

Physical-mathematical modelling and computer simulations to
guide the design and fabrication of plasmonic nanostructures
optimized for energy applications

(Modelación físico-matemática y simulaciones
computacionales para guiar el diseño y fabricación de
nanoestructuras plasmónicas optimizadas para aplicaciones
energéticas)



A thesis submitted for the degree of Doctor in Mathematics
at Universitat Politècnica de València (UPV)

Author: Juan Carlos Castro Palacio

Supervisors: Pedro José Fernández de Córdoba Castellá
Ovidio Yordanis Peña Rodríguez

VALENCIA, February 2021

Dedicatoria

A mi padre, quien disfrutaba con orgullo cada uno de mis avances

y, a mis hijos: María, Odett y Carlitos.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis directores de tesis, los profesores Pedro Fernández de Córdoba Castellá y Ovidio Peña Rodríguez, por su apoyo durante el período de realización de mi tesis.

Del mismo modo, extiendo mi agradecimiento a los profesores Antonio Rivera de Mena, Raquel González Arrabal y José María Isidro San Juan, con quienes he compartido fructíferas investigaciones durante este período.

En especial, quiero agradecer, a mi mujer Monika Kohalmi, por su apoyo familiar constante.

INDICE GENERAL

Contenidos	Página
Resumen	1
Publicaciones relacionadas con la tesis	4
Listado de figuras	5
Glosario	8
Introducción	9
Capítulo 1. Descripción de los experimentos	15
1.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de oro (NPsAu) esféricas.	16
1.2. Irradiación con pulsos láser de nanosegundos.	18
1.3. Experimentos <i>pump-probe</i> con pulsos láser de femtosegundos.	20
Capítulo 2. Metodología para el desarrollo de las simulaciones de dinámica molecular clásica	24
2.1. Simulación de AuNPs esféricas: huecas y con contenido en su interior, tras el calentamiento por irradiación con pulsos láser de nanosegundos.	25
2.2. Simulación de AuNPs tras el calentamiento por irradiación con pulsos láser de femtosegundos.	26
2.3. Simulación de las oscilaciones mecánicas de NPsAu tras ser calentadas por irradiación con pulsos láseres de femtosegundos.	29
Capítulo 3. Mecanismo de formación de AuNPs huecas y cálculos de campo tras la irradiación con pulsos láser de nanosegundos.	30
3.1. Discusión de los resultados experimentales.	31
3.2. Simulaciones de dinámica molecular.	35
Capítulo 4. Simulaciones de la forma de AuNPs esféricas tras la irradiación con pulsos láser de femtosegundos.	42
4.1. Simulaciones de dinámica molecular.	43
4.2. Cálculo de la respuesta óptica para diferentes tamaños de las nanopartículas y en función de la forma y la longitud de onda.	49
Capítulo 5. Estudio de la dinámica de las oscilaciones de AuNPs esféricas tras la irradiación con pulsos láser de femtosegundos.	52
Conclusiones	62
Bibliografía	65
Anexos	77
A. Algoritmos Verlet para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento.	77
B. Termostato de Langevin para simular la acción térmica de solventes.	80

Resumen

La irradiación de nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas en una suspensión coloidal con pulsos láser de nanosegundos puede inducir su metamorfosis, dando lugar a la aparición de esferas con cavidades internas. La concentración del surfactante estabilizador de las partículas, el uso de fluencias de láser moderadas y el tamaño de las partículas, determinan la eficiencia y características del proceso. Las partículas huecas resultantes se obtienen cuando las moléculas del medio circundante (ej., agua, materia orgánica del surfactante) quedan atrapadas durante la irradiación láser. Estas observaciones experimentales sugieren la existencia de un balance sutil entre los procesos de calentamiento y enfriamiento. El primero induce la expansión y paso a un estado amorfo y, el segundo, la subsecuente recristalización manteniendo en su interior el material atrapado. Estas observaciones experimentales han sido explicadas satisfactoriamente con las simulaciones de dinámica molecular clásica desarrolladas en el marco de esta tesis. Específicamente, la dinámica molecular confirma que es necesaria la existencia de moléculas en el interior de las cavidades que se forman dentro de las AuNPs para que se produzca su estabilización.

En la segunda parte de esta tesis, se detallan las simulaciones de dinámica molecular clásica y los cálculos de propiedades ópticas de la irradiación de nanopartículas esféricas de oro con pulsos láser de femtosegundos, para predecir los cambios de forma que se producen en las mismas, bajo una exploración de los diferentes parámetros involucrados, es decir, la fluencia y duración del pulso láser, el tamaño de las nanopartículas cristalinas esféricas y la capacidad de enfriamiento del medio circundante. El objetivo fundamental de las simulaciones es brindar una guía para la síntesis de nanopartículas con morfologías determinadas. Los resultados de las simulaciones indican que, para la formación de nanopartículas huecas, las mismas deben ser calentadas hasta una temperatura entre 2500 y 3500 K, seguido por un enfriamiento exponencial rápido, con una constante de tiempo menor de 120 ps. Por lo tanto, se describen las condiciones experimentales para la producción eficiente de nanopartículas huecas, lo que abre un amplio rango de posibilidades de aplicación en áreas fundamentales, tales como el almacenamiento de energía y la catálisis.

En la última parte de esta memoria se exponen las simulaciones de dinámica molecular clásica implementadas para profundizar en los experimentos *pump-probe* con nanoesferas plasmónicas de oro, desarrollados en la referencia [R. Fuentes-Domínguez *et al.* Appl. Sci. 2017, 7(8), 819.]. Tras la irradiación láser y consecuente deposición de energía, las partículas vibran, lo que se puede medir mediante la fuerte modulación producida en la sección eficaz de dispersión. La vibración mecánica de las AuNPs esféricas, tras ser irradiadas con láseres de pulsos ultracortos, las convierte en generadores termoelásticos eficientes de ultrasonido y, por tanto, en excelentes candidatos para transductores luz-sonido en diversas aplicaciones.

Summary

The irradiation of gold nanoparticles (AuNPs) in a colloid with nanosecond laser pulses can give rise to the formation of cavities. The concentration of the surfactant used to stabilize the particles, the laser fluency, and the size of the nanoparticles, determine the efficiency and features of the process. The resulting hollow particles are obtained when the right balance between the heating and cooling processes is given. The first process induces an expansion and the melting of the particle, while the second, leads to the recrystallization, keeping the extraneous matter trapped in the inside. These experimental observations have been satisfactorily explained by the molecular dynamics simulations carried out in this thesis. Specifically, the simulations have confirmed that it is necessary the existence of trapped molecules in the inside of the cavities to stabilize the cavities.

In the second part of this thesis, the molecular dynamics simulations and calculation of optical properties when gold nanoparticles (in a colloid) are irradiated with femtosecond laser pulses. The simulations allowed to predict the the shape changes under different conditions for the laser fluency and duration, the size of the nanoparticles and the cooling rate, which is driven by the properties of the solvent and the surfactant. These simulations provide a guidance for the synthesis of nanoparticles with specific morphological features. The results show that the nanospheres should be heated up to 2500 y 3500 K, followed by a fast cooling (time constant of 120 ps). Therefore, the experimental conditions for the efficient production of hollow nanoparticles are described what opens a broad range of possibilities for applications in areas such as energy storage and catalysis.

MD simulations are carried out in the last part of this thesis to gain insights into the pump-probe experiments using AuNPs in reference [R. Fuentes-Domínguez *et al.* Appl. Sci. 2017, 7(8), 819.]. Upon femtosecond laser irradiation and deposition of energy, the nanospheres vibrate which can be measured by means of the scattering cross section. This fact becomes the AuNPs in ideal thermoelastic ultrasound generators and therefore in excellent candidates for light-sound transducers in different applications.

Resum

La irradiació de nanopartícules d'or (AuNPs) esfèriques en una suspensió col·loidal amb polsos làser de nanosegons pot induir la seua metamorfosi, donant lloc a l'aparició d'esferes amb cavitats internes. La concentració del surfactante estabilitzador de les partícules, l'ús de fluències de làser moderades i la grandària de les partícules, determinen l'eficiència i característiques del procés. Les partícules buides resultants s'obtenen quan les molècules del mitjà circumdant (ex., aigua, matèria orgànica del surfactante) queden atrapades durant la irradiació làser. Aquestes observacions experimentals suggereixen l'existència d'un balanç subtil entre els processos de calfament i refredament. El primer induïx l'expansió i passa a un estat amorf i, el segon, la subseqüent recristal·lització mantenint en el seu interior el material atrapat. Aquestes observacions experimentals han sigut explicades satisfactòriament amb les simulacions de dinàmica molecular clàssica desenvolupades en el marc d'aquesta tesi. Específicament, la dinàmica molecular confirma que és necessària l'existència de molècules a l'interior de les cavitats que es formen dins de les AuNPs perquè es produïska la seua estabilització.

En la segona part d'aquesta tesi, es detallen les simulacions de dinàmica molecular clàssica i els càlculs de propietats òptiques de la irradiació de nanopartícules esfèriques d'or amb polsos làser de femtosegundos, per a predir els canvis de manera que es produeixen en aquestes, sota una exploració dels diferents paràmetres involucrats, és a dir, la fluència i duració del làser, la grandària de les nanopartícules cristal·lines esfèriques i la capacitat de refredament del mitjà circumdant. L'objectiu fonamental de les simulacions és brindar una guia per a la síntesi de nanopartícules amb morfologies determinades. Els resultats de les simulacions indiquen que, per a la formació de nanopartícules buides, les mateixes han de ser calfades fins a una temperatura entre 2500 i 3500 K, seguit per un refredament exponencial ràpid, amb una constant de temps menor de 120 pg. Per tant, es descriuen les condicions experimentals per a la producció eficient de nanopartícules buides, la qual cosa obri un ampli rang de possibilitats d'aplicació en àrees fonamentals, tals com l'emmagatzematge d'energia i la catàlisi.

En l'última part d'aquesta memòria s'exposen les simulacions de dinàmica molecular clàssica implementades per a aprofundir en els experiments pump-probe amb nanoesferes plasmòniques d'or, desenvolupats en la referència [R. Fuentes-Domínguez et al. Appl. Sci. 2017, 7(8), 819.]. Després de la irradiació làser i conseqüent deposició d'energia, les partícules vibren, la qual cosa es pot mesurar mitjançant la forta modulació produïda en la secció eficaç de dispersió. La vibració mecànica de les AuNPs esfèriques, després de ser irradiades amb làsers ultracortos, les converteix en generadors termoelàstics eficients d'ultrasò i, per tant, en excel·lents candidats per a transductors llum-so en diverses aplicacions.

Publicaciones relacionadas directamente con la tesis

Artículo 1

Formation of Hollow Gold Nanocrystals by Nanosecond Laser Irradiation, G. González-Rubio, T. Milagres de Oliveira, W. Albrecht, P. Díaz-Núñez, J. C. Castro-Palacio, A. Prada, R. I. Gonzalez, L. Scarabelli, L. Banares, A. Rivera, L. M. Liz-Marzán, O. Peña-Rodríguez, S. Bals, A. Guerrero-Martínez., *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 670–677.

Journal of Physical Chemistry Letters es una revista con índice de impacto de 6.710 (2019), que ocupa la posición 3 de 37 revista en la categoría PHYSICS, ATOMIC, MOLECULAR & CHEMICAL de Web of Science (Journal Citation Reports, 2019 -la última edición disponible a fecha de elaboración de esta tesis doctoral-). Se trata, por tanto, de una revista del primer cuartil (Q1). Así mismo, se encuentra en el primer decil (D1).

Artículo 2

Hollow Gold Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Irradiation, J. C. Castro-Palacio, K. Ladutenko, A. Prada, G. González-Rubio, P. Díaz-Núñez, A. Guerrero-Martínez, P. Fernández de Córdoba, J. Kohanoff, J. M. Perlado, O. Peña-Rodríguez, and A. Rivera, *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 5108-5114.

Journal of Physical Chemistry Letters es una revista con índice de impacto de 6.710 (2019), que ocupa la posición 3 de 37 revista en la categoría PHYSICS, ATOMIC, MOLECULAR & CHEMICAL de Web of Science (Journal Citation Reports, 2019 -la última edición disponible a fecha de elaboración de esta tesis doctoral-). Se trata, por tanto, de una revista del primer cuartil (Q1). Así mismo, se encuentra en el primer decil (D1).

Otras publicaciones del período

Artículo 3

Ab initio intermolecular potential energy surface for the CO₂—N₂ system and related thermophysical properties, J.-P. Crusius, R. Hellmann, J. C. Castro-Palacio, and V. Vesovic, *J. Chem. Phys.* 148, 214306 (2018).

Journal of Chemical Physics es una revista con índice de impacto de 2.997 (2018), que ocupa la posición 11 de 36 revista en la categoría PHYSICS, ATOMIC, MOLECULAR & CHEMICAL de Web of Science (Journal Citation Reports, 2018). Se trata, por tanto, de una revista del segundo cuartil (Q2).

Artículo 4

The cosmological constant of emergent spacetime in the Newtonian approximation, J. C. Castro-Palacio, P. F. de Cordoba, *J. M. Isidro. Int. J. Mod. Phys. D* 2020, 29, 2050093.

International Journal of Modern Physics D es una revista con índice de impacto de 2.154 (2019), que ocupa la posición 36 de 68 revista en la categoría ASTRONOMY & ASTROPHYSICS de Web of Science (Journal Citation Reports, 2019 -la última edición disponible a fecha de elaboración de esta tesis doctoral-). Se trata, por tanto, de una revista del tercer cuartil (Q3).

Listado de figuras por capítulo

Capítulo 1

Figura 1.1: Representación esquemática del experimento *pump-probe* (Capítulo 1 y 5). Fuente: R. Fuentes-Domínguez *et. al*, Appl. Sci. 2017, 7(8), 819; <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

Figura 1.2: Sección eficaz de retrodispersión en función del diámetro de la partícula y la longitud del láser *probe* para la nanopartícula de oro en agua; sensibilidad óptica definida como el cambio en la luz dispersada al cambiar 1 nm en el radio de la partícula; profundidad de la modulación (sensibilidad óptica dividida por la sección eficaz de retrodispersión); la sensibilidad óptica con respecto a la razón entre la señal y el ruido, asumiendo un ruido de disparo óptico; cambio teórico la profundidad de modulación por nm para nanopartículas de oro de 150, 200 y 250 nm en aire (líneas) y agua (puntos), calculados con el modelo Mie; frecuencia teórica del modo de respiración para una nanopartícula de dióxido de silicio, plata (Ag) y oro (Au) en aire (líneas) y agua (puntos), calculados por el modelo mecánico. Fuente: R. Fuentes-Domínguez *et. al*, Appl. Sci. 2017, 7(8), 819; <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

Capítulo 3

Figura 3.1: Irradiación de NPsAu de 20 nm durante 3 min con un pulso láser de 8 ns y longitud de onda 532 nm, una fluencia de 0.2 J/cm³, frecuencia de repetición de 10 Hz. Espectros de densidad óptica normalizados de las NPsAu antes (negro) y después (rojo) de la irradiación. Imágenes ADF-STEM de baja resolución de las NPsAu antes y después de la irradiación respectivamente. Las flechas rojas indican ejemplos de NPsAu probables portando una cavidad. Imágenes HAADF-STEM de alta resolución mostrando la estructura atómica de las partículas con una frontera de grano o planos gemelos y cavidades. Las flechas azules apuntan a los planos gemelos. Representación de volumen de la estructura 3D reconstruida revelando la presencia de una cavidad dentro de la nanopartícula de oro. Las barras de escala representan 50 nm, 4 nm, 3 nm, y 4 nm. Fuente: G. González-Rubio *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Figura 3.2: Análisis con microscopía de transmisión electrónica mostrando el efecto de la fluencia del pulso, la concentración del surfactante, y el tamaño de la partícula en la formación de NPsAu con cavidades. NPsAu obtenidas después de la exposición de NPsAu de 20 nm en una solución de CTAC a 25 mM a pulsos láseres de 0.1 y 0.3 J/cm², respectivamente. NPsAu resultantes de la irradiación de NPsAu de 20 nm con pulsos de 0.2 J/cm² en la presencia de CTAC a 1 y 100 mM, respectivamente. Efectos de la irradiación con pulsos de 0.2 J/cm² sobre NPsAu de 10 y 40 nm, respectivamente, suspendidas en una solución de CTAC a 25 mM. Las flechas rojas apuntan a partículas con cavidades, las que han sido aumentadas en el recuadro. Imágenes de baja y alta resolución de nanoestructuras producidas después de la irradiación de NPsAu de 40 nm en presencia de CTAC a 1mM. Las flechas negras debajo de las imágenes indican la dirección del incremento de la magnitud. Las barras de escala representan 100 nm y 20 nm. Fuente: G. González-Rubio *et al*, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Figura 3.3: Resumen de los resultados de la dinámica molecular. Instantáneas de esferas de oro hueca, con Ar en su interior y agua en su interior, en función de la temperatura. Instantáneas de la esfera de oro hueca con agua en su interior calentada a 2000 K en función del tiempo. El software de visualización OVITO se utilizó para generar las imágenes instantáneas.

Figura 3.4: Representación de volumen de la morfología 3D de nanopartículas de oro con una cavidad durante el calentamiento *in situ* a la temperatura indicada y durante 5 min. Región barrida

por las mediciones EELS. Mapas del oxígeno, nitrógeno y carbono en la región barrida, respectivamente. Fuente: G. González-Rubio et al. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Figura 3.5: Mecanismo propuesto para la fragmentación y formación de nanopartículas de oro huecas por pulsos láser de nanosegundos. La excitación con pulsos láser de nanosegundos puede conducir a la fusión de las nanopartículas de oro. El estiramiento de las gotas líquidas produce espacios interiores y se induce la liberación de fragmentos por expansión. Durante el proceso de enfriamiento bajo condiciones específicas, la expansión puede ser contrarrestada por la penetración de algunas moléculas de agua y materia orgánica (derivada de las moléculas surfactante) en el interior de las nanopartículas de oro, estabilizándose la cavidad de esta manera. Fuente: G. González-Rubio et al. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Capítulo 4

Figura 4.1: Representación esquemática del proceso de formación de nanoesferas huecas por irradiación con un pulso láser de duración femtosegundo. Después que la partícula maciza es irradiada con un pulso láser femtosegundo, se funde y se expande, creando un casquete formado por un material fundido. Finalmente, si el proceso de enfriamiento es lo suficientemente rápido, la partícula no cambia más, preservándose la cavidad formada a temperaturas más altas, eventualmente produciéndose una nanoesfera hueca estable. Fuente: J. C. Castro-Palacio et al., J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 5108-5114.

Figura 4.2: Resumen de las simulaciones de dinámica molecular. Se muestran configuraciones instantáneas para nanopartículas de 20 nm de radio, calentadas hasta la temperatura indicada y enfriadas hasta 300 K utilizando diferentes valores del parámetro de amortiguamiento de Langevin, τ . Las imágenes dentro del rectángulo rojo indican, que, para esta condición, se expulsan algunos cientos de átomos de la nanopartícula y, en vez de un cascarón continuo, se obtiene una estructura irregular con varios espacios vacíos en la pared. Se muestran configuraciones instantáneas de la evolución intermedia para nanopartículas de oro de 20 nm de radio calentadas hasta la temperatura indicada y enfriadas hasta 300 K utilizando diferentes valores de τ . Se ha utilizado el programa de visualización OVITO para obtener las instantáneas.

Figura 4.3: Función de distribución radial para algunas temperaturas seleccionadas y para diferentes valores del parámetro del termostato de Langevin, $\tau = 40$ ps, $\tau = 60$ ps y $\tau = 120$ ps. La función de distribución radial inicial a 300 K (línea negra) se incluye para todos los paneles, como referencia.

Figura 4.4: Relación entre el radio de la cavidad y el radio exterior en nanoesferas huecas en función de la temperatura máxima alcanzada después de la excitación láser, para diferentes parámetros del termostato de Langevin.

Figura 4.5: Eficiencias en la dispersión (Q_{sca}) y en la absorción (Q_{abs}) de una nanopartícula de oro hueca en función de la razón entre los radios internos y externos y la longitud de onda del láser para 20 nm y 40 nm de radio de las nanopartículas. La fila superior representa la dispersión y la eficiencia en la absorción para 20 nm de radio. La fila inferior representa la dispersión y la eficiencia en la absorción para 40 nm de radio.

Capítulo 5

Figura 5.1: Propiedades ópticas de las nanopartículas como función de la temperatura y longitud de onda. Eficiencia de la absorción, dispersión y retrodispersión eficiencias de radar backscattering, calculadas para una partícula con un radio inicial de 68 nm. Sensibilidad óptica, definida como la derivada de la eficiencia de radar backscattering con respecto a la temperatura.

Las líneas horizontales representan la longitud de onda del pulso *pump* (azul) y las del pulso láser *probe* (color rosa).

Figura 5.2: Ajuste del radio medio de las nanopartículas con radio inicial 15 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm. Los parámetros del ajuste se muestran en cada gráfico. Las líneas continuas verde y azul representan, respectivamente, el radio de la partícula a 300 K y el decrecimiento exponencial del radio medio, es decir, sin considerar las oscilaciones.

Figura 5.3: Variación de las eficiencias de la absorción, dispersión, extinción y dispersión de radar en función del tiempo, para las oscilaciones descritas en la figura 3d (partículas con un radio inicial de 35 nm).

Figura 5.4: Variación de las eficiencias de la absorción, dispersión, extinción y dispersión de radar en función del tiempo, para las oscilaciones descritas en la figura 3d (y_0 se cambió a 70 nm para representar una partícula con este radio inicial).

Figura 5.5: Variación de las eficiencias de la absorción, dispersión, extinción y dispersión de radar en función del tiempo para las oscilaciones descritas en la figura 3d (y_0 se cambió a 105 nm para representar una partícula con este radio inicial).

Figura 5.6: Propiedades ópticas de las nanopartículas de oro en función del radio de la partícula y la longitud de onda. Eficiencias de absorción y de dispersión. La sensibilidad óptica, definida como la derivada de la eficiencia de absorción y de dispersión con respecto al radio. Las líneas verticales representan los tres radios utilizados para determinar la variación de las propiedades ópticas en función del radio.

Figura 5.7: Propiedades ópticas de las nanopartículas en función del radio y la longitud de onda. Eficiencia de la absorción, la dispersión y de radar backscattering. Sensibilidad óptica, definida como la derivada de la eficiencia de radar backscattering con respecto al radio.

Figura 5.8: Frecuencias de las oscilaciones en función del radio de la partícula. La línea continua negra representa la frecuencia teórica. Los círculos negros representan la frecuencia obtenida para las diferentes partículas. Los símbolos rojos, verdes y naranja representan la frecuencia obtenida para la misma partícula con radio 68 nm, inmersa, respectivamente, en agua y en una solución acuosa de CTAB con una concentración de 0.1 nM y 10 mM.

Glosario de términos

AuNPs: nanopartículas de oro.

LSPR: resonancia localizada del plasmón de superficie, de sus siglas en inglés: *localized surface plasmon resonance*.

rpm: revoluciones por minuto.

pump-probe: bombeo-prueba.

MET: microscopía electrónica de transmisión.

METB: microscopía electrónica de transmisión de barrido.

HAADF: imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo, del significado de sus siglas en inglés *high-angle annular dark-field imaging*. Es una técnica METB.

HAADF-STEM: microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro anular de alto ángulo, del significado de sus siglas en inglés *High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*.

EELS: espectroscopía electrónica de pérdidas de energía, del significado de sus siglas en inglés *electron energy loss spectroscopy*.

ASOPs: muestreo óptico asíncrono de láser dual, del significado de sus siglas en inglés *dual laser asynchronous optical sampling*.

EAM: método del átomo embebido, del significado de sus siglas en inglés *embedded atom method*.

STEM: microscopio electrónico de transmisión de barrido, de sus siglas en inglés *scanning transmission electron microscope*.

CTAC: se refiere al surfactante cloruro de cetiltrimetilamonio, del significado de sus siglas en inglés *cetyltrimethylammonium chloride*.

Introducción

El desarrollo de pulsos láser coherentes durante la segunda mitad del siglo 20 representó un gran avance en la ciencia moderna, posibilitando el estudio de muchos fenómenos en las escalas de tiempo pequeñas [1-3]. Por ejemplo, los láseres ultracortos proporcionaron acceso a la dinámica de la formación y ruptura de enlaces durante las reacciones químicas [4] y, junto con los láseres de onda continua, han contribuido al desarrollo de espectroscopías novedosas para la exploración de la interacción luz-materia [5-6].

Con el auge de la nanotecnología, los pulsos láser han encontrado gran aplicación a la síntesis y caracterización fisicoquímica de varios nanomateriales, tales como las nanopartículas metálicas, los puntos cuánticos, los óxidos metálicos y el grafeno [7-10].

Entre ellos, las nanopartículas plasmónicas representan ciertamente una de las clases más interesantes de materiales, donde el uso de los pulsos láseres ha jugado un papel fundamental para inducir cambios de forma, la fragmentación y el ensamblaje de los nanocristales [11]. La oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción de una nanopartícula metálica, un fenómeno conocido como resonancia localizada del plasmón de superficie (LSPR) ha llamado la atención de muchos grupos de investigación a lo largo de las décadas pasadas.

Ha habido numerosos trabajos sobre fabricación [11-14] y caracterización [15-18] de nanoestructuras plasmónicas, dirigidas a la modificación de sus propiedades ópticas con vistas a nuevas aplicaciones potenciales [19-21]. Entre estas aplicaciones se pueden mencionar la catálisis [22,23], el desarrollo de sensores químicos y biológicos [24,25], la fotónica y la producción [26-30] y almacenamiento [31] de energía. Las partículas de oro y plata se han estudiado intensamente por su capacidad de tener resonancias plasmónicas intensas y espectralmente estrechas [32]. Además de las nanopartículas de metales nobles y sus aleaciones [33], la lista de nanoestructuras estudiadas previamente incluye los nanocristales de calcogenuro de cobre [34-37], óxidos metálicos [38] y óxidos de metales de transición [39]. Un tema relevante es el estudio de los efectos relacionados con la alta excitación electrónica, producidos cuando las partículas

nanoplasmónicas son irradiadas con pulsos láseres ultracortos o iones pesados de alta energía [11,40-42]. Esta aproximación se ha utilizado para fabricar nanoestructuras plasmónicas que cubren un amplio espectro de aplicaciones, tales como las nanovarillas alineadas [41], los dímeros de nanovarillas [40], los coloides de nanovarillas mejorados [11,43] y las nanopartículas huecas [44]. Entre las aplicaciones potenciales, el almacenamiento y liberación controlada del hidrógeno atrapado en las nanoestructuras es de un interés particular en el contexto actual del calentamiento global [45,46]. Las posibilidades de controlar la forma en función de la fluencia láser, la duración del pulso y la geometría de las nanopartículas son aspectos fundamentales en el diseño y fabricación de nanopartículas con propiedades plasmónicas a medida. Por ejemplo, se han utilizado láseres femtosegundos para cambiar la forma de nanovarillas de oro de diferentes maneras [11,43].

Las nanopartículas de oro (AuNPs) tienen gran potencial para la aplicación en fotocatalisis, producción de energía, terapia fototérmica, biosensores, optoelectrónica, etc. [47-50]. Más allá de su estabilidad química y baja toxicidad, su atractivo radica en su fuerte interacción con la luz vía la formación de plasmones localizados en la interfase entre los nanocristales y su medio circundante [51]. En analogía con las investigaciones en femtoquímica, los pulsos láser han sido cruciales para dilucidar la dinámica rápida de los electrones responsable de la excitación y relajación de los plasmones [11]. Es muy interesante que debido a la intensidad de energía tan extremadamente alta de los láseres (10^7 – 10^{12} W/cm²), la deformación o desintegración de los nanocristales puede inducirse fácilmente [52-63].

La duración del pulso gobierna y determina en gran medida la evolución de la forma de las AuNPs irradiadas. Por ejemplo, los pulsos láser de femtosegundo depositan la energía muy rápidamente, resultando en un proceso cuasiadiabático de absorción láser por los LSPRs y en su subsecuente equilibrio con la estructura cristalina del metal, lo que ocurre en unos pocos picosegundos de duración y es controlado por el acople electrón-fonón [52-53,58,59,60,64]. Por lo tanto, los procesos de relajación ocurren principalmente una vez que el pulso láser se ha desconectado.

Bajo tales condiciones, la temperatura puede exceder fácilmente el punto de fusión del oro, conduciendo a un cambio de forma en el nanocrystal. En el caso de los pulsos láser de nanosegundo, la cantidad de energía absorbida por la AuNP nunca es mayor que la necesaria para la fusión, debido a la larga duración del pulso, sin embargo, debido al bajo ritmo de deposición de energía, el nanocrystal permanece excitado por un largo período (definido por la duración del pulso) y puede ocurrir pérdida de masa o fragmentación [54,56,59,65-66]. En resumen, para temperaturas similares de la red cristalina después de la irradiación, los pulsos de femtosegundos pueden producir cambios de forma en los nanocristales mientras que los pulsos de nanosegundos conducen a la fragmentación y disminución del tamaño de los nanocristales.

La presente tesis indaga en las características de la interacción de partículas nanoplasmonicas y láseres ultracortos. Por un lado, se busca entender los mecanismos físicos subyacentes de esta interacción a través del modelo clásico utilizado y las simulaciones correspondientes. Por otro lado, se incorpora una dimensión práctica o tecnológica dirigida a demostrar, a través de las simulaciones, una metodología viable para la manipulación de la forma de las nanopartículas.

En la primera parte de esta memoria se presenta la formación de nanoestructuras huecas producidas a partir de la irradiación de nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas con pulsos láser de nanosegundos. La química de los coloides líquidos combinada con las reacciones redox, las cuales se basan en procesos multietapas complejos, por ejemplo, el caso del reemplazo galvánico, se considera la aproximación más exitosa para producir tales nanoestructuras [67-71]. El protocolo experimental descrito en el Capítulo 1 abre las puertas hacia el desarrollo de métodos de producción simple y directo de preparación de AuNPs huecas y puede ayudar a llenar el vacío de conocimiento en relación con la interacción de partículas nanoplasmonicas y láseres ultracortos. Los resultados indican que fluencias moderadas de pulsos láser de nanosegundos, combinados con los agentes adecuados de estabilización de coloides, se puede conducir a la formación de nanocristales con una cavidad interior. Las observaciones experimentales se apoyan, además, en los

resultados de simulaciones de dinámica molecular (DM) (**Capítulo 3**), las que predicen la incorporación de materia en las cavidades. La microscopía electrónica de transmisión en las configuraciones de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF-STEM) y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS), desarrolladas *in situ* durante los experimentos de calentamiento, se emplearon para validar los resultados de las simulaciones. El efecto de las condiciones de irradiación láser (e.g. duración y frecuencia del pulso, fluencia, etc.) en las AuNPs se investigó intensamente en la primera década del siglo XXI, pero la importancia del agente estabilizador para el control de la dinámica de enfriamiento se ha reconocido solo en años más recientes [44,60,72].

Entre la amplia variedad de ligandos utilizados para evitar la agregación de las partículas en el coloide, los halogenuros de hexadecilmetilamonio (CTAX, donde X = Cl and Br) probablemente sean los más interesantes. Por ejemplo, la homogeneidad de las nanovarillas de oro, cuya forma cambia a partir de la energía depositada en el LSPR por los pulsos láser de femtosegundos depende fuertemente de la concentración del surfactante [44]. Las micelas de surfactante se han propuesto como los agentes responsables del aislamiento térmico y de cambiar la razón de enfriamiento de las AuNPs, ya que pueden variar la cantidad de moléculas del solvente que se absorben en la superficie de las nanopartículas, lo que depende a su vez de la concentración de los ligandos en la solución. Además, las moléculas CTAX también juegan un papel importante en la síntesis de nanocristales anisotrópicos debido a su capacidad para estabilizar ciertos planos cristalográficos y controlar la morfología del cristal [73-76]. Por lo tanto, esperamos que los agregados de surfactante pudieran también jugar un papel significativo en la formación y estabilización de estructuras características durante la fragmentación de nanocristales de oro irradiadas con pulsos láser de nanosegundos.

En una segunda parte de esta memoria, se exponen los resultados de la irradiación de las AuNPs con pulsos láser de femtosegundos. A diferencia de la irradiación con pulsos láser de nanosegundos, los pulsos de femtosegundos producen cambios de forma en los nanocristales. Específicamente, haciendo uso de simulaciones de dinámica molecular clásica, se investigan las condiciones de

irradiación y disipación de energía (determinadas por las características del entorno) requeridas para formar partículas huecas. Los resultados sugieren que, combinando la irradiación con las características del solvente, es posible inducir la formación de cavidades dentro de las partículas irradiadas, es decir, sin necesidad de estabilización atrapando en su interior materia del exterior de la partícula, como se requiere en el caso de la irradiación con pulsos láser de nanosegundos. Las condiciones requeridas aquí difieren considerablemente [44] porque, desde el punto de vista de la transferencia de energía desde el sistema electrónico a la red cristalina, los pulsos láser de femtosegundos y nanosegundos representan dos casos extremos [77]. Los pulsos con una duración de ~ 100 fs, el caso típico de los láser de zafiro:Ti, son más cortos que la constante de acople electrón-fonón (τ_{e-p}). Por lo tanto, la energía es depositada casi de manera adiabática en el sistema electrónico. Por otro lado, los pulsos láser de nanosegundos tienen una mayor duración y, por lo tanto, los procesos de calentamiento y enfriamiento ocurren de manera simultánea. Para la formación de cavidades, esto significa que la partícula con la cavidad permanece caliente por más tiempo, lo que hace que pueda colapsar. Por esta razón, es fundamental que, en el caso de los pulsos láser de nanosegundos, la única forma de estabilizar las cavidades es por medio de moléculas externas atrapadas en su seno. Este hecho tiene una implicación importante en la eficiencia de los procesos, la cual es muy baja en este último caso (pulsos láser de nanosegundos) (17% en el mejor de los casos) [44] debido que, atrapar moléculas externas en la cavidad no es un evento probable. En contraste, las cavidades formadas mediante la irradiación con pulsos láser de femtosegundos y luego enfriadas de manera rápida suelen estabilizarse. Esta es la razón por la que se espera que este método sea mucho más eficiente que el primero. Además, el hecho de que se utiliza solo un pulso láser en la irradiación conlleva a que la dispersión de las formas sea mucho menor que la resultante de la aplicación de pulsos láser de nanosegundos.

En la última parte de esta memoria se incluyen simulaciones de dinámica molecular clásica (**Capítulo 5**) para profundizar en los experimentos *pump-probe* con pulsos láser de femtosegundos desarrollados en la referencia [78] (descritos en el Capítulo 1). Como resultado de la deposición de energía, las partículas

vibran, comportándose como generadores termoelásticos eficientes de ultrasonido. Las partículas son iluminadas con un láser corto (duración fs) y, por otro lado, un segundo pulso láser (*probe*), detecta los cambios en la intensidad de la luz reflejada o transmitida debidos a los cambios de tamaño en la partícula, producidos por la vibración mecánica. La posibilidad de generar ondas de sonido a partir de la luz láser convierte a las AuNPs en candidatos a transductores luz-sonido en diversas aplicaciones.

Los objetivos de los trabajos aquí expuestos han estado enfocados a estudiar los cambios producidos en nanopartículas plasmónicas de oro, cuando estas son irradiadas con pulsos láseres de nanosegundos y femtosegundos de duración. Las simulaciones de dinámica molecular clásica se han utilizado para caracterizar y explicar en el caso de los pulsos láseres de nanosegundos y, en el caso de los láseres femtosegundos, para predecir la formación de nanoesferas huecas, al mismo tiempo que se sugiere una metodología para su síntesis.

Capítulo 1

Descripción de los experimentos

En este capítulo se describen los experimentos que sirvieron de base para la comparación con las simulaciones de dinámica molecular clásica descritas en esta memoria. Primero, se describe la síntesis y caracterización de las nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas. Acto seguido, se describen los experimentos con pulsos láser de nanosegundos, utilizados en los experimentos de irradiación de AuNPs esféricas, asociados con las simulaciones descritas en el Capítulo 3. Finalmente, se describen los experimentos *pump-probe* con pulsos láseres de duración de femtosegundos, cuyas simulaciones asociadas aparecen en el Capítulo 5.

1.1. Síntesis y caracterización de las AuNPs esféricas.

1.1.1. Detalles de la síntesis.

Materiales: todos los materiales fueron obtenidos de suministradores comerciales sin aplicarse una purificación adicional. El cloruro de hexadeciltrimetilamonio (CTAC, 25% w/w), el ácido L-ascórbico ($\geq 99\%$), hipoclorito de sodio (disponible cloro 10–15%), y el borohidruro de sodio (NaBH_4 , 99%) se compraron de la empresa Aldrich. En todos los experimentos se utilizó agua Nanopure (resistividad $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Síntesis: las AuNPs esféricas se prepararon utilizando el método de crecimiento sobre semilla con algunas modificaciones, como se describió previamente [79]:

- Síntesis de semillas de oro de 1–2 nm: 5 mL de una solución de CTAC a 0.1 M se ubicó en un vial de vidrio de 15 mL y se añadieron 50 μL de una solución de 0.05 M HAuCl_4 ; seguido de una inyección rápida de 200 μL de un preparado fresco de 0.02 M NaBH_4 (7.6 mg/10 mL) bajo una agitación vigorosa. La mezcla se dejó reposar por 3 min y se diluyó 10 veces con una solución de 100 mM de CTAC.
- Síntesis de semillas de oro de 10 nm: 100 mL de una solución de CTAC a 25 mM se ubicaron en un vial de vidrio 150 mL y se añadió una solución

de 9000 μL de semilla, seguido de 400 μL de ácido ascórbico a 0.1 M. Acto seguido, se inyectaron 500 μL de una solución de 0.05 M HAuCl_4 bajo una agitación vigorosa. Después de 10 min, las AuNPs resultantes presentaron una banda del LSPR centrada en 520-521 nm. Las nanopartículas de oro se purificaron y concentraron por medio de una centrifugación a 15000 rpm durante 1 hora. El precipitado se redispersó en una solución de CTAC de 25 mM y centrifugada de nuevo a 15000 rpm durante 1 hora. La concentración final de oro se fijó en 5 mM.

- Síntesis de nanopartículas de oro de 20 nm: 100 mL de una solución de CTAC a 25 mM se ubicó en un vial de vidrio de 150 mL y se añadieron 625 μL de una solución de semillas de 10 nm concentrada. Acto seguido se añadieron 400 μL de ácido ascórbico a 0.1 M. Entonces, se inyectaron 500 μL de una solución de HAuCl_4 a 0.05 M y se agitó vigorosamente. Después de 10 min, las nanopartículas de oro presentaron una banda de LSPR centrada en 524-525 nm.
- Síntesis de nanopartículas de oro de 40 nm: 100 mL de una solución de CTAC a 25 mM se ubicó en un vial de vidrio de 150 mL, se añadieron 75 μL de una solución de semillas de 10 nm concentrada, seguida de 400 μL de ácido ascórbico a 0.1 M. Entonces, 500 μL de una solución de HAuCl_4 a 0.05 M se inyectó agitándose. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente por al menos 1 hora. En esta etapa, las nanopartículas obtenidas estaban muy facetadas. Fue necesario un ataque químico oxidativo de las facetas para reducir la rugosidad de las superficies. Primero, 250 μL de una solución de hipoclorito de sodio diluida (1 a 1.5 wt % de cloro disponible) se añadió al mismo tiempo que se agitaba rápido a 30 °C. El hipoclorito de sodio se degrada con el tiempo y, por tanto, pueden necesitarse grandes cantidades, típicamente, un volumen de 1.5 a 3 veces mayor. Después de 5-10 min, la oxidación parcial de las facetas da origen a un desplazamiento hacia el rojo de 10-15 nm de la banda del LSPR. Para completar la oxidación, se añadieron entre 25 μL y 75 μL de una solución de HAuCl_4 a 50 mM, al mismo tiempo que se agitaba rápido. La mezcla se dejó con agitación moderada a 30 °C hasta que la absorción

a 400 nm disminuyó en 10-20% (ca. 30-60 min) y la banda de absorción del complejo Au (III)-CTAC (en 226 y 325 nm) casi desapareció. Para evitar la redeposición de oro oxidado sobre las nanopartículas, las AuNPs de 40 nm resultantes se centrifugaron inmediatamente después de que se completara el proceso de oxidación (a 4000 rpm durante 30 min).

La calidad del CTAC tiene gran influencia en la síntesis y la polidispersidad de las nanopartículas de oro obtenidas. Se recomienda comprobar la polidispersión de las nanopartículas antes del ataque químico oxidativo. En caso de alta polidispersidad, se puede requerir un nuevo lote de CTAC o puede que se requiera CTAC de mayor pureza [80].

1.1.2. Técnicas de caracterización.

Microscopía electrónica de transmisión (MET): las imágenes MET se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEM-2100m, que opera con un voltaje de aceleración de 200 kV. Todas las muestras se centrifugaron para eliminar el exceso de surfactante.

Por un tiempo breve, 1.5 mL de la mezcla (concentración de Au(0) de 0.25 mM y una concentración de CTAC entre 1mM y 100 mM) se centrifugaron a 13500 rpm durante 30 min, en tubos de Eppendorf de 1.5 mL. El sobrenadante fue desechado, las partículas de oro precipitadas se dispersaron con 1.5 mL de una solución de CTAC a 1 mM y centrifugados de nuevo (utilizando los mismos parámetros que en la centrifugación previa). Este paso se repitió dos veces. Finalmente, 1 μ L de una suspensión de nanopartículas de oro (volumen final ca. 20 μ L), mezclado con 3 μ L de agua, se dejó secar lentamente en una rejilla de cobre de 400 cuadrículas cubierta de carbono (ubicada en parafilm).

Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM): Se tomaron imágenes anulares de HAADF-STEM de baja magnificación y alta resolución utilizando un equipo marca Thermo Fisher Scientific y un microscopio electrónico con corrección de aberración FEI-Titan 60-300, operado a 200 y 300 kV, respectivamente. Se colocaron 3 μ L de una solución diluida que contiene

nanopartículas de oro, en una rejilla convencional de TEM con una capa de soporte de carbono perforado.

Cuantificación de los defectos: se tomaron series de imágenes inclinadas en modo ADF tomando en cuenta un rango de inclinación de $\pm 50^\circ$, con un incremento de 5° . De la misma manera que en el artículo [44]. La identificación y cuantificación de AuNPs con defectos se realizó por medio de un seguimiento de las estructuras mostrando el contraste de difracción durante las series inclinadas. Se realizó un análisis estadístico utilizando valores medios y cálculo de incertidumbre basadas en la desviación típica para muestras de 130 y 157 AuNPs, antes y después de la iluminación con pulsos láseres, respectivamente.

Tomografía electrónica: se obtuvieron series de tomografía utilizando un recipiente para tomografía de inclinación simple modelo 2020 de Fischione, en un rango de $\pm 72^\circ$ con un incremento de 2° . La reconstrucción de las series inclinadas se realizó utilizando la Técnica de Reconstrucción Iterativa Simultánea implementada en Astra Toolbox para MATLAB [81]. La visualización de cada reconstrucción 3D se realizó utilizando el software Amira 5.4.0.

Experimentos de calentamiento *in situ*: Los experimentos de calentamiento *in situ* se realizaron utilizando un soporte para calentamiento en tomografía fabricado por DENSsolutions con chips de calentamiento MEMS [80,82-83]. El sistema se calentó hasta temperaturas específicas durante 5 minutos. Entonces, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se tomaron series de imágenes de tomografía para diferentes conjuntos de AuNPs. Este proceso se repitió a temperatura ambiente y desde 100 a 800 °C, con intervalos de 100 °C.

Mediciones EELS: se obtuvieron mapas de espectro de pérdida de energía en el núcleo, usando un microscopio electrónico con corrección de aberraciones marca FEI-Titan 60-300 operado a 120 kV con tiempo de exposición de 0.5 s. El análisis de los espectros se realizó con la versión 3.20.1314.0 de Digital Micrograph.

Para construir el gráfico de la señal resultante, se estimaron dos intervalos de señal de fondo (antes y después del borde) como leyes de potencia en los

siguientes rangos para los espectros UV/Vis/NIR: 277-325 eV para C, 395-444 eV para N y, 532-580 eV para O. Todos los experimentos se desarrollaron utilizando un espectrómetro UV-visible Agilent 8453 a 298 K y cubetas de cuarzo con caminos ópticos de 0.2 cm [82].

1.2. Irradiación con pulsos láser de nanosegundos.

En esta subsección se describen los experimentos de irradiación de nanopartículas de oro con pulsos láser de nanosegundos, cuyas simulaciones de dinámica molecular clásica asociadas se incluyen en el Capítulo 3 de esta memoria.

La irradiación con pulsos láser de nanosegundos se realizó a temperatura ambiente, utilizando pulsos láseres de longitud de onda 532 nm (segundo armónico de un láser Nd:YAG, marca Continuum Surelite, a una tasa de repetición de 10 Hz, con una duración de pulso de 6 ns).

Los experimentos de irradiación se desarrollaron en viales de vidrio de 20 mL: 10 mL de una suspensión de nanopartículas se irradiaron a una velocidad de agitación de 400 rpm utilizando una barra magnética. El tiempo de irradiación fue de 3 minutos y la concentración de oro de 0.25 mM en todos los experimentos.

1.3. Experimentos *pump-probe* con pulsos láser de femtosegundos.

En esta subsección se comentan brevemente los experimentos publicados en la referencia [78], que se han tomado como referencia para la comparación con las simulaciones de dinámica molecular incluidas en el Capítulo 5.

En la Figura 1.1a se muestra una representación esquemática del experimento *pump-probe*. El diseño óptico considera que las AuNPs absorben fuertemente a una longitud de onda (λ_{pump} , Figura 1.1b), convirtiéndolas en generadoras termoelásticas eficientes de ondas de sonido. Al mismo tiempo, las partículas tienen una sección eficaz de dispersión fuertemente modulada en la segunda longitud de onda (λ_{probe}) cuando el dispositivo vibra (Figura 1.1c).

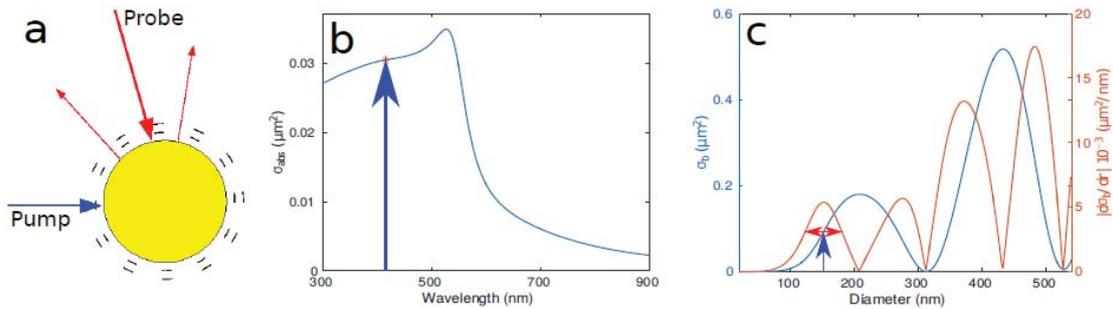


Figura 1.1: Representación esquemática del experimento, mostrando la nanopartícula esférica, el láser de bombeo (pump), el láser de sonda (probe) y las vibraciones (a); la sección eficaz de absorción para una nanopartícula de oro de 150 nm calculada [84] con la longitud de onda del láser de bombeo fija ($\lambda_{pump} = 415 \text{ nm}$) (b); sección eficaz de retrodispersión (azul) y la sensibilidad óptica (naranja) de una nanopartícula de oro de tamaño variable (0-550 nm) iluminada con un láser de sonda de longitud de onda fija ($\lambda_{probe} = 780 \text{ nm}$) en agua (c). El tamaño óptimo inicial para que la partícula actúe como un detector se indica en la figura (160 nm). La sección eficaz de retrodispersión es muy sensible al tamaño y, como las partículas vibran, el retrodispersor se modula, y aparecen máximos adicionales en la sensibilidad, pero estos son para partículas más grandes. Fuente: R. Fuentes-Domínguez *et. al*, Appl. Sci. 2017, 7(8), 819; <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

Consecuentemente, las ondas elásticas se generan cuando la partícula se ilumina con pulsos láser cortos (picosegundos) en λ_{pump} y se iluminan con un segundo pulso con longitud de onda λ_{probe} para detectar los cambios en la intensidad de la luz transmitida/reflejada debido a los cambios instantáneos del tamaño causados por la vibración mecánica.

En este experimento, la longitud de onda del láser de bombeo está determinada por el rango de los láseres que se podía controlar y la necesidad de operar sin dañar la muestra y sin que haya una absorción significativa en el medio de alrededor. Se escogió una longitud de onda de 415 nm, porque se absorbe fuertemente por las AuNPs de todos los tamaños utilizados y no por el medio de alrededor (aire o agua). Esta región está lejos del borde del plasmón, por lo que no es afectado por pequeños cambios en el tamaño de las partículas, asegurándose que la eficiencia en la generación es la misma para todos los tamaños de partícula utilizados en estos experimentos.

La longitud del láser de sonda se escogió en la región del infrarrojo cercano (700–850 nm) debido a la baja absorción (Figura 1.1b) y la alta sensibilidad para tamaños de partículas de 150-200 nm (Figura 1.2). Esta región muestra una

razón alta entre la señal y el ruido para la luz retrodispersada, a diferencia del borde del plasmón donde el DC es cercano a cero (Figura 1.2 a-d).

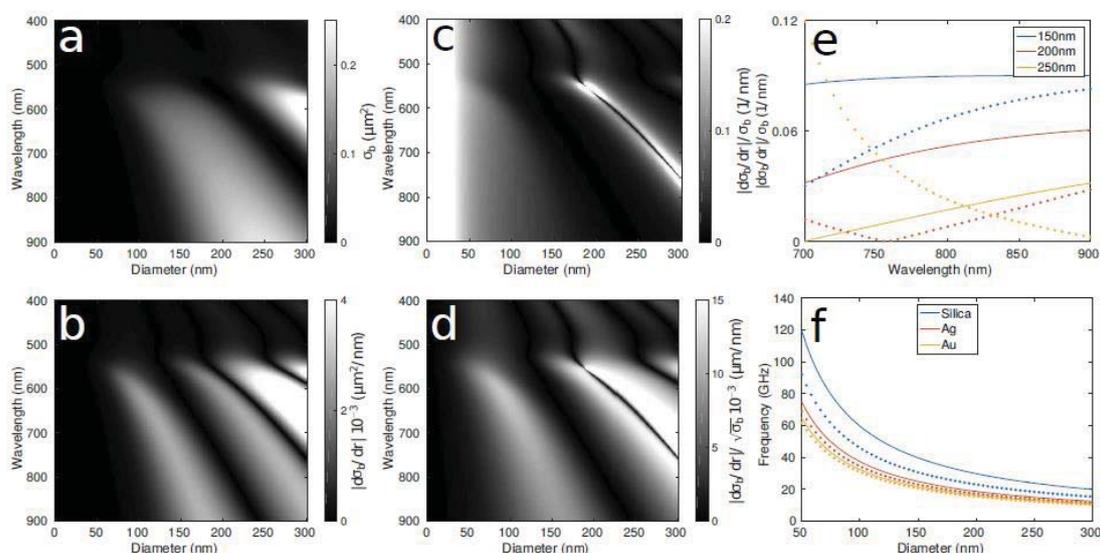


Figura 1.2: Sección eficaz de retrodispersión como función del diámetro de la partícula y la longitud del láser de sonda para la nanopartícula de oro en agua (a); sensibilidad óptica definida como el cambio en la luz dispersada al cambiar 1 nm en el radio de la partícula (b); profundidad de la modulación (sensibilidad óptica dividida por la sección eficaz de retrodispersión) (c); la sensibilidad óptica con respecto a la razón entre la señal y el ruido (d); cambio teórico la profundidad de modulación por nm para nanopartículas de oro de 150, 200 y 250 nm en aire (líneas) y agua (puntos), calculados con el modelo Mie (e); frecuencia teórica del modo de respiración para una nanopartícula de dióxido de silicio, plata (Ag) y oro (Au) en aire (líneas) y agua (puntos), calculados por el modelo mecánico (f). La irradiación con láseres de nanosegundo de duración se realizó a temperatura ambiente y utilizando una longitud de onda de 523 nm. Fuente: R. Fuentes-Domínguez *et. al*, Appl. Sci. 2017, 7(8), 819; <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

1.3.1. Preparación de la muestra

Se utilizó un proceso de autoensamblaje electrostático capa a capa [85] para enlazar las AuNPs al sustrato, permitiendo la medición de la misma muestra en un medio rodeado de agua y aire. Se utilizó un sustrato de vidrio lavado y secado con nitrógeno. Una fina capa de oro de ~ 30 nm se cubrió con la mitad del sustrato (se utilizó para establecer el solapamiento correcto entre los láseres de bombeo y de sonda). Sobre la otra mitad, una solución de 2 mg/mL poli (clorhidrato de alilamina) (PAH) (Mw 58,000) se preparó en agua y se depositó sobre el sustrato de vidrio por 20 min. La muestra se volvió a lavar con agua y se secó con nitrógeno. La solución de nanopartículas de oro (diluidas en agua de 1/500, v:v) se depositó como una gota y se dejó reposar toda la noche.

La muestra preparada se ubicó en una celda sellada y se llenó con agua desionizada. Todos los productos químicos y las AuNPs utilizados en la preparación de las muestras se compraron de la empresa Sigma-Aldrich. Las nanopartículas fueron utilizadas como se recibieron, sin modificación de la superficie y sin ningún tipo de lavado. El índice de polidispersidad fue menor de 20% para las AuNPs (valor proporcionado por el fabricante).

1.3.2. Montaje experimental.

El experimento se basó en un sistema de muestreo óptico asíncrono de láser dual (ASOPs) [86,87]. Este sistema controla dos láseres de pulso de femtosegundos (ancho del pulso de 100 fs) con una razón de repetición de 80 MHz y permite fijar un retardo entre los pulsos y barrido de 0 a 12.5 nm cada 100s (10 kHz). La longitud de onda del láser de sonda se puede controlar entre 700 y 850 nm. La muestra se barrió por medio de etapas electromecánicas móviles, con un movimiento de pasos mínimos de 100 nm. Típicamente, se tomaron 30000 promedios por punto durante el barrido, que toma unos 9s para completarse. El sistema utiliza un máximo de 2 mW como potencia promedio en el láser de sonda y 1 mW en el láser de bombeo, medidos en la muestra correspondiente a energías de pulso de 25 a 10 pJ, y potencias de pico de 250 y 100 W, respectivamente. La respuesta del transductor se detecta por medio del monitoreo de la variación de la intensidad de baja frecuencia (< 30 MHz) de la luz del láser de sonda en el fotodetector, la que se registra y se promedia en un osciloscopio digital. Con este montaje, la señal detectada al retardo T sobre el osciloscopio digital, corresponde a un retardo real entre los pulsos láser de $T/8000$ y una frecuencia medida sobre el DSO de $8000 f_{scope}$.

Capítulo 2

Metodología para el desarrollo de las simulaciones de dinámica molecular clásica

2.1. Simulación de nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas: huecas y con contenido en su interior, tras el calentamiento por irradiación con pulsos láser de nanosegundos.

Las simulaciones de dinámica molecular clásica se desarrollaron haciendo uso del código profesional LAMMPS (Largescale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, de los Laboratorios Nacionales de Sandia, EE.UU.) [88,89], para entender los desplazamientos térmicos de una burbuja dentro de una partícula de oro esférica. Los resultados se analizaron con el programa OVITO [90], y el uso de scripts personales. Se han simulado tres casos diferentes: (i) una partícula de oro esférica hueca, (ii) una AuNP esférica con una burbuja de argón en su interior, y (iii) una partícula de oro esférica con una burbuja de agua en su interior.

Los primeros dos casos evolucionaron rápidamente (unos pocos picosegundos), mientras que, en el tercero, la AuNP se ha mantenido a una temperatura constante durante un tiempo largo (hasta 8 nanosegundos), lo que simula el calentamiento dentro de un horno.

Las muestras se calentaron de esa manera a diferentes temperaturas entre 1000 y 2000 K, mantenida durante alrededor de 1 ns en los casos (i) y (ii), y hasta 5 ns, para el caso (iii). Tanto la duración como la temperatura fueron elementos estudiados para comprender la influencia del gas inerte (argón) o del líquido (agua) en la dinámica de la partícula.

Cada simulación se llevó a cabo utilizando un potencial basado en el método del átomo embebido (EAM) para las interacciones Au-Au [91,92], mientras que, las interacciones H₂O-H₂O [88,89], [93,94] y Au-H₂O [95] se modelizaron utilizando una interacción SPC/fw. Para el caso de las interacciones Au-Ar [96] y Ar-Ar [97], se utilizaron potenciales de Lennard-Jones. Para reducir los tiempos de cálculo, se impuso un algoritmo SHAKE [63] para las moléculas de agua. Las ecuaciones de Newton se integraron utilizando el método Verlet de velocidades [Anexo A] implementado en el programa LAMMPS. La temperatura del sistema se controló con un reescalamiento de velocidades, utilizando un paso temporal de 2 fs.

El sistema simulado consistió en una nanopartícula de oro cristalina con estructura fcc (cúbica centrada en las caras) de 20 nm diámetro, con una cavidad de 6.66 nm de diámetro, ubicada en una posición ligeramente excéntrica, es decir, desplazada con respecto al centro de la nanopartícula en 1 nm para los casos (i) y (ii), y de 3.7 nm para el caso (iii).

La temperatura de las muestras se fijó inicialmente en 300 K. Entonces, la temperatura se elevó desde 300 K a la temperatura deseada por medio de un reescalamiento lineal de velocidades. En el caso de las nanopartículas de oro, hueca y con la cavidad con argón en su interior, la temperatura se incrementó durante 250 ps desde 300 K siguiendo una rampa lineal y se mantuvo constante hasta que el sistema dejó de evolucionar (alrededor de 1 ns). En el caso de la cavidad con agua en su interior, la temperatura se incrementó desde 300 K hasta 800 K y, desde 1500 K a 2000 K, con una velocidad de calentamiento de 1000 K/ns y, desde 800 K a 1500 K a 100 K/ns. A continuación, la temperatura se mantuvo constante durante unos 9 ns, hasta que se observó la expulsión del agua.

2.2. Simulación de AuNPs tras el calentamiento por irradiación con pulsos láser de femtosegundos.

Las simulaciones de dinámica molecular clásica se desarrollaron también por medio del código LAMMPS [98,99]. El sistema simulado consistió en un coloide de AuNPs esféricas y macizas irradiado con pulsos láser de femtosegundos. Específicamente, se tomó una esfera de oro fcc maciza, de 20 nm de radio ($\sim 2 \times 10^6$ átomos) a una temperatura inicial de 300 K. Debido a la rápida deposición de energía, asumimos que la partícula incrementa su temperatura adiabáticamente durante el período de duración del pulso.

Subsecuentemente, la disipación de calor conduce a un enfriamiento rápido [60], el que puede ser representado aproximadamente por una exponencial decreciente. La deposición de energía en el sistema electrónico no se consideró en este caso, porque ocurre en una escala de tiempo muy corto en comparación con la dinámica electrón-fonón. La transferencia de energía a la red cristalina a

través del acoplamiento electrón-fonón se ha representado aproximadamente mediante un incremento lineal en la temperatura hasta un valor máximo (entre 2000 y 4000 K) durante 7 ps, que es el tiempo de relajación electrón-fonón para nanopartículas de oro.

Esta aproximación ha sido utilizada con éxito para describir la dinámica de la forma de nanovarillas de oro después de la irradiación con pulsos láser de femtosegundos, donde la forma resultante tuvo buen acuerdo con los resultados experimentales [11]. Además, utilizando una aproximación rigurosa que considera la contribución de los electrones de la banda *d* vía densidad de estados obtenida por cálculos *ab initio*, Lin y Zhigilei [100] mostraron que el incremento de la temperatura de la red cristalina ocurre aproximadamente en la misma escala temporal.

En esta investigación no se tuvieron en cuenta los efectos que ocurren durante la transferencia de energía desde el sistema electrónico a la red cristalina. Debido a la dependencia compleja del acople electrón-fonón con la temperatura electrónica [100,101], no está claro que la fluencia del láser produzca una temperatura específica de la red cristalina. Sin embargo, se ha puesto el foco en la evolución de la red cuando se calienta a diferentes temperaturas, sin considerarse las fluencias necesarias para alcanzar las temperaturas. Dado que la fluencia puede controlarse muy fácilmente en los experimentos, esto no resta valor a las posibles aplicaciones prácticas derivadas de estas investigaciones.

La interacción entre los átomos de oro se modeló por medio de un potencial EAM (método del átomo embebido) [102], que reproduce muy bien varios parámetros importantes, tales como: las propiedades de la red cristalina, las constantes elásticas, el módulo de Young, las frecuencias de los fonones y la temperatura de fusión.

La disipación de calor desde la partícula al solvente se representó con un termostato de Langevin [103], (Anexo B). Este termostato modela la interacción de los átomos con un solvente implícito por medio de tres fuerzas: (i) una fuerza conservativa, calculada vía el potencial EAM [102], (ii) una fuerza de fricción o

viscosa con un término de amortiguamiento $F_f = - (m/\tau) v$, donde m es la masa de los átomos de Au, v su velocidad, y τ el parámetro de amortiguamiento) y (iii) una fuerza debido a los átomos del solvente a una temperatura determinada influyendo sobre las partículas de manera aleatoria y proporcional a $(k_B T m/\tau \Delta t)^{1/2}$, donde k_B es la constante de Boltzmann y Δt el incremento temporal en las simulaciones [99]. El parámetro de amortiguamiento τ tiene unidades de tiempo y determina cuán rápido se relaja la temperatura, que en caso de este trabajo debe considerarse inversamente relacionado con la razón de enfriamiento de la matriz, es decir, un tiempo de relajación pequeño implica una razón de enfriamiento alta y viceversa. Por tanto, las propiedades térmicas de ambientes diferentes se pueden modelar con el valor que se le asigne al parámetro τ .

Por ejemplo, un solvente acuoso se puede modelar utilizando un valor de $\tau = 60$ ps [104] mientras que un valor de $\tau = 350$ ps se ha demostrado experimentalmente que representa una partícula cubierta por moléculas surfactante en la concentración crítica micelar [60]. En general, las moléculas del surfactante actúan como una barrera térmica para la disipación de calor, es decir, mientras más alta sea la concentración del surfactante, más alta será el efecto de barrera térmica y, por lo tanto, más largos los valores de τ (tiempos de enfriamiento más lentos) [60].

Las matrices sólidas son también candidatos viables, por ejemplo, se ha reportado que la razón de enfriamiento de partículas de oro embebidas en una matriz de poli (alcohol vinílico) es de $\tau = 40$ ps [105]. El valor de $\tau = 120$ ps se incluyó para proporcionar un valor intermedio entre $\tau = 60$ ps y $\tau = 350$ ps. El valor de $\tau = 120$ ps puede representar experimentalmente el caso de nanopartículas en una solución acuosa con una concentración de CTAB por debajo de la concentración micelar crítica. El tiempo total de simulación varió entre 350 ps y 1 ns, con un incremento temporal de 1 fs.

2.3. Simulación de las oscilaciones mecánicas de las AuNPs tras ser calentadas por irradiación con pulsos láseres de femtosegundos.

Para las simulaciones de dinámica molecular clásica se utilizó el programa LAMMPS. El objetivo consistió en comprender mejor la dinámica de la forma de las nanopartículas de 15 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm de tamaño tras la irradiación con pulsos láser femtosegundo. Hemos utilizado un termostato de Langevin [106] (Anexo B) con una constante de amortiguamiento de $\tau = 60$ ps, para simular la disipación de calor desde la partícula al solvente. Se ha utilizado un potencial EAM para las interacciones Au-Au [91,92]. Se han tomado instantáneas de las configuraciones del sistema en intervalos de 1-5 fs (intervalos cortos al comienzo de las oscilaciones y más largos cuando las oscilaciones han disminuido).

Capítulo 3

Mecanismo de formación de AuNPs huecas tras la irradiación con pulsos láser de nanosegundos.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales (subsección 3.1) y de las simulaciones de dinámica molecular clásica (subsección 3.2) en relación con la irradiación de nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas en una suspensión coloidal con pulsos láser de nanosegundos.

3.1. Discusión de los resultados experimentales.

La primera evidencia que sustenta nuestra hipótesis se obtuvo cuando las nanoesferas de oro de 20 nm dispersadas en una solución acuosa de CTAC a 25 mM (i.e., el surfactante usado para la síntesis) [79] se irradiaron con pulsos láseres de 8 ns de duración a una longitud de onda de 532 nm y una tasa de repetición de 10 Hz (Figura 3.1).

Después de 3 minutos a una fluencia de 0.2 J/cm^2 , la banda de extinción de coloide de nanopartículas de 20 nm se ensanchó, sugiriendo una fragmentación o disminución del tamaño de los nanocristales (Figura 3.1 A). El análisis de la morfología de las nanopartículas por medio de microscopía electrónica confirmó la disminución del tamaño desde 21 ± 1 a 16 ± 2 nm, junto con el ensanchamiento de la distribución de los tamaños de las partículas (Figura 3.1 B,C).

Además, se observó la presencia de defectos (granos y fronteras) en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de barrido de campo oscuro (ADF-STEM) y alta resolución (HAADF-STEM) (Figura 3.1 D-G). Un análisis estadístico de estas imágenes reveló un incremento del 58% en el número de defectos después de la irradiación láser. El hallazgo más importante fue la observación de que un 17% de nanopartículas presentó una región de baja densidad, sugiriendo la presencia de una cavidad (Figura 3.1 C).

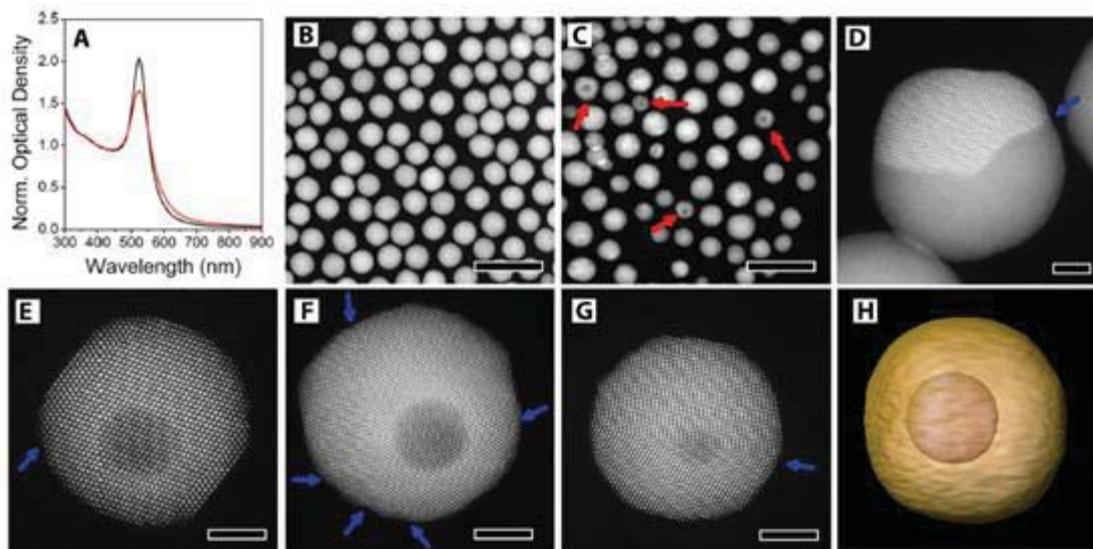


Figura 3.1: Irradiación de AuNPs de 20 nm durante 3 min con un pulso láser de 8 ns y longitud de onda 532 nm, una fluencia de 0.2 J/cm^2 , frecuencia de repetición de 10 Hz. Espectros de densidad óptica normalizados de las AuNPs antes (negro) y después (rojo) de la irradiación (panel A). Imágenes ADF-STEM de baja resolución de las AuNPs antes y después de la irradiación respectivamente (paneles B y C). Las flechas rojas indican ejemplos de AuNPs probables portando una cavidad. Imágenes HAADF-STEM de alta resolución mostrando la estructura atómica de las partículas con una frontera de grano (panel D) o planos gemelos y cavidades (paneles E y G). Las flechas azules apuntan a los planos gemelos. (panel H) Representación de volumen de la estructura 3D reconstruida revelando la presencia de una cavidad dentro de la nanopartícula de oro. Las barras de escala representan 50 nm (paneles B y C), 4 nm (panel D), 3 nm (panel E), y 4 nm (paneles F y G). Fuente: G. González-Rubio et al, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Sin embargo, debido a que las imágenes STEM corresponden a proyecciones 2D de objetos 3D, se utilizó la tomografía HAADF-STEM para confirmar la formación de cavidades dentro de los nanocristales (Figura 3.1 H) [107-109]. La cuantificación de la morfología 3D de 14 partículas con cavidades reveló un tamaño promedio de $14 \pm 4 \text{ nm}$, donde la cavidad promedio fue de $4 \pm 2 \text{ nm}$ y la distancia promedio entre la superficie de la nanopartícula y el borde más cercano de la cavidad fue de $3 \pm 1 \text{ nm}$. También se investigó el papel de la fluencia láser en el origen de las nanoestructuras huecas. La morfología y las dimensiones de las nanopartículas de oro permanecieron invariables bajo la irradiación con una fluencia reducida de 0.1 J/cm^2 , como reveló el análisis TEM (Figura 3.2 A)). En cambio, cuando la fluencia del pulso se incrementó a 0.3 J/cm^2 , se obtuvieron más especies fragmentadas, junto con una notable disminución del tamaño de las partículas [$13.5 \pm 2 \text{ nm}$ (Figura 3.2 B)]. En ninguno de estos casos se observó la formación de nanoestructuras con cavidades, lo que sugiere que el rango de

las fluencias que induce la formación de huecos en las nanopartículas de oro es bastante estrecho [43]. Además de los efectos de la fluencia del pulso, se ha demostrado que la concentración del surfactante puede influir en la transferencia de energía al medio [44].

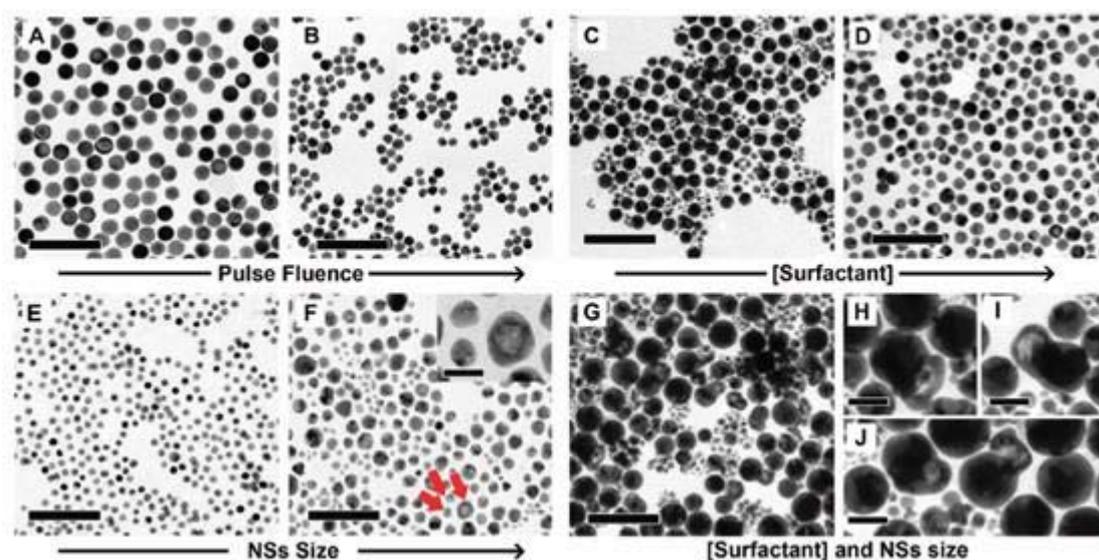


Figura 3.2: Análisis con microscopía de transmisión electrónica mostrando el efecto de la fluencia del pulso, la concentración del surfactante, y el tamaño de la partícula en la formación de AuNPs con cavidades. AuNPs obtenidas después de la exposición de AuNPs de 20 nm en una solución de CTAC a 25 mM a pulsos láseres de 0.1 y 0.3 J/cm², respectivamente (Paneles A y B). AuNPs resultantes de la irradiación de AuNPs de 20 nm con pulsos de 0.2 J/cm² en la presencia de CTAC a 1 y 100 mM, respectivamente (paneles C y D). Efectos de la irradiación con pulsos de 0.2 J/cm² sobre AuNPs de 10 y 40 nm, respectivamente, suspendidas en una solución de CTAC a 25 mM (paneles E y F). Las flechas rojas apuntan a partículas con cavidades, las que han sido aumentadas en el recuadro. Imágenes de baja y alta resolución de nanoestructuras producidas después de la irradiación de AuNPs de 40 nm en presencia de CTAC a 1mM (paneles G y H). Las flechas negras debajo de las imágenes indican la dirección del incremento de la magnitud. Las barras de escala representan 100 nm (paneles del A al G) y 20 nm (recuadro del panel F, y paneles del H al J). Fuente: G. González-Rubio et al, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Se ha observado que la concentración del surfactante tiene un efecto muy marcado en el proceso de fragmentación. Cuando la concentración de CTAC se reduce a su concentración micelar crítica (1.0 mM), se observan dos poblaciones de tamaños bien definidos, es decir, de 6 ± 2 y 18 ± 3 nm, después de la irradiación de nanopartículas de oro de 20 nm con pulsos de 0.2 J/cm² (Figura 3.2 C), pero las nanoestructuras huecas no se produjeron. Sin embargo, considerando la naturaleza del proceso, que puede incluir la fusión de las nanopartículas de oro, hemos encontrado muy relevante la forma irregular mostrada por una fracción de los productos. Con un incremento en la

concentración de CTAC de 25 a 100 mM (Figura 3.1 B a Figura 3.2 D), se suprimió este efecto y se formaron las cavidades nuevamente. Sin embargo, el mayor impacto sobre la morfología del nanocrystal y sobre la formación de las cavidades se encontró cuando se varió el tamaño de las nanopartículas irradiadas. Mientras que las nanopartículas de 10 nm (10 ± 1 nm) se ven menos afectadas por los pulsos láser (0.2 J/cm^2), las nanopartículas de 40 nm evolucionaron hacia un mayor número de nanoestructuras fragmentadas, algunas de ellas conteniendo cavidades grandes de ≤ 20 nm (Figura 3.2 E, F). En particular, la irradiación de nanopartículas de 40 nm a bajas concentraciones del surfactante (i.e., condiciones óptimas para inducir la fragmentación) favorece la formación de productos con formas irregulares y grandes cavidades (Figura 3.2 G-J).

Como resultado de la excitación láser, la banda del plasmón del coloide de nanopartículas de 40 nm se ensancha y se observa un incremento significativo en la absorción en el rango del infrarrojo cercano [i.e., mayor que el que se observa para las nanopartículas de 20 nm irradiadas]. El efecto del tamaño de las partículas se relaciona probablemente con dos efectos: el primero es que las partículas más grandes permanecen calientes por períodos más largos, porque el calor liberado depende de la razón volumen-superficie, que es proporcional a $1/R$ [110]; el segundo es que el mecanismo detrás de la formación de las cavidades puede involucrar el estiramiento de las nanopartículas de Au o pérdida de material. Por tanto, las partículas más grandes se ven menos afectadas por la pérdida de átomos y tienen más probabilidades de reensamblarse y también de tener cavidades grandes, como se ha visto en los experimentos.

La pregunta más interesante que surge es la del mecanismo que subyace en la formación de una cavidad dentro de las partículas. Se ha predicho a partir de cálculos numéricos que, bajo la irradiación con pulsos láser de femtosegundos, una nanopartícula de Au se expande y se forma una cavidad. Si la fluencia es lo suficientemente grande, el nanocrystal se estira hasta que se forman espacios en las paredes, después de lo cual, la nanopartícula puede fragmentarse [63]. Adicionalmente, se ha mostrado recientemente que, durante la irradiación con pulsos láser de picosegundos, se produce una fusión heterogénea en la

superficie, seguida por fluctuaciones de densidad excéntricas en la profundidad del nanocrystal, lo que está correlacionado direccionalmente con la polarización del láser incidente [111].

Nuestra hipótesis es que, durante la expansión, algo de materia puede entrar dentro de la partícula a través de los agujeros abiertos en la pared y se mantendrán atrapadas dentro cuando esta se enfría. La materia que entra en las partículas puede consistir en moléculas existentes en el solvente debido a las temperaturas y presiones tan altas (y desconocidas) que pueden darse. Es difícil decir si las moléculas de agua atrapadas son de agua líquida, vapor o un fluido supercrítico y/o moléculas de surfactante (o sus fragmentos). En este caso, el mecanismo puede ser específico de los pulsos láser de nanosegundos, porque con los pulsos láser de femtosegundos, las nanopartículas de Au permanecen calientes por un período menor (por unos pocos cientos de picosegundos), impidiendo que alguna materia entre en el nanocrystal. La presencia de materia atrapada en la cavidad es un indicador de su mecanismo de formación; por esta razón, se ha investigado si las cavidades están vacías o llenas de materia. En el primer caso, el calentamiento de las nanopartículas de Au debe favorecer la difusión de átomos de Au para llenar la cavidad [112], mientras que la presencia de materia debe ayudar a estabilizarla.

3.2. Simulaciones de dinámica molecular.

Se desarrollaron simulaciones de dinámica molecular para revelar la naturaleza de la cavidad y su contenido. Primero, se estudió la dinámica de esferas huecas de 20 nm a diferentes temperaturas entre 300 y 1500 K (Figura 3.3 a). A temperaturas menores de 1200 K, no hubo cambios notables ni en el tamaño de la cavidad ni en su posición durante el tiempo que duró la simulación (~1 ns). Sin embargo, a temperaturas de ≥ 1300 K (el punto de fusión del oro “macroscópico” es 1337 K), el tamaño de la cavidad disminuye hasta que el nanocrystal colapsa en una esfera maciza. En relación con el contenido de la cavidad, no se puede precisar la composición, pero asumimos que contendrá material orgánico del surfactante, moléculas de agua del medio o gases derivados de alguna de las dos sustancias o una combinación de gas y agua.

Sin embargo, desde el punto de vista del comportamiento mecánico de la estructura, el estado de agregación de la materia es más importante que su composición. Por tanto, se han realizado simulaciones de dinámica molecular de las cavidades llenas con un líquido (agua) y un gas (argón). El agua es el candidato más probable de encontrarse en la cavidad, mientras que el argón se escogió por simplicidad, considerando que los gases inertes son más fáciles de representar en las simulaciones de dinámica molecular ya que sus interacciones se representan por potenciales de Lennard-Jones.

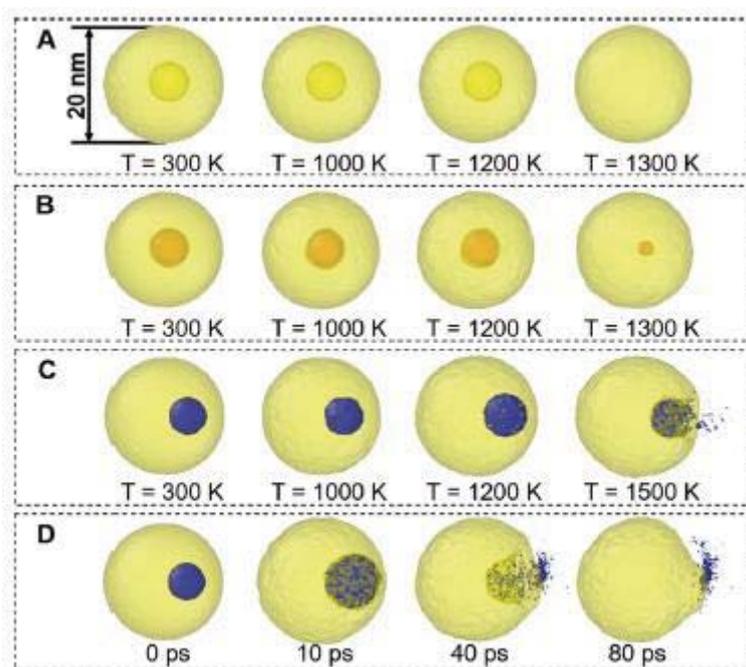


Figura 3.3: Resumen de los resultados de la dinámica molecular. Instantáneas de esferas de oro hueca (A), con Ar en su interior (B) y agua en su interior (C), en función de la temperatura. Instantáneas de la esfera de oro hueca con agua en su interior calentada a 2000 K en función del tiempo (D). El software de visualización OVITO se utilizó para generar las imágenes instantáneas [113].

La cavidad se llenó con 5017 moléculas de agua (i.e., 1 g/cm^3) a una presión de $\sim 10^5 \text{ Pa}$ (i.e., 1 atm) o con 200 átomos de argón, lo que se tradujo en una presión de $\sim 5 \times 10^6 \text{ Pa}$. Se utilizó una presión alta en el caso del argón porque, para el tamaño de la cavidad, se alcanza una presión de 10^5 Pa con unos pocos átomos de argón, lo que indica que, si la materia que entra a la cavidad es un gas, debe estar a alta presión. La cavidad llena de Ar (Figura 3.3 B) no mostró cambios a temperaturas de $\leq 1200 \text{ K}$, mientras que a $\geq 1300 \text{ K}$, no mostró ningún desplazamiento, pero se contrajo hasta que se alcanzó una presión de $\sim 10^8 \text{ Pa}$,

lo que no favorece la hipótesis de que tenga un gas compresible en el interior de la cavidad; por las altas presiones y la reducción del tamaño. Por otro lado, la cavidad llena de agua (Figura 3.3 C) se movió hasta la superficie exterior sin disminuir su tamaño y, lo que es más importante, el desplazamiento se pudo apreciar desde los 1200 K (i.e. por debajo del punto de fusión del oro). Se debe notar que el agua viaja colectivamente dentro de la nanopartícula de Au y que no se observó difusión de las moléculas individuales. Este desplazamiento colectivo genera una protrusión en el cristal en los momentos antes de la liberación. Una vez que ocurre la ruptura, se produce una liberación repentina de las moléculas de agua en todas las direcciones, seguido por el colapso de la superficie del nanocrystal. Entonces, la nanopartícula cierra el espacio vacío y se produce una zona plana con un poro.

El desplazamiento y liberación de agua desde el nanocrystal se acentúa con un incremento de la temperatura (i.e., el movimiento hacia afuera es más rápido a temperaturas más altas (Figura 3.3 D)). Un comportamiento similar se observó en una cavidad llena de átomos de argón a una presión de 10^8 Pa [i.e., conteniendo ~ 3000 átomos]. En todos los casos, la migración observada se puede explicar por la localización excéntrica de la cavidad. Este efecto crea una fuerza neta en la dirección de la pared más fina de la partícula de Au que hace que la cavidad se desplace en la misma dirección.

La prueba experimental de la presencia de materia en las cavidades se obtuvo de dos maneras: directamente, por medios espectroscópicos e, indirectamente, por medio del calentamiento de esferas huecas y haciendo imágenes de la evolución de la cavidad. La observación experimental del efecto del calentamiento sobre nanopartículas huecas individuales se puede realizar solamente mediante técnicas de microscopía electrónica. El uso de soportes de TEM avanzados ha posibilitado la investigación de nanomateriales bajo condiciones ambientales controladas, tales como elevadas temperaturas, presencia de gases o líquidos y aplicando voltajes [80,82,83]. Recientemente, se demostró la importancia de estudiar los cambios morfológicos inducidos por calor en nanopartículas metálicas complejas utilizando tomografía por haz de electrones [114-116]. En el caso que se trata en esta memoria, esta tecnología

permitió monitorear la evolución de cavidades en tres dimensiones al ser calentadas. Se observa que la cavidad, cuyo contenido es en principio desconocido, migra hacia la superficie externa de las nanopartículas de Au para temperaturas por encima de 1073 K (Figura 3.4 A-E), generándose una región plana en la superficie en buen acuerdo con las simulaciones de dinámica molecular (Figura 3.3 C). Mientras tanto, las observaciones estadísticas basadas en imágenes “2D HAADF-STEM” de 56 partículas con cavidades durante el mismo experimento de calentamiento reveló que la cavidad desaparece para temperaturas más allá del mismo umbral de temperatura en el 54% de tales partículas.

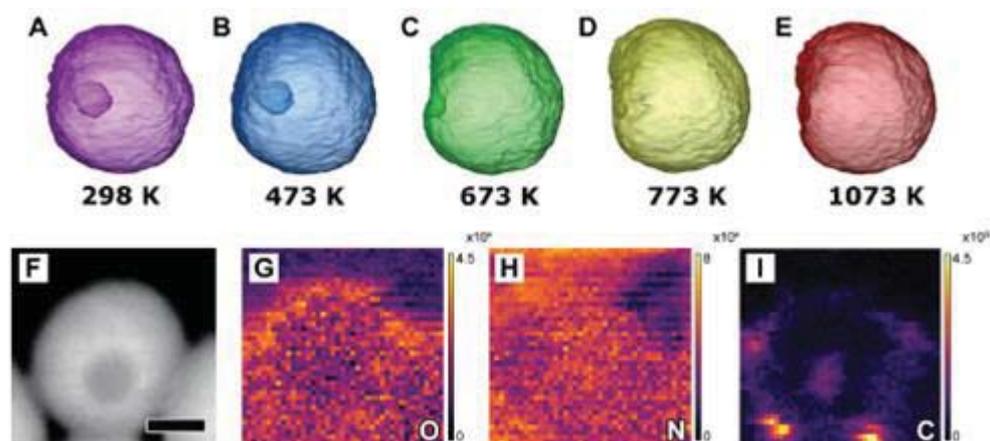


Figura 3.4: Representación de volumen de la morfología 3D de nanopartículas de oro con una cavidad durante el calentamiento in situ a la temperatura indicada y durante 5 min (A-E). Región barrida por las mediciones EELS (F). Mapas del oxígeno, nitrógeno y carbono en la región barrida, respectivamente (G-I). Fuente: G. González-Rubio et al. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

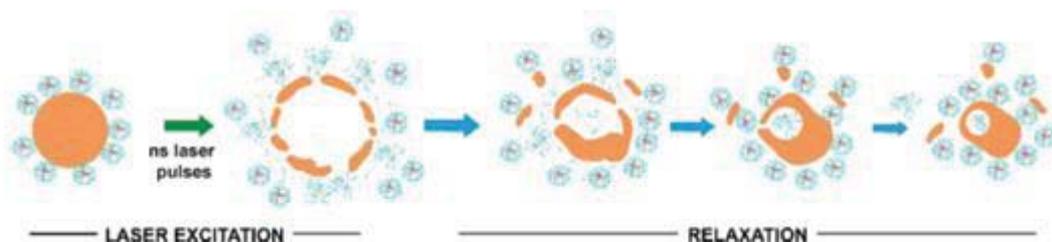


Figura 3.5: Mecanismo propuesto para la fragmentación y formación de nanopartículas de oro huecas por pulsos láser de nanosegundos. La excitación con pulsos láser de nanosegundos puede conducir a la fusión de las nanopartículas de oro. El estiramiento de las gotas líquidas produce espacios interiores y se induce la liberación de fragmentos por expansión. Durante el proceso de enfriamiento bajo condiciones específicas, la expansión puede ser contrarrestada por la penetración de algunas moléculas de agua y materia orgánica (derivada de las moléculas

surfactante) en el interior de las nanopartículas de oro, estabilizándose la cavidad de esta manera. Fuente: G. González-Rubio et al. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 670–677.

Después de los experimentos de calentamiento, la presencia de materia dentro de la cavidad se confirmó directamente a través de la detección de especies orgánicas por medio de mediciones de EELS. En los paneles F-I de Figura 3.4 se muestran los mapas resultantes para las distribuciones de oxígeno, nitrógeno y carbono. El oxígeno se origina a partir de los ligandos de la superficie (Figura 3.4 G). El nitrógeno se distribuyó uniformemente por toda la región barrida (Figura 3.4 H), lo que no es sorprendente considerando que la nanopartícula de oro estaba ubicada sobre un soporte de nitruro de silicio.

La región oscura en la esquina superior derecha de la Figura 3.4 H se puede atribuir a un daño provocado por el haz en el soporte de solo 5 nm de grosor. Las señales de ambos elementos, oxígeno y nitrógeno no muestran ningún aumento significativo en la región de la cavidad. El incremento local en la magnitud de la señal del carbono, en cambio, fue claramente visible dentro de la cavidad, indicando la presencia de compuestos orgánicos. El carbono puede también observarse sobre la superficie de las nanopartículas de oro, debido a la presencia de CTAC. Una concentración especialmente alta de carbono se detectó entre las partículas, debido a la acumulación de moléculas ligandos.

Los resultados de HAADF-STEM y EELS durante el calentamiento *in situ* confirmó la presencia de materia dentro de las nanopartículas de oro huecas, como un elemento esencial para generar cavidades estables dentro de las nanopartículas y así evitar su colapso. El desplazamiento de la cavidad hacia la superficie de la nanopartícula a altas temperaturas se puede explicar por la expansión isotrópica de la materia dentro de la cavidad, que experimenta una resistencia anisotrópica por parte del oro circundante, como predicen las simulaciones de dinámica molecular. Debido a que la mayoría de las cavidades son de alguna manera excéntricas (i.e., el grosor de las paredes no es homogéneo), la distribución de los átomos de Au alrededor de ellos no es la misma en todas las direcciones. Por tanto, al expandirse la materia atrapada en la cavidad, los átomos de Au contribuyen con una fuerza neta actuando en la dirección de la pared más fina y facilitando la migración de la cavidad. Por lo

tanto, nuestra hipótesis consiste en que la transformación de una nanoesfera de oro maciza en una nanoesfera hueca a partir de la irradiación con pulso láser de nanosegundos, puede estar mediada por la fusión del nanocrystal de Au. El subsecuente estiramiento de las gotas líquidas resultantes conlleva a la aparición de espacios y, a energías suficientemente altas, en una expansión, se pueden liberar fragmentos (Figura 3.5). Bajo condiciones más bien específicas, tales como las investigadas en este estudio, la expansión puede ser contrarrestada y una pequeña cantidad de agua (probablemente como un fluido supercrítico, debido a las altas presiones y temperaturas involucradas) y materia orgánica (proveniente de las moléculas surfactantes) entraría en las nanopartículas de oro a través de los espacios creados durante la expansión y permanecerían atrapadas durante el proceso de enfriamiento (recristalización).

De esta manera, además de las nanopartículas de Au fragmentadas, típicamente observadas en experimentos de pulsos láser de nanosegundos, también se producirían algunas nanopartículas huecas de Au (Figura 3.5).

En resumen, se ha demostrado que el efecto de los pulsos láser de nanosegundos en nanopartículas de Au puede controlarse por una combinación entre la fluencia del pulso láser y la concentración del surfactante. De hecho, la formación de nanoestructuras huecas se ha observado solo bajo ciertas condiciones específicas. Se ha encontrado adicionalmente que la presencia de materia atrapada dentro de la cavidad es crucial para estabilizar la nanoestructura hueca, lo que se confirmó mediante una combinación de simulaciones de dinámica molecular y microscopía electrónica avanzada.

Las simulaciones de dinámica molecular clásica del proceso de calentamiento de las nanoesferas con cavidades llenas de agua o de gas revelaron una migración de la cavidad hacia la superficie. Por otro lado, el calentamiento de nanoestructuras que contengan cavidades vacías (o llenas de gas a baja presión) conduciría al colapso total (o parcial, hasta que el gas alcanza una presión lo suficientemente alta) de toda la estructura. Los experimentos de calentamiento *in situ* durante la caracterización de las nanopartículas huecas por tomografía HAADF-STEM reveló un comportamiento similar al predicho por la

dinámica molecular de nanopartículas de oro llenas de agua. La expansión isotrópica de átomos embebidos en la nanopartícula llevó a una distribución anisotrópica del estrés, resultando en un desplazamiento de la cavidad interna hasta la superficie de la partícula. Se obtuvo una confirmación adicional de esta hipótesis a partir del análisis por EELS, que reveló la presencia de carbono en el interior de las cavidades.

Estos resultados proporcionan elementos importantes para la comprensión de la dinámica de interacción de pulsos láser de nanosegundos con nanoesferas plasmónicas de Au, y del mecanismo de fragmentación para fluencias altas.

La posibilidad de retener materia del medio durante la expansión térmica de nanopartículas de Au, puede ser un primer paso hacia el desarrollo de métodos novedosos y efectivos para la preparación de nanoestructuras huecas. La materia atrapada puede ser liberada subsecuentemente por medio de un calentamiento convencional o irradiación con láseres cortos ultrarrápidos, con potenciales aplicaciones, por ejemplo, al almacenamiento y liberación controlada de líquido o gas desde el interior. Además, las altas temperaturas alcanzadas durante la formación de nanopartículas de oro, después de la excitación con pulsos láser de nanosegundos, puede conducir a nuevos progresos en catálisis donde se pueden alcanzar condiciones de reacción no convencionales por medio de un calentamiento local dentro de las nanocavidades.

Capítulo 4

Simulaciones de la forma de AuNPs esféricas y cálculos de campo tras la irradiación con pulsos láser de femtosegundos.

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones de dinámica molecular clásica (subsección 4.1) y cálculo de las propiedades ópticas (subsección 4.2) en relación con la irradiación de nanopartículas de oro (AuNPs) esféricas en una suspensión coloidal con pulsos láser de femtosegundos.

4.1 Simulaciones de dinámica molecular.

El proceso subyacente que conduce a la formación de nanopartículas huecas se representa esquemáticamente en la Figura 4.1.

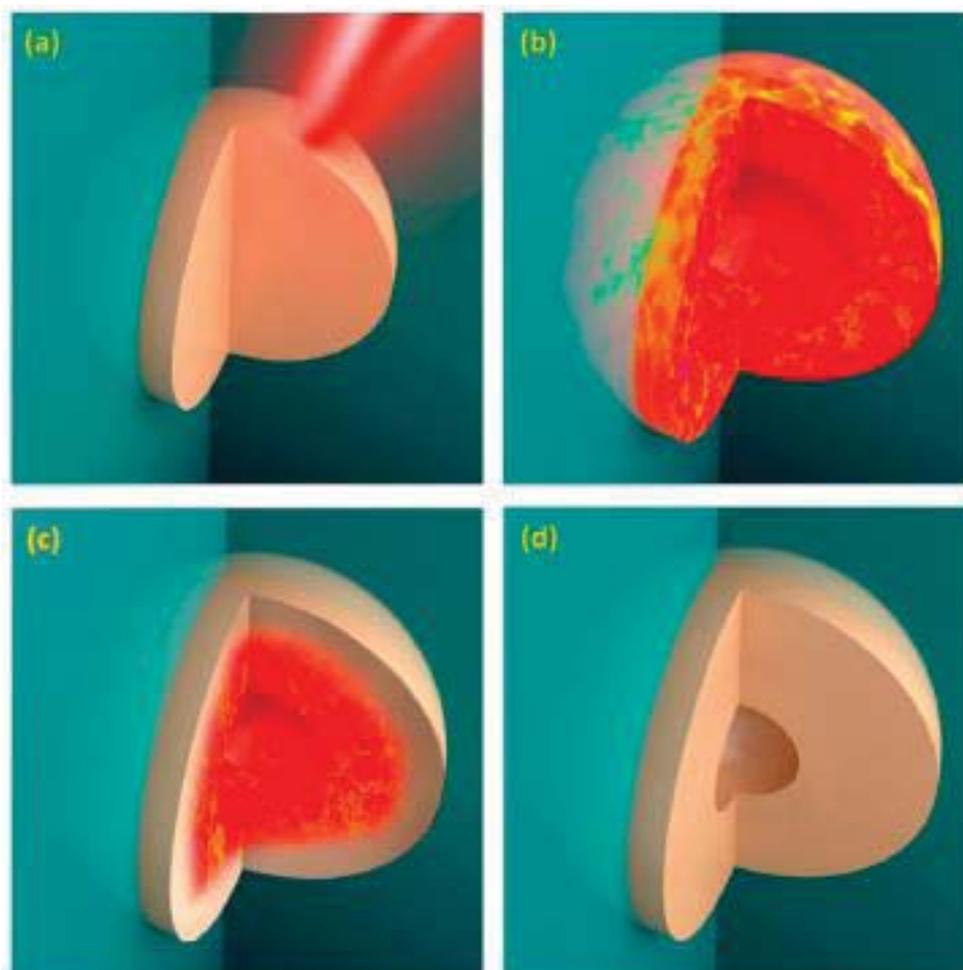


Figura 4.1: Representación esquemática del proceso de formación de nanoesferas huecas por irradiación con un pulso láser de duración femtosegundo. después que la partícula maciza (a) es irradiada con un pulso láser femtosegundo, se funde y se expande (b), originándose un casquete formado por un material fundido. Finalmente, (c) si el proceso de enfriamiento es lo

suficientemente rápido, la partícula no cambia más, preservándose la cavidad formada a temperaturas más altas, eventualmente produciéndose una nanoesfera hueca estable (d). Fuente: J. C. Castro-Palacio *et. al.*, J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 5108-5114.

Una vez que la nanopartícula absorbe un pulso láser femtosegundo, se funde y se expande, formándose una cavidad vacía en su interior. La partícula fundida se enfría siguiendo uno de dos posibles caminos, dependiendo de la tasa de enfriamiento. Durante el enfriamiento lento, la partícula evoluciona hacia una forma más estable termodinámicamente: una esfera sólida. Sin embargo, si se produce un enfriamiento rápido, la partícula no tiene suficiente energía para retornar a su forma original en un período corto. De esa manera, permanece en una forma metaestable y su cavidad interior se preserva.

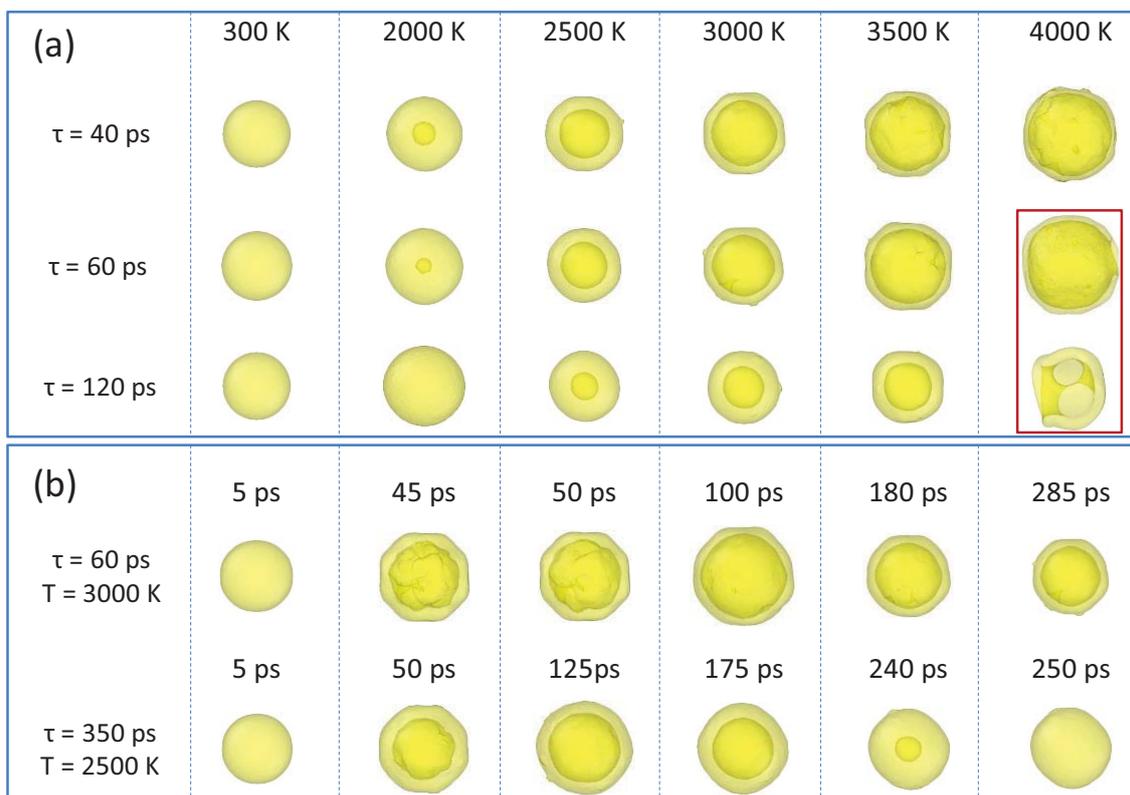


Figura 4.2: Resumen de las simulaciones de dinámica molecular. En el panel a), se muestran configuraciones instantáneas para nanopartículas de 20 nm de radio, calentadas hasta la temperatura indicada y enfriadas hasta 300 K utilizando diferentes valores del parámetro de amortiguamiento de Langevin, τ . Las imágenes dentro del rectángulo rojo indican, que, para esta condición, se expulsan algunos cientos de átomos de la nanopartícula y, en vez de un cascaron continuo, se obtiene una estructura irregular con varios espacios vacíos en la pared. En el panel b) se muestran configuraciones instantáneas de la evolución intermedia para nanopartículas de oro de 20 nm de radio calentadas hasta la temperatura indicada y enfriadas hasta 300 K utilizando diferentes valores de τ . Se ha utilizado el programa de visualización OVITO para obtener las instantáneas [113].

Asumiendo que las partículas iniciales tienen una dispersión pequeña en la forma, es de esperar que el proceso produzca nanopartículas huecas muy similares entre sí, con una respuesta óptica similar. Por lo tanto, no es necesario un proceso de purificación complejo para separar las nanopartículas huecas deseadas. La posibilidad de controlar el proceso de formación de cavidades conduce a control completo de las propiedades ópticas de estas estructuras. Este es el primer paso hacia la formulación de aplicaciones importantes, tales como captura, almacenamiento y liberación de hidrógeno. Además, la posibilidad de concentrar la energía del láser en una pequeña región se puede utilizar, por ejemplo, para activar una reacción química, soldar nanopartículas o separar moléculas previamente unidas a la nanopartícula [117].

La Figura 4.2 muestra un conjunto de instantáneas seleccionadas de la dinámica molecular. En todos los casos (Figura 4.2 a), las nanopartículas se calentaron hasta la temperatura máxima indicada y se enfriaron hasta temperatura ambiente con diferentes valores del parámetro del termostato de Langevin (Anexo B). Se puede observar que la formación de nanoesferas huecas con una cavidad interior esférica con radio cambiante y, en relación con esto, casquetes de diferente grosor, dependiendo de las condiciones de irradiación. Las cavidades se forman para valores de temperatura de 2500–3500 K y valores de la constante del termostato de Langevin de $\tau = 40, 60, \text{ and } 120 \text{ ps}$, mientras que la formación no se manifiesta para tasas de enfriamiento muy bajas ($\tau = 350 \text{ ps}$, ver la fila inferior en la Figura 4.2 b). Específicamente, hemos observado que las cavidades interiores se forman siempre después de la irradiación (i.e., el calentamiento), pero se contraen durante el enfriamiento, al menos que este último se produzca lo suficientemente rápido. Para temperaturas más altas se produce la emisión de átomos y, después del enfriamiento, se observa una estructura irregular con varios espacios vacíos en la pared, al menos que se aplique un enfriamiento más rápido. A 4000 K y un enfriamiento caracterizado por $\tau = 40 \text{ ps}$, solo se observa un cascarón con una pared continua y suave. Siendo más precisos, se debe ir con cuidado a la hora de interpretar los resultados obtenidos para altas temperaturas. En primer lugar, porque nos acercamos (aunque aún estamos por

debajo) al rango de energía en el que se produce fragmentación por explosión de Coulomb [58], efecto que no se considera en nuestra metodología. Por otro lado, el apantallamiento de carga reducido, creado por los electrones calientes excitados puede debilitar localmente los enlaces interatómicos entre los iones de oro [111,118]. Por lo tanto, puede pasar también que el aumento de la movilidad de los átomos, producida por este fenómeno de lugar a cavidades más grandes que las predichas por nuestro modelo. Finalmente, la formación de burbujas puede ocurrir para temperaturas más elevadas, afectando potencialmente la tasa de enfriamiento (i.e. estabilización de la cavidad), pero esto no debe ser un problema por las siguientes dos razones. En primer lugar, Nguyen *et al.* han determinado experimentalmente que las burbujas aparecen alrededor de los 300 ps después de la deposición de energía [119]. Bajo las condiciones de enfriamiento rápido (imprescindible para la formación de cavidades), esto significa que la partícula debe estar fría cuando se formen las burbujas. En segundo lugar, una conclusión similar puede extraerse de un simple análisis energético. Si asumimos una nanopartícula con un radio de 20-40 nm y un calor latente de vaporización del agua de 2.4×10^6 J/kg, [120] encontramos que la energía requerida para evaporar una capa de 5 nm de agua es 0.5–1.7 MeV. Estos valores están en el mismo orden de magnitud con la energía que depositamos en la partícula para incrementar la temperatura de la red cristalina, asegurando que este último debe haber caído considerablemente cuando aparecen las burbujas.

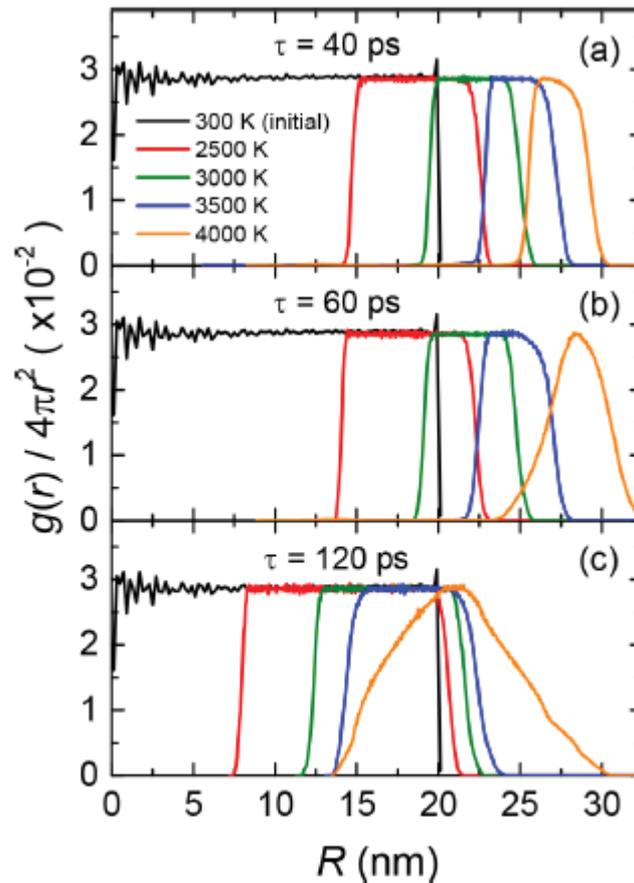


Figura 4.3: Función de distribución radial de los átomos de una partícula, para algunas temperaturas seleccionadas y para diferentes valores del parámetro del termostato de Langevin, (a) $\tau = 40$ ps, (b) $\tau = 60$ ps y (c) $\tau = 120$ ps. La función de distribución radial inicial a 300 K (línea negra) se incluye para todos los paneles, como referencia.

A partir de la función de distribución radial presentada en la Figura 4.3, se puede apreciar las condiciones óptimas para la formación de nanopartículas huecas. Solo se aprecian pequeñas diferencias morfológicas para los casos con $\tau = 40$ y 60 ps, excepto para las partículas calentadas a alrededor de 4000 K, donde solo los enfriamientos más rápidos permiten la formación de nanoestructuras huecas con un casquete bien definido. En general, los enfriamientos rápidos dan lugar a la formación de cavidades más grandes mientras que lo opuesto ocurre con el grosor de la pared del casquete: mientras más grandes los valores de τ más gruesos serán los casquetes.

A partir de estos resultados, se pueden hacer dos observaciones significativas. Por un lado, la temperatura máxima alcanzada por la nanopartícula debido a la excitación láser (i.e., relacionado directamente con la fluencia) determina la

formación de nanoestructuras huecas. De esa manera, no se crearán cavidades para temperaturas entre 1800 y 2000 K (a 1800 K ya no se observan), mientras que para temperaturas más altas de $\sim 3500\text{--}4000$ K, algunos átomos son expulsados obteniéndose estructuras irregulares. Por otro lado, se aprecia que la tasa de disipación de calor (el parámetro τ) es un factor crítico que permite la estabilización de nanoesferas huecas formadas después de la excitación láser.

En general, estas observaciones podrían constituir la base para un método de producción de nanopartículas huecas estables por medio de irradiación de esferas sólidas con láseres de femtosegundos de duración. Nuestras simulaciones indican que los parámetros experimentales fundamentales son la fluencia láser (energía depositada en la nanopartícula) y la tasa de enfriamiento (las propiedades térmicas de la matriz).

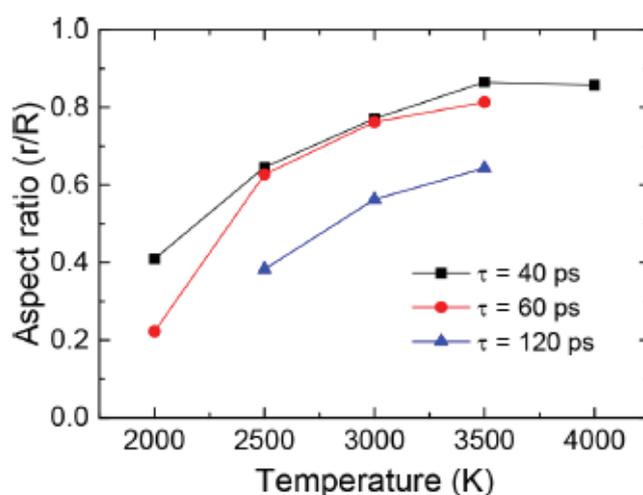


Figura 4.4: Relación entre el radio de la cavidad y el radio exterior para una nanoesfera hueca, en función de la temperatura máxima alcanzada después de la excitación láser, para diferentes parámetros del termostato de Langevin.

Es interesante que la razón entre los radios interno y externo de las nanoesferas huecas (relación de aspecto) se puede controlar mediante una combinación de la fluencia del pulso láser femtosegundo y la tasa de enfriamiento (concentración del surfactante de las partículas en una solución acuosa), como se muestra en la Figura 4.4. Con las tasas de enfriamiento de 40 and 60 ps se obtienen proporciones altas entre los radios (>0.6) para temperaturas por encima de 2500 K, mientras que para $\tau = 120$ ps, se obtienen también proporciones altas entre

los radios (>0.5) para temperaturas mayores que 3000 K. En este contexto, las nanopartículas huecas con una razón alta entre los radios interno y externo son interesantes por dos razones: (i) la respuesta óptica de las nanopartículas se puede controlar de manera precisa, como se describe más adelante, y (ii) las cavidades son lo suficientemente grandes para almacenar materia (ej., hidrógeno para aplicaciones energéticas).

4.2 Cálculo de la respuesta óptica para diferentes tamaños de las nanopartículas y en función de la forma y la longitud de onda.

En la Figura 4.5, se muestra la respuesta óptica de nanopartículas esféricas huecas para diferentes tamaños, en función de la razón entre sus radios interior y exterior y de la longitud de onda. La posición del LSPR (valores máximos en los mapas de colores) cambian apreciablemente solo para razones entre los radios superiores a 0.6. A partir de este valor, la posición del LSPR depende fuertemente de la razón entre los radios. Este comportamiento puede entenderse mejor a partir de la teoría de hibridación del plasmón [121].

En esta teoría, la LSPR de las nanopartículas huecas puede verse como la interacción entre los modos del plasmón de una esfera y de una cavidad. Su hibridación crea dos modos nuevos, uno enlazante y otro anti-enlazante, localizados a altas y bajas energías, respectivamente. Estos modos se corresponden con las interacciones simétricas y antisimétricas, respectivamente, entre los modos del plasmón de la esfera y de la cavidad [121,122].

La fortaleza del acople se controla por el grosor de la pared del casquete. Por lo tanto, el modo del plasmón enlazante (representado en la Figura 4.5 C) se desplaza hacia el rojo mientras más fina se hace la pared y este efecto se hace más evidente para razones entre los radios mayores de 0.6. De acuerdo con nuestras simulaciones, estas condiciones se alcanzan para razones de enfriamiento rápido (i.e. $\tau \leq 60$ ps) y una temperatura máxima por encima de 2500 K. Por otro lado, se necesita una temperatura de al menos 3000 K para preservar una razón entre los radios interno y externo grande con una tasa de enfriamiento más lenta ($\tau = 120$ ps).

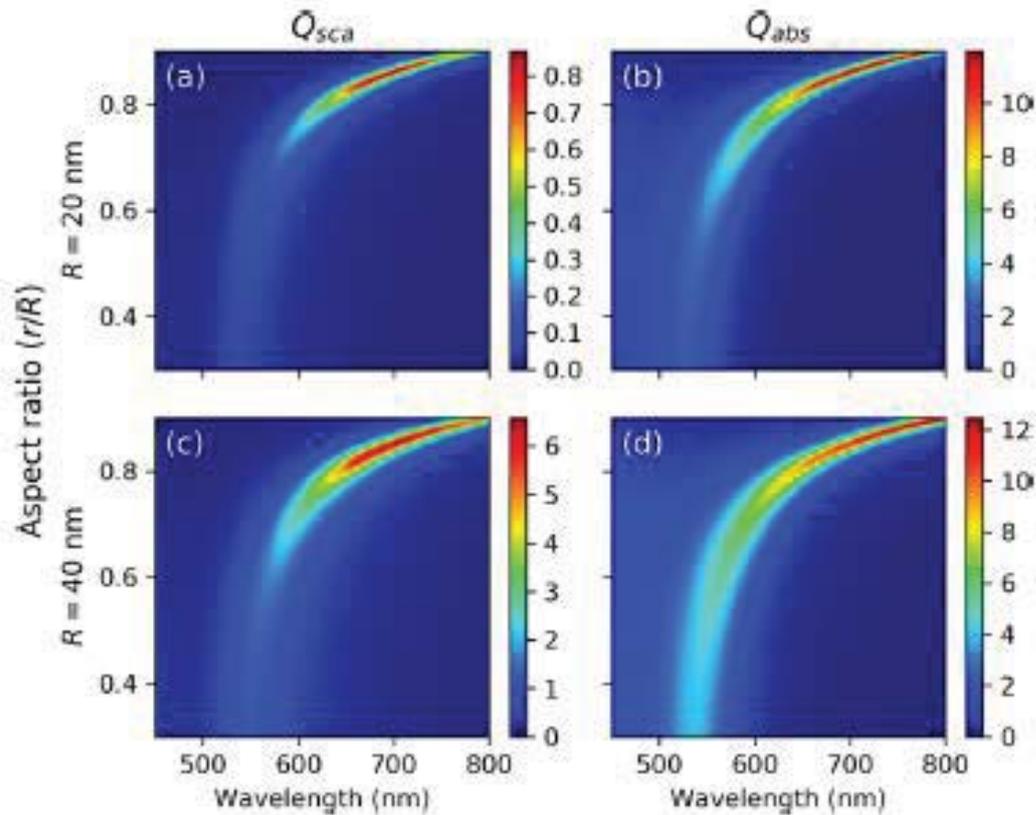


Figura 4.5: Eficiencias en la dispersión (Q_{sca}) y en la absorción (Q_{abs}) de una nanopartícula de oro hueca en función de la razón entre los radios internos y externos y la longitud de onda del láser para 20 nm y 40 nm de radio de las nanopartículas. La fila superior representa (a) la dispersión y (b) la eficiencia en la absorción para 20 nm de radio. La fila inferior representa (c) la dispersión y (d) la eficiencia en la absorción para 40 nm de radio.

Es importante conectar los parámetros de las simulaciones con los de los experimentos para una aplicación exitosa del método para la fabricación de nanopartículas. Vale la pena notar que, para nanopartículas en medios acuosos, los surfactantes juegan un papel de barrera térmica afectando las tasas de enfriamiento. En otras palabras, la concentración del surfactante se relaciona con el enfriamiento exponencial decreciente, por ejemplo, para bajas concentraciones se aprecia un $\tau \sim 60$ ps [123], mientras que la concentración micelar crítica representa un valor de $\tau \sim 350$ ps, tal y como reportan los experimentos [119]. Sin embargo, estos son valores aproximados, y puede que se requiera alguna optimización de los valores de la concentración del surfactante. Finalmente, no está claro si el agua es el mejor medio para la producción de nanoesferas huecas, es una cuestión que no está clara. Existen experimentos de nanoesferas de oro en poli(alcohol vinílico), que reportan una

constante de enfriamiento de 40 ps, [124], lo que hace que estas matrices sean candidatos muy atractivos.

Por otro lado, nuestros resultados indican que las cavidades se forman solo si la máxima temperatura alcanzada por la nanopartícula después de la excitación láser está entre 2500 y 3500 K. Sin embargo, se necesitará seguramente alguna optimización experimental para encontrar la fluencia requerida para producir nanopartículas huecas con el aspecto deseado. La razón para esto es que la eficiencia de transferencia de energía desde los plasmones a la red puede ser tan baja como del 75 % [11]. Por ejemplo, asumiendo una transferencia de energía en el rango de 70-90 %, una nanopartícula de 20 nm de radio, con una $Q_{abs} = 5$, el rango de fluencias necesario para incrementar la temperatura de una desde 300 K a 2500-3500 K, grosso modo, está entre 30 y 60 J/m². De esa manera, se espera que las dimensiones finales de las nanopartículas resultantes dependan del valor de la fluencia. Este es un punto fuerte del método, porque la fluencia del láser es un parámetro fácil de cambiar en los experimentos, lo que debe permitir seleccionar la respuesta óptica de manera controlada.

Los resultados de este capítulo ilustran una metodología basada en simulaciones, para la fabricación de nanoesferas huecas de oro. Los resultados permiten saber las condiciones de temperatura y características del medio para que se produzcan las cavidades. Las simulaciones son complementadas con cálculos de campo de las nanopartículas, ya que estas últimas permiten ilustrar las características de los plasmones en dependencia de los parámetros seleccionados para el láser.

Capítulo 5

Estudio de la dinámica de las oscilaciones de AuNPs esféricas tras la irradiación con pulsos láser de femtosegundos.

En este capítulo se exponen las simulaciones de dinámica molecular clásica desarrolladas para profundizar en los experimentos *pump-probe* con nanoesferas plasmónicas de oro de la referencia [78].

Tras la irradiación láser y consecuente deposición de energía, las partículas vibran, lo que se puede medir mediante la fuerte modulación producida en la sección eficaz de dispersión. La vibración mecánica de las AuNPs esféricas, después de la absorción de la energía de pulsos láser ultracortos, las convierte en generadores termoelásticos eficientes de ondas de sonido y, por tanto, en excelentes candidatos para transductores luz-sonido en diversas aplicaciones.

En resumen, las ondas de sonido son generadas cuando la partícula es iluminada con un pulso láser corto de bombeo (duración fs) y, por otro lado, un segundo pulso láser de sonda detecta los cambios en la intensidad de la luz reflejada o transmitida debidos a los cambios de tamaño en la partícula, producidos por la vibración mecánica. Sin embargo, hay un segundo efecto que puede modificar el tamaño de la nanopartícula y, en consecuencia, su sección eficaz efectiva. Este efecto es la expansión térmica lineal, resultante del incremento de temperatura producido por la energía depositada con el láser de bombeo. El coeficiente de expansión térmica lineal del oro en K^{-1} , es [125],

$$\alpha(T) \times 10^6 = 12.00269 + 0.00953 \cdot T - 8.4 \times 10^{-6} \cdot T^2 + 5.43 \times 10^{-9} \cdot T^3 \quad (5.1)$$

La variación del tamaño puede determinarse como $\Delta d = d_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$.

En la Figura 5.1 se muestran las variaciones de las propiedades ópticas en función de la temperatura para una partícula con un radio inicial de 68 nm que se expande siguiendo la ley descrita en la ecuación 5.1. Los cambios son pequeños, pero se pueden notar, particularmente en la región de la LSPR (500 – 700 nm).

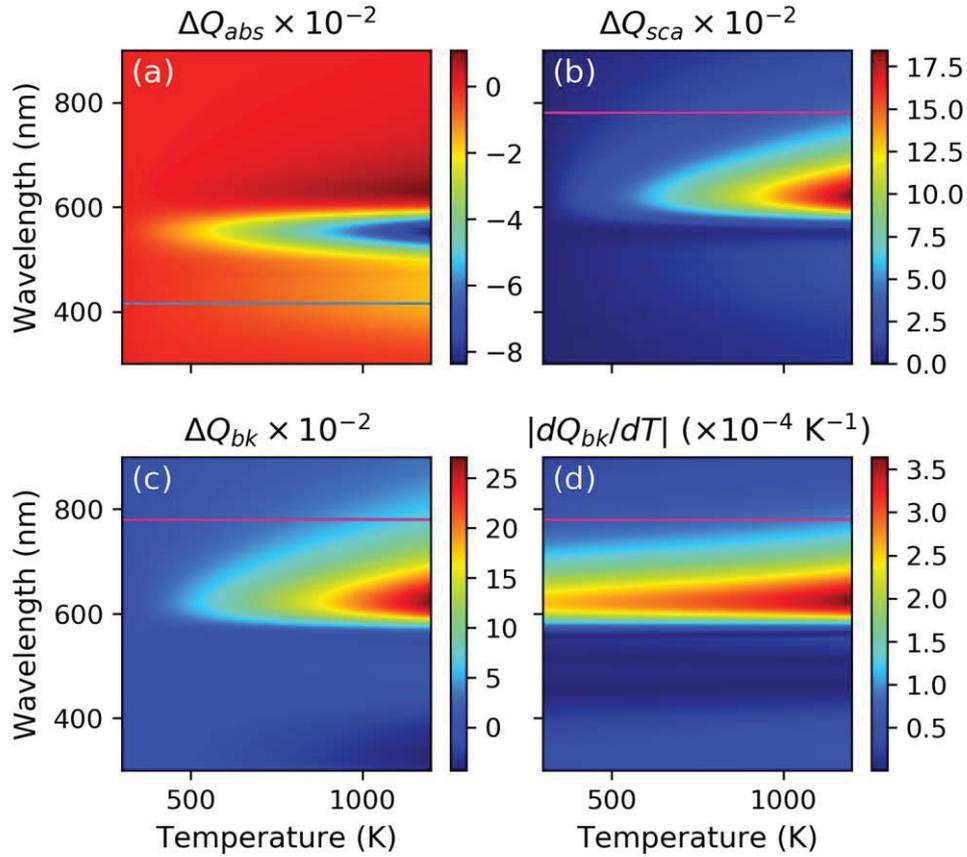


Figura 5.1: Propiedades ópticas de las nanopartículas en función de la temperatura y la longitud de onda. Eficiencia de la absorción (a), de la dispersión (b) y la retrodispersión (c) de radar, calculadas para una partícula con un radio inicial de 68 nm. (d) Sensibilidad óptica, definida como la derivada de la eficiencia de retrodispersión de radar con respecto a la temperatura. Las líneas horizontales representan la longitud de onda del pulso de bombeo (azul) y las del pulso láser de sonda (color rosa).

Los datos de las oscilaciones del radio medio de las esferas se pueden ajustar con la siguiente expresión:

$$y = y_0 + A \cdot e^{-t/\tau_0} \cdot \sin(2\pi ft - \varphi_0) + B \cdot e^{-t/\tau_1} \quad (5.2)$$

La ecuación 5.2 incluye los tres términos relacionados con las componentes de la oscilación de la partícula, es decir, la línea de base (primer término), el amortiguamiento de las oscilaciones (segundo término) y el amortiguamiento del radio medio (tercer término). A partir de este ajuste se pueden obtener la frecuencia de las oscilaciones de la partícula, así como las constantes de tiempo τ_0 y τ_1 . La primera de ellas se relaciona con el amortiguamiento de las oscilaciones de la partícula y especulamos que la segunda depende de la razón

de enfriamiento de la partícula. En otras palabras, nuestra hipótesis es que τ_1 se relaciona directamente con el cambio en la sección eficaz de dispersión producida por la expansión de la partícula.

La variación del radio se ajustó con la ecuación 5.2. Los resultados se resumen en la Figura 5.2. Se aprecia que, en todos los casos, los parámetros de amortiguamiento τ_0 y τ_1 que se obtienen en el ajuste son similares entre sí y al parámetro del termostato de Langevin utilizado en la simulación ($\tau = 60$ ps). Se debe notar que ambos, la constante de amortiguamiento de las oscilaciones y la caída exponencial envolvente, están determinadas por el termostato de Langevin.

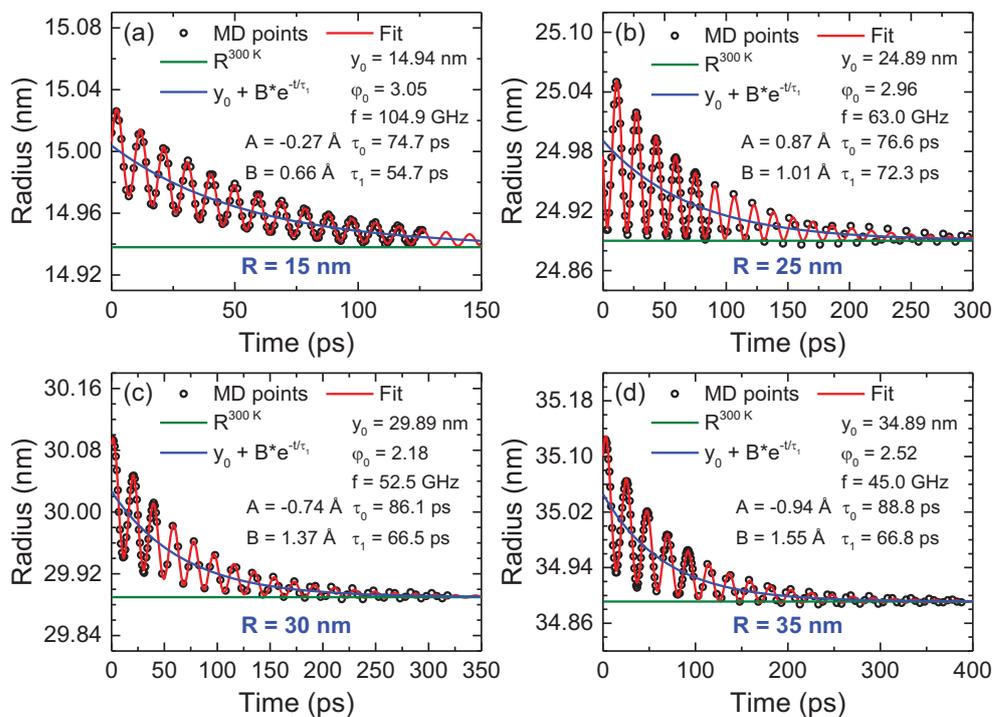


Figura 5.2: Ajuste del radio medio de las nanopartículas con radio inicial (a) 15 nm, (b) 25 nm, (c) 30 nm y (d) 35 nm. Los parámetros del ajuste se muestran en cada gráfico. Las líneas continuas verde y azul representan, respectivamente, el radio de la partícula a 300 K y el decrecimiento exponencial del radio medio, es decir, sin considerar las oscilaciones.

La Figura 5.3 muestra las variaciones esperadas de las propiedades ópticas producidas por las oscilaciones obtenidas de las simulaciones de dinámica molecular de una partícula de 35 nm de radio Figura 5.2d. También hemos calculado los mismos valores para dos partículas ficticias con el mismo

comportamiento oscilatorio, obtenido mediante la asignación de valores de y_0 de 70 nm (Figura 5.4) y 105 nm (Figura 5.5). Las oscilaciones presentadas en las últimas dos figuras no son físicas (la frecuencia depende del tamaño de las partículas), pero son útiles para entender el efecto del tamaño en la variación de las propiedades ópticas. En el caso de las partículas pequeñas (Figura 5.3), el comportamiento es muy simple. Las variaciones en la absorción, dispersión y backscattering son casi idénticas y ocurren preferiblemente en la longitud del LSPR. Además el incremento en el tamaño de la partícula con respecto al radio inicial, $R_0 = 35$ nm, produce un aumento en todas las eficiencias.

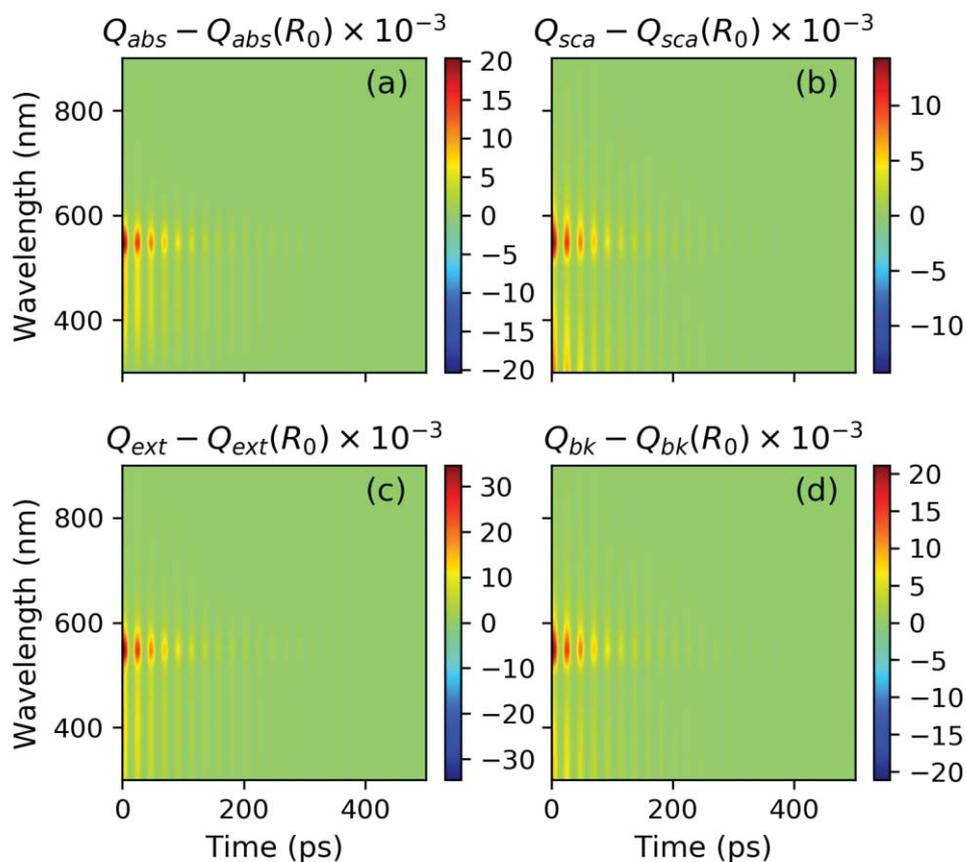


Figura 5.3: Variación de las eficiencias de la (a) absorción, (b) dispersión, (c) extinción y (d) retrodispersión de radar en función del tiempo, para las oscilaciones descritas en la figura 3d (partículas con un radio inicial de $R_0 = 35$ nm).

La variación de las propiedades ópticas es un poco más complicada para las partículas de tamaño intermedio (Figura 5.4). En primer lugar, la variación máxima de la señal ocurre para frecuencias diferentes en la absorción y en la dispersión.

En segundo lugar, el signo de la variación también cambia: un incremento en el radio de la partícula produce un incremento (disminución) en la eficiencia de la dispersión (absorción). Esto permite tener una buena sensibilidad en la detección a diferentes longitudes de onda, dependiendo de la magnitud medida.

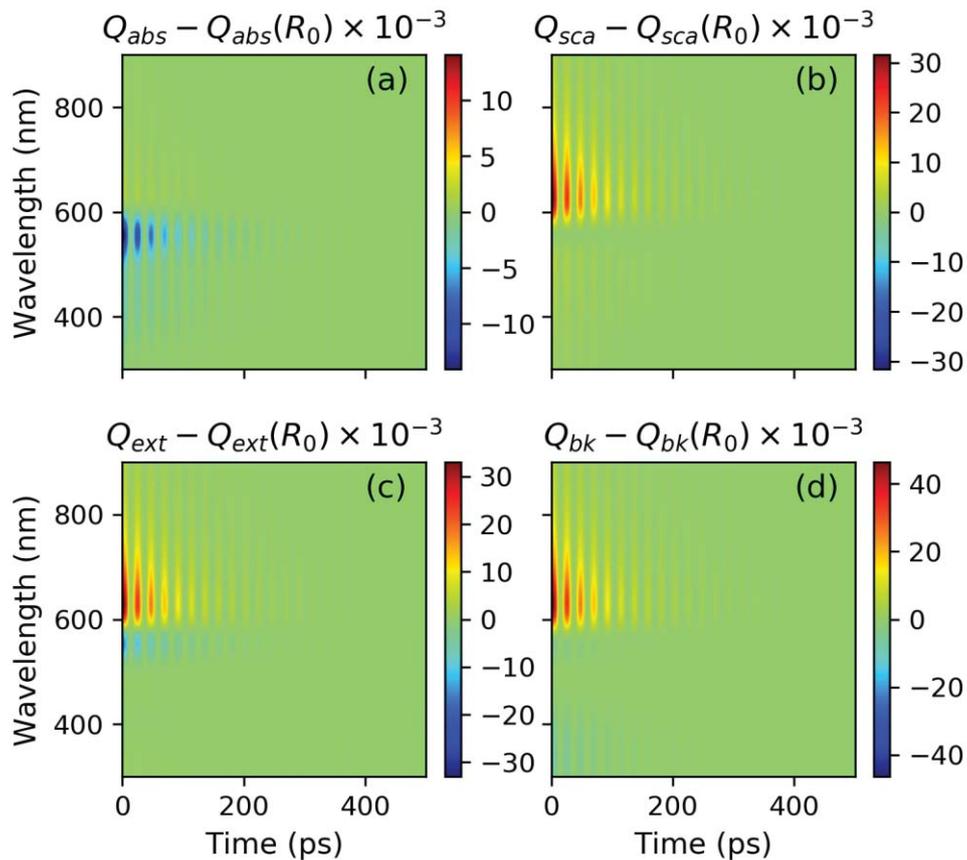


Figura 5.4: Variación de las eficiencias de la (a) absorción, (b) dispersión, (c) extinción y (d) dispersión de radar en función del tiempo, para las oscilaciones descritas en la figura 3d (y_0 se cambió a 70 nm para representar una partícula con este radio inicial).

Finalmente, las propiedades ópticas de las partículas más grandes varían mucho más como resultado de las oscilaciones de las partículas (Figura 5.5). La eficiencia de la dispersión y la absorción exhibe un comportamiento diferente, como en el caso de las partículas de tamaño medio. Además, en este caso puede pasar que la misma señal tenga diferentes rangos de longitudes de onda con cambios significativos. Hay regiones uniformes donde la señal es proporcional al radio de la partícula y en otras, donde tiene una relación inversa.

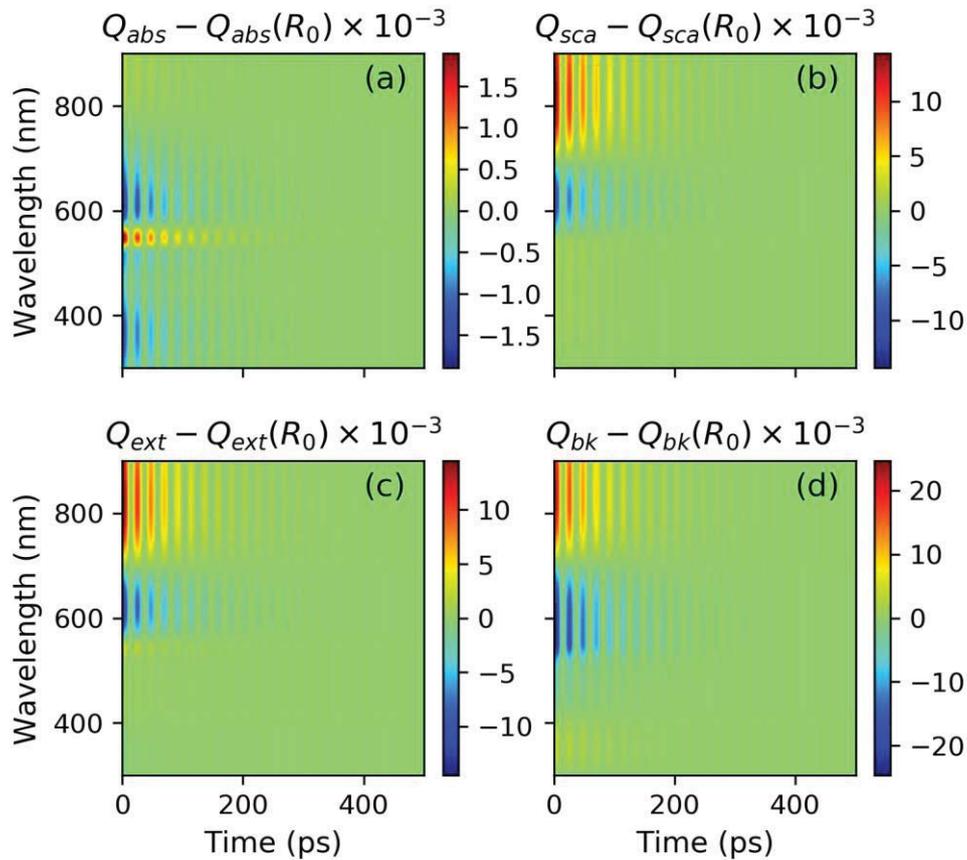


Figura 5.5: Variación de las eficiencias de la (a) absorción, (b) dispersión, (c) extinción y (d) retrodispersión de radar en función del tiempo para las oscilaciones descritas en la figura 3d (yo se cambió a 105 nm para representar una partícula con este radio inicial).

El comportamiento diferente de las tres partículas se puede entender mejor a partir de las variaciones en la sensibilidad de la detección en función del tamaño y la longitud de onda (Figura 5.6). En el caso de las partículas más pequeñas (línea azul), ocurre en una región donde el incremento de tamaño también conduce a un incremento en la sensibilidad. La partícula de tamaño intermedio (línea roja) está muy cerca del máximo de sensibilidad, por tanto, para algunas longitudes de onda la sensibilidad se incrementa con el tamaño y, para otras, decrece. Además, en este caso la sensibilidad para la dispersión difiere de la sensibilidad para la absorción. La conjunción de todo esto produce el comportamiento observado para esta partícula.

Finalmente, la partícula más grande (línea verde) está en una región donde hay dos islas de alta sensibilidad. En una de estas islas (para longitudes de onda más largas), la partícula se localiza en una región donde la sensibilidad siempre

disminuye cuando su tamaño se incrementa, mientras que en la otra isla (para longitudes de onda pequeñas) se encuentra cerca del máximo, por lo tanto, para estas longitudes de onda se comporta de manera similar a las partículas de tamaño intermedio. Para esta partícula, se incrementa el efecto de tener una sensibilidad diferente para la absorción y dispersión.

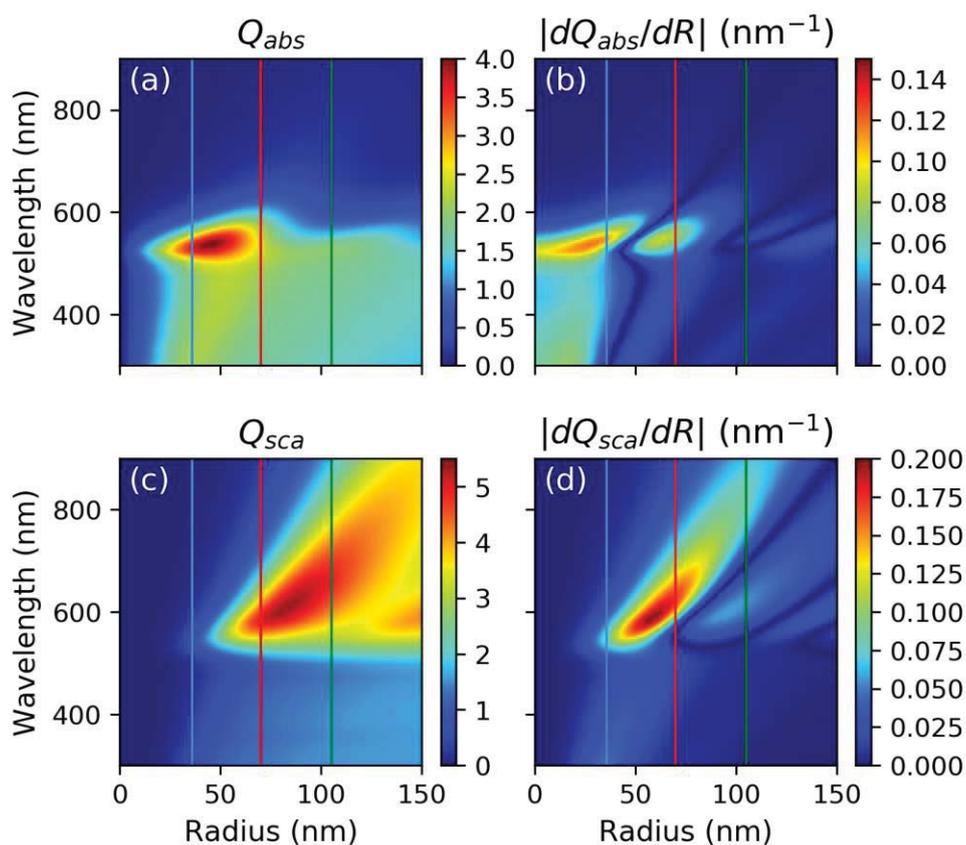


Figura 5.6: Propiedades ópticas de las nanopartículas de oro en función del radio de la partícula y la longitud de onda. Eficiencias de absorción (a) y de dispersión (c). La sensibilidad óptica, definida como la derivada de la eficiencia de absorción (panel b) y de dispersión (panel d) con respecto al radio. Las líneas verticales representan los tres radios utilizados para determinar la variación de las propiedades ópticas en función del radio.

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos, hemos calculado las propiedades ópticas de nanopartículas de oro en función del tamaño y de la longitud de onda de la luz (Figura 5.7). En particular, a partir de la sensibilidad óptica (Figura 5.7d), derivada de la eficiencia de retrodispersión de radar con respecto al radio), se puede ver claramente que la longitud de onda del láser sonda está lejos de ser ideal.

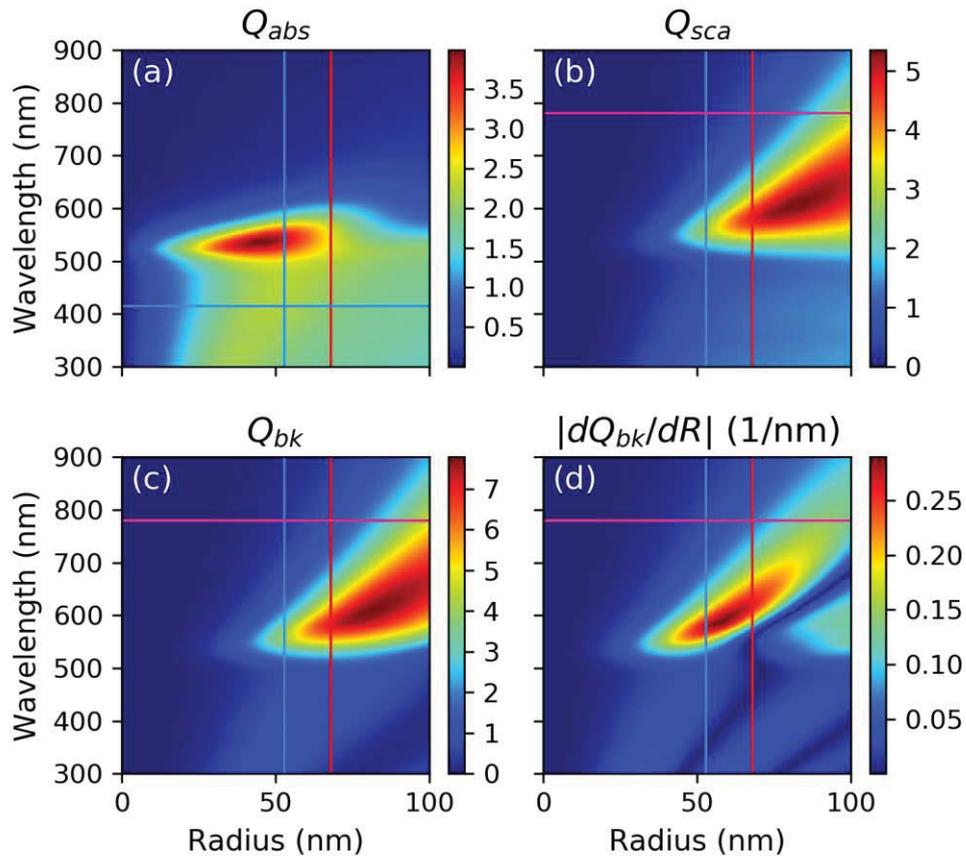


Figura 5.7: Propiedades ópticas de las nanopartículas en función del radio y la longitud de onda. Eficiencia de la (a) absorción, (b) la dispersión y (c) de retrodispersión de radar. Sensibilidad óptica (d), definida como la derivada de la eficiencia de retrodispersión de radar con respecto al radio. Las líneas verticales representan indican dos partículas de radio diferente, la A (rojas) y la C (azules). Las líneas horizontales representan la longitud de onda del láser de bombeo (azul) y de sonda (rosa).

La frecuencia de vibración depende de las propiedades del material, es decir, el tamaño de la partícula y en menor medida, el medio circundante. Asumimos que solo el modo de respiración principal se excita porque la partícula es pequeña y se calienta uniformemente en una escala de tiempo más corta que el período de vibración. Además, los modos de vibración de orden superior deben amortiguarse en gran medida en comparación con el modo de respiración principal. Para partículas con un diámetro mayor que unos pocos nanómetros, la mecánica continua es válida y las constantes elásticas deben ser utilizadas [126]. Por lo tanto, las propiedades acústicas de una nanoesfera pueden describirse en términos de las vibraciones de un cuerpo homogéneo elástico inmerso en un medio homogéneo [126,127]. Asumiendo un acoplamiento débil entre la esfera y el medio, y un amortiguamiento débil, se pueden obtener expresiones

simplificadas para el modo principal de respiración de la frecuencia de las nanoesferas ($n=0$) y para el amortiguamiento de este modo y el medio, respectivamente [126,127],

$$f_0 \approx \frac{v_L^{(s)}}{2 \cdot R} \quad (5.3)$$

$$\gamma_0 \approx \frac{\rho^{(m)} v_L^{(m)}}{\rho^{(s)} R} \quad (5.4)$$

donde $\rho^{(m)(s)}$ y $v_L^{(m)(s)}$ son, respectivamente, la densidad y la velocidad longitudinal del sonido (L) del medio (m) y esfera (s).

La frecuencia de vibración expresada en la ecuación 5.3 se representa en la Figura 5.8, junto con las frecuencias de vibración obtenida del ajuste a las simulaciones de dinámica molecular y datos experimentales. Para el cálculo, hemos utilizado los siguientes $\rho^{\text{Au}} = 19.7 \text{ g/cm}^3$, $\rho^{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ g/cm}^3$ y $v_L^{\text{Au}} = 3240 \text{ m/s}$ [126]. Se puede ver que en todos los casos el acuerdo entre las frecuencias teóricas y reales es excelente.

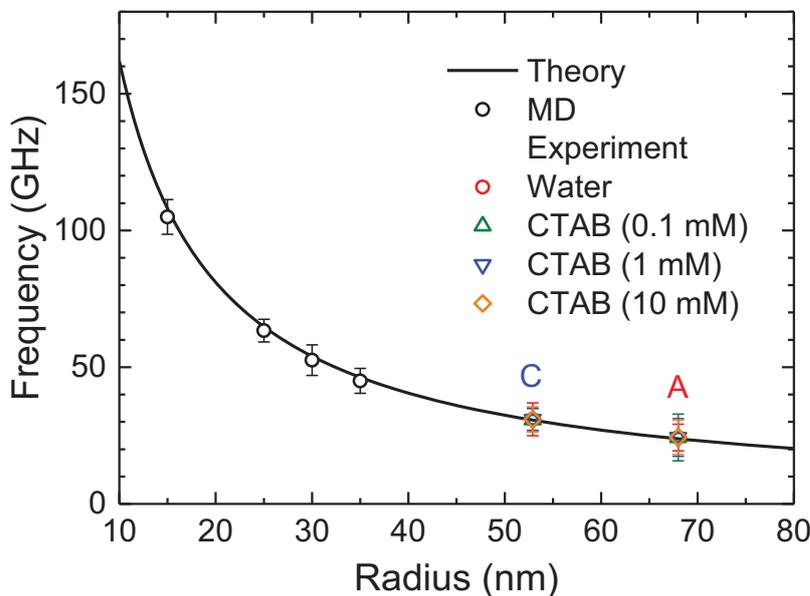


Figura 5.8: Frecuencias de las oscilaciones en función del radio de la partícula. La línea continua negra representa la frecuencia teórica representada en la ecuación 5.3. Los círculos negros representan la frecuencia obtenida para las diferentes partículas. Los símbolos rojos, verdes y naranja representan la frecuencia obtenida para la misma partícula con radio 68 nm, inmersa, respectivamente, en agua y en una solución acuosa de CTAB con una concentración de 0.1 mM y 10 mM.

Conclusiones

Las simulaciones de dinámica molecular han permitido explicar el mecanismo de formación de cavidades en nanopartículas de oro esféricas (integradas en un coloide de nanopartículas), previamente irradiadas con pulsos láser de nanosegundos. Las cavidades se estabilizan solo cuando las moléculas del medio circundante (ej., agua, materia orgánica del surfactante) quedan atrapadas durante la irradiación láser. En el caso contrario, se produce el colapso de las cavidades y se recuperan las esferas cristalinas de antes de la irradiación. La concentración del surfactante estabilizador de las partículas, el uso de fluencias de láser moderadas y el tamaño de las partículas, determinan la eficiencia y características del proceso. Los resultados experimentales y de la simulación sugieren la existencia de un balance sutil entre los procesos de calentamiento y enfriamiento. El primero induce la expansión y paso a un estado amorfo y, el segundo, la subsecuente recristalización manteniendo en su interior el material atrapado.

A partir de las simulaciones de dinámica molecular clásica de la segunda parte de la presente memoria (Capítulo 4), se ha propuesto un método para producir nanopartículas de oro esféricas huecas mediante la irradiación con pulsos láser de femtosegundo. Los resultados indican que las cavidades se forman en el rango de temperaturas de 2500-3500 K (para nanoesferas de 20 nm de radio, lo que se traduce a la fluencia del láser en el rango 30–60 J/m²). Sin embargo, la tasa de enfriamiento, τ , resultó ser un parámetro crucial en la estabilización de las nanopartículas. Así, para evitar el colapso de las cavidades durante el proceso de relajación, se necesita un enfriamiento caracterizado por $\tau < 120$ ps. En la práctica, los valores de τ para un solvente acuoso serían $\tau = 60 - 120$ ps, porque se deben utilizar surfactantes para evitar la agregación de las nanopartículas en el coloide, los que al mismo tiempo hacen que la disipación de calor sea más lenta. Entre los agentes estabilizantes, los surfactantes tales como el CTAB, son probablemente de los más atractivos para la implementación práctica de este método; ya que permiten el control del enfriamiento, a partir de la concentración de la solución. Las matrices sólidas, como poli(alcohol vinílico),

son también atractivas debido a que permiten una razón de enfriamiento rápido ($\tau < 40 \text{ ps}$). Los resultados de este trabajo se pueden sumar a los esfuerzos de muchos grupos de investigación que buscan el desarrollo de aplicaciones potenciales de nanopartículas plasmónicas en campos tales como la producción y almacenamiento de energía.

El estudio con dinámica molecular clásica de las oscilaciones de nanoesferas plasmónicas de oro durante su enfriamiento, después de haber sido irradiadas con pulsos láser de femtosegundos (Capítulo 5), describe los experimentos *pump-probe* desarrollados al respecto y confirman que las nanopartículas de oro pueden ser excelentes candidatos a transductores luz-sonido en diversas aplicaciones.

Conclusions

The molecular dynamics simulations carried out in this work have explained the mechanism of cavity formation in gold nanoparticles (in a colloid solution) which were previously irradiated with nanosecond laser pulses. The cavities stabilize only when the molecules of the solvent (e.g. water, organic matter from the surfactant) get trapped in the inside of the cavity during the irradiation time. Without any matter inside the cavities collapse and crystalline solid spheres are formed again. The concentration of the surfactant, a moderate fluency of the laser pulse and the size of the nanoparticles are important factors that determine the efficiency and main characteristics of the process. The results from the experiments and simulations combined suggest that there is a subtle balance between the heating and cooling process. The first induces the expansion and leads to an amorphous state in the nanoparticles. The second leads to the recrystallization while the trapped matter remains in the cavity.

The MD simulations in the second part of this work (Chapter 4) establish a method to produce hollow AuNPs by means of irradiation with femtosecond laser pulses. The results show that cavities are formed for temperatures ranging from

2500 to 3500 K (for a radius of 20 nm and a laser fluency ranging from 30 to 60 J/m²). However, the cooling rate, τ , is a very important parameter for the stabilization of the nanoparticles. In order to avoid the collapse of the AuNPs during the relaxation process a cooling rate of $\tau < 120$ ps was necessary. In practice, the values of τ for an aqueous solvent would be $\tau = 60 - 120$ ps as surfactant should be used to avoid the aggregation of the nanoparticles. The thermal properties of the colloid should be also considered as they can slow down the cooling process.

Among the surfactant agents, CTAB is probably one of the most attractive for the practical implementation of this method as they allow to control the cooling process by tuning the concentration of the solution. The solid matrices, like poli(alcohol vinylic), are also very attractive as they allow for a fast cooling rate ($\tau < 40$ ps). The results of this work can join the efforts of many research groups that seek the development of potential applications of the plasmonic nanoparticles in areas such as the storage and harvesting of energy.

The study of the oscillations of plasmonic nanospheres upon irradiation with femtosecond laser pulses (Chapter 5) allowed to describe the related *pump-probe* experiments and to confirm that the AuNPs can be excellent candidates for light-sound transducers in different applications.

Referencias bibliográficas

- [1] Gordon, J. P.; Zeiger, H. J.; Townes, C. H. The Maser New Type of Microwave Amplifier, Frequency Standard, and Spectrometer. *Phys. Rev.* 1955, 99, 1264–1274.
- [2] Maiman, T. H. Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby. *Phys. Rev. Lett.* 1960, 4, 564–566.
- [3] Shank, C. V.; Ippen, E. P. Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. *Appl. Phys. Lett.* 1974, 24, 373–375.
- [4] Zewail, A. H. Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 5660–5694.
- [5] Demotröder, W. *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*; Springer-Verlag: Berlin, 2003.
- [6] Dieter, B. *Laser Processing and Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 2000.
- [7] Mafuné, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9111–9117.
- [8] Yang, S.; Cai, W.; Zeng, H.; Xu, X. Ultra-fine β -SiC quantum dots fabricated by laser ablation in reactive liquid at room temperature and their violet emission. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 7119–7123.
- [9] Russo, P.; Hu, A.; Compagnini, G.; Duley, W. W.; Zhou, N. Y. Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots. *Nanoscale* 2014, 6, 2381–2389.
- [10] Hunter, B. M.; Blakemore, J. D.; Deimund, M.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Müller, A. M. Highly Active Mixed-Metal Nanosheet Water Oxidation Catalysts Made by Pulsed-Laser Ablation in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 13118–13121.
- [11] González-Rubio, G.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Reshaping, Fragmentation, and Assembly of Gold Nanoparticles Assisted by Pulse Lasers. *Acc. Chem. Res.* 2016, 49, 678–686.
- [12] Zhang, Q.; Tan, Y. N.; Xie, J.; Lee, J. Y. Colloidal Synthesis of Plasmonic Metallic Nanoparticles. *Plasmonics* 2009, 4 (1), 9–22.

- [13] Coman, C.; Leopold, L. F.; Rugină, O. D.; Barbu-Tudoran, L.; Leopold, N.; Tofană, M.; Socaciu, C. Green Synthesis of Gold Nanoparticles by Allium Sativum Extract and Their Assessment as SERS Substrate. *J. Nanopart. Res.* 2014, 16 (1), 2158.
- [14] Scarabelli, L. Recent Advances in the Rational Synthesis and Self-Assembly of Anisotropic Plasmonic Nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* 2018, 90 (9), 1393–1407.
- [15] Khlebtsov, N. G.; Dykman, L. A. Optical Properties and Biomedical Applications of Plasmonic Nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2010, 111 (1), 1–35.
- [16] Díaz, M.; Martínez, L.; Ruano, M. M.; Llamasa P, D.; Román, E.; García-Hernández, M.; Ballesteros, C.; Fermento, R.; Cebollada, A.; Armelles, G.; Huttel, Y. Morphological, Structural, and Magnetic Properties of Co Nanoparticles in a Silicon Oxide Matrix. *J. Nanopart. Res.* 2011, 13 (10), 5321–5333.
- [17] Rodríguez-Montelongo, S. A.; González-Hernández, J.; Macias, A. H.; Silva-Ramírez, A. S.; Castillo Martin del Campo, C. G.; Gutiérrez-Hernández, J. M.; Ruiz, F.; González-Ortega, O. Synthesis, Characterization, and Toxicity of Hollow Gold Nanoshells. *J. Nanopart. Res.* 2018, 20 (11), 311.
- [18] Höller, R. P. M.; Dulle, M.; Thomä, S.; Mayer, M.; Steiner, A. M.; Förster, S.; Fery, A.; Kuttner, C.; Chanana, M. Protein-Assisted Assembly of Modular 3D Plasmonic Raspberry-like Core/Satellite Nanoclusters: Correlation of Structure and Optical Properties. *ACS Nano* 2016, 10 (6), 5740–5750.
- [19] Herzog, J. B.; Knight, M. W.; Natelson, D. Thermoplasmonics: Quantifying Plasmonic Heating in Single Nanowires. *Nano Lett.* 2014, 14 (2), 499–503. (10) Pirzadeh, Z.; Pakizeh, T.; Miljkovic, V.; Langhammer, C.; Dmitriev, A. Plasmon-Interband Coupling in Nickel Nanoantennas. *ACS Photonics* 2014, 1 (3), 158–162.
- [20] Pirzadeh, Z.; Pakizeh, T.; Miljkovic, V.; Langhammer, C.; Dmitriev, A. Plasmon-Interband Coupling in Nickel Nanoantennas. *ACS Photonics* 2014, 1 (3), 158–162.
- [21] Walters, C. M.; Pao, C.; Gagnon, B. P.; Zamecnik, C. R.; Walker, G. C. Bright Surface-Enhanced Raman Scattering with Fluorescence Quenching from Silica Encapsulated J-Aggregate Coated Gold Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2018, 30 (5), 1705381.
- [22] Ma, W.; Mao, J.; Hao, C.; Xu, L.; Xu, C.; Kuang, H. Chiral Semiconductor Nanorod Heterostructures with High Photocatalysis Activity. *Appl. Catal., B* 2019, 245, 691–697.

- [23] Steinlechner, C.; Junge, H. Renewable Methane Generation from Carbon Dioxide and Sunlight. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57 (1), 44–45.
- [24] Lee, J.-H.; Cho, H.-Y.; Choi, H. K.; Lee, J.-Y.; Choi, J.-W. Application of Gold Nanoparticle to Plasmonic Biosensors. *Int. J. Mol. Sci.* 2018, 19 (7), 2021.
- [25] Argyropoulos, C.; Monticone, F.; D'Aguanno, G.; Alù, A. Plasmonic Nanoparticles and Metasurfaces to Realize Fano Spectra at Ultraviolet Wavelengths. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103 (14), 143113.
- [26] Jiang, J.; Li, H.; Zhang, L. New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis. *Chem. Eur. J.* 2012, 18 (20), 6360–6369.
- [27] Li, S.; Zhang, J.; Kibria, M. G.; Mi, Z.; Chaker, M.; Ma, D.; Nechache, R.; Rosei, F. Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity of Laser Ablated Au Nanoparticle Decorated BiFeO₃ Nanowires under Visible-Light. *Chem. Commun.* 2013, 49 (52), 5856–5858.
- [28] Priebe, J. B.; Karnahl, M.; Junge, H.; Beller, M.; Hollmann, D.; Brückner, A. Water Reduction with Visible Light: Synergy between Optical Transitions and Electron Transfer in Au-TiO₂ Catalysts Visualized by in Situ EPR Spectroscopy. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 52 (43), 11420–11424.
- [29] Yu, C.; Li, G.; Kumar, S.; Kawasaki, H.; Jin, R. Stable Au₂₅(SR)₁₈/TiO₂ Composite Nanostructure with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4 (17), 2847–2852.
- [30] Miljevic, M.; Geiseler, B.; Bergfeldt, T.; Bockstaller, P.; Fruk, L. Enhanced Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanocomposite Prepared Using Bifunctional Bridging Linker. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24 (7), 907–915.
- [31] Yayama, T.; Ishimoto, T.; Koyama, M. Theoretical Investigation of Hydrogen Absorption Properties of Rhodium-Silver Alloys. *J. Alloys Compd.* 2016, 662, 404–408.
- [32] Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Springer, 2007.
- [33] Gong, C.; Kaplan, A.; Benson, Z. A.; Baker, D. R.; McClure, J. P.; Rocha, A. R.; Leite, M. S. Band Structure Engineering by Alloying for Photonics. *Adv. Opt. Mater.* 2018, 6 (17), 1800218.
- [34] Scotognella, F.; Della Valle, G.; Srimath Kandada, A. R.; Dorfs, D.; Zavelani-Rossi, M.; Conforti, M.; Miszta, K.; Comin, A.; Korobchevskaya, K.; Lanzani, G.; Manna, L.; Tassone, F. Plasmon Dynamics in Colloidal Cu₂-XSe Nanocrystals. *Nano Lett.* 2011, 11 (11), 4711–4717.

- [35] Luther, J. M.; Jain, P. K.; Ewers, T.; Alivisatos, A. P. Localized Surface Plasmon Resonances Arising from Free Carriers in Doped Quantum Dots. *Nat. Mater.* 2011, 10 (5), 361–366.
- [36] Li, W.; Zamani, R.; Rivera Gil, P.; Pelaz, B.; Ibáñez, M.; Cadavid, D.; Shavel, A.; Álvarez-Puebla, R. A.; Parak, W. J.; Arbiol, J.; Cabot, A. CuTe Nanocrystals: Shape and Size Control, Plasmonic Properties, and Use as SERS Probes and Photothermal Agents. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (19), 7098–7101.
- [37] Liu, X.; Wang, X.; Zhou, B.; Law, W.-C.; Cartwright, A. N.; Swihart, M. T. Size-Controlled Synthesis of Cu₂-XE (E = S, Se) Nanocrystals with Strong Tunable near-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance and High Conductivity in Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23 (10), 1256–1264.
- [38] Kanehara, M.; Koike, H.; Yoshinaga, T.; Teranishi, T. Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near-IR Region. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131 (49), 17736–17737.
- [39] Manthiram, K.; Beberwyck, B. J.; Alivisatos, A. P. Enhanced Electrochemical Methanation of Carbon Dioxide with a Dispersible Nanoscale Copper Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136 (38), 13319–13325.
- [40] González-Rubio, G.; González-Izquierdo, J.; Bañares, L.; Tardajos, G.; Rivera, A.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Femtosecond Laser-Controlled Tip-to-Tip Assembly and Welding of Gold Nanorods. *Nano Lett.* 2015, 15 (12), 8282–8288.
- [41] Peña-Rodríguez, O.; Prada, A.; Olivares, J.; Oliver, A.; Rodríguez-Fernández, L.; Silva-Pereyra, H. G.; Bringa, E.; Perlado, J. M.; Rivera, A. Understanding the Ion-Induced Elongation of Silver Nanoparticles Embedded in Silica. *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 922.
- [42] Grossi, J.; Kohanoff, J.; Todorov, T. N.; Artacho, E.; Bringa, E. M. Electronic Heat Transport versus Atomic Heating in Irradiated Short Metallic Nanowires. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2019, 100 (15), 155434.
- [43] Díaz-Núñez, P.; González-Rubio, G.; Prada, A.; González Izquierdo, J.; Rivera, A.; Bañares, L.; Guerrero-Martínez, A.; Peña-Rodríguez, O. Using Femtosecond Laser Irradiation to Grow the Belly of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122 (34), 19816–19822.
- [44] González-Rubio, G.; Milagres de Oliveira, T.; Albrecht, W.; Díaz-Núñez, P.; Castro-Palacio, J. C.; Prada, A.; González, R. I.; Scarabelli, L.; Banares, L.; Rivera, A.; Liz-Marzán, L. M.; Peña-Rodríguez, O.; Bals, S.; Guerrero-Martínez, A. Formation of Hollow Gold Nanocrystals by Nanosecond Laser Irradiation. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11 (3), 670–677.

- [45] Hou, B.; Shen, L.; Shi, H.; Kapadia, R.; Cronin, S. B. Hot Electron-Driven Photocatalytic Water Splitting. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19 (4), 2877–2881.
- [46] Naldoni, A.; Guler, U.; Wang, Z.; Marelli, M.; Malara, F.; Meng, X.; Besteiro, L. V.; Govorov, A. O.; Kildishev, A. V.; Boltasseva, A.; Shalaev, V. M. Broadband Hot-Electron Collection for Solar Water Splitting with Plasmonic Titanium Nitride. *Adv. Opt. Mater.* 2017, 5 (15), 1601031.
- [47] Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2740–2779.
- [48] Cargnello, M. Colloidal Nanocrystals as Building Blocks for Well-Defined Heterogeneous Catalysts. *Chem. Mater.* 2019, 31, 576–596.
- [49] Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2115–2120.
- [50] Bodelón, G.; Montes-García, V.; López-Puente, V.; Hill, E. H.; Hamon, C.; Sanz-Ortiz, M. N.; Rodal-Cedeira, S.; Costas, C.; Celiksoy, S.; Pérez-Juste, I.; Scarabelli, L.; La Porta, A.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Detection and imaging of quorum sensing in *Pseudomonas aeruginosa* biofilm communities by surface-enhanced resonance Raman scattering. *Nat. Mater.* 2016, 15, 1203–1211.
- [51] Myroshnychenko, V.; Rodríguez-Fernández, J.; Pastoriza-Santos, I.; Funston, A. M.; Novo, C.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; García de Abajo, F. J. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1792–1805.
- [52] Ahmadi, T. S.; Logunov, S. L.; El-Sayed, M. A. Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 8053–8056.
- [53] Logunov, S. L.; Ahmadi, T. S.; El-Sayed, M. A.; Khoury, J. T.; Whetten, R. L. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 3713–3719.
- [54] Pyatenko, A.; Yamaguchi, M.; Suzuki, M. Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 9078–9085.
- [55] Link, S.; Burda, C.; Mohamed, M. B.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Laser Photothermal Melting and Fragmentation of Gold Nanorods: Energy and Laser Pulse-Width Dependence. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 1165–1170.

- [56] Pyatenko, A.; Wang, H.; Koshizaki, N.; Tsuji, T. Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles. *Laser Photonics Rev.* 2013, 7, 596–604.
- [57] Kurita, H.; Takami, A.; Koda, S. Size reduction of gold particles in aqueous solution by pulsed laser irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 789–791.
- [58] Werner, D.; Furube, A.; Okamoto, T.; Hashimoto, S. Femtosecond Laser-Induced Size Reduction of Aqueous Gold Nanoparticles: In Situ and Pump-Probe Spectroscopy Investigations Revealing Coulomb Explosion. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 8503–8512.
- [59] Link, S.; Burda, C.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6152–6163.
- [60] Nguyen, S. C.; Zhang, Q.; Manthiram, K.; Ye, X.; Lomont, J. P.; Harris, C. B.; Weller, H.; Alivisatos, A. P. Study of Heat Transfer Dynamics from Gold Nanorods to the Environment via Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ACS Nano* 2016, 10, 2144–2151.
- [61] Plech, A.; Kotaidis, V.; Grésillon, S.; Dahmen, C.; von Plessen, G. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 70, 195423.
- [62] Giammanco, F.; Giorgetti, E.; Marsili, P.; Giusti, A. Experimental and Theoretical Analysis of Photofragmentation of Au Nanoparticles by Picosecond Laser Radiation. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 3354–3363.
- [63] Delfour, L.; Itina, T. E. Mechanisms of Ultrashort Laser-Induced Fragmentation of Metal Nanoparticles in Liquids: Numerical Insights. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 13893–13900.
- [64] Baffou, G.; Rigneault, H. Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011, 84, 035415.
- [65] Yamada, K.; Tokumoto, Y.; Nagata, T.; Mafuné, F. Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 11751–11756.
- [66] Ziefuß, A. R.; Reichenberger, S.; Rehbock, C.; Chakraborty, I.; Gharib, M.; Parak, W. J.; Barcikowski, S. Laser Fragmentation of Colloidal Gold Nanoparticles with High-Intensity Nanosecond Pulses is Driven by a Single-Step Fragmentation Mechanism with a Defined Educt Particle-Size Threshold. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 22125–22136.
- [67] You, J.; Zhang, G.; Li, C. Exceptionally High Payload of Doxorubicin in Hollow Gold Nanospheres for Near-Infrared Light-Triggered Drug Release. *ACS Nano* 2010, 4, 1033–1041.

- [68] Goodman, A. M.; Cao, Y.; Urban, C.; Neumann, O.; Ayala-Orozco, C.; Knight, M. W.; Joshi, A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. The Surprising *In Vivo* Instability of Near-IR-Absorbing Hollow Au–Ag Nanoshells. *ACS Nano* 2014, 8, 3222–3231.
- [69] Chen, J.; Glaus, C.; Laforest, R.; Zhang, Q.; Yang, M.; Gidding, M.; Welch, M. J.; Xia, Y. Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment. *Small* 2010, 6, 811–817.
- [70] Jang, H.; Kim, Y.-K.; Huh, H.; Min, D.-H. Facile Synthesis and Intraparticle Self-Catalytic Oxidation of Dextran-Coated Hollow Au–Ag Nanoshell and Its Application for Chemo-Thermotherapy. *ACS Nano* 2014, 8, 467–475.
- [71] Lindley, S. A.; Cooper, J. K.; Rojas-Andrade, M. D.; Fung, V.; Leahy, C. J.; Chen, S.; Zhang, J. Z. Highly Tunable Hollow Gold Nanospheres: Gaining Size Control and Uniform Galvanic Exchange of Sacrificial Cobalt Boride Scaffolds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 12992–13001.
- [72] Huang, J.; Park, J.; Wang, W.; Murphy, C. J.; Cahill, D. G. Ultrafast Thermal Analysis of Surface Functionalized Gold Nanorods in Aqueous Solution. *ACS Nano* 2013, 7, 589–597.
- [73] Lohse, S. E.; Burrows, N. D.; Scarabelli, L.; Liz-Marzán, L. M.; Murphy, C. J. Anisotropic Noble Metal Nanocrystal Growth: The Role of Halides. *Chem. Mater.* 2014, 26, 34–43.
- [74] Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, J.; Mirkin, C. A. Defining Rules for the Shape Evolution of Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 14542–14554.
- [75] González-Rubio, G.; Kumar, V.; Llombart, P.; Díaz-Núñez, P.; Bladt, E.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Noya, E. G.; MacDowell, L. G.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Disconnecting Symmetry Breaking from Seeded Growth for the Reproducible Synthesis of High Quality Gold Nanorods. *ACS Nano* 2019, 13, 4424–4435.
- [76] Almora-Barrios, N.; Novell-Leruth, G.; Whiting, P.; Liz-Marzán, L. M.; López, N. Theoretical Description of the Role of Halides, Silver, and Surfactants on the Structure of Gold Nanorods. *Nano Lett.* 2014, 14, 871–875.
- [77] Metwally, K.; Mensah, S.; Baffou, G. Fluence Threshold for Photothermal Bubble Generation Using Plasmonic Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119 (51), 28586–28596.
- [78] R. Fuentes-Domínguez, R. J. Smith, F. Pérez-Cota, L. Marqués, O. Peña-Rodríguez, and M. Clark, Size Characterisation Method and Detection Enhancement of Plasmonic Nanoparticles in a Pump–Probe System, *Appl. Sci.* 2017, 7(8), 819; <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

- [79] Hanske, C.; González-Rubio, G.; Hamon, C.; Formentín, P.; Modin, E.; Chuvilin, A.; Guerrero-Martínez, A.; Marsal, L. F.; Liz-Marzán, L. M. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 10899–10906.
- [80] Zhang, Q.; He, X.; Shi, J.; Lu, N.; Li, H.; Yu, Q.; Zhang, Z.; Chen, L. Q.; Morris, B.; Xu, Q.; Yu, P.; Gu, L.; Jin, K.; Nan, C. W. *Nat. Commun.* 2017, 24, 104.
- [81] van Aarle, W.; Palenstijn, W.J.; De Beenhouwer, J.; Altantzis, T; Bals, S.; Batenburg, K.J.; Sijbers, J. *Ultramicroscopy*. 2015, 157, 35–47.
- [82] Altantzis, T.; Lobato, I.; De Backer, A.; Béché, A.; Zhang, Y.; Basak, S.; Porcu, M.; Xu, Q.; Sánchez-Iglesias, A.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G.; Van Aert, S.; Bals, S. *Nano Lett.* 2019, 19, 477–481.
- [83] Ianiro, A.; Wu, H.; van Rijt, M. M. J.; Vena, M. P.; Keizer, A. D. A.; Esteves, A. C. C.; Tuinier, R.; Friedrich, H.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Patterson, J. P. *Nat. Chem.* 2019, 11, 320–328.
- [84] Peña, O.; Pal, U. Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere. *Comput. Phys. Commun.* 2009, 180, 2348–2354.
- [85] Ai, H.; Jones, S.A.; Lvov, Y.M. Biomedical applications of electrostatic layer-by-layer nano-assembly of polymers, enzymes, and nanoparticles. *Cell Biochem. Biophys.* 2003, 39, 23–43.
- [86] Elzinga, P.A.; Lytle, F.E.; Jian, Y.; King, G.B.; Laurendeau, N.M. Pump/probe spectroscopy by asynchronous optical sampling. *Appl. Spectrosc.* 1987, 41, 2–4.
- [87] Bartels, A.; Cerna, R.; Kistner, C.; Thoma, A.; Hudert, F.; Janke, C.; Dekorsy, T. Ultrafast time-domain spectroscopy based on high-speed asynchronous optical sampling. *Rev. Sci. Instrum.* 2007, 78, 35107.
- [88] Plimpton, S. J. *Comput. Phys.* 1995, 117, 1–19.
- [89] LAMMPS http://lammps.sandia.gov/open_source.html (accessed May 15, 2016).
- [90] Stukowski, A. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2009, 18, 015012–7.
- [91] Norman, G. E.; Starikov, S. V.; Stegailov, V. V. *J. Exp. Theor. Phys.* 2012, 114, 792–800.
- [92] Starikov, S. V.; Faenov, A. Ya.; Pikuz, T. A.; Skobelev, I. Yu.; Fortov, V. E.; Tamotsu, S.; Ishino, M.; Tanaka, M.; Hasegawa, N.; Nishikino, M.; Kaihori, T.; Imazono, T.; Kando, M.; Kawachi, T. *Appl. Phys. B* 2014, 116, 1005–1016.
- [93] Wu, Y.; Tepper, H. L.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 024503–7.

- [94] Raabe, G.; Sadus, R. J. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 104512–4 .
- [95] Berg, A.; Peter, C.; Johnston, K. *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 5610–5623.
- [96] Grenier, R.; To, Q.-D.; Lara-Castells, M. P. de; Léonard, C. *J. Phys. Chem. A* 2015, 119, 6897–6908.
- [97] Schneider, T.; Stoll, E. *Phys. Rev. B* 1978, 17, 1302–1322.
- [98] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comput. Phys.* 1995, 117 (1), 1–19.
- [99] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. <https://lammps.sandia.gov/> (accessed 2019-07-05).
- [100] Lin, Z.; Zhigilei, L. V. Thermal Excitation of d Band Electrons in Au: Implications for Laser-Induced Phase Transformations. In *High-Power Laser Ablation VI*; International Society for Optics and Photonics, 2006; Vol. 6261, p 62610U.
- [101] Mongin, D.; Maioli, P.; Burgin, J.; Langot, P.; Cottancin, E.; D’Addato, S.; Canut, B.; Treguer, M.; Crut, A.; Vallée, F.; Del Fatti, N. Ultrafast Electron-Lattice Thermalization in Copper and Other Noble Metal Nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* 2019, 31 (8), 084001.
- [102] Lee, B.-J.; Shim, J.-H.; Baskes, M. I. Semiempirical Atomic Potentials for the Fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb Based on First and Second Nearest-Neighbor Modified Embedded Atom Method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2003, 68 (14), 144112.
- [103] Schneider, T.; Stoll, E. Molecular-Dynamics Study of a Three-Dimensional One-Component Model for Distortive Phase Transitions. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1978, 17 (3), 1302–1322.
- [104] Ekici, O.; Harrison, R. K.; Durr, N. J.; Eversole, D. S.; Lee, M.; Ben-Yakar, A. Thermal Analysis of Gold Nanorods Heated with Femtosecond Laser Pulses. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41 (18), 185501.
- [105] Wang, L.; Takeda, S.; Liu, C.; Tamai, N. Coherent Acoustic Phonon Dynamics of Gold Nanorods and Nanospheres in a Poly(Vinyl Alcohol) Matrix and Their Temperature Dependence by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118 (3), 1674–1681.
- [106] T. Schneider, E. Stoll, Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions, *Phys. Rev. B.* 17 (1978) 1302–1322. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302>.

- [107] Midgley, P. A.; Dunin-Borkowski, R. E. Electron tomography and holography in materials science. *Nat. Mater.* 2009, 8, 271–280.
- [108] Bals, S.; Goris, B.; Liz-Marzán, L. M.; Van Tendeloo, G. Three-Dimensional Characterization of Noble-Metal Nanoparticles and their Assemblies by Electron Tomography. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2014, 53, 10600–10610.
- [109] Biermans, E.; Molina, L.; Batenburg, K. J.; Bals, S.; Van Tendeloo, G. Measuring Porosity at the Nanoscale by Quantitative Electron Tomography. *Nano Lett.* 2010, 10, 5014–5019.
- [110] Moustou, H.; Saber, J.; Djeddi, I.; Liu, Q.; Diallo, A. T.; Spadavecchia, J.; Lamy de la Chapelle, M.; Djaker, N. Shape and Size Effect on Photothermal Heat Elevation of Gold Nanoparticles: Absorption Coefficient Experimental Measurement of Spherical and Urchin-Shaped Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 17548–17554.
- [111] Ihm, Y.; Cho, D. H.; Sung, D.; Nam, D.; Jung, C.; Sato, T.; Kim, S.; Park, J.; Kim, S.; Gallagher-Jones, M.; Kim, Y.; Xu, R.; Owada, S.; Shim, J. J.; Tono, K.; Yabashi, M.; Ishikawa, T.; Miao, J.; Noh, D. Y.; Song, C. Direct observation of picosecond melting and disintegration of metallic nanoparticles. *Nat. Commun.* 2019, 10, 2411.
- [112] Huang, R.; Shao, G.-F.; Zeng, X.-M.; Wen, Y.-H. Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations. *Sci. Rep.* 2015, 4, 7051.
- [113] Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010, 18, 015012.
- [114] Vanrompay, H.; Bladt, E.; Albrecht, W.; Béché, A.; Zakhosheva, M.; Sánchez-Iglesias, A.; Liz-Marzán, L. M.; Bals, S. 3D characterization of heat-induced morphological changes of Au nanostars by fast in situ electron tomography. *Nanoscale* 2018, 10, 22792–22801.
- [115] Albrecht, W.; Bladt, E.; Vanrompay, H.; Smith, J. D.; Skrabalak, S. E.; Bals, S. Thermal Stability of Gold/Palladium Octopods Studied in Situ in 3D: Understanding Design Rules for Thermally Stable Metal Nanoparticles. *ACS Nano* 2019, 13, 6522–6530.
- [116] Skorikov, A.; Albrecht, W.; Bladt, E.; Xie, X.; van der Hoeven, J. E. S.; van Blaaderen, A.; Van Aert, S.; Bals, S. Quantitative 3D Characterization of Elemental Diffusion Dynamics in Individual Ag@Au Nanoparticles with Different Shapes. *ACS Nano* 2019, 13, 13421–13429.

- [117] Kim, M.; Lin, M.; Son, J.; Xu, H.; Nam, J.-M. Hot-electronmediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges. *Adv. Opt. Mater.* 2017, 5 (15), 1700004.
- [118] Daraszewicz, S. L.; Giret, Y.; Naruse, N.; Murooka, Y.; Yang, J.; Duffy, D. M.; Shluger, A. L.; Tanimura, K. Structural Dynamics of Laser-Irradiated Gold Nanofilms. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2013, 88 (18), 184101.
- [119] Nguyen, S. C.; Zhang, Q.; Manthiram, K.; Ye, X.; Lomont, J. P.; Harris, C. B.; Weller, H.; Alivisatos, A. P. Study of Heat Transfer Dynamics from Gold Nanorods to the Environment via Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ACS Nano* 2016, 10 (2), 2144–2151.
- [120] Henderson-Sellers, B. A New Formula for Latent Heat of Vaporization of Water as a Function of Temperature. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 1984, 110 (466), 1186–1190.
- [121] Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* 2003, 302 (5644), 419–422.
- [122] Peña, O.; Pal, U.; Rodríguez-Fernández, L.; Crespo-Sosa, A. Linear Optical Response of Metallic Nanoshells in Different Dielectric Media. *J. Opt. Soc. Am. B* 2008, 25 (8), 1371–1379.
- [123] Ekici, O.; Harrison, R. K.; Durr, N. J.; Eversole, D. S.; Lee, M.; Ben-Yakar, A. Thermal Analysis of Gold Nanorods Heated with Femtosecond Laser Pulses. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41 (18), 185501.
- [124] Wang, L.; Takeda, S.; Liu, C.; Tamai, N. Coherent Acoustic Phonon Dynamics of Gold Nanorods and Nanospheres in a Poly(Vinyl Alcohol) Matrix and Their Temperature Dependence by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118 (3), 1674–1681.
- [125] O. Ekici, R.K. Harrison, N.J. Durr, D.S. Eversole, M. Lee, A. Ben-Yakar, Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses, *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2008) 185501. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185501>.
- [126] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles, *Phys. B Condens. Matter.* 316–317 (2002) 89–94. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00430-1](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00430-1).
- [127] R. Fuentes-Domínguez, R.J. Smith, F. Pérez-Cota, L. Marqués, O. Peña-Rodríguez, M. Clark, Size characterisation method and detection enhancement of plasmonic nanoparticles in a pump-probe system, *Appl. Sci.* 7 (2017) 819. <https://doi.org/10.3390/app7080819>.

[127] M. P. Allen y D. J. Tildesley, en *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press-Oxford, 1987)

[128] L. Verlet, Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.

[129] Dunweg and Paul, Brownian dynamics simulations without gaussian random numbers, *Int J of Modern Physics C*, 2, 817-27 (1991).

[130] Schneider and Stoll, Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions, *Phys Rev B*, 17, 1302 (1978).

Anexo A. Algoritmos Verlet para la integración numérica de las ecuaciones de movimiento.

A.1. Algoritmo Verlet.

Este es posiblemente el método más utilizado para integrar ecuaciones de movimiento. Lo adoptó Verlet en 1967 [127,128] y plantea la solución directa de las ecuaciones diferenciales de segundo orden $m_i \ddot{r} = -\nabla V$. Está basado en las posiciones $r(t)$, en las aceleraciones $a(t)$ y en las posiciones $r(t - \delta t)$, del paso previo. La ecuación para obtener la nueva posición es la siguiente:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2, \quad (\text{A1})$$

Como vemos en la ecuación A1 no tenemos las velocidades. Estas fueron eliminadas de la suma de las siguientes ecuaciones obtenidas del desarrollo en serie de Taylor de $r(t + \delta t)$ y $r(t - \delta t)$ en el entorno de $t = 0$.

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + \dots \quad (\text{A2})$$

y

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 - \dots \quad (\text{A3})$$

Aunque las velocidades no son necesarias para computar las trayectorias, serían útiles en caso de estimar la energía cinética (y por lo tanto la energía total). Estas pueden ser obtenidas de la fórmula.

$$v(t) = [r(t + \delta t) - r(t - \delta t)]/(2\delta t) \quad (\text{A4})$$

La ecuación A1 es precisa para errores no mayores que δt^4 , mientras que, las velocidades calculadas mediante la ecuación A4, están sujetas a errores de orden δt^2 . Si queremos más precisión de $v(t)$, podemos almacenar más variables, pero esto trae consigo el inconveniente ya implícito de la ecuación A4, porque la velocidad puede ser obtenida una vez que conocemos a $r(t + \delta t)$.

Una segunda observación del algoritmo Verlet es que está propiamente centrado, es decir, $r(t - \delta t)$ y $r(t + \delta t)$ juegan roles simétricos en la ecuación A1, haciendo esto que el algoritmo sea reversible en el tiempo. Como tercera observación, el avance en las posiciones toma lugar en una sola iteración, a diferencia del predictor-corrector, que lo hace en dos etapas.

El método Verlet usa $9N$ palabras (cadena de bits) para el almacenamiento, es exactamente reversible en el tiempo; y en presencia de fuerzas conservativas, garantiza la conservación del momento lineal. El método presenta excelentes propiedades de conservación de la energía, incluso para pasos temporales grandes.

Este algoritmo tiene algunas cosas en contra. Podemos decir que la manipulación de las velocidades es a menudo engorrosa y, la forma del algoritmo, propiamente dicha, puede introducir innecesariamente alguna imprecisión numérica. Esto viene del hecho de que en la ecuación A1, se añade un pequeño término ($O(\delta t^2)$) a una diferencia de términos grandes ($O(\delta t^2)$).

A.2. Algoritmo Verlet de velocidades.

Existe un algoritmo equivalente a Verlet, conocido como “Verlet de velocidades” [127,128] en el que sí se almacenan las posiciones, las velocidades y las aceleraciones, todos en el mismo tiempo t , lo que minimiza el error de redondeo. Este algoritmo de Verlet tiene la forma siguiente para la posición y velocidad:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad (\text{A5})$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \delta t)]\delta t \quad (\text{A6})$$

Otra vez el algoritmo de Verlet puede ser obtenido eliminando las velocidades. El algoritmo sólo requiere almacenamiento de r , v y a . Aunque no es complementado exactamente en la forma de un predictor-corrector, este sí involucra dos etapas, con una evaluación de fuerza intermedia. Primeramente, las nuevas posiciones en el tiempo $t + \delta t$ se calculan usando la ecuación A5 y las velocidades en el paso medio son computadas usando.

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\delta t \quad (\text{A7})$$

Las fuerzas y las aceleraciones en el tiempo $t + \delta t$ son entonces computadas y el movimiento de la velocidad completado.

$$v(t + \delta t) = v(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}a(t + \delta t)\delta t \quad (\text{A8})$$

En este punto la energía cinética en el momento $t + \delta t$ está disponible. La energía potencial en este momento había sido evaluada en el ciclo de la fuerza. El método, una vez más, usa 9N palabras (cadena finita de bits) para el almacenamiento, y su estabilidad numérica, conveniencia y simplicidad lo hacen quizá el más atractivo propuesto hasta la fecha. Sin embargo, todos los métodos descritos en esta sección son esencialmente equivalentes en el sentido de que todos tienen idénticos errores globales y de hecho generan trayectorias de posiciones idénticas. En un primer paso del algoritmo Verlet de velocidades se calculan las posiciones de todas las partículas del sistema en un instante de tiempo $t + \delta t$, a partir de las posiciones, velocidades y aceleraciones que tienen las mismas en el instante de tiempo t ,

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}_i(t)\delta t^2 \quad (\text{A9})$$

En el próximo paso, se computan las velocidades al cabo de un intervalo de tiempo $\delta t/2$ según la expresión:

$$\dot{r}_i(t + \delta t/2) = \dot{r}_i(t) + \frac{1}{2}\ddot{r}_i(t)\delta t \quad (\text{A10})$$

Con las nuevas posiciones se calculan las aceleraciones de las partículas. En este punto del algoritmo se tienen almacenadas las posiciones y aceleraciones de todas las partículas en el instante $t + \delta t$, faltando solamente las velocidades. A continuación, se obtienen las nuevas velocidades, mediante la ecuación:

$$\dot{r}_i(t + \delta t) = \dot{r}_i(t + \delta t/2) + \frac{1}{2}\ddot{r}_i(t + \delta t)\delta t. \quad (\text{A11})$$

Anexo B. Termostato de Langevin para simular implícitamente la acción térmica de los solventes

En este anexo se describe el termostato de Langevin utilizado en las simulaciones de dinámica molecular para simular la acción térmica el medio en el que se incrustan las nanopartículas. Específicamente, se comentan los detalles que aparecen en el programa altamente paralelizado para simulaciones de dinámica molecular LAMMPS [89].

Para la aplicación del termostato de Langevin incluido en LAMMPS en nuestras simulaciones, hemos utilizado los comandos que se describen a continuación:

```
fix langevin command
```

```
fix langevin/kk command
```

```
fix ID group-ID langevin Tstart Tstop damp seed keyword values ...
```

- ID, group-ID están documentados en el comando “fix”
- langevin = style name de este comando “fix”
- Tstart,Tstop = temperatura al inicio y final de la simulación (en unidades de temperatura)
- Tstart puede ser una variable.
- damp = parámetro de amortiguamiento (unidades de tiempo).
- seed = número entero positivo que indica la semilla a utilizar en la generación de los números aleatorios del ruido blanco.
- zero or more keyword/value pairs se pueden adicionar.
- keyword = angmom “o” omega “o” scale “o” tally “o” zero

angmom value = no or factor

no = no considerar el termostato a los grados de libertad rotacionales vía momento angular.

factor = considerar el termostato a los grados de libertad rotacionales vía momento angular y aplicar

gjf value = no “o” yes

no = utilizar la formulación estándar.

yes = utilizar la formulación de Gronbech-Jensen/Farago

omega value = no “o” yes

no = no considerar el termostato a los grados de libertad rotacionales vía velocidad angular

yes = considerar el termostato a los grados de libertad rotacionales vía velocidad angular

scale values = type ratio

type = tipo de átomo (1-N)

ratio = factor por el cual se debe escalar el coeficiente de amortiguamiento.

tally value = no "o" yes
no = no calcular la energía adicionada o sustraída de los átomos
yes = calcular la energía adicionada o sustraída de los átomos
zero value = no "o" yes
no = no anular la fuerza aleatoria
yes = anular la fuerza aleatoria

Ejemplos:

```
fix 3 boundary langevin 1.0 1.0 1000.0 699483
fix 1 all langevin 1.0 1.1 100.0 48279 scale 3 1.5
fix 1 all langevin 1.0 1.1 100.0 48279 angmom 3.333
```

Este comando incluye en las simulaciones el termostato de Langevin descrito en la referencia [129] a un grupo de átomos y modela la interacción con un solvente de manera implícita. Este comando se utiliza con el comando "fix nve", es decir, un ensemble donde la cantidad de partículas, el volumen y la energía total se mantienen constantes. El comando descrito en este anexo realiza una dinámica Browniana dado que la fuerza total tiene la siguiente forma:

$$F = F_C + F_f + F_r \tag{B1}$$

$$F_f = - (m/damp) v \tag{B2}$$

$$F_r \text{ es proporcional a } \sqrt{k_b T m / (\Delta t \text{ damp})} \tag{B3}$$

F_C es la fuerza conservativa que se calcula mediante las interacciones entre partículas (por ejemplo, utilizando los comandos: `pair_style`, `bond_style`, etc).

Los términos F_f y F_r se toman por partícula. Se puede ver el comando "pairstyle dpd/tstat" para un termostato que adiciona términos similares a si se tomara por pares de partículas.

F_f es la fuerza de fricción o término de amortiguamiento viscoso proporcional a la velocidad de las partículas. La constante de proporcionalidad para cada átomo se calcula como $m/damp$, donde m es la masa de la partícula y $damp$ es un factor de amortiguamiento especificado por el usuario.

F_r es una fuerza debida a los átomos del solvente a una temperatura dada T ejercida de manera aleatoria sobre las partículas. Como se deriva del teorema de fluctuación/disipación, su magnitud es proporcional a $\sqrt{k_b T m / (\Delta t \text{ damp})}$, donde k_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura deseada, m es la masa de las partículas, Δt es el paso temporal y damp es el factor de amortiguamiento. Los números aleatorios se utilizan para aleatorizar la dirección y magnitud de esta fuerza como está descrito en la referencia [130], donde se utiliza un número aleatorio generado uniformemente para la velocidad (en lugar de uno generado con una distribución Gaussiana).

Se debe notar que, a menos que se utilicen los parámetros “omega” o “angmom” en el comando, el efecto termostato de este comando “fix” se aplica solo a los grados de libertad traslacionales, lo que es una consideración importante para partículas de tamaño finito, las que tienen grados de libertad rotacionales. Los grados de libertad traslacionales pueden tener también una deriva de la velocidad que se substraee antes de la aplicación del termostato.

Se debe tener en cuenta que a diferencia del comando “fix nvt”, que implementa un termostato de Nose/Hoover y realiza también la integración de las ecuaciones de movimiento en el tiempo, el comando “Langevin” no realiza la integración en el tiempo. Este comando solo modifica las fuerzas para simular el efecto termostato. En este sentido, se debe hacer por separado la integración en el tiempo con el comando “fix” correspondiente, como “fix nve” para actualizar las velocidades y posiciones de los átomos utilizando las fuerzas modificadas.

De esta manera, este comando “fix” no debe ser utilizado de la manera habitual sobre átomos que también tienen su temperatura controlada por otro fix, es decir, “fix nvt” o los comandos “fix temp/rescale”.