5.3)$$

donde c_l es la velocidad longitudinal del sonido en el material y ϕ_n es la n -ésima solución de la ecuación trascendente,

$$\phi_n J_0(\phi_n) = \frac{1-2\nu}{1-\nu} J_1(\phi_n), \quad (2.5.4)$$

con ν el coeficiente de Poisson, que para el oro en bulto tiene un valor de 0.459 [44], y $J_n(x)$ son las funciones de Bessel de primera especie. Al igual que en el caso del EM, para el BM sólo es de interés experimental la primera solución de la ecuación 2.5.4, $n = 0$, y usando el valor de ν para el bulto, se obtiene $\phi_0 = 2.339$. A partir de las ecuaciones 2.5.2 y 2.5.3 se pueden calcular algunas cantidades que den información acerca de las propiedades elásticas de las NBO y con esto ver la desviación de estas cantidades respecto de los valores del bulto.

En el siguiente capítulo se verán los resultados del trabajo realizado, se presentaran el análisis vibracional, estructural, elástico y, en algunos casos, energético.

CAPÍTULO 3

Resultados

3.1. Estructuras propuestas para las NBO

Como primera aproximación fue conveniente proponer para las NBO estructuras que sean *FCC*, ya que, al igual que el oro en bulto, algunas de las NBO reportadas tienen dicha estructura [21], lo que las hace buenas candidatas para la configuración inicial en la DM. Pero al tratarse de estructuras alargadas se tiene que elegir una dirección para crecer las nanobarras, siendo las direcciones [100], [110] y [111] las mejores candidatas. En este trabajo se estudiaron NBO crecidas en la dirección [100], debido a que la mayoría de las estructuras reportadas experimentalmente con un valor de 1 hasta 8 para la relación *longitud/diámetro*, son NBO crecidas en ésta dirección [21,45]. En las figuras 3.1 y A.1 se muestran ejemplos de NBO.

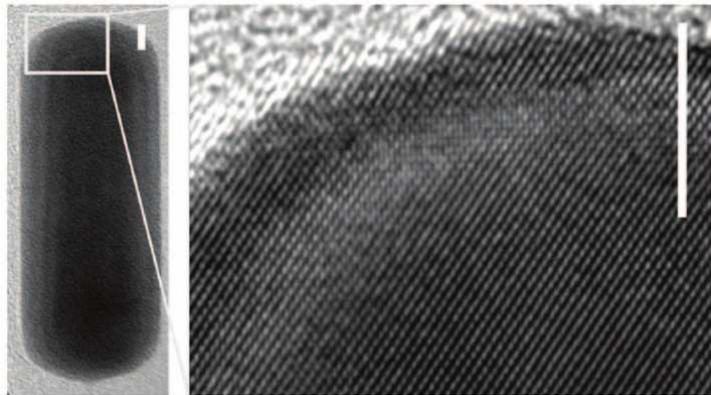


Figura 3.1: Imagen TEM de alta resolución de una NBO aislada donde se muestra que tiene estructura cristalina *FCC* crecida en la dirección [100]. Las barras blancas de referencia miden 5 *nm*. Imagen tomada de [21].

Se estudiaron una gran variedad de estructuras con diferentes diámetros, largos y formas de los extremos. Fue conveniente asignar una notación a las NBO de mayor interés, estas se dividieron en tres familias, cada una de ellas se caracteriza por una sección transversal y un diámetro. La familia de barras más delgadas, denotadas por la letra T , tiene un diámetro de 0.864 nm , la siguiente familia se denota por la letra M y tiene un diámetro de 1.222 nm , la tercera familia denotada por la letra W , cuenta con un diámetro de 1.440 nm . En la figura 3.2 se ilustran las tres familias con sus nomenclaturas, secciones transversales y los diferentes tipos de extremos estudiados. En ésta, se puede ver que hay dos secciones transversales por familia, este par de arreglos atómicos es la base a partir de la cual se pueden construir las nanobarras. En la parte de abajo de la figura aparecen los tipos de extremos analizados para cada familia. El índice numérico agrupa los extremos similares entre familias. El número 0 describe un tipo de extremo muy plano, el número 1 es parecido al 0 solo que con un átomo en la cara plana, el índice numérico 2 caracteriza a las estructuras con una cara cuadrada en la punta de los extremos, los extremos del tipo 3 son aquellos que terminan con un plano con 5 átomos mientras que los del tipo 4 tienen 4 átomos y las estructuras con índice 5 son aquellas que tienen extremos muy pronunciados, terminan con un átomo en la punta. En el apéndice B se comparan algunas de estas estructuras con varios de sus isómeros.

3.2. Estabilidad estructural de las NBO

Un parámetro muy importante que se buscó en las estructuras a tomar en cuenta para el estudio, fue que conservaran la estructura y la simetría inicial durante la optimización. Esto con la finalidad de poder comparar las estructuras entre ellas sabiendo que solo se estaba variando el diámetro y la forma de los extremos de las NBO, mas no la estructura interna de la nanobarra. Para ello, en algunos casos se tuvo que atrapar el mínimo de la energía potencial más cercano de la estructura inicial por medio de un súper enfriamiento simulado. Básicamente la forma de obtener el mínimo de la energía potencial de una estructura es primero propagar con DM a energía constante y después usar un SES para llevar a los átomos de la estructura a sus posiciones de equilibrio. En el caso en que las estructuras pierden la simetría inicial durante el primer paso, fue conveniente omitirlo y usar directamente un SES en las coordenadas iniciales para obtener una estructura con las características deseadas.

Siguiendo este procedimiento, se encontró que las NBO con extremos muy pronunciados, del tipo de 5 (figura 3.3-a), son altamente inestables debido a que los átomos que se encuentran en las puntas de la estructura se pueden desplazar fácilmente de su posición inicial al tener baja coordinación. También, las nanobarras con un AR grande y una sección transversal pequeña, como las de la familia T con un AR mayor a 4 (figura 3.3-b), carecen de estabilidad estructural. Esto es debido a que solo tienen 12 átomos en la sección transversal, los cuales no producen la suficiente atracción entre ellos, es decir, la fuerza en la dirección transversal, como para contrarrestar la fuerza

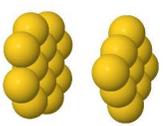
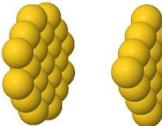
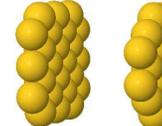
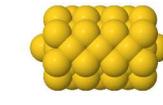
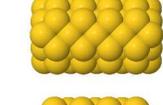
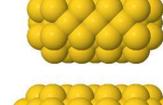
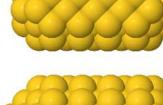
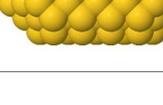
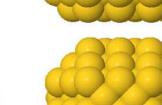
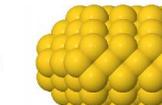
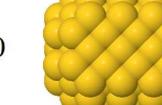
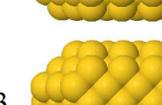
Familia de NBO	T	M	W
Sección Transversal			
Diferentes formas de los extremos de las NBO	1  2  3  4  5 	1  2  3  4 	0  2  3  4 

Figura 3.2: Estructuras propuestas para las NBO. Clasificadas por familias, cada una con su diámetro y sección transversal. En la primera parte se indica cual es la letra que caracteriza la familia, después aparece la sección transversal para cada una de las familias.

en la dirección longitudinal. Además, nanobarras con átomos sobre caras cerradas, que pueden ser de las familias M o W (figura 3.3-d), son también estructuras poco estables. Esto ocurre porque la fuerza sobre el átomo adicional debido a la superficie es muy grande y atractiva, y con ayuda de las fluctuaciones en las posiciones de los átomos de la superficie debidas a la energía cinética, el átomo adicional termina por penetrar la superficie y desestabiliza todo el sistema llevándolo al colapso.

Se empleó el método de SES en los tipos de NBO mencionadas para poder obtener estructuras alargadas y cristalinas. Con esto, se lleva a las NBO a un mínimo local del potencial, punto en el cual se evalúa la energía de la nanobarra por medio de la ecuación 2.2.18. De aquí en adelante, siempre que nos refiramos a la estabilidad de una estructura, se tratará en el sentido energético a una temperatura de 10^{-15} K, aproximadamente, es decir, solo energía potencial.

Es conveniente mencionar que la estabilidad disminuye con el aumento del AR , con lo que estructuras compactas ($AR = 1$) con caras cerradas (CC), siempre serán más estables, no siendo así para estructuras compactas que contengan átomos sobre CC ya que, como se mencionó antes, estos elementos adicionales restan estabilidad a la

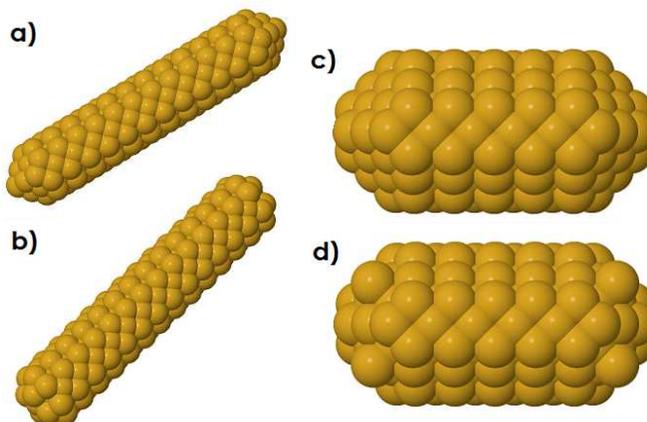


Figura 3.3: Estructuras con alta inestabilidad. *a)* NBO con extremos pronunciados, del tipo $T5$, *b)* con un AR grande y sección transversal pequeña, de la familia T , *c)* con caras cerradas y *d)* con átomos adicionales sobre cada una de las caras cerradas de los extremos.

estructura. Para ilustrar esto, en la figura 3.4 se muestran algunos isómeros del Au_{225} y en la tabla 3.1 sus AR s, simetría y energías relativas al isómero más estable.

Tabla 3.1: Propiedades de isómeros del Au_{225} .

Isómeros del Au_{225}	Cúmulo <i>a)</i>	Cúmulo <i>b)</i>	NBO <i>c)</i>	NBO <i>d)</i>
AR	1.00	1.00	1.23	1.63
Simetría	O_h	D_{4h}	D_{4h}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.109	0.000	1.426	0.337

Al comparar la morfología de las nanoestructuras *a)* y *b)* en la figura 3.4 y revisar sus energías relativas en la tabla 3.1, se puede ver que las estructuras más estables son las que están formadas por CC más grandes, al menos para tamaños mayores a 100 átomos. Por esta razón, estructuras como las de la figura 3.4–*a)* son poco probable encontrarlas en la naturaleza. Además, se obtuvo que las estructuras con extremos del tipo $W0$, $M1$, $M2$ y $W2$, son más estables que las estructuras con extremos del tipo de 3 y 4 (con formas piramidales), o muy pronunciados, del tipo 5. Analizando la morfología de las estructuras *c)* y *d)* en la figura 3.4 y comparando sus propiedades en la tabla 3.1, se puede ver que, aún cuando la nanoestructura del inciso *c)* tiene un AR ligeramente menor que la del inciso *d)*, ésta tiene una mayor energía debido a que sus extremos son del tipo 4, y que además tiene trímeros sobre las caras de los extremos. En el apéndice B se encuentra el resto de los ejemplos, en donde se hacen evidentes algunos resultados en cuanto a la estabilidad de las NBO, además de otras propiedades que se discutirán más adelante.

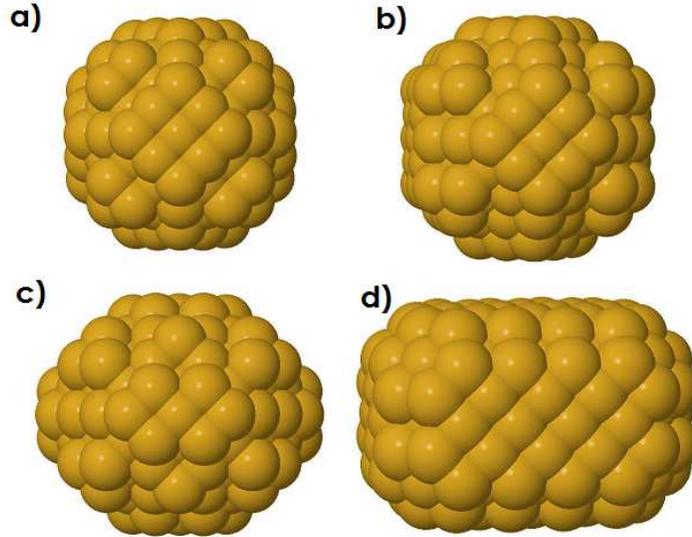


Figura 3.4: Isómeros del cúmulo Au_{225} . *a)* Cúmulo compacto con trímeros sobre CC, *b)* cúmulo compacto, *c)* NBO con extremos del tipo $M4$ con trímeros sobre los extremos, y *d)* NBO del tipo $W0$.

3.3. Espectro vibracional y densidad de estados vibracionales

El espectro vibracional (EV) de una estructura reporta todas las $3N - 6$ frecuencias de oscilación accesibles para el sistema con sus respectivas degeneraciones. El EV se calcula diagonalizando la matriz dinámica del sistema. Para sistemas pequeños como el icosaedro con 13 átomos, figura 2.2, el EV es muy simple y se puede ver fácilmente de qué manera se encuentra distribuido. En el caso de estructuras con $N > 100$, es de mayor utilidad la densidad de estados vibracionales (DEV), la cual sirve para ver qué región del espectro se va poblando con el aumento de N , o bien, como se distribuye el EV en función de la morfología de la nanoestructura. La DEV se calcula dividiendo el intervalo de frecuencias $[0, \nu_{max}/c]$ en N celdas con un ancho $\Delta\nu = \nu_{max}/cN$, luego se cuenta el número de frecuencias por celda y se normaliza por $\Delta\nu$, es decir,

$$DEV(i * \Delta\nu) = \frac{\mathcal{N}_i}{\Delta\nu}, \quad (3.3.1)$$

donde $i * \Delta\nu$ es la frecuencia asignada a la i -ésima celda y \mathcal{N}_i es el número de frecuencias que caen dentro de la celda i .

Por medio del EV y de la DEV se pueden caracterizar de manera muy eficiente las NBO, además de que reflejan las propiedades mecánicas de estos sistemas.

Haciendo el análisis del EV para estructuras con caras cerradas, del tipo 2, 3 y 4 de las familias M y W , se encontró que, el espectro vibracional de las NBO está distribuido

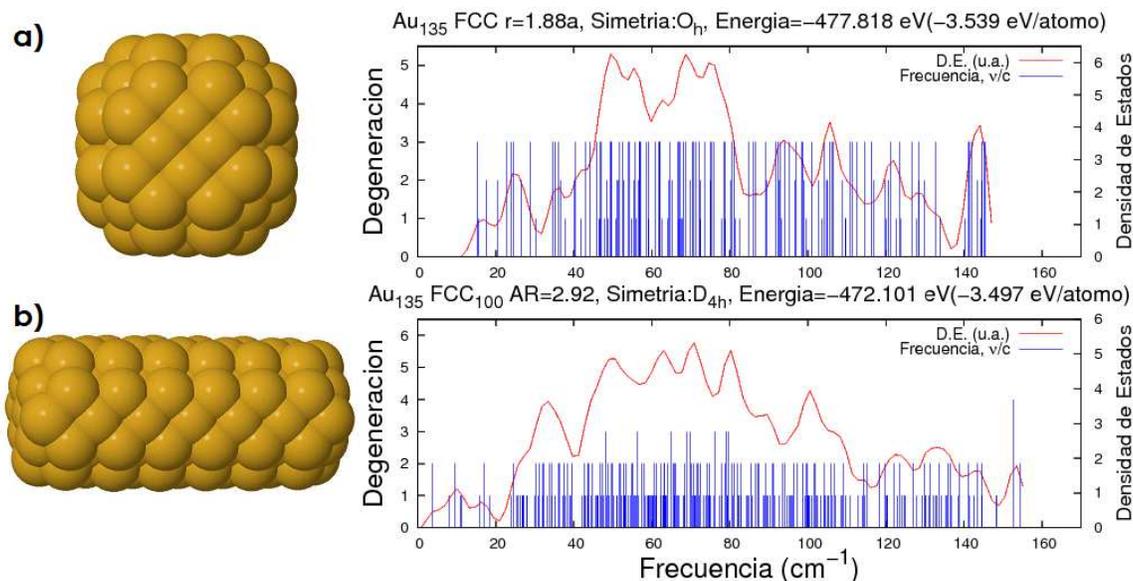


Figura 3.5: EV y DEV de isómeros de la NBO $Au_{135} FCC_{[100]}$. a) Cúmulo con simetría O_h , y energía relativa de 0.0 eV, y b) NBO del tipo $T2$ con $AR=1.88$, simetría D_{4h} y energía relativa de 5.712 eV.

en un rango de frecuencias más amplio que para estructuras compactas con el mismo número de átomos, es decir, conforme AR aumenta, el rango en que se distribuye el espectro aumenta, esto debido a que aparecen modos longitudinales y transversales de menor frecuencia, tal como se esperaría por el hecho de aumentar la longitud de la nanobarra. Además, aparecen frecuencias ligeramente mayores debido a que, al aumentar el AR y mantener fijo N , la NBO se hace más delgada lo que lleva a que los átomos en los extremos de la nanobarra pierdan coordinación y, como se verá más adelante, estos átomos son los que producen las frecuencias más altas. No hay una relación analítica para encontrar estas frecuencias máximas o frecuencias de corte, ya que éstas dependen de la forma de los extremos de la barra, por lo que un AR mayor no garantiza una frecuencia más grande. En la figura 3.5 se muestran como ejemplo un par de isómeros del Au_{135} , una estructura compacta y una NBO. Al comparar los EVs para estas dos nanoestructuras se puede ver que, efectivamente, el espectro de frecuencias de la NBO se encuentra distribuido en un rango más amplio.

También se encontró que el EV y la DEV dependen fuertemente de la estructura de las NBO. Además, NBO con secciones transversales iguales presentan una DEV muy parecida sin importar el valor del AR , y la estructura más detallada de la DEV se encuentra modulada por la forma de los extremos de la NBO, sin que estos afecten demasiado a la forma, en general, de la misma.

Una manera de ver cómo afecta el aumento del AR a la producción de modos vibracionales, es analizar la DEV para los diferentes valores del largo de la nanobarra manteniendo fijo el diámetro y la forma de los extremos. Para ilustrar esto, en la fi-

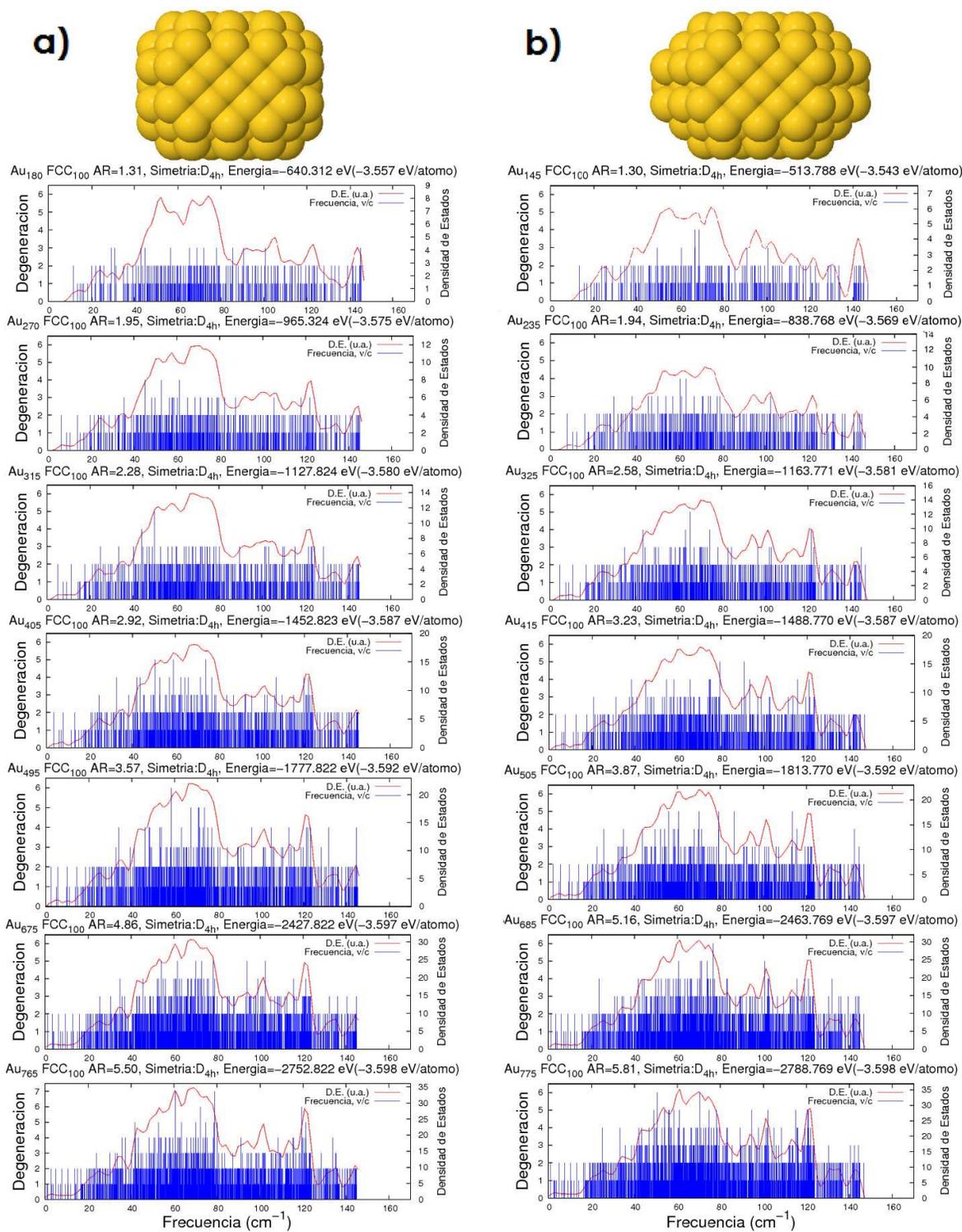


Figura 3.6: EV y DEV de una familia de NBO con diferentes extremos. a) Estructuras del tipo W_0 , y b) del tipo W_3 .

gura 3.6 se presentan el EV y la DEV para las nanoestructuras del tipo $W0$ y $W3$, las cuales comparten la misma sección transversal, pero con diferentes formas de los extremos, y en ambas se varía solamente el largo de la NBO. Esto permite diferenciar entre las secciones de la DEV que se deben a oscilaciones del cuerpo de la barra y las de los extremos. Se puede ver, tanto en *a*) como en *b*), que la intensidad del máximo de la DEV localizado en 143 cm^{-1} , aproximadamente, permanece constante al aumentar la longitud de la NBO, mientras que la intensidad del resto de la distribución aumenta. De esto se obtiene que, no se producen nuevos modos vibracionales de alta frecuencia al variar el largo de la nanobarra manteniendo fijo el diámetro. Por lo que, el número de modos vibracionales de alta frecuencia sólo depende de la forma de los extremos y la sección transversal de la NBO, mas no de su longitud. En el apéndice C se presentan más ejemplos en los cuales se repiten estas tendencias para las estructuras de las tres familias, razón por la que sólo se presenta un ejemplo en esta sección.

La DEV presenta una serie de máximos pero el más evidente se localiza en el intervalo de 50 a 80 cm^{-1} , para todas las NBO estudiadas. Esta región del espectro se encuentra poblada, principalmente, por modos vibracionales que involucran movimientos de torsión, ondas tipo *bending*¹ y extensionales con un gran número de nodos. Como ya se dedujo en el párrafo anterior, el máximo de la DEV debido a los modos vibracionales con frecuencias altas, es atribuido a oscilaciones colectivas de los átomos localizados en los extremos de las nanobarras. Debido a que estos modos dependen de la forma de los extremos de las NBO, su localización puede variar así como la intensidad de la DEV en esa zona del espectro. En general, este máximo se encuentra en el intervalo que va de 140 a 150 cm^{-1} , esto para el caso de nanoestructuras de las familias M y W .

En el caso en que las NBO de las familias M y W que presentan átomos adicionales sobre caras cerradas (ver ejemplo de la figura 3.3-*a*), aparece una pequeña sección en la DEV debida a oscilaciones colectivas de estos átomos adicionales, que en general son más rápidas, aproximadamente de 160 cm^{-1} , debido a que tienen poca coordinación. Esto se hace evidente al analizar la figura 3.7 en los incisos *a*), *b*) y *c*), donde aparecen estas frecuencias que se alejan del resto del EV.

Para las estructuras de la familia T , el intervalo de frecuencias en el que se encuentra este máximo de la DEV va de 140 a 160 cm^{-1} , ya que en estas nanoestructuras el valor de las frecuencias máximas es más sensible a la forma de los extremos. En todos los casos estudiados, las frecuencias de los modos se encuentran muy por debajo de la frecuencia del dímero, que en esta aproximación es de 255 cm^{-1} .

¹Este tipo de oscilaciones son ondas transversales como las que se ven al hacer oscilar una cuerda.

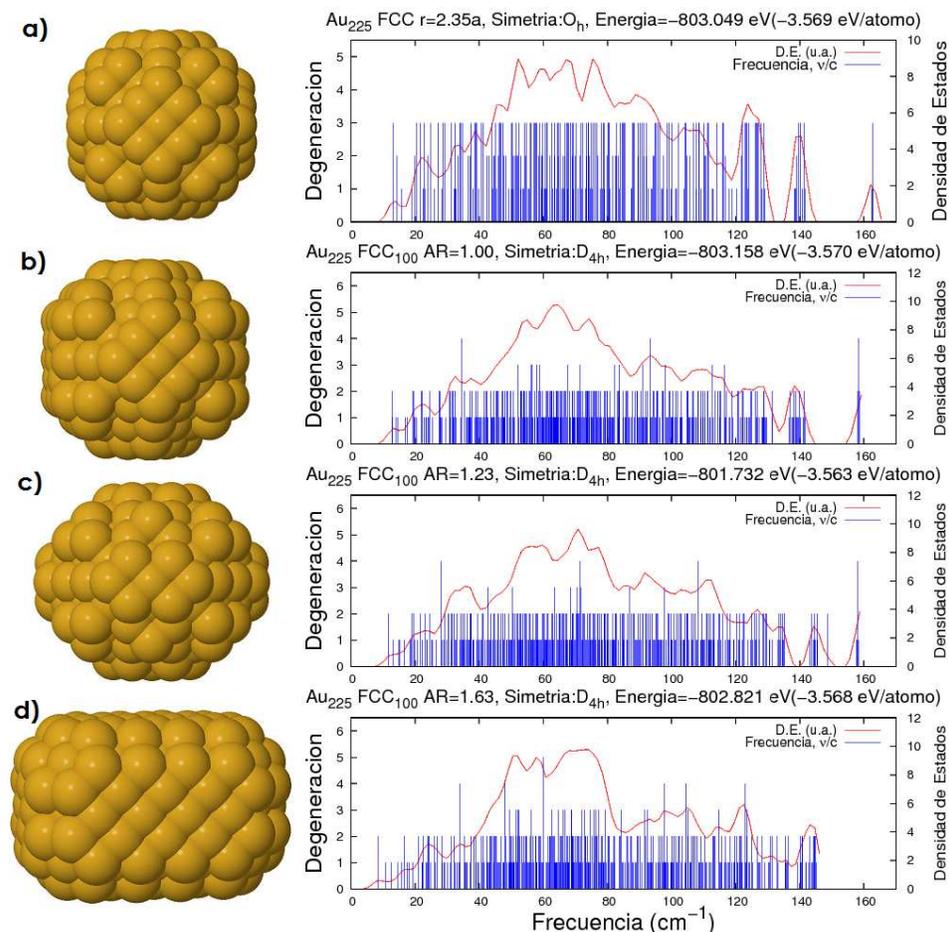


Figura 3.7: EV y DEV de isómeros del cúmulo Au_{225} . *a)* Cúmulo compacto con trímeros sobre CC, *b)* cúmulo compacto, *c)* NBO con extremos del tipo $M4$ con trímeros sobre los extremos, y *d)* NBO del tipo $W0$.

3.4. Estudio energético de las NBO

Desde el punto de vista energético, ya se comentó que las estructuras formadas por caras cerradas, (del tipo $M1$, $M2$, $W0$ y $W2$), son las que presentan una mayor estabilidad energética. Ahora es conveniente ver cuáles de estas estructuras son las que probablemente se encontrarán en el experimento para cada una de las familias que aparecen en la figura 3.2.

La relación entre la energía por átomo y el AR , para cada una de las tres familias se presenta en la figura 3.8. Primero que nada, se puede ver que el intervalo en el cual se encuentran distribuidas estas energías es de 3.43 hasta 3.61 eV, siendo 3.779 eV la energía de cohesión para el sólido.

También, en la energía por átomo, se manifiesta el efecto de corto alcance del potencial, ya que rápidamente, con respecto al valor del AR , la energía muestra un

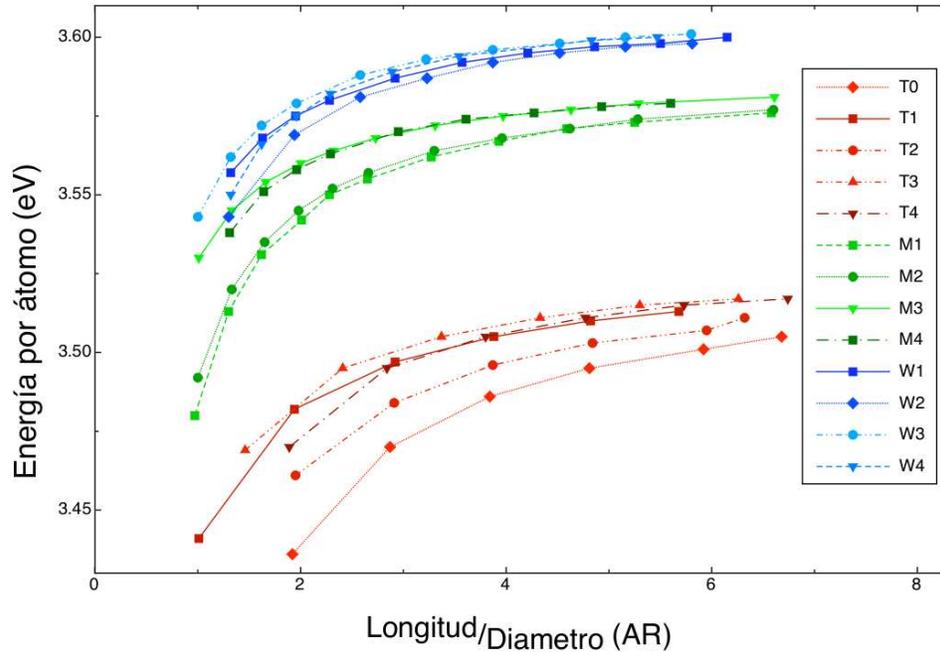


Figura 3.8: Energía por átomo para las NBO como función del AR . Las curvas que aparecen en tonos de azules son las de la familia W , las verdes para las estructuras tipo M y las rojas para T .

comportamiento asintótico a cierto valor para cada una de las familias. Lo cual refleja el hecho de que, a partir de un $AR \sim 5$, los átomos sólo aportan energía a la nanoestructura de manera local, de tal forma que a distancias de 5 veces el diámetro, aproximadamente, estos átomos pasan desapercibidos.

La familia más estable energéticamente es W , mientras que T es la menos estable. Dentro de la familia T , si existiera una muestra donde se tengan NBO con este diámetro, la muestra estaría dominada por las barras $T4$. Las NBO del tipo $T1$ serían la que aparecerían con menor frecuencia, ya que esta estructura presenta un átomo en una cara cerrada, lo cual resta estabilidad a la estructura, mientras que $T4$ es la que tiene caras cerradas más uniformes y no tiene extremos muy pronunciados, aunque puede presentarse una coexistencia de $T4$ con $T2$ y $T5$.

En el caso de la familia M , para valores de AR menores a 5, se esperaría tener una muestra donde predominaran $M2$ y $M4$ en la misma proporción, lo cual es una corroboración más de que las estructuras con caras cerradas son más estables. En casos en los que el AR es menor a 2, las estructuras $M2$ son ligeramente más estables que $M4$, como ya se había comentado. Cuando el valor del AR está por arriba de 5, sería muy probable encontrar una coexistencia en partes iguales de las cuatro estructuras de la familia M .

Para la familia W , en el rango de AR de 1 a 2, las estructuras del tipo $W2$ aparecen como las más estables, lo cual se vería reflejado en un mayor conteo de estas estructuras

en el experimento. Para valores de 2 a 4 en el AR , las estructuras predominantes serían $W2$ y $W4$, las cuales son las que presentan caras cerradas, y para valores de AR mayores a 4, aparecería una coexistencia en las mismas proporciones de las cuatro estructuras de la familia W .

3.5. Modos vibracionales de las NBO

Al diagonalizar la matriz dinámica se obtienen las frecuencias normales de vibración, pero además, se pueden calcular los vectores normales de vibración. Los vectores contienen la información de cuál es el movimiento de la nanoestructura asociado a cada frecuencia. Esto sirve para localizar los modos de vibración de interés.

En la figura 3.9 aparecen algunos de los modos normales de vibración, donde las flechas indican la dirección y magnitud relativa del desplazamiento de cada uno de los átomos en cada eigenvector o modo normal de vibración.

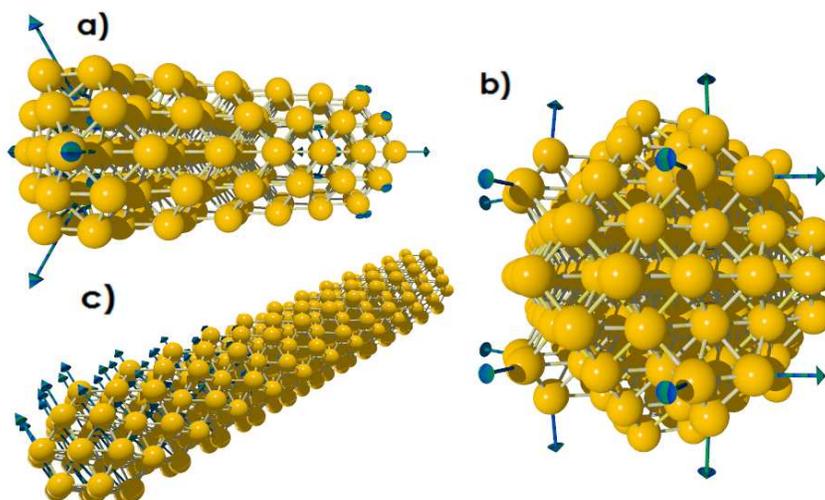


Figura 3.9: Modos normales de vibración. *a)* Au_{135} , modo de vibración de mayor frecuencia, *b)* Au_{225} , modo de vibración con la frecuencia más alta para el caso de una estructura con trímeros sobre caras cerradas, *c)* Au_{269} , modo normal de oscilación con la frecuencia más baja. A este modo de vibración se le llama *bending*.

Por medio de la animación de los vectores normales se puede corroborar lo que se dedujo a partir de la DEV sobre los modos de mayor frecuencia. Para NBO con caras cerradas, estos modos se deben a oscilaciones colectivas de los átomos en los extremos de las NBO, tal como se puede ver en la figura 3.9-*a*). En el caso de átomos, dímeros o trímeros adicionales sobre caras cerradas, estos modos de vibración son debidos a oscilaciones colectivas de los átomos adicionales, esto se puede ver en la figura 3.9-*b*).

Los modos vibracionales de menor frecuencia son, para todas las barras, oscilaciones transversales o del tipo *bending*, sin nodos a lo largo de la estructura, este modo

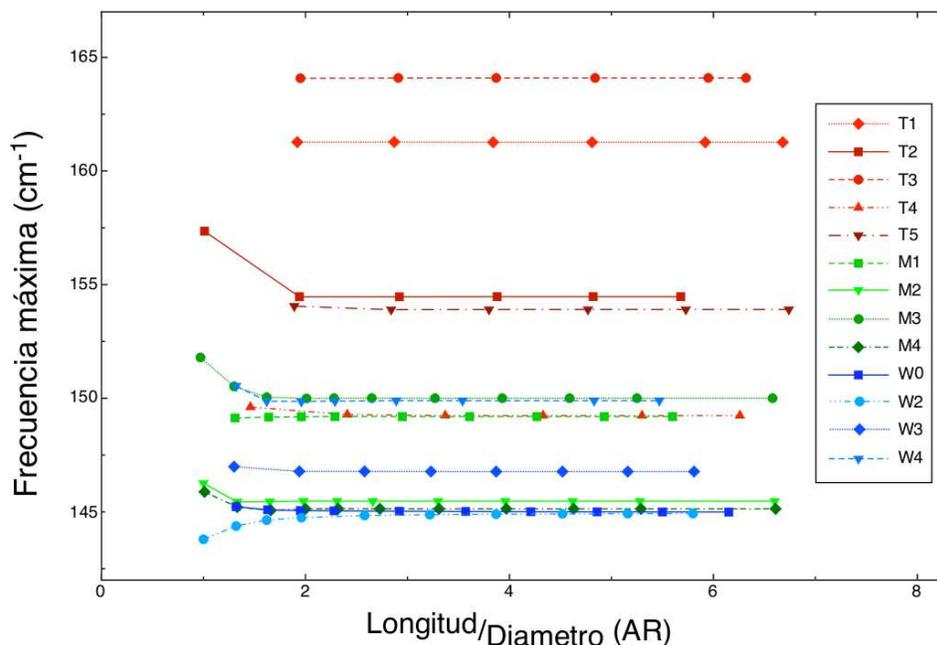


Figura 3.10: Frecuencia máxima o frecuencia de corte (FC) de las NBO como función del AR . Las curvas que aparecen en tonos de azules son las de la familia W , las verdes para las estructuras tipo M y las rojas para T .

vibracional se ilustra en la figura 3.9-c).

3.5.1. Dependencia de la frecuencia de corte con la relación largo/diámetro (AR)

Hasta aquí se ha mencionado cuáles son los átomos responsables de las oscilaciones de mayor frecuencia y en que intervalo de valores se encuentran éstas. Ahora, se analizará la dependencia de la frecuencia máxima o frecuencia de corte (FC) con el AR para las tres familias T , M y W , las cuales aparecen en la figura 3.2. El caso de las estructuras con átomos adicionales sobre CC se deja por un lado, ya que tienen FCs muy irregulares, debido a que éstas dependen tanto de la forma de los extremos como si son átomos, dímeros, trímeros u otras moléculas.

En la figura 3.10 se muestra la gráfica de la dependencia de la FC con el AR . Podemos ver que para AR s mayores a ~ 3 , las FC toman un valor constante. Este resultado es una consecuencia del hecho de que el potencial de Gupta es un potencial de corto alcance, lo cual es una de sus grandes ventajas sobre otros potenciales. Como ya se sabe, los átomos responsables de las FCs son los que se encuentran en los extremos de las NBO, por lo que, si se mantiene fija la sección transversal y la forma de los extremos, y sólo se varía el largo de la barra, y por consiguiente el AR , llegará un momento en el cual, debido al corto alcance del potencial, por más que crezca la barra,

los átomos de los extremos no se van a percatar de la presencia de los átomos que estén más allá de tres veces el diámetro de la nanobarra, aproximadamente.

Otro resultado interesante es que, como se puede ver en la figura 3.10, el valor de la FC depende de la forma de los extremos. Cada una de las tres familias estudiadas, presentan diferentes FCs para diferentes extremos, pero algunas de estas son muy cercanas debido a la similitud entre las formas de los extremos. Se pueden agrupar de la siguiente manera, $T2 - T5$ en $\sim 154 \text{ cm}^{-1}$, $T4 - M1 - M4 - W4$ en $\sim 149 \text{ cm}^{-1}$ y $M3 - M2 - W0 - W2$ en $\sim 145 \text{ cm}^{-1}$. A manera de comparación, la frecuencia de Debye o FC en el sólido es de 114.602 cm^{-1} .

Las diferencias más grandes entre los valores de las FCs se encuentran en la familia T , esto es debido a que tienen un diámetro muy pequeño, con lo que la forma de los extremos afecta de manera muy importante a la FC. Además, las frecuencias más altas aparecen en esta familia, esto también como consecuencia del tener un diámetro muy pequeño. Continuando con esta tendencia, podemos ver que la FC de menor valor se encuentra en la familia W , que es la de mayor diámetro.

3.5.2. Modos vibracionales de interés experimental y propiedades elásticas

Como se vio en el capítulo 1, experimentalmente se pueden medir los periodos de los modos vibracionales del tipo extensional y *breathing*, los cuales se ilustran en la figura 1.2. Con la información que se tiene sobre los modos (vectores) normales de vibración con sus respectivas frecuencias, y usando algunos resultados de la teoría del medio continuo (sección 2.5), se pueden estimar cantidades como el módulo de Young, E , y las velocidades del sonido para las NBO. Estas cantidades permiten monitorear las propiedades elásticas del material a escalas nanométricas, esto asumiendo que dichas ecuaciones son válidas para estructuras en la escala de cientos de átomos.

A partir del espectro vibracional se pueden obtener los periodos para cualquiera de los $3N - 6$ modos vibracionales, en particular, el de los modos vibracionales de interés, el EM y el BM.

Modo vibracional tipo extensional

En la figura 3.11 se presenta la dependencia lineal del periodo de oscilación, τ_{ext}^0 , del modo de vibración extensional con el AR . En esta figura aparecen los cálculos hechos para las tres familias propuestas, es decir, para NBO con tres diámetros diferentes. Cada punto que aparece en la figura 3.11 es una estructura diferente. Por ejemplo, una estructura de la familia W con extremos del tipo 1 y un AR dado. Con esto podemos ver que para obtener el módulo de Young se hicieron aproximadamente 40 simulaciones por familia, es decir, ~ 120 en total.

Usando los resultados de la simulación y la ecuación 2.3.2, se calculó el módulo de Young para cada una de las familias, ya que cada una de éstas tiene un diámetro

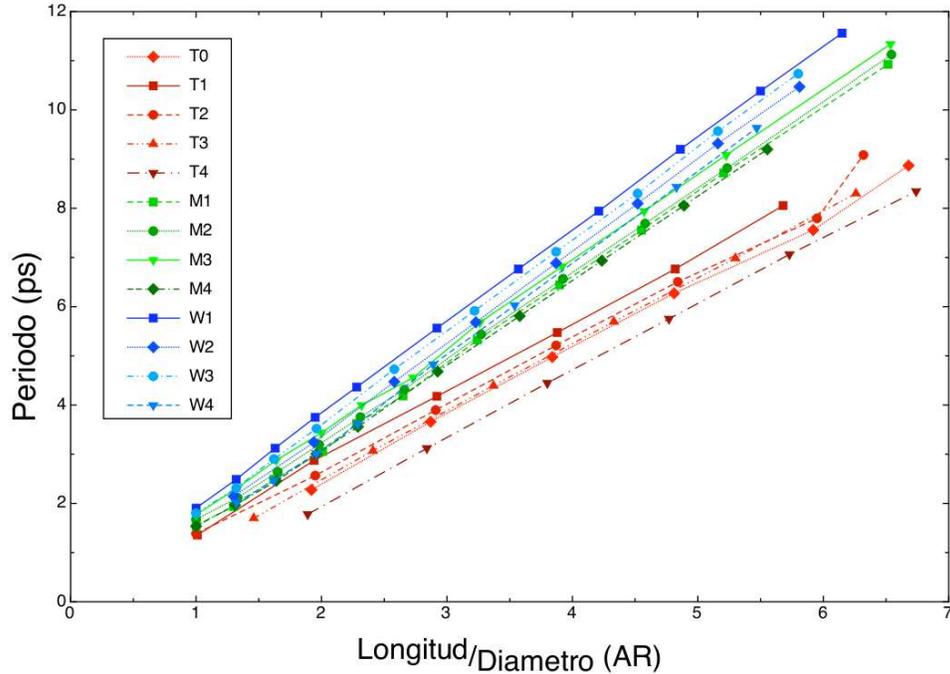


Figura 3.11: Modos normales del tipo extensional para las NBO. Dependencia del periodo de oscilación con el AR . Las curvas que aparecen en tonos de azules son las de la familia W , las verdes para las estructuras tipo M y las rojas para T .

diferente. Retomando el ejemplo de la familia W con extremos del tipo 1, E_{W1} se calculó haciendo un ajuste lineal a los puntos $W1$ de la figura 3.11. Luego, para obtener el E_W , es decir, el módulo de Young asignado a la familia W , se hizo un promedio con los otros E_{Wj} ,

$$E_W = \frac{E_{W1} + E_{W2} + E_{W3} + E_{W4}}{4}. \quad (3.5.1)$$

De esta manera, los módulos de Young obtenidos tienen un respaldo estadístico, lo cual los hace más confiables. Se siguió el mismo procedimiento para las otras familias. El valor para la densidad, ρ , en el ajuste lineal, fue el del bulto, esto con fines de consistencia en la comparación con los resultados experimentales.

En la tabla 3.2 se presentan las propiedades elásticas de las tres familias de NBO estudiadas. Podemos ver que el módulo de Young aumenta con el radio de la barra. A escalas tan pequeñas, el pasar de un diámetro de 0.864 a uno de 1.222 nm , implica incrementar en un 75 % el número de átomos en la sección transversal de la NBO. Por esta razón y dado que el módulo de Young refleja la respuesta del material ante una fuerza aplicada, una pequeña variación en el diámetro de la barra debería traducirse en una variación del módulo de Young. La TMC, ecuación 2.3.2, no reproduce este resultado, debido a que es una teoría macroscópica.

Es importante recordar que, para estructuras sin defectos, el módulo de Young

Tabla 3.2: Propiedades elásticas de las NBO.

Familia de NBO	Módulo de Young [100] (GPa)	Diámetro (nm)
T	30.481	0.864
M	40.226	1.222
W	45.932	1.440

depende de la dirección en que se aplique la fuerza, por lo que en este caso es en la dirección [100], $E_{[100]}$.

A manera de comparación, recordemos que el módulo de Young para el oro en bulto isotrópico es de $79 GPa$ y la velocidad del sonido es de $3280 m/s$, valores reproducidos, aproximadamente, por Wu y colaboradores en nanoalambres con diámetros que van desde 40 hasta $250 nm$ usando técnicas de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) [46]. Su resultado principal fue que el módulo de Young no depende del diámetro en materiales isotrópicos. Experimentos realizados por Petrova y colaboradores en 2006 [19] reportan un valor de $E_{[100]}^P = 31 GPa$ para NBO cristalinas con un diámetro promedio de $14 nm$. En 2008, el grupo de Zijlstra [21] presentó un valor de $E_{[100]}^Z = 42 GPa$ para el módulo de Young de una NBO cristalina con un diámetro de $30 nm$. Este valor es una combinación del módulo de Young de la NBO y de el factor de acoplamiento de ésta con el sustrato, por lo que el valor neto para la NBO es menor que $42 GPa$. Estos resultados se obtuvieron usando la ecuación 2.3.2, con lo que pareciera que E disminuye con el aumento del diámetro.

Tanto los resultados de Petrova como los de Zijlstra son para estructuras cristalinas crecidas en la dirección [100] y sin defectos. El valor para el bulto del modulo de Young en la dirección [100] es $42 GPa$. Con lo que se puede ver que las NBO reportadas por estos dos grupos son más suaves que el bulto.

Con estos dos resultados experimentales, se puede ver que los valores del $E_{[100]}$ obtenidos de la simulación (Tabla 3.2) se encuentran en el intervalo de lo reportado para NBO ($\sim 31 GPa$) y el valor para el bulto ($\sim 42 GPa$). De aquí nos podemos percatar de la gran similitud de las constantes elásticas entre las barras experimentales y las simuladas, a pesar de la gran diferencia en las dimensiones.

Es bien sabido que, muchas de las propiedades de los materiales que varían de manera monótona a escala macroscópica presentan irregularidades en la nanoescala, por ejemplo la temperatura de fusión [3] e incluso el módulo de Young en nanoalambres de SiC libres de defectos [47]. Al igual que en el caso del SiC, el valor tan alto, relativo a sus dimensiones, que se obtuvo para $E_{[100]}$, puede deberse a que todas las NBO analizadas son estructuras cristalinas libres de defectos. Además, la diferencia entre los módulos de Young de las familias T y M ($\sim 10 GPa$) pueden deberse a los efectos de superficie. Esto debido a la relajación de los átomos de superficie, lo cual se traduce en un ligero decremento en el valor de $E_{[100]}$, conforme la relación *superficie/volumen*

crece [19].

Modo vibracional tipo breathing

En lo que respecta al BM, para el caso de estructuras alargadas, su periodo se obtiene del mismo experimento que el del modo de vibración tipo extensional. Para estructuras compactas sólo se puede medir el periodo del modo breathing, esto debido a la simetría de la estructura. Desde el punto de vista teórico, cualquier estructura simétrica presenta un modo no degenerado del tipo breathing, esto obteniendo la representación irreducible del grupo puntual de la estructura, al menos en principio. La cuestión con este método es que se vuelve terriblemente laborioso conforme el número de átomos aumenta, con lo que es poco práctico.

El modo vibracional tipo *breathing*, desde el punto de vista de la teoría del medio continuo, establece que, para barras, este modo de oscilación consiste en un cambio volumétrico radial, con un periodo dado por la ecuación 2.5.3, pero como ya se mencionó, este resultado aplica para valores del AR muy grandes. En el presente estudio, dicha tendencia no se cumple, debido a que los AR se encuentran por debajo de 8, tal como se puede apreciar en la figura 3.12.

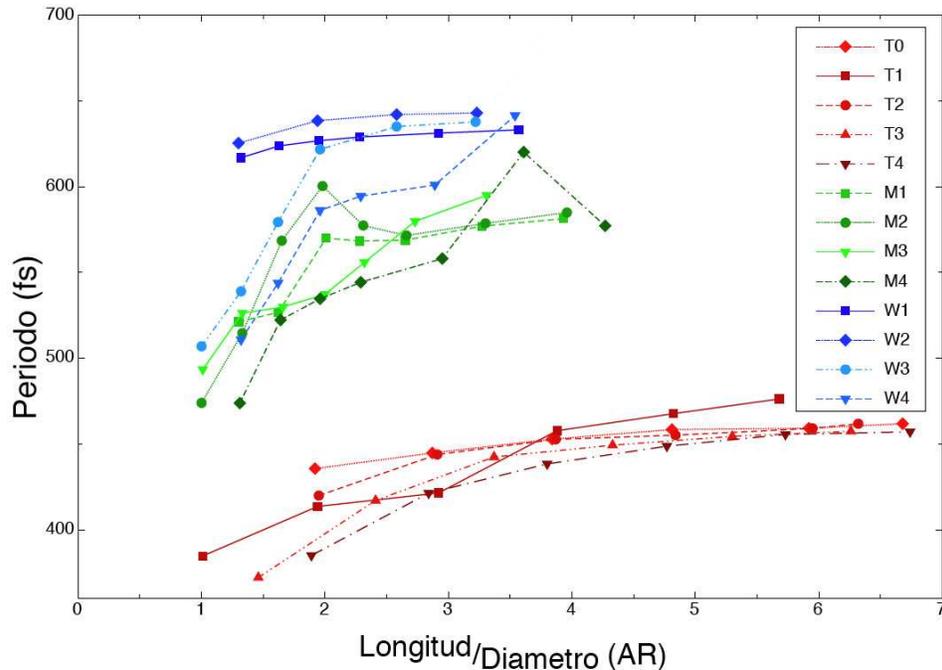


Figura 3.12: Modos normales del tipo breathing para las NBO. Dependencia del periodo de oscilación con el AR . Las curvas que aparecen en tonos de azules son las de la familia W , las verdes para las estructuras tipo M y las rojas para T .

Según la TMC, el periodo del BM no depende del largo de la nanobarra, entonces para cada diámetro, o cada familia de NBO, las curvas en la figura 3.12 deberían de

ser rectas paralelas al eje del AR . Otra de las diferencias entre las NBO y el modelo del medio continuo es que las NBO no tienen simetría cilíndrica, ya que las secciones transversales, en los casos de las familias M y W , son estructuras más parecidas a cuadrados, mientras que la familia T se aproxima más a un cilindro. Esto se ve reflejado en un comportamiento más homogéneo en la dependencia del periodo de oscilación como función del AR , al contrario de los otros casos, los cuales presentan caras cerradas laterales relativamente grandes y muy planas.

Como se ha venido comentando, aquí también aparece una dependencia del periodo del BM con el largo y la forma de los extremos de la barra, ya que dentro de cada una de las familias estos son los parámetros que varían. Se puede ver en la figura 3.12 que estos factores afectan de manera significativa en los casos de M y W . Es conveniente resaltar el hecho de que en la figura 3.12 no aparecen todas las NBO que se habían estado analizando, debido a que para las estructuras del tipo M y W , no está bien definido el modo tipo breathing para valores del AR superiores a 4.5.

A pesar de que la TMC no funciona del todo bien para el BM a escalas de diámetros menores a 1.5 nm , dado que ésta afirma que el periodo de oscilación del BM solo depende del diámetro de la nanobarra (ecuación 2.5.3), se puede usar para estimar un valor aproximado para la velocidad longitudinal del sonido, c_l , para cada una de las familias. Haciendo un promedio de todos los periodos, τ_{br}^0 , correspondientes a cada uno de los diámetros, por ejemplo la familia W , se tendría un periodo aproximado, $\langle \tau_{br}^0 \rangle_W$, para el diámetro $d_W = 1.440 \text{ nm}$, repitiendo esto para las otras dos familias, se puede obtener una dependencia del periodo promedio de oscilación del BM respecto del diámetro y sus respectivas velocidades del sonido. Estos resultados se reportan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Propiedades elásticas de las NBO.

Familia de NBO	Periodo promedio $\langle \tau_{br}^0 \rangle$ (ps)	Diámetro (nm)	Velocidad longitudinal del sonido (m/s)
T	0.440	0.864	2637.43
M	0.547	1.222	3000.57
W	0.610	1.440	3170.68

De esta tabla se puede ver que, las velocidades longitudinales del sonido estimadas para las NBO se encuentran por debajo de la del bulto (3280 m/s). Esto es consistente para las familias T y M , ya que éstas tienen módulos de Young menores que los del bulto, pero en el caso de la familia W , el módulo de Young es mayor pero la velocidad del sonido es menor. Esto pudiera deberse a el hecho de que c_l en la ecuación 2.5.3, es para un medio isotrópico mientras que estas NBO están crecidas en la dirección $[100]$. Además, en la familia W es en la que menos definido se encuentra el BM, lo cual se ve reflejado en este valor de la velocidad del sonido.

Analizando la aproximación en la cual se basa la TMC, podemos dar cierto peso

a los resultados obtenidos, a partir de EM y el BM, para las propiedades elásticas de las NBO. La teoría del medio continuo se encuentra en la aproximación de oscilaciones acústicas con longitudes de onda grandes, lo suficientemente como para que la estructura interna de la celda unitaria no afecte a la propagación de éstas. Entonces, los valores obtenidos para el modulo de Young son confiables, debido a que la longitud de onda para el EM es del orden del largo de la NBO. En el caso del BM, la longitud de onda es del orden del diámetro de la nanobarra, por lo que las velocidades del sonido estimadas son un tanto cuestionables en el intervalo de diámetros que se trabajó.

Sumario y Conclusiones

Se hizo un análisis estructural, energético y vibracional para un gran número de NBO, alrededor de 200, con estructura *FCC* crecidas en la dirección [100] con menos de 1000 átomos y con *AR* que van de 1 hasta 7. De éstas, se tomaron las de mayor estabilidad, todas con simetría D_{4h} , y se amplió el estudio a las propiedades elásticas y a la dependencia de la frecuencia máxima del espectro vibracional con la estructura y el *AR*.

Se encontró que las NBO más estables, y que por ello se debería de ver reflejado en un mayor porcentaje de éstas en el experimento, son del tipo *M* y *W* sin átomos adicionales sobre las caras, es decir, sin defectos superficiales, al menos para estructuras con más de 100 átomos. Además, se obtuvo que las NBO con extremos del tipo *M2*, *W0* y *W2* son más estables que las estructuras del tipo *T3*, *T4*, *T5*, *M3*, *M4*, *W3* y *W4*, aún cuando éstas tienen un *AR* ligeramente menor. También, las NBO con un *AR* grande, de entre 4 y 7, y sección transversal pequeña, como la familia *T* con alrededor de 12 átomos, se obtuvo que son altamente inestables.

En todos los casos el EV se encuentra muy por debajo de la frecuencia del dímero. Para NBO del tipo *M2*, *W0* y *W2* se encontró que, el intervalo en el que el EV se encuentra distribuido aumenta con el largo de la barra. En el caso en que el número de átomos es constante y se varía el *AR*, aparecen modos de menor frecuencia, debido a que aumenta el largo de la barra, y además aparecen modos más rápidos, ya que la barra se vuelve más delgada. También se obtuvo que el EV y la DEV dependen fuertemente de la estructura de las NBO. Nanoestructuras con secciones transversales iguales presentan una DEV muy parecida, sin importar el valor del *AR*, y la estructura fina de ésta se encuentra modulada por la forma de los extremos.

Los modos vibracionales de mayor frecuencia son debidos a oscilaciones colectivas de los átomos localizados en los extremos de las nanoestructuras, y se encuentran en el

intervalo de frecuencias de 140 a 150 cm^{-1} , esto para las tres familias. Cuando alguna de estas estructuras tiene átomos adicionales sobre los extremos, aparecen modos vibracionales con frecuencias de alrededor de 160 cm^{-1} , debidas a oscilaciones de estos átomos. El número de modos vibracionales de alta frecuencias sólo depende de la forma de los extremos de la nanobarra.

Con respecto a la frecuencia de corte de nanoestructuras del tipo $M2$, $W0$ y $W2$, se encontró que, conforme la longitud de la barra aumenta, ésta toma un valor asintótico, es decir, no depende del largo de la barra y sólo dependerá del diámetro de la misma. El valor de la FC decrece al aumentar el radio de la NBO.

En todos los casos estudiados, las frecuencias más bajas se deben a los modos vibracionales tipo *bending* y extensional. Además, se encontró una dependencia lineal del periodo de oscilación del modo vibracional tipo extensional con la longitud de la nanobarra, lo cual coincide con los resultados de la teoría del medio continuo. También se obtuvo que el valor del modulo de Young, $E_{[100]}$, depende del grosor de la nanobarra, ésto para diámetros menores a 1.5 nm . Además, se encontró que las NBO, cristalinas y totalmente libres de defectos, con estos diámetros presentan propiedades elásticas similares a nanobarras con diámetros un orden de magnitud mayores. En el caso de NBO de la familia W , el módulo de Young supera al del bulto.

Para el modo vibracional tipo *breathing*, se encontró que, las velocidades del sonido estimadas con la TMC reproducen parcialmente las tendencias al predecir estructuras más suaves respecto al bulto. Pero, cuantitativamente, los resultados son altamente cuestionables debido a que, para este modo vibracional en particular, no es válida la aproximación en la que se sustenta la TMC.

Perspectivas a futuro

Para llevar a cabo esta primera fase del proyecto, se estableció una metodología para caracterizar las propiedades mecánicas de dichas nanoestructuras, misma que se puede aplicar a cúmulos con otras geometrías, no necesariamente homoatómicos.

Una parte del proyecto en la que ya se ha estado trabajando, es el estudio de las propiedades elásticas de algunas nanopartículas metálicas (Au, Pt y Ag), comparando los resultados directamente con el experimento y la TMC. Otra fase importante a desarrollar, es el estudio de las propiedades térmicas de las NBO. Esto motivado por algunas de sus aplicaciones relacionadas con el efecto fototérmico (ver apéndice A), además de algunas cuestiones fundamentales como el investigar la dependencia de las propiedades físicas de estos sistemas en función de su composición y morfología. Al complementar el estudio en este sentido, se podrá tener una perspectiva más amplia

de las propiedades mecánicas y vibracionales a escala nanométrica.

Aplicaciones de las nanobarras de oro

Aquí se presentan algunos métodos de síntesis, las principales aplicaciones hasta el momento y algunas de las propiedades ópticas nanobarras de oro.

A.1. Síntesis de nanobarras de oro

Existen varias técnicas para obtener NBO con un AR bien definido, algunas de ellas son: Citrate-Seed Growth Method, CTAB-Seed Growth Method¹ [4–7], Método de Reducción Electroquímica [10, 45] y por Implantación de Iones [8]. Por métodos electroquímicos se obtienen NBO del orden de 50 a 100 *nm* de largo y el diámetro se puede variar para que se llegue al *AR* deseado. Además, debido a que estas estructuras tienen alrededor de 10^7 átomos, su estructura cristalina es *FCC* y dependiendo de la técnica de síntesis, será la forma exterior de la barra [45]. En la figura A.1 aparece el tipo de NBO resultante de cada uno de los métodos de crecimiento. Por otro lado, usando el método de implantación de iones, no se obtienen estrictamente barras, sino elipsoides, los cuales se encuentran inmersos en una matriz de silicio. El método consiste en implantar iones metálicos de alta energía en matrices de silicio, obteniéndose nanocúmulos metálicos, los cuales, tras un tratamiento térmico en la atmósfera adecuada, dan origen a nanopartículas de forma esférica. Estas nanopartículas se deforman posteriormente irradiando con iones de silicio, formándose finalmente los elipsoides. De esta manera se obtiene un nanocomposito metálico anisotrópico. En la figura A.2 se muestra uno de estos sistemas.

¹CTAB, del inglés **C**etyl **T**rimethyl **A**mmonium **B**romide.

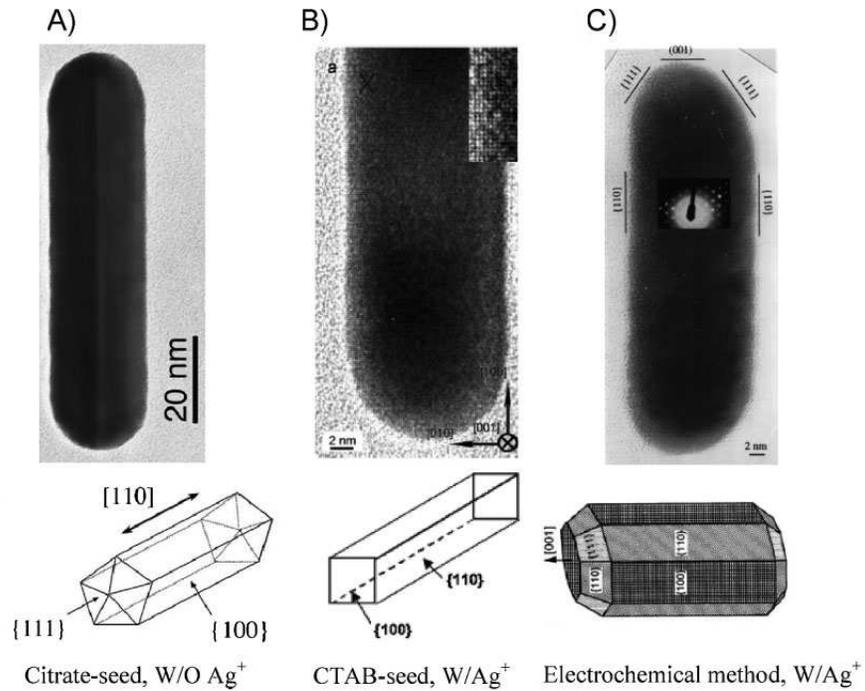


Figura A.1: Estructura cristalina de las nanobarras de oro obtenidas por diferentes métodos usando semillas de plata. Imagen tomada de [45].

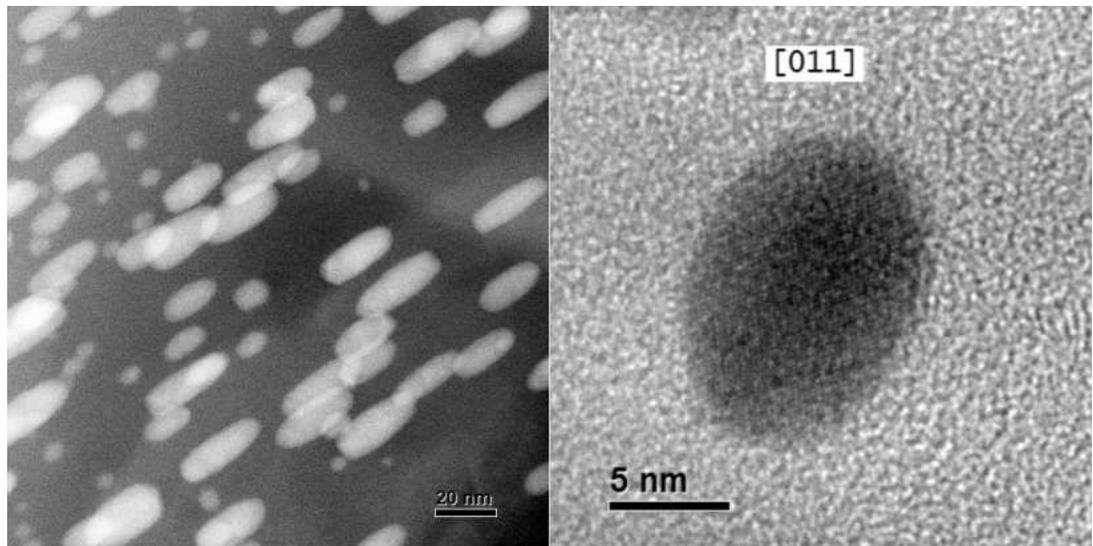


Figura A.2: Izquierda: Imagen por contraste Z (HAADF) donde se muestran los nanoelipsoides de Ag deformados por irradiación de iones de Si. La imagen se obtuvo con un TEM, a 200 KV, con una resolución de punto a punto de 0.19 nm en IFUNAM. Derecha: Micrografía HRTEM de una nanopartícula de Au en la zona del eje de orientación [011]. Imagen tomada de [8].

A.2. Aplicaciones de las nanobarras de oro

La gran variedad de aplicaciones de las nanopartículas es debido a que a escalas nanométricas aparecen efectos que no se observan en el material en bulto. En el caso particular de las nanopartículas de oro, éstas poseen una sección transversal de dispersión muy grande, un alto grado de biocompatibilidad, una gran capacidad para ser funcionalizadas y una alta fotoestabilidad. Además, han mostrado ser muy útiles para manipulaciones biomoleculares, como etiquetado y detección [48]. También, para aplicaciones *in vivo*, las NBO tienen cierta ventaja, por el efecto localizado de la resonancia del plasmón superficial y el hecho de que ésta se localice en la región de la longitud de onda del infrarrojo-cercano (IR), región conocida como la ventana biológica, donde la absorción, dispersión y fluorescencia por parte de los cromóforos endógenos biológicos es mínima [49].

Como se sabe, la posición e intensidad del pico de la banda del plasmón de superficie de una partícula es sensible al índice de refracción local que lo rodea, por lo que si una nanopartícula receptora funcionalizada forma un enlace con una biomolécula, ésto da lugar a un cambio del índice de refracción local y por consiguiente, se observan nanopartículas con un pico del plasmón de superficie desfasado. Estos cambios hacen posible el monitoreo de un enlace molecular en tiempo real con una alta sensibilidad usando simples técnicas de espectrofotometría [50]. Para esta aplicación se ha demostrado que los biosensores basados en NBO son más eficientes que los basados en nanopartículas esféricas de oro [51].

Otra aplicación potencial de las NBO es la del monitoreo de niveles de mercurio en muestras de agua, donde el límite de detección de Hg es de $6.6 \times 10^{-13} \text{ g/L}$, lo cual muestra un gran potencial para mediciones de niveles ultrabajos de mercurio en muestras de agua [52].

Una de las aplicaciones más recientes es usar las NBO para el almacenamiento de datos (Five-Dimensional Data Storage [11, 53]). El dispositivo en el que se almacenan los datos consiste en NBO con diferentes ARs, en este caso tres, dentro de un plástico similar al usado en el DVD. El método de escritura está basado en el cambio de forma de las NBO por calentamiento inducido por irradiación de un láser pulsado y la lectura de la información almacenada se realiza por medio de imágenes de fotoluminiscencia por dos-fotones (TPPL) [11, 53]. Debido a que hay una mezcla homogénea de los tres tamaños de NBO dentro del material y estas se encuentran orientadas de manera aleatoria, aparece una fuerte anisotropía de la respuesta plasmónica de las nanobarras, y solo una pequeña población cambia de forma por el aumento de la temperatura para cierta longitud de onda y polarización (Figura A.3). El uso de tres longitudes de onda y dos polarizaciones, permiten escribir y leer 18 imágenes en un arreglo de tres capas separadas por $10 \mu\text{m}$ (Figura A.4). Se estima que la densidad de almacenamiento puede llegar hasta $\sim 1 \text{ Tbit/cm}^3$, que resultaría en una capacidad de 1.6 Tbyte para un disco del tamaño de un DVD.

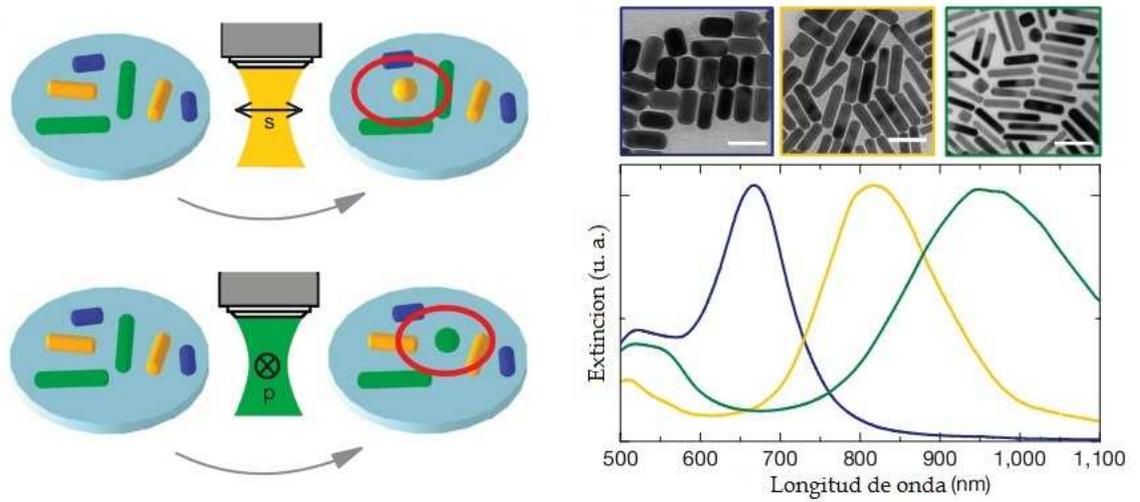


Figura A.3: Izquierda: Una ilustración esquemática del mecanismo de grabado variando la longitud de onda y la polarización se cambia de forma solo a cierta población de NBO. Derecha: En la parte superior aparecen las imágenes TEM de tres diferentes tipos de NBO y en la parte de abajo se encuentran las gráficas de los coeficientes de extinción como función de la longitud de onda para cada una de ellas. Imagen tomada de [53].

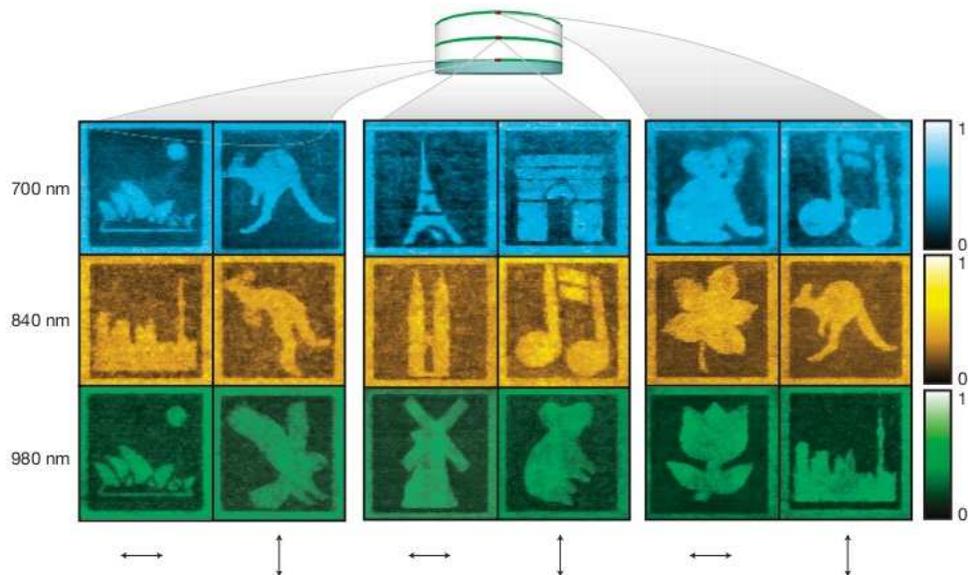


Figura A.4: Imágenes normalizadas de TPPL de 18 patrones decodificados en la misma área usando dos tipos de polarizaciones del láser y tres longitudes de onda. La lectura fue hecha detectando la TPPL excitada con la misma longitud de onda y polarización que se utilizó para el grabado. El tamaño de las imágenes es de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ y la resolución es de $75 \text{ píxeles} \times 75 \text{ píxeles}$. Imagen tomada de [53].

A.3. Efecto fototérmico

Como ya se ha comentado, gran parte del estudio de las NBO se enfoca en el efecto fototérmico (EF), el cual es un proceso de varios pasos. Primero el haz de luz interactúa con la superficie de la nanobarra, y es absorbida de manera muy eficiente debido a la gran sección transversal de absorción de las NBO, lo cual excita los electrones de conducción. Pero la absorción no ocurre en cualquier longitud de onda, este fenómeno se da porque una de las bandas del plasmón² superficial se encuentra muy cerca del IR con un intenso coeficiente de absorción [55]. En la Figura A.5 se puede apreciar una muestra de NBO junto con su espectro de absorción. Después, los electrones que absorbieron la energía son dispersados por otros electrones menos energéticos, con lo que todos los electrones de conducción llegan al equilibrio térmico. Este proceso es mucho más rápido que la interacción electrón-fonón, por lo que en el momento en que los electrones se empiezan a termalizar con la red, la energía absorbida por la NBO ya está distribuida homogéneamente sobre todos los electrones, con lo que la transferencia de energía a la red es de manera radial [22].

Luego de que la red y los electrones de conducción alcancen el equilibrio, lo cual lleva un tiempo de alrededor de 720 *fs* para el oro [56], resultará un calentamiento ultrarrápido de la red y un aumento en la constante de la red activando todos los modos de vibración de las NBO. Después, estas vibraciones inducidas empiezan a interactuar con el medio en que están inmersas y como resultado de esto hay una transferencia de energía de la red al medio. Debido a la pobre habilidad para emitir luz que normalmente muestran las NBO y a su alta eficiencia en la transformación de energía luminosa a calor por la vía no radiativa, es que sirven como fuentes nanométricas de calor muy localizado.

La cantidad de calor generado va a depender del tamaño de la partícula y de su forma, adicionalmente a la naturaleza del metal y el número de partículas presentes en el sistema. Como las respuestas ópticas y térmicas están muy relacionadas, las nanopartículas pueden ser usadas como fuentes nanométricas de calor para producir variaciones locales de temperatura en base a su comportamiento óptico. Por ejemplo, cambios inducidos por calor en las propiedades ópticas, como el índice de refracción, en los alrededores de un medio inhomogéneo puede ser el proceso para grabar imágenes vía efecto fototérmico [58].

El calor generado por las nanopartículas también puede inducir cambios de fase en la matriz en la que se encuentra y esto puede ser usado para liberar medicamentos de capsulas hechas de polímeros o para liberar el contenido de algún pequeño contenedor dentro de una célula viva [59, 60].

²El plasmón es una cuasipartícula que resulta de la cuantización de las oscilaciones del plasma, por lo que sólo son oscilaciones colectivas de electrones en el material, y sus frecuencias dependerán del material y su estructura [54].

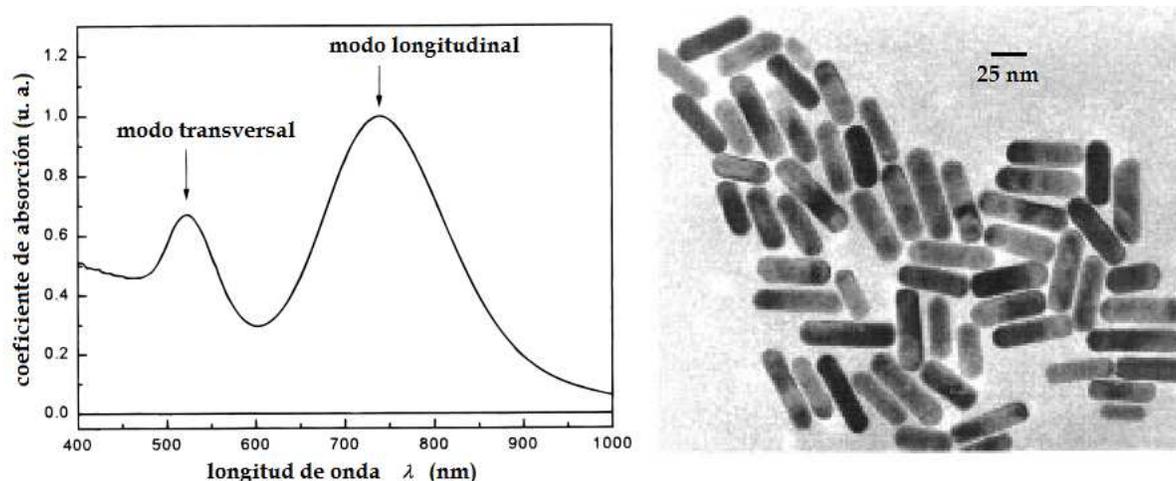


Figura A.5: Izquierda: Espectro de absorción experimental de una muestra de nanobarras de oro con un AR promedio de 3.3. La banda en 525 nm corresponde la resonancia del plasmón transversal, mientras que el centrado en 740 nm es llamado plasmón longitudinal. Derecha: Imagen de TEM de la solución. Imagen tomada de [57].

A.4. Nanobarras de oro en el tratamiento del cáncer

La importancia de la forma de las nanopartículas en el EF radica en el hecho de que el espectro de absorción depende directamente de la morfología de la estructura. En la terapia contra el cáncer por efecto fototérmico se explota esta propiedad de las NBO. En estas aplicaciones, después de llegadas a la célula cancerígena, las nanobarras de oro son irradiadas con un láser de pulsos cortos y la energía luminosa absorbida es rápidamente transformada en calor. El calor generado puede alcanzar el umbral que resulte en el daño del blanco deseado a través de la desnaturalización térmica y coagulación, pero sin dañar a las células sanas, ya que este es un efecto muy localizado y además, una célula sana requiere más calor para morir que una cancerígena [10, 61, 62]. También se les puede dañar a través la generación de estrés mecánico debido a la formación de micro-burbujas y generación de ondas de choque [59].

La terapia por efecto fototérmico es relativamente simple de llevarse a cabo y tiene el potencial para tratar tumores que se encuentran en regiones vitales sin necesidad de una cirugía. Para que la absorción de la luz sea eficiente a través de un medio biológico, las nanopartículas metálicas necesitan mostrar un pico en la banda del plasmón superficial en la llamada ventana biológica ($\sim 650\text{-}900\text{ nm}$). Para este intervalo de frecuencias el coeficiente de absorción es dos órdenes de magnitud menor que para el azul o el ultra-violeta [63], con lo que el medio es prácticamente transparente para el IR cercano. Varios tipos de estructuras, tales como las nanobarras, las llamadas *nanoshells*, *nanocages* y las nanoestrellas presentan un pico de absorción en la ventana biológica. Las nanopartículas de oro, en especial las nanobarras, están emergiendo como uno de los candidatos más prometedores para las aplicaciones fototérmicas ya que presen-

tan gran absorción en una zona muy localizada del espectro IR, biocompatibilidad, fácilmente se pueden funcionalizar con anticuerpos o proteínas, y tienen propiedades ópticas ajustables [64].

Anteriormente se propusieron otras nanopartículas en las cuales también aparecían propiedades como el efecto fototérmico y la fluorescencia, tales como los llamados puntos cuánticos (Quantum Dots), partículas magnéticas, nanopartículas poliméricas, nanotubos de carbono, etc. pero las NBO llegaron a sustituirlas, ya que llevan a cabo más eficientemente los mismos procesos y además de tener una de las propiedades más importantes, no causa citotoxicidad en células humanas [65], a diferencia de los altamente tóxicos Quantum Dots.

APÉNDICE **B**

Segunda derivada del potencial de Gupta.

Derivando la componente x del gradiente del potencial de Gupta, ecuación 2.2.20, se obtiene,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{coh}}{\partial x_n \partial x_m} = & \left\{ \sum_{l \neq m} \left(\frac{1}{r_{ml}^3} [r_{ml}^2 - (x_m - x_l)^2] \left[-2\epsilon_0 p e^{-p(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} + \zeta_0 q [\Phi_m^{-1} + \Phi_l^{-1}] e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} \right] \right. \right. \\
& + \left. \left(\frac{x_m - x_l}{r_{ml}} \right)^2 \left[2\epsilon_0 p^2 e^{-p(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} - 2\zeta_0 q^2 \left(-\frac{1}{2} e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} + \Phi_m^{-1} + \Phi_l^{-1} \right) e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} \right] \right. \\
& \left. \left. + \zeta_0 q^2 \frac{\Psi(x_m)^2}{\Phi_m^3} \right\} \delta_{mn} \\
& - \left\{ \frac{1}{r_{mn}^3} [r_{mn}^2 - (x_m - x_n)^2] \left[-2\epsilon_0 p e^{-p(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} + \zeta_0 q [\Phi_m^{-1} + \Phi_n^{-1}] e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right] \right. \\
& + \left. \left(\frac{x_m - x_n}{r_{mn}} \right)^2 \left[2\epsilon_0 p^2 e^{-p(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} - 2\zeta_0 q^2 (\Phi_m^{-1} + \Phi_n^{-1}) e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right] \right. \\
& \left. + \zeta_0 q^2 \frac{x_m - x_n}{r_{mn}} (\Phi_m^{-3} \Psi(x_m) - \Phi_n^{-3} \Psi(x_n)) e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right\} (1 - \delta_{mn}) \\
& + \zeta_0 q^2 \sum_{l \neq m, n} \frac{x_m - x_l}{r_{ml}} \frac{x_n - x_l}{r_{nl}} \Phi_l^{-3} e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} e^{-2q(\frac{r_{nl}}{r_0} - 1)}, \tag{2.0.1}
\end{aligned}$$

donde,

$$\Psi(x_m) \equiv \sum_{j \neq m} \frac{x_m - x_j}{r_{mj}} e^{-2q(\frac{r_{mj}}{r_0} - 1)}. \tag{2.0.2}$$

De forma analoga, se definen las funciones $\Psi(y_m)$ y $\Psi(z_m)$, la fué previamente definida por la ecuación 2.2.21. Ahora, derivando la ecuación 2.2.20 respecto y , se obtiene la derivada cruzada,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 U_{coh}}{\partial y_n \partial x_m} = & \left\{ \sum_{l \neq m} \left(\frac{-1}{r_{ml}^3} (x_m - x_l)(y_m - y_l) \left[-2\epsilon_0 p e^{-p(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} + \zeta_0 q [\Phi_m^{-1} + \Phi_l^{-1}] e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} \right] \right. \right. \\
& + \frac{x_m - x_l}{r_{ml}} \frac{y_m - y_l}{r_{ml}} \left[2\epsilon_0 p^2 e^{-p(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} - 2\zeta_0 q^2 (\Phi_m^{-1} + \Phi_l^{-1}) e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} \right] \\
& \left. \left. + \zeta_0 q^2 \frac{\Psi(x_m)\Psi(y_m)}{\Phi_m^3} \right\} \delta_{mn} \\
& - \left\{ \frac{1}{r_{mn}^3} (x_m - x_n)(y_m - y_n) \left[2\epsilon_0 p e^{-p(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} + \zeta_0 q [\Phi_m^{-1} + \Phi_n^{-1}] e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right] \right. \\
& + \frac{x_m - x_n}{r_{mn}} \frac{y_m - y_n}{r_{mn}} \left[2\epsilon_0 p^2 e^{-p(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} - 2\zeta_0 q^2 (\Phi_m^{-1} + \Phi_n^{-1}) e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right] \\
& \left. + \zeta_0 q^2 \frac{1}{r_{mn}} [(y_m - y_n)\Phi_m^{-3}\Psi(x_m) + (x_m - x_n)\Phi_n^{-3}\Psi(y_n)] e^{-2q(\frac{r_{mn}}{r_0} - 1)} \right\} (1 - \delta_{mn}) \\
& + \sum_{l \neq m, n} \frac{x_m - x_l}{r_{ml}} \frac{y_n - y_l}{r_{nl}} \Phi_l^{-3} e^{-2q(\frac{r_{ml}}{r_0} - 1)} e^{-2q(\frac{r_{nl}}{r_0} - 1)}. \tag{2.0.3}
\end{aligned}$$

En virtud de la simetría del potencial respecto a las coordenadas x , y y z , las expresiones de las segundas derivadas faltantes se obtienen apartir de las expresiones dadas, siplemente sustituyendo adecuadamente las coordenadas.

Isómeros adicionales de NBO

En este apéndice se muestran el resto de las gráficas y estructuras relevantes, así como las respectivas tablas con los detalles de algunas de sus propiedades. Se presenta una comparación de diferentes isómeros de una NBO en términos de la energía relativa a la estructura más estable. Los isómeros que se incluyen en este apéndice son casos ilustrativos que permiten ver la relación entre la morfología y las propiedades vibracionales y energéticas de las nanobarras de oro.

En la figura y en la tabla C.1 aparecen varios de los casos en los que se ilustran parte de los resultados. Se puede ver que la energía de la estructura *c*) es mayor que la de la NBO *e*) a pesar de que el *AR* de *c*) es menor. Esto se debe a que la estructura del inciso *c*) tiene líneas de átomos sobre las caras cerradas laterales. También se puede ver que, la NBO del inciso *b*) es más estable energéticamente que la del inciso *a*), aun teniendo las dos estructuras el mismo *AR*. En este caso, la NBO del inciso *b*) es más estable que *a*) debido a que esta presenta un mayor número de caras cerradas en los extremos. La estructura de menor energía es la del inciso *d*), la cual no tiene una sección transversal circular. Su baja energía, respecto al resto de las estructuras de la figura C.1, se puede atribuir al gran número de caras cerradas que presenta.

Tabla C.1: Propiedades de isómeros del Au_{269} .

Isómeros del Au_{269}	NBO <i>a</i>)	NBO <i>b</i>)	NBO <i>c</i>)	NBO <i>d</i>)	NBO <i>e</i>)
AR	2.65	2.66	3.04	3.58	6.26
Simetría	D_{4h}	D_{4h}	D_{4h}	C_{2v}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	2.074	1.666	15.017	0.000	12.271

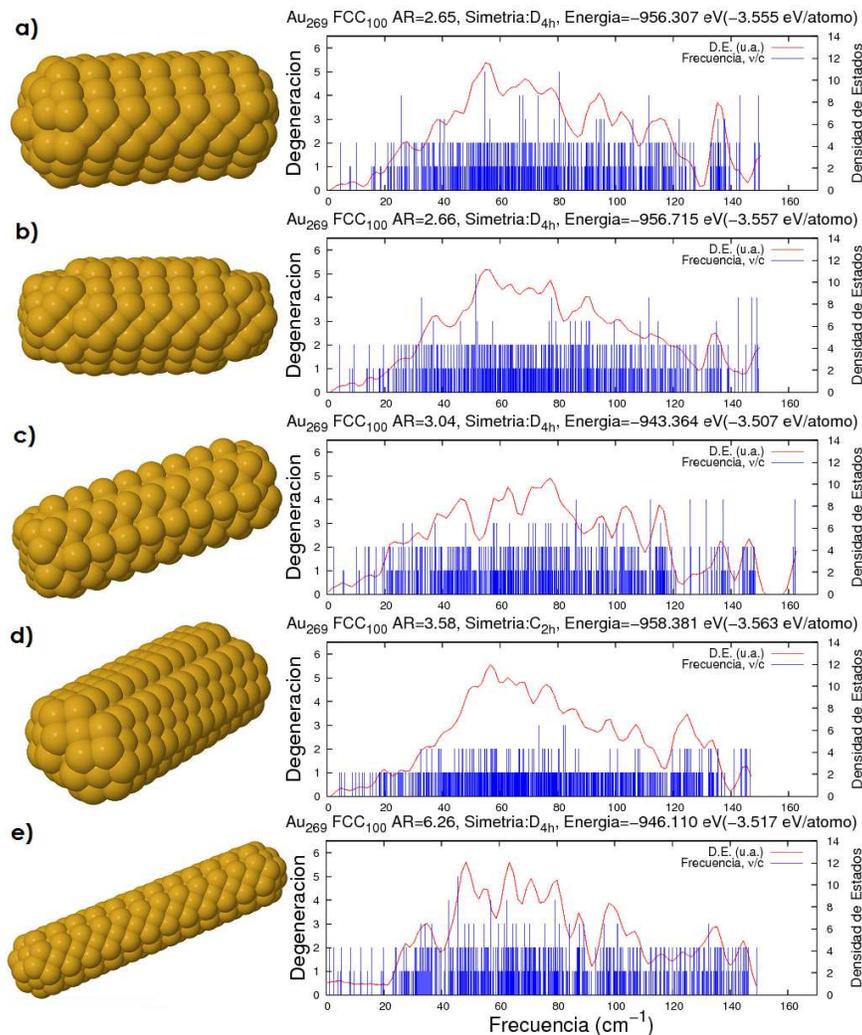


Figura C.1: EV y DEV de isómeros del Au_{269} FCC₁₀₀. a) NBO con Au sobre CC en los extremos, b) NBO con caras casi cerradas, c) NBO con Au sobre CCL, d) NBO aplanada con CC, e) NBO con CC.

En la figura y en la tabla C.2 se puede ver que para las NBO b) y c) aparece de nuevo el caso de las estructuras c) y e) de la figura C.1. Pero en esta figura lo que se quiere remarcar es la aparición de frecuencias altas debido a los átomos con baja coordinación en los extremos de las estructuras. Se puede apreciar que para los tres incisos, estas frecuencias se encuentran alrededor de 160 cm^{-1} . Esto se cumple para cualquier NBO con átomos adicionales sobre caras cerradas.

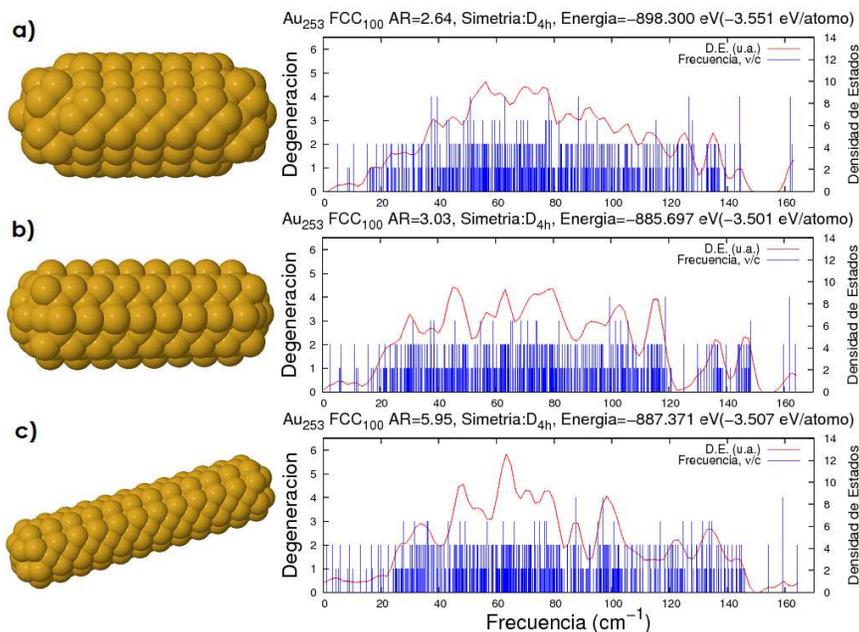


Figura C.2: EV y DEV de isómeros del Au_{253} FCC_{100} . a) NBO con trímeros sobre CC, b) NBO con átomos sobre CCL, c) NBO con CC.

Tabla C.2: Propiedades de isómeros del Au_{253} .

Isómeros del Au_{253}	NBO a)	NBO b)	NBO c)
AR	2.64	3.03	5.95
Simetría	D_{4h}	D_{4h}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.000	12.603	10.929

En el capítulo 3 se muestra cómo es que depende la forma de la DEV con la sección transversal para las NBO, así como en el apéndice D, pero el propósito de añadir la figura y la tabla C.3 es mostrar esta dependencia para estructuras con sección transversal no circular.

Tabla C.3: Propiedades de isómeros del Au_{227} .

Isómeros del Au_{227}	NBO a)	NBO b)	NBO c)	NBO d)
AR	1.92	2.29	2.88	5.30
Simetría	D_{4h}	D_{4h}	C_{2v}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.000	0.848	0.5137	11.883

Del inciso *c)* de esta figura y de la estructura *d)* de la figura C.1 se puede apreciar que las DEV son muy parecidas y las diferencias entre estas son debido a que una es más simétrica que la otra. De esta forma se puede ver que la forma de la DEV depende fuertemente de la sección transversal.

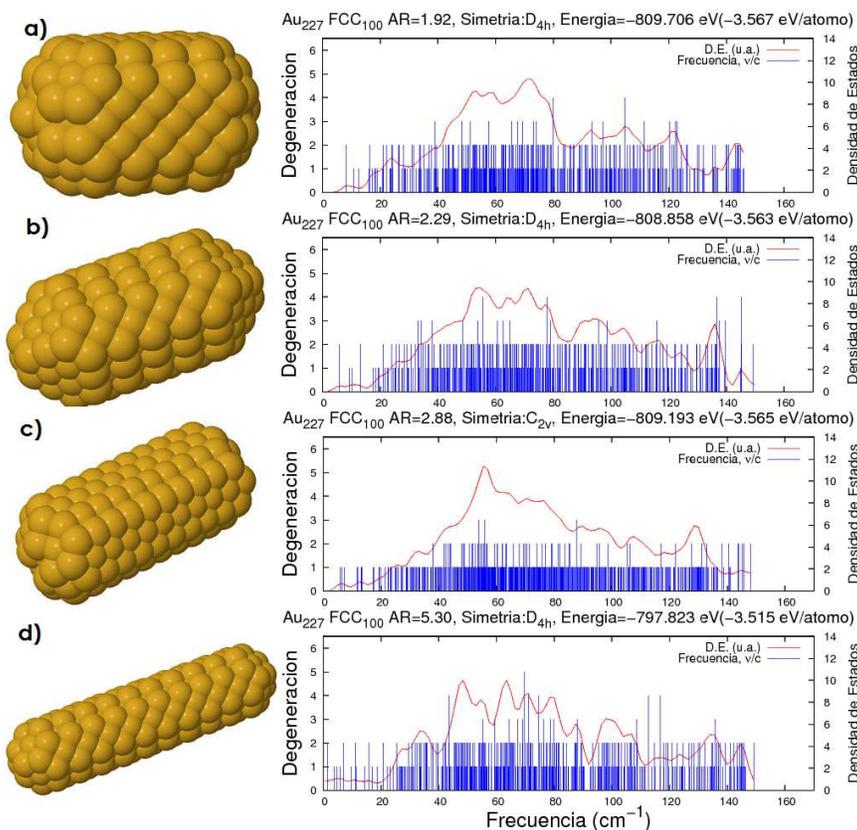


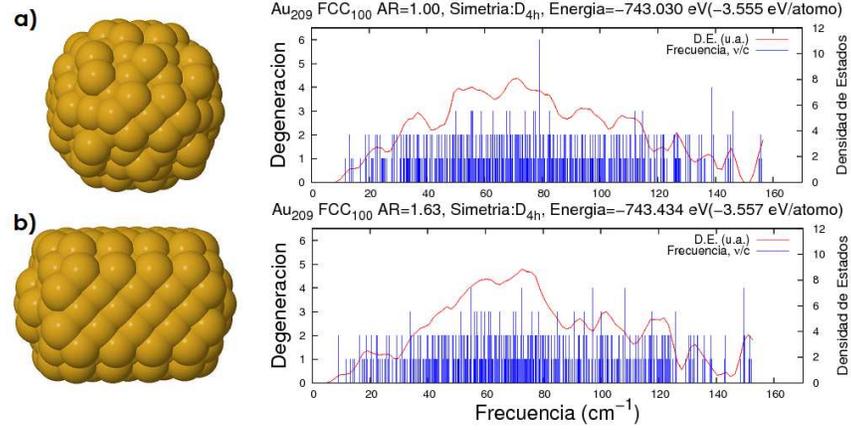
Figura C.3: EV y DEV de isómeros del Au_{227} FCC₁₀₀. a) NBO con Au sobre CC en los extremos, b) NBO con CC, c) NBO aplanada con CC, d) NBO con CC con AR grande.

En la figura C.4 se presentan dos estructuras, una con AR , inciso *a)*, igual a 1 y la otra, inciso *b)*, igual a 1.63. Se puede ver en la tabla C.4 que la NBO tiene menor energía a pesar de que la otra estructura es un cúmulo compacto, lo cual permite ver en qué medida los átomos sobre caras cerradas quitan estabilidad energética a una estructura.

En la figura C.5 se presenta una estructura en forma de estrella, inciso *b)*, con la finalidad de comparar sus propiedades con las de una estructura compacta, inciso *a)*, y las de una NBO, inciso *c)*, además de ver algunas variaciones en el EV debido a diferentes morfologías. De la tabla C.5 se puede ver que, como sería de esperarse, la estructura de menor energía es la más compacta, pero lo interesante es que a estructura en forma de estrella tiene menor energía que la NBO. De eso se obtiene que, de nuevo, los trímeros en las caras cerradas de los extremos de la NBO quitan estabilidad

Tabla C.4: Propiedades de isómeros del Au_{209} .

Isómeros del Au_{209}	NBO a)	NBO b)
AR	1.00	1.63
Simetría	D_{4h}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.404	0.000

**Figura C.4:** EV y DEV de isómeros del Au_{209} FCC_{100} . a) NBO con dímeros sobre CC, b) NBO con Au_4 sobre CC en extremos.

energética de tal manera que aun una estructura como una estrella es más estable. En cuanto al EV y a la DEV de la estructura del inciso b), se puede ver que aparece un máximo en la DEV cerca de 20 cm^{-1} , el cual se debe a oscilaciones del tipo *bending* y por la simetría de la estructura aumenta el número de este tipo de modos vibracionales.

Tabla C.5: Propiedades de isómeros del Au_{193} .

Isómeros del Au_{193}	NBO a)	NBO b)	NBO c)
AR	1.00	1.24	1.65
Simetría	D_{4h}	C_s	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.000	4.809	5.446

De nuevo, en la figura y en la tabla C.6 se presenta otro caso en el que una estructura con un AR mayor, inciso d), que otra, inciso b), tiene menor energía. Además, la estructura aplanada, inciso c), es la de menor energía de este grupo de isómeros.

La figura C.7 muestra dos ejemplos más, incisos b) y c), de estructuras con átomos sobre caras cerradas, y del EV se puede ver que aparecen de nuevo estas frecuencias alrededor de 160 cm^{-1} . En el EV de la nanoestructura compacta del inciso a) podemos ver que hay un gap de aproximadamente 16 cm^{-1} entre las frecuencias debidas a oscila-

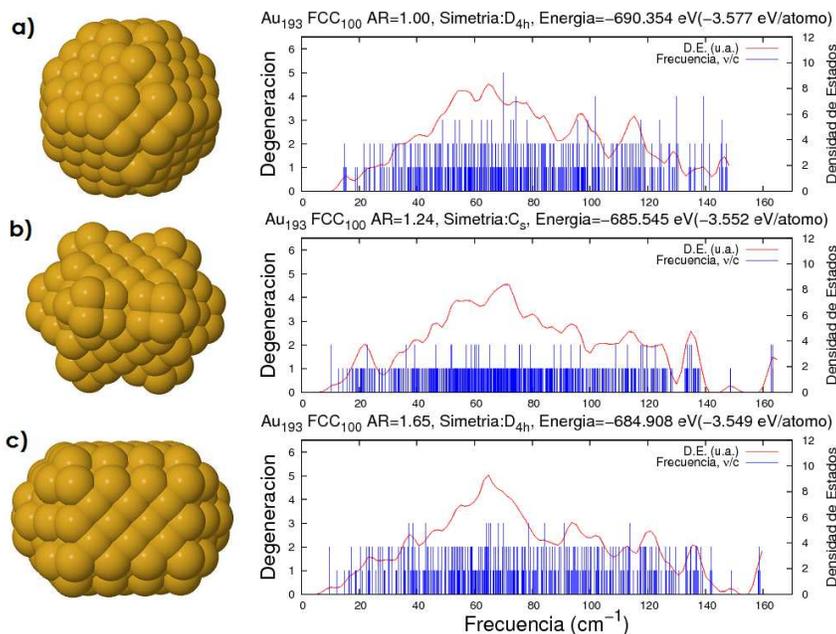


Figura C.5: EV y DEV de isómeros del $Au_{193} FCC_{100}$. a) NBO con CC, b) NBO con trímeros sobre CC dando forma de estrella, c) NBO con trímeros en CC.

Tabla C.6: Propiedades de isómeros del Au_{187} .

Isómeros del Au_{187}	NBO a)	NBO b)	NBO c)	NBO d)
AR	1.96	2.36	2.64	2.77
Simetría	D_{4h}	D_{4h}	C_{2v}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	3.509	9.328	0.000	8.854

ciones colectivas de todos los átomos del cúmulo y las debidas a los átomos con menor coordinación de la superficie. Esta “banda” debida a oscilaciones rápidas está poblada por un gran número de frecuencias por el hecho de que hay muchos átomos con poca coordinación en la superficie. En cuanto a la nanoestructura del inciso d), se puede ver la forma característica de la DEV para estructuras aplanadas.

Tabla C.7: Propiedades de isómeros del Au_{177} .

Isómeros del Au_{177}	NBO a)	NBO b)	NBO c)	NBO d)	NBO e)
AR	1.00	1.62	1.66	2.58	3.88
Simetría	O_h	D_{4h}	D_{4h}	C_1	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.000	1.117	2.706	1.661	8.239

En la figura C.8 aparecen estructuras con los tres diámetros en los que se basa este

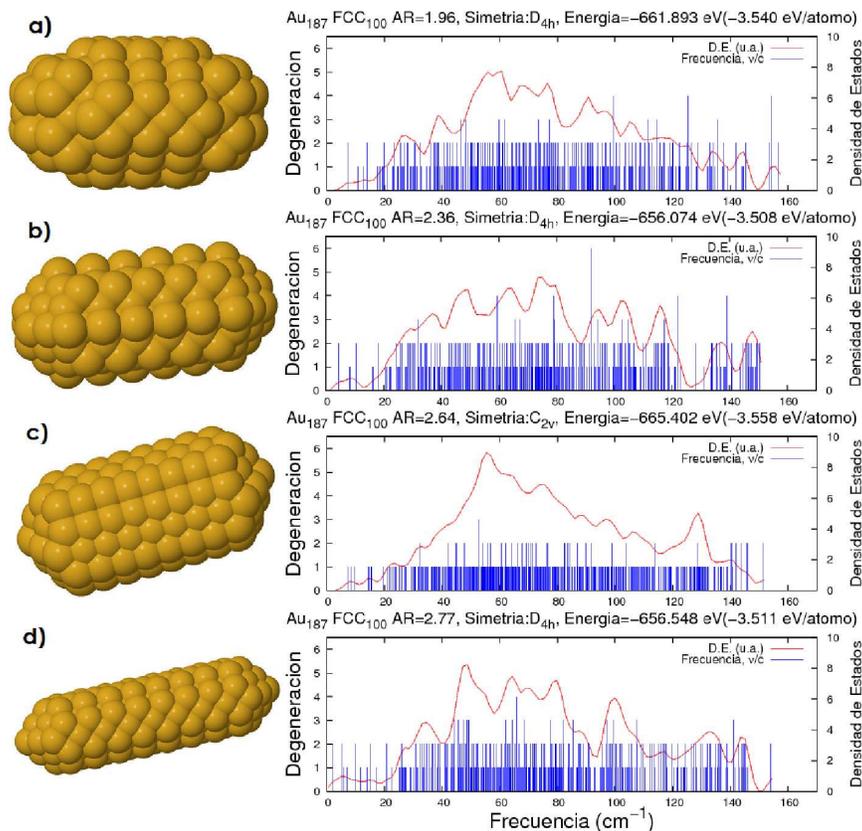


Figura C.6: EV y DEV de isómeros del $Au_{187} FCC_{100}$. a) NBO con caras semi cerradas, b) NBO con átomos sobre CCL, c) NBO aplanada con CC, d) NBO con extremos pronunciados.

trabajo y además una de las estructuras aplanadas. En esta figura se pretende ilustrar, a grosso modo, la forma de la DEV en función de la sección transversal. Además, en este punto se puede hacer una comparación de las DEVs entre las diferentes estructuras aplanadas. De esta comparación se puede deducir que también para el caso se cumple que la forma general de la DEV depende solo de la sección transversal, y que la estructura más fina está modulada por la forma de los extremos.

Tabla C.8: Propiedades de isómeros del Au_{145} .

Isómeros del Au_{145}	NBO a)	NBO b)	NBO c)	NBO d)
AR	1.30	1.33	2.17	3.80
Simetría	D_{4h}	D_{4h}	D_{2h}	D_{4h}
Energía relativa (eV)	0.277	0.000	0.648	5.804

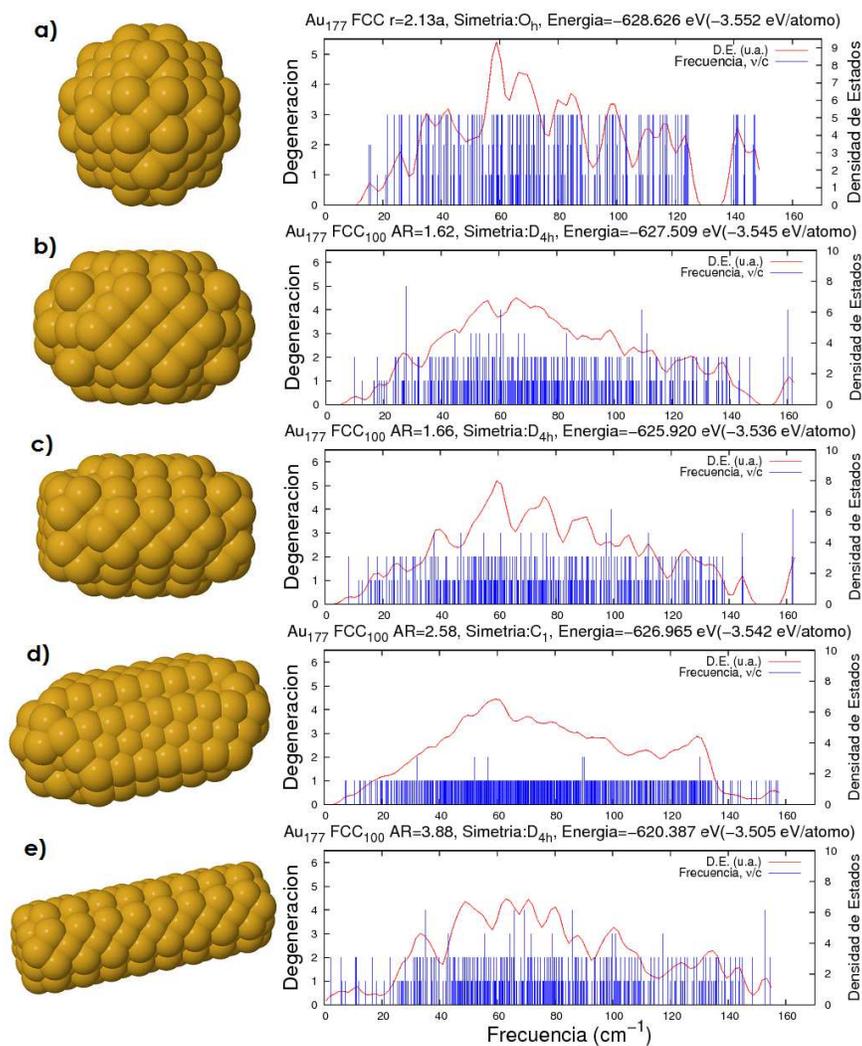


Figura C.7: EV y DEV de isómeros del Au_{177} FCC₁₀₀. a) Cúmulo, b) NBO con Au sobre CC en los extremos, c) NBO con caras semi cerradas en los extremos, d) NBO aplanada con CC, e) NBO con CC.

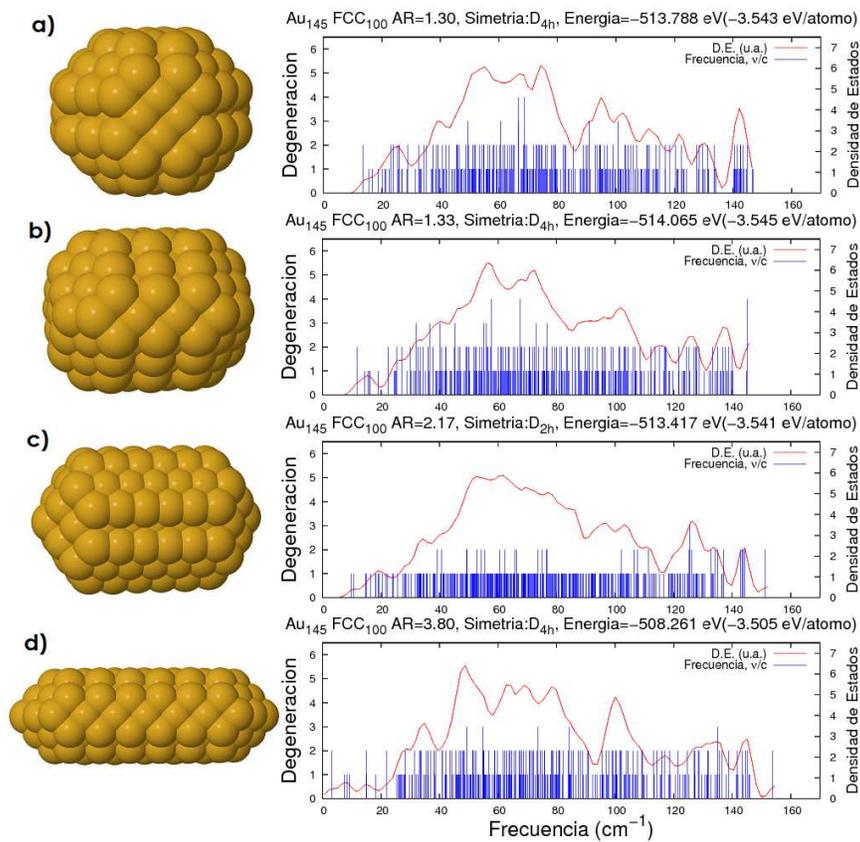


Figura C.8: EV y DEV de isómeros del Au_{145} FCC₁₀₀. a) NBO con CC, b) NBO con CC y extremos planos, c) NBO aplanada con CC, d) NBO con extremos pronunciados.

DEV de estructuras con una misma sección transversal.

Un efecto directo de la reducción de las dimensiones en un material, es la discretización de la densidad de estados vibracionales y del espectro vibracional. Por lo que es conveniente poner este fenómeno en evidencia, y ver cómo es que, para el caso de nanobarras de oro, se van poblando las diferentes zonas del EV conforme aumentan las dimensiones de las nanobarras. En particular, es de interés ver este efecto al aumentar la longitud de la NBO manteniendo fijo el diámetro y la forma de los extremos. De esta manera, será evidente la dependencia de este fenómeno con el largo de la NBO al quedar acotado solo a esta variable. En este apéndice se presentan en las DEV y EV para NBO restantes de la figura 3.2.

De manera rápida se puede ver que, desde tamaños muy pequeños el EV está distribuido sobre el mismo intervalo de frecuencias sobre el cual se alojan los espectros de estructuras con diámetros y largos mayores. Como ya se mencionó a lo largo de este trabajo, es evidente la dependencia de la forma de la sección transversal con la forma de la DEV. Al hacer un análisis de los eigenvectores, se puede dividir el EV en tres zonas con características diferentes. La primera que va de 0 hasta 30 cm^{-1} , la cual está poblada por modos vibracionales que solo dependen del AR de la barra. El intervalo que va de 30 a $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, en el cual los modos vibracionales involucran movimientos colectivos de los átomos del cuerpo de la barra. Por lo cual, esta es una zona de la DEV que comparten las NBO de una misma familia. La tercera parte del espectro va de 90 hasta $\sim 155 \text{ cm}^{-1}$, en donde se localizan los modos vibracionales que dependen fuertemente de la forma de los extremos de las nanobarras. En todas las DEVs mostradas en este apéndice se puede ver que, conforme aumenta el largo de la barra, la intensidad del máximo debido a oscilaciones de los átomos en los extremos permanece constante.

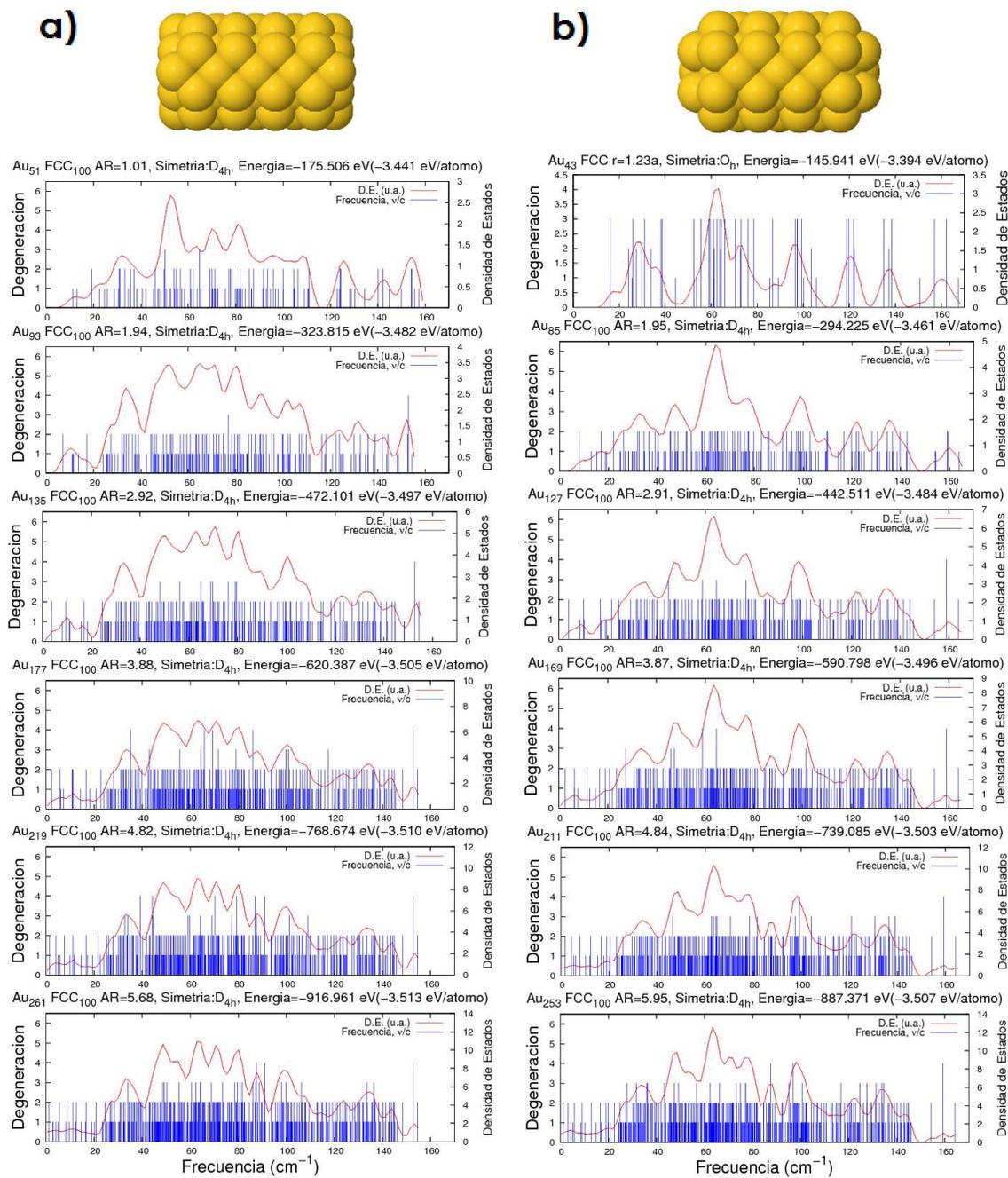


Figura D.1: EV y DEV de NBO del tipo *a)* *T1* y *b)* *T2* con AR variable.

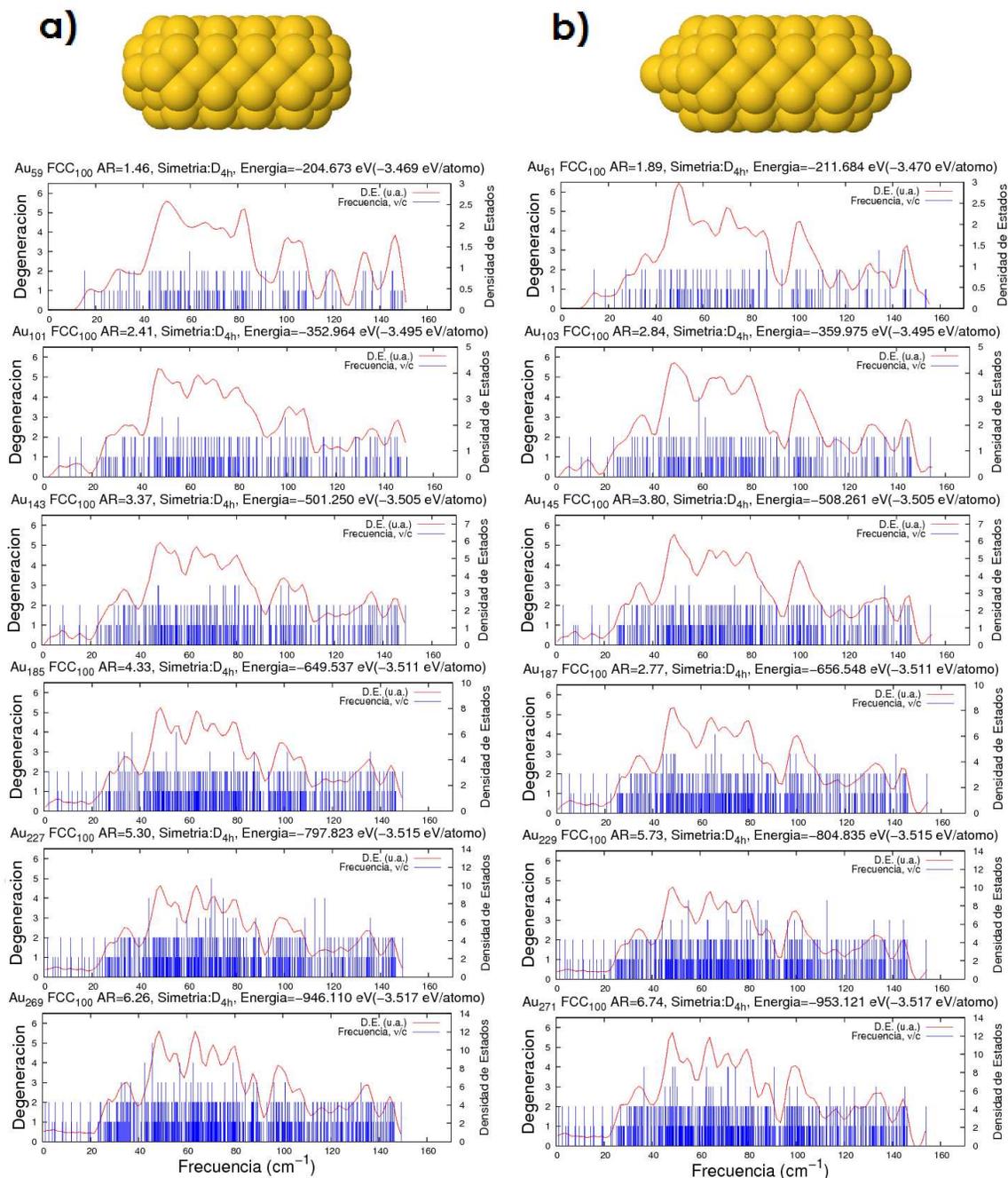


Figura D.2: EV y DEV de NBO del tipo a) T3 y b) T4 con AR variable.

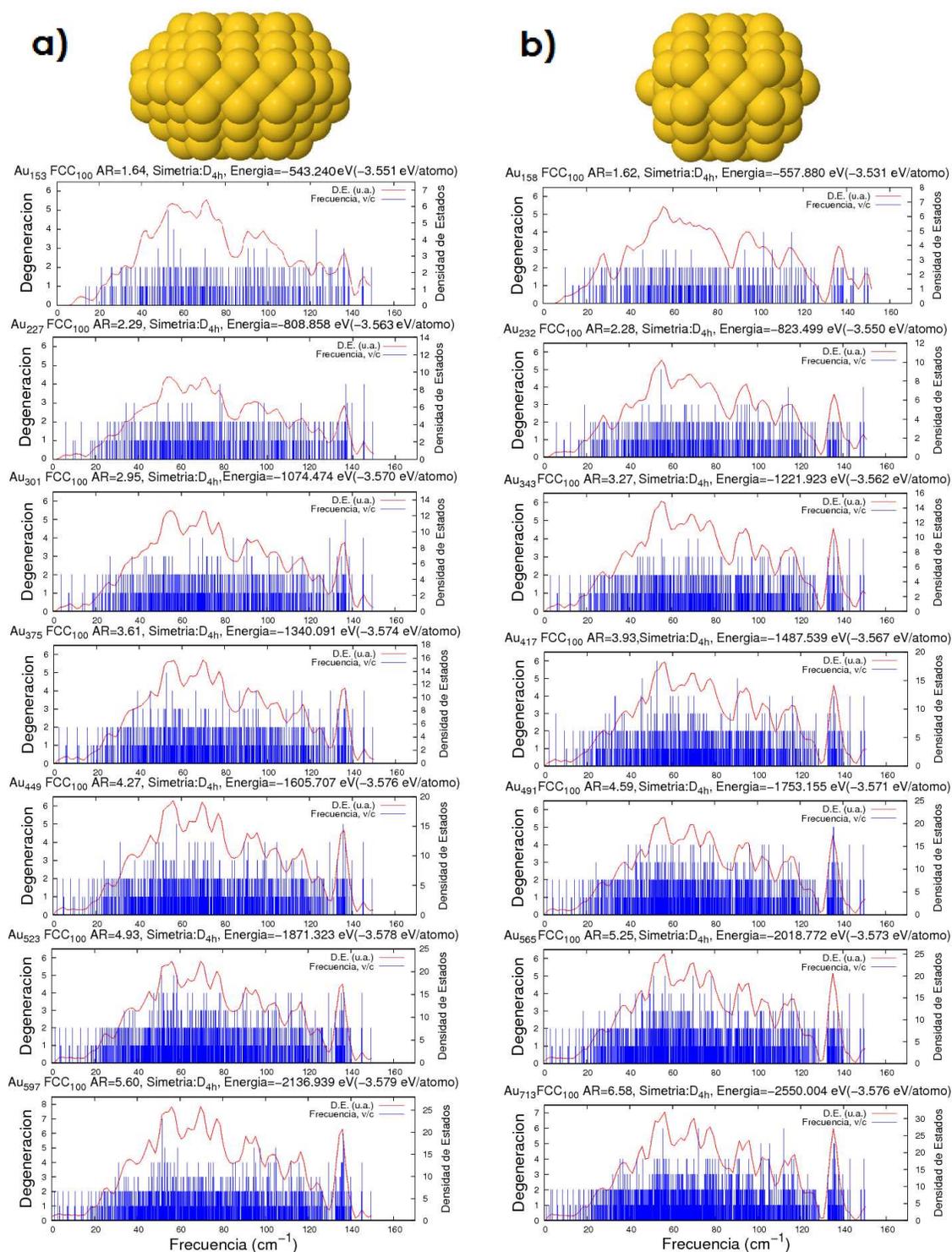


Figura D.3: EV y DEV de NBO del tipo *a)* M4 y *b)* M1 con AR variable.

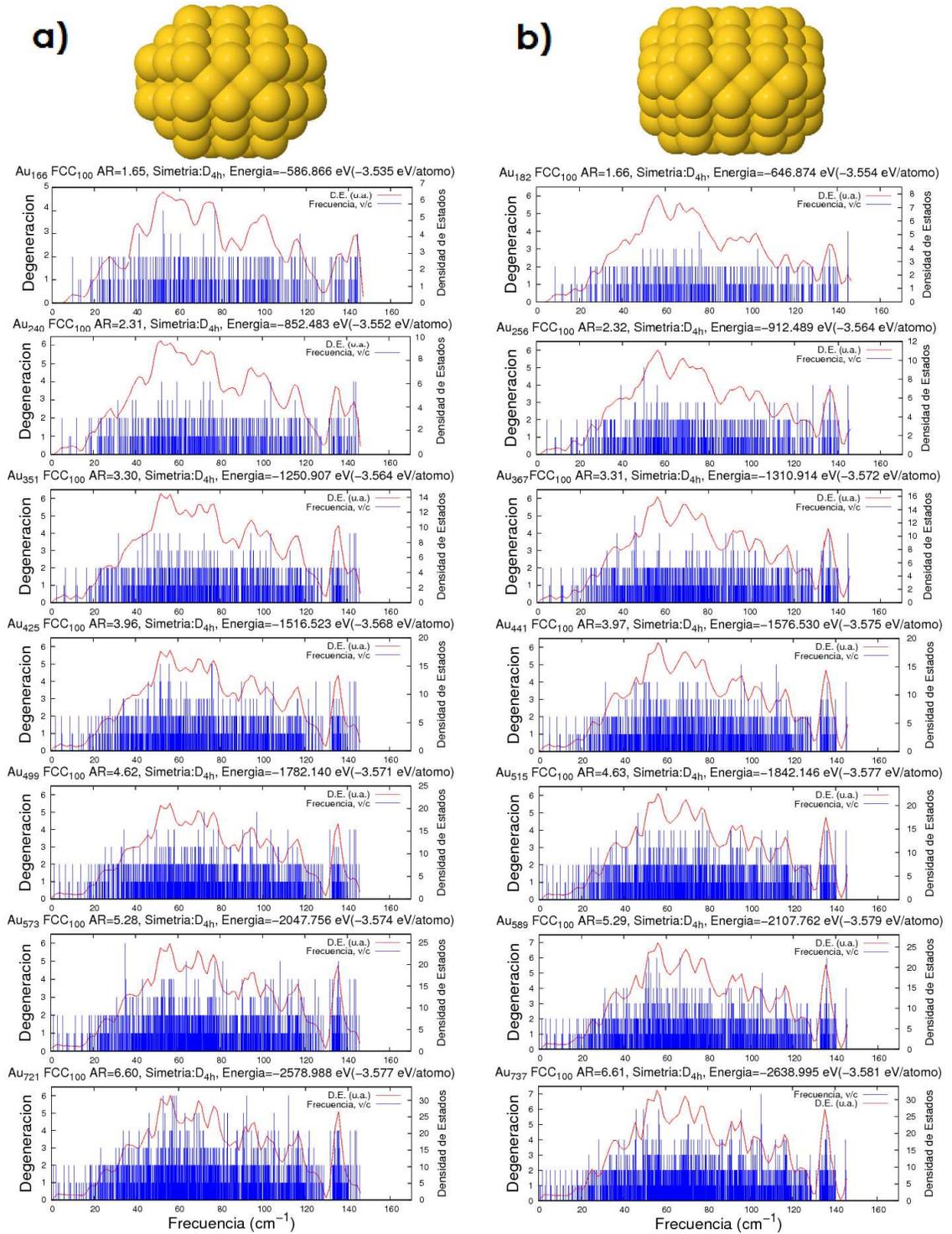


Figura D.4: EV y DEV de NBO del tipo *a)* M2 y *b)* M3 con AR variable.

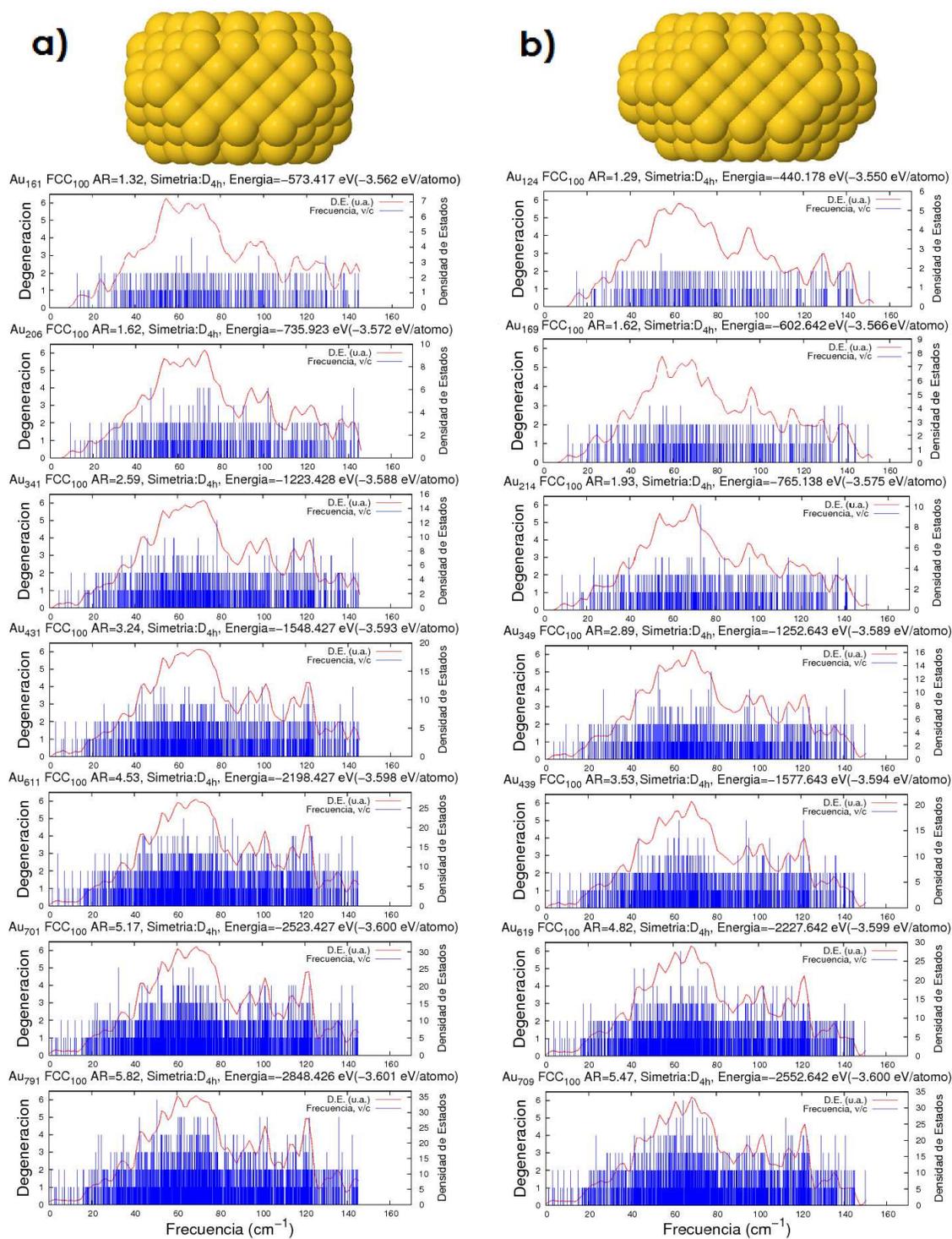


Figura D.5: EV y DEV de NBO del tipo a) W3 y b) W4 con AR variable.

Bibliografía

- [1] R. Johnston, *Atomic and molecular clusters*, Taylor and Francis Press (2002).
- [2] W. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys., **65**, 611 (1993).
- [3] J. Reyes-Nava, I. Garzón, and K. Michaelian, *Negative heat capacity of sodium clusters*, Phys. Rev. B, **67**, 165401 (2003).
- [4] C. Foss, M. Tierney, and C. Martin, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, J. Phys. Chem. B, **96**, 9001 (1992).
- [5] C. Martin, *Membrane-based synthesis of nanomaterials*, Chem. Mater., **8**, 1739 (1996).
- [6] B. van der Zande, M. Böhmer, L. Fokkink, and C. Schönenberger, *Aqueous gold sols of rod-shaped particles*, J. Phys. Chem. B, **101**, 852 (1997).
- [7] Y. Yu, S. Chang, C. Lee, and C. Wang, *Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties*, J. Phys. Chem. B, **101**, 6661 (1997).
- [8] J. Reyes-Esqueda, V. Rodríguez-Iglesias, H. Silva-Pereyra, C. Torres-Torres, A. Santiago-Ramírez, J. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, A. López-Suárez, and A. Oliver, *Anisotropic linear and nonlinear optical properties from anisotropy-controlled metallic nanocomposites*, Opt. Express, **17**, 12849 (2009).
- [9] A. Oliver, J. Reyes-Esqueda, J. Cheang-Wong, C. Román-Velázquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. Seman, and C. Noguez, *Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation*, Phys. Rev. B, **74**, 245425 (2006).
- [10] X. Huang, P. Jain, I. El-Sayed, and M. El-Sayed, *Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy*, Nanomed., **2**, 681 (2007).

- [11] P. Zijlstra, *Five-dimensional optical recording: Photothermal properties of individual gold nanorods and their application to five dimensional optical recording.*, LAP Lambert Academic Publishing (2009).
- [12] T. Krauss and F. Wise, *Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot*, Phys. Rev. Lett., **79**, 5102 (1997).
- [13] M. Nisoli, S. D. Silvestri, A. Cavalleri, A. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheysac, and R. Kofman, *Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses*, Phys. Rev. B, **55**, R13424 (1997).
- [14] J. Hodak, A. Henglein, and G. Hartland, *Size dependent properties of Au particles: Coherent excitations and dephasing of acoustic vibrational modes*, J. Chem. Phys., **111**, 8613 (1999).
- [15] M. Perner, S. Gresillon, J. März, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. Berg, and G. Berg, *Observation of hot-electron pressure in the vibration dynamics of metal nanoparticles*, Phys. Rev. Lett., **85**, 792 (2000).
- [16] C. Voisin, N. D. Fatti, D. Chistofilos, and F. Vallée, *Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles*, Appl. Surf. Sci., **164**, 131 (2000).
- [17] G. Hartland, M. Hu, O. Wilson, P. Mulvaney, and J. Sader, *Coherent excitations of vibrational modes in gold nanorods*, J. Phys. Chem., **106**, 743 (2002).
- [18] M. Hu, X. Wang, G. Hartland, P. Mulvaney, J. Perez-Juste, and J. Sader, *Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating: Theoretical and experimental analysis*, J. Am. Chem. Soc., **125**, 14929 (2003).
- [19] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, and G. Hartland, *Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods*, J. Mater. Chem., **16**, 3957 (2006).
- [20] G. Hartland, *Coherent excitations of vibrational modes in metallic nanoparticles*, Annu. Rev. Phys. Chem., **57**, 403 (2006).
- [21] P. Zijlstra, A. Tchebotareva, J. Chon, M. Gu, and M. Orrit, *Acoustic oscillations and elastic moduli of single gold nanorods*, Nano Lett., **8**, 3493 (2008).
- [22] V. Juvé, A. Crut, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. D. Fatti, and F. Vallée, *Probing elasticity at the nanoscale: Terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles*, Nano Lett., **10**, 1853 (2010).
- [23] A. Posada-Amarillas and I. Garzón, *Vibrational analysis of Ni_n clusters*, Phys. Rev. B, **54**, 10362 (1996).

- [24] I. Garzón and A. Posada-Amarillas, *Structural and vibrational analysis of amorphous Au₅₅ clusters*, Phys. Rev. B, **54**, 11796 (1996).
- [25] C. V. II, F. Conforti, M. Sprague, and J. Gezelter, *Breathing mode dynamics and elastic properties of gold nanoparticles*, J. Phys. Chem. B, **109**, 16695 (2005).
- [26] N. Combe and L. Saviot, *Acoustic modes in metallic nanoparticles: Atomistic versus elasticity modeling*, Phys. Rev. B, **80**, 35411 (2009).
- [27] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*, Phys. Rev., **159**, 98 (1967).
- [28] M. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).
- [29] J. Jellinek, T. Beck, and R. Berry, *Solid-liquid phase changes in simulated isoenergetic Au₁₃*, J. Chem. Phys., **85**, 2783 (1986).
- [30] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press (1994).
- [31] J. Sóliom, *Fundamentals of the Physics of Solids II: Electronic Properties*, tomo 2, Springer (2003).
- [32] J. Tománek, S. Mukherjee, and K. Bennemann, *Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters.*, Phys. Rev. B, **28**, 665 (1983).
- [33] J. Friedel, *Transitional Metals: Electronic Structure of the d Band*, tomo 1, Cambridge University Press (1969).
- [34] F. Cyrot-Lackmann, *Sur le calcul de la cohésion et de la tension superficielle des métaux de transition par une méthode de liaisons fortes.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 1235 (1968).
- [35] F. Cleri and V. Rosato, *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, Phys. Rev. B, **48**, 22 (1993).
- [36] M. Born and J. Mayer, *Lattice theory of ionic crystals*, Z. Physik, **75**, 1 (1932).
- [37] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, *Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model*, Phil. Mag. A, **59**, 321 (1989).
- [38] W. Zhong, Y. Li, and D. Tománek, *Effect of adsorbates on surface phonon modes: H on Pd_[001] and Pd_[110]*, Phys. Rev. B, **44**, 13053 (1991).
- [39] M. Sigalas and D. Papaconstantopoulos, *Transferable total-energy parametrizations for metals: Applications to elastic-constant determination*, Phys. Rev. B, **49**, 1574 (1994).

- [40] R. P. Gupta, *Lattice relaxation at a metal surface*, Phys. Rev. B, **23**, 6265 (1981).
- [41] I. Garzón, K. Michaelian, M. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. Soler, *Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters*, Phys. Rev. Lett., **81**, 1600 (1998).
- [42] Y. Li, E. Blaisten-Barojas, and D. Papaconstapoulos, *Structure and dynamics of alkali-metal clusters and fission of highly charged clusters*, Phys. Rev. B, **57**, 15519 (1998).
- [43] L. Landau and E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*, tomo 7, Butterworth Heinemann (1986).
- [44] J. Sóliom, *Fundamentals of the Physics of Solids I: Structure and Dynamics*, tomo 1, Springer (2002).
- [45] X. Huang, S. Neretina, and M. El-Sayed, *Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications*, Adv. Mater., **21**, 4880 (2009).
- [46] B. Wu, A. Heidelberg, and J. Boland, *Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires*, Nature (2005).
- [47] E. Wong, P. Sheehan, and C. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*, Science, 1971 (1997).
- [48] J. Anker, W. Hall, O. Lyandres, N. Shah, J. Zhao, and R. V. Duyne, *Biosensing with plasmonic nanosensors*, Nat. Mater., **7**, 442 (2008).
- [49] A. Agarwal, S. Huang, M. O'Donnell, K. Day, M. Day, N. Kotov, and S. Ashkenazi, *Targeted gold nanorod contrast agent for prostate cancer detection by photoacoustic imaging*, J. Appl. Phys., **102**, 64701 (2007).
- [50] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger, *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, Nano Lett., **3**, 935 (2003).
- [51] G. Nusz, S. Marinakos, A. Curry, A. Dahlin, F. Höök, A. Wax, and A. Chilkot, *Label-free plasmonic detection of biomolecular binding by a single gold nanorod*, J. Fluoresc., **14**, 377 (2004).
- [52] M. Rex, F. Hernandez, and A. Campiglia, *Pushing the limits of mercury sensors with gold nanorods*, Anal. Chem., **78**, 445 (2006).
- [53] P. Zijlstra, J. Chon, and M. Gu, *Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods*, Nature, **459**, 410 (2009).
- [54] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons (1963).

- [55] K. Lee and M. El-Sayed, *Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index*, J. Phys. Chem. B, **109**, 20331 (2005).
- [56] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. D. Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer, *Electron-phonon scattering in metal clusters*, Phys. Rev. Lett., **90**, 177401 (2003).
- [57] S. Link, M. Mohamed, and M. El-Sayed, *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*, J. Phys. Chem. B, **103**, 3073 (1999).
- [58] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit, *Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers*, Science, **297**, 1160 (2002).
- [59] R. Letfullin, C. Joenathan, T. George, and V. Zharov, *Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis of cancer*, Nanomed., **1**, 473 (2006).
- [60] T. Sau, A. Rogach, F. Jäkel, T. Klar, and J. Feldmann, *Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles*, Adv. Mater., **22**, 1805 (2010).
- [61] G. von Maltzahn, A. Centrone, J. Park, R. Ramanathan, M. Sailor, T. Hatton, and S. Bhatia, *SERS-coded gold nanorods as a multifunctional platform for densely multiplexed near-infrared imaging and photothermal heating*, Adv. Mater., **21**, 1 (2009).
- [62] H. Takahashi, T. Niidome, A. Nariai, Y. Niidome, and S. Yamada, *Gold nanorod-sensitized cell death: Microscopic observation of single living cells irradiated by pulsed near-infrared laser light in the presence of gold nanorods*, Chem. Lett., **35**, 500 (2006).
- [63] R. Weissleder, *A clearer vision for in vivo imaging*, Nat. Biotechnol., **19**, 316 (2001).
- [64] P. Jain, K. Lee, I. El-Sayed, and M. El-Sayed, *Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine*, J. Phys. Chem. B, **110**, 7238 (2006).
- [65] E. Connor, J. Mwamuka, A. Gole, C. Murphy, and M. Wyatt, *Gold nanoparticles are taken up by human cells but do not cause acute cytotoxicity*, Small, **1**, 325 (2005).