

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

TESIS

*Vibraciones elásticas en partículas
nanométricas esféricas: aplicación a
sistemas inorgánicos y proteínas globulares*

que presenta

M. en C. Juan Hernández Rosas

para obtener el grado de:

Doctor en ciencias, especialidad: Física

**EN EL PROGRAMA DEL POSGRADO EN FÍSICA DE LA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.**

Director de tesis: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

México D.F. a 9 de diciembre del 2004

Agradecimientos:

En primer lugar, al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski mi asesor de doctorado, a quien todos conocemos en el Laboratorio de óptica cuántica (LOC) por “Mane”. Mi aprecio hacia él, como científico y como persona.

De los colaboradores, el Dr. Michel Picquart ha sido parte importante de mi proyecto doctoral, con quien realicé una estancia en París, en el marco de mi tesis cuando regresó temporalmente a su laboratorio de origen. A saber: “Le Laboratoire Objets Complexes et Interfaces d’Intérêt Biologique de l’Université René Descartes, Paris V”; de septiembre del 2000 a febrero del 2001. De paso, aprovecho para citar a quienes con su amistad apoyaron mi estancia en ese laboratorio: Marc Courrelonge, François Etienne, Luc Tamisier y al entonces jefe del laboratorio: Le Professeur Pierre Peretti.

Es importante expresar mi reconocimiento a los colaboradores franceses: Dr. Makoto Kanehisa, Dr. Michel Jouanne y Dr. Jean François Morhange del: “Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes de l’Université Pierre et Marie Curie, Paris VI”, cuyas aportaciones también han sido plasmadas en esta tesis. Fue un placer haber trabajado con ellos en mi primera estancia y en un segundo viaje que hice a su laboratorio.

Al Dr. Eleuterio Castaño, profesor de casa, aquí en la UAM Iztapalapa con quien todavía espero seguir colaborando.

A mis sinodales: El Dr. Eduardo Piña Garza con quién he interactuado desde la etapa predoctoral; al Dr. Salvador Cruz Jiménez sinodal emergente de mi examen predoctoral, detalle que aprecio mucho; así como también de los doctores Máximo López López del Cinvestav y Edgar Vázquez Contreras del Instituto de Química de la UNAM. Todos ellos han tenido una labor propositiva en sus respectivas revisiones, enriqueciéndolo con sus sugerencias.

En el LOC, la interacción académica ha sido intensa, así que, honor a quien honor merece. Debo citar a los doctores: Manuel Fernández Guasti fundador del LOC, José Luis Hernández Pozos, Luis Escobar (formado en el LOC y ahora colaborador del mismo desde el ININ), Marco Camacho (formado en el LOC y ahora en el Estado de México). Asimismo, a mis compañeros: Manuel Quintana, Alma Arrieta Castañeda, Javier Jiménez Jarquín. Y finalmente, a Carlos García Guerrero, quien por la entrega a su trabajo ocasiona que las cosas sean mas amables en el laboratorio.

A la UAM Iztapalapa y a su gente, que aportan cada quién su granito de arena para que el trabajo de uno salga adelante. Especialmente a Ma. Eugenia López Solache (Maru), Francisca, Gaby y Karina, así como de Nacho. A la M. en C. Ma. Iseo González Christen y al Lic. José Atenco Sangrador. Por último, a la M. en C. Elba Zulma Rivera Arzola de la Sección de Atención de Usuarios de la Coordinación de Servicios de Cómputo, por su diligente ayuda en todo momento, y no debo olvidarme de Socorro de la misma sección.

Y aunque mi primer proyecto doctoral en el CINVESTAV no pudo realizarse, debo decir que sigo teniendo aprecio por esa institución y por sus profesores, técnicos, secretarías, e incluso personal de intendencia; así como de compañeros de maestría y de otras generaciones. Ellos son muchos, no los nombraré, pero también saben que los tengo siempre presentes.

A mis padres: Juan Hernández Hernández y Ma. Eugenia Rosas Espinoza. A mi abuela paterna: María Felicitas Hernández Olivares. A mis hermanos: Luis, Francisco (quien se armó de paciencia para explicarme el abc de las proteínas y del ADN, etapa de la que no he pasado), Beatriz, Javier, Carlos, Julio. Mis tíos: Félix, Petra, Carlos y Gabina.

Al CONACYT por el apoyo económico de la beca de doctorado, y también por la beca mixta que se utilizó para la ya citada estancia doctoral en el extranjero.

CONTENIDO

<i>Introducción</i>	1
CAPÍTULO I	
<i>Modelo elástico para nanopartículas libres</i>	7
1.1 Ecuación de ondas elásticas	7
1.2 Modos normales de vibración de esferas.	10
1.3 Modos normales de vibración de esferoides: oblatos y prolatos.	17
1.3.1 Caso oblato.	17
1.3.2 Caso prolato.	24
1.3.3 Límite esférico.	30
1.4 Aplicación a sistemas nanométricos reales.	32
1.4.1 Detección experimental de los modos colectivos de nanopartículas.	32
1.4.2 Modos de baja frecuencia en nanopartículas de bismuto.	36
CAPÍTULO II	
<i>Modelo elástico para nanopartículas inmersas en un medio</i>	41
2.1 Modos normales de esferas inmersas en un medio infinito.	41
2.2 Modos normales de esferoides inmersos en un medio infinito.	46
2.3 Aplicación a nanopartículas de bismuto inmersas en germanio amorfo.	50
CAPÍTULO III	
<i>Modelo discreto clásico para nanopartículas</i>	55
3.1 Modelo de cadena lineal para las vibraciones de nanopartículas.	55
3.1.1 Planos cristalinos en nanopartículas esféricas de bismuto.	55
3.1.2 Justificación física del modelo y ecuaciones de movimiento de la cadena lineal.	60
3.2 Resultados.	63
CAPÍTULO IV	
<i>Aplicación a proteínas globulares</i>	69
4.1 Modos de baja frecuencia en proteínas globulares.	69
4.1.1 Estructura y función de las proteínas.	70
4.1.2 Efecto Raman en proteínas globulares y modos de baja frecuencia.	78
4.2 Comparación de resultados teóricos con experimentales.	79
<i>Conclusiones y perspectivas</i>	86
<i>Referencias</i>	90

Introducción

Desde los tiempos de la Grecia Antigua, se sabe que al pulsar una cuerda tensa se producen sonidos; estos no son otra cosa que la transmisión en el aire de la energía de sus modos normales. A las vibraciones de un cuerpo se les denomina modos colectivos porque son modos normales de vibración de sus constituyentes tomados como un todo. Por la forma, una cuerda es un cuerpo unidimensional ideal; por otra parte, la membrana de un tambor es un cuerpo bidimensional. Luego, a ambos cuerpos se le podrá excitar sus modos en una y dos dimensiones, respectivamente. Por lo ya expresado, hagamos la siguiente pregunta ¿será posible establecer una teoría que estudie los modos vibracionales de cualquier cuerpo incluyendo a formas tridimensionales? La respuesta es sí: a través de la elastodinámica [1] bajo la hipótesis de que los cuerpos macroscópicos son medios continuos.

La teoría de la elasticidad de medios isótropos y lineales fue desarrollada formalmente por Navier desde 1821 aunque su trabajo se publicó hasta 1827 [2]. Cauchy en 1822 con su trabajo “Recherches sur l'équilibre et le mouvement intérieur des corps solides ou fluides, élastiques ou non élastiques” fue quien introdujo los conceptos de esfuerzo y su relación con las deformaciones en el sentido actual (publicado hasta el año siguiente) [3]. Navier originalmente había planteado el problema escribiendo la ecuación con una sola constante elástica; fue hasta 1828, en el último de una serie de tres trabajos cuando Cauchy logró establecer las ecuaciones correctas [4]. Finalmente, en ese mismo año Cauchy extendió la teoría a cuerpos anisótropos [5]. Desde entonces esta teoría ha tenido una prolífica aplicación comenzando con la ingeniería, pasando por la industria del petróleo y la sismología hasta la muy actual ciencia de materiales y desde luego la física [1].

Los modos normales correspondientes a cuerpos geométricos como esferas, cilindros, esferoides, etc., llaman la atención particularmente porque en la naturaleza estas formas son propias de cuerpos como los planetas, virus, macromoléculas, huevos, troncos de árboles, etc., y tratándose de estructuras creadas por el hombre tenemos desde bolas de billar hasta nanotubos y nanopartículas, o bien desde varillas de soporte hasta cápsulas submarinas, etc.

Las vibraciones de esferas elásticas han sido estudiadas por Jaerisch [6], Lamb [7] y Love [8]. Fue Lamb quien incluso aplicó su teoría por primera vez a la geofísica al considerar a la Tierra como una esfera cuyos modos normales podrían ser calculados. Sin embargo, estos modos no fueron detectados hasta 1960 en un temblor en Chile de magnitud 9.3 en la escala de Richter [9,10]. El caso esférico está bien entendido, los modos normales pueden ser separados como esferoidales y torsionales (estos últimos llamados modos toroidales en geofísica) a los que Lamb denominó modos de primera y segunda especie respectivamente [7,11]. El modo esferoidal más sencillo es aquel se conoce como modo de respiración, el cual es puramente radial. En cambio el modo torsional más simple, implica un eje de simetría arbitrario con respecto al cual una región esférica interna (el núcleo) gira en un sentido y la coraza externa en sentido opuesto.

El caso cilíndrico infinito fue tratado por vez primera por Pochhammer en 1876 [12] y de manera independiente por Chree en 1889 [13], y no fue hasta 1941 que Bancroft publicó resultados de las velocidades de fase y de grupo como funciones de constante de propagación adimensional con la razón de Poisson como parámetro [14]. En las ecuaciones de Pochhammer-Chree [15] se encuentran modos torsionales, longitudinales y flexurales.

Podemos anticipar que la resolución de problemas fuera del caso esférico y cilíndrico es una cuestión muy complicada; en efecto, la ecuación de ondas elásticas o ecuación de Navier en tres dimensiones tiene muy pocas soluciones (Ver ecuación 1.1). El problema no sólo reside en encontrar la separabilidad de esta ecuación vectorial; sino también, una vez obtenidas las soluciones, habría que desacoplar las expresiones que surgen al aplicar las condiciones a la frontera [11], de tal modo que la frontera sea una de las superficies coordenadas del sistema.

El campo vectorial implicado en la ecuación de Navier es el vector desplazamiento \mathbf{u} , este se origina debido a las deformaciones de los cuerpos considerados como medios continuos cuando son sometidos a fuerzas. Por el teorema de Helmholtz, el campo puede separarse en tres componentes: uno longitudinal y dos transversales (también es necesaria una condición de norma sobre el potencial vectorial para que las componentes queden bien determinadas). Al sustituir el vector desplazamiento por esas componentes en la ecuación de Navier se generan dos nuevas ecuaciones. La primera, es una ecuación de ondas de un potencial escalar y corresponde a la parte longitudinal; la siguiente, es una ecuación de

ondas de un potencial vectorial que corresponde a las componentes transversales. Si aparte de eso consideramos una dependencia armónica en el tiempo, nuestro par de ecuaciones se transforma en la ecuación de Helmholtz, la que en su forma escalar sólo es separable en once sistemas coordenados, pero existe el problema que debe resolverse junto con su contraparte vectorial, la cual es separable en solamente seis sistemas coordenados [11].

Para fijar ideas, en el sistema de coordenadas esféricas, la esfera misma es una superficie coordenada de valor $r = cte$, la simetría de este cuerpo geométrico permite en efecto ser uno de los sistemas coordenados donde la separabilidad de ambas ecuaciones de Helmholtz es posible. La aplicación a las soluciones de las condiciones a la frontera dadas por la proyección del tensor de esfuerzos sobre la normal a la superficie (o tracciones) genera los eigenvalores de los modos normales a través de sendas ecuaciones trascendentales para los modos torsionales y esferoidales.

Los seis sistemas coordenados en los que es separable la ecuación vectorial de Helmholtz son: rectangulares, esféricas, cónicas y las tres cilíndricas: circulares, elípticas y parabólicas. Respecto a los 11 sistemas coordenados en los que es separable la ecuación escalar de Helmholtz tenemos que, aparte de los ya citados anteriormente agregar los sistemas de coordenadas: parabólicas, elipsoidales, paraboloidales, esferoidales: oblatas y prolatas [11].

Desde el punto de vista de las aplicaciones; específicamente, acerca de los modos normales de cuerpos tales como planetas y los otros que se han citado anteriormente, tal vez no se requieran formas muy exóticas. En efecto, las esferas han servido para modelar los modos vibracionales de planetas aunque hasta ahora sólo se tienen datos experimentales para la Tierra [9,10].

P. G. de Gennes [16] ha utilizado el mismo modelo para proteínas globulares; en esta dirección, fue quien propuso que si se consideraba a la proteína como un cuerpo elástico, sus modos podrían ser vistos por espectroscopía Raman. La idea se basa en que la frecuencia de estos modos depende de manera directamente proporcional a la velocidad del sonido y del inverso del radio. Para una esfera de unos pocos nanómetros se obtiene un valor del orden de picohertz o lo que es lo mismo, de unos pocos cm^{-1} en unidades del número de onda tal como se expresa en espectroscopía Raman. Estudios realizados recientemente han probado que, en efecto, las proteínas poseen propiedades elásticas más

parecidas a las de un sólido que a las de un líquido, esto da confiabilidad de los reportes de su compresibilidad, del módulo de Young y de la razón de Poisson [17,18]; así, como de dar mayor solidez el modelo elástico. Los modos de baja frecuencia en proteínas se denominan así porque el corrimiento Raman es muy pequeño con respecto a la frecuencia del láser (menos de 100 cm^{-1}). El origen de estos modos es de gran interés, ya que los cambios de forma de las proteínas a estas frecuencias, posiblemente tengan conexión con su actividad biológica [19,20].

Pero la propuesta visionaria de de Gennes también ha sido aplicada con éxito en el estudio de los modos de nanopartículas inorgánicas, comenzando con Tamura et al [21] quien no sólo utiliza el modelo esférico libre, sino también aplica un modelo de esfera embebida en un medio infinito, así como también uno de cebollas, es decir, considerando diferentes capas esféricas. En esa dirección, Duval [22] determina las reglas de selección de los modos observables en Raman en nanoesferas y determina que los modos torsionales no pueden ser observados por esta espectroscopía, por lo que Saviot et al. [23] en sus trabajos experimentales siempre parten del supuesto de tal afirmación. En los trabajos de Fujii et al. [24,25] no se da mucha importancia a las reglas de selección, pues las formas de las nanopartículas generalmente no son perfectamente esféricas. Ovsyuk et al. [26] encuentran que, para nanopartículas inmersas en una matriz surgen modos normales que no existen en el caso libre, cuestión que fue pasada por alto por Tamura [21]. A los nuevos modos originados por esta condición a la frontera se les denomina: de libración, cuando se trata de torsiones y de sonaja (rattling), cuando se trata de modos esferoidales.

En este punto surge otra pregunta, si consideramos una forma de las nanopartículas distinta a la esférica, digamos esferoidal, ¿se podría utilizar la teoría de las vibraciones elásticas para tratar de encontrar sus modos normales? primeramente, diríamos de manera intuitiva que es posible obtener estos modos normales de manera experimental. Sin embargo, las restricciones a la ecuación vectorial de Helmholtz referente a que no se incluyan a las coordenadas esferoidales ya sean oblatas o prolatas, ha detenido por mucho tiempo toda una línea de investigación respecto de cómo se afectarían las frecuencias de los modos normales de vibración de partículas con el cambio de la forma esférica a esferoidal. Quizá sea esta la razón por la que los teóricos y experimentales en modos de baja frecuencia de nanopartículas, hayan utilizado a las esferas como el único marco teórico,

además de que la caracterización de las formas no era cosa común hasta hace relativamente poco tiempo [27].

Sin embargo, en la literatura se pueden encontrar trabajos, aunque muy escasos, de cómo enfrentar el problema de las soluciones para cuerpos esferoidales aunque solamente para casos axisimétricos. Por una parte, Eringen y Suhubi [1] proponen sendos potenciales axisimétricos: vectorial y escalar en un esferoide prolato para llegar a la conclusión que las soluciones obtenidas no pueden desacoplarse al aplicárseles las condiciones a la frontera y terminan resolviendo con aproximaciones el caso del esferoide prolato degenerado en un hilo finito. Por otra parte, Rand [28] mediante argumentos de simetría propone una solución para torsiones axisimétricas de esferoides prolatos, misma que tiene solución analítica. Aunque a primera vista no hay conexión aparente entre ambos trabajos, ésta sí existe, de tal modo que uno de los propósitos de la presente tesis será verificarlo, así como el de realizar el desarrollo para el caso de esferoides oblatos. *Lo anterior se detalla en el primer capítulo, el cual está dedicado a resolver la ecuación de ondas elásticas, iniciando en coordenadas esféricas, y generalizando a coordenadas esferoidales (oblatas y prolatas), aunque subrayando que solamente será resuelto el caso analítico de las torsiones. Se finaliza entonces con una aplicación del modelo para comparar las frecuencias experimentales del espectro Raman de nanopartículas oblatas de bismuto inmersas en una matriz de germanio amorfo.*

A pesar de lo limitado que podría parecer el resolver el problema de torsiones axisimétricas libres en esferoides, vale la pena decir que las frecuencias calculadas ya no dependen del inverso del radio como ocurre con los modos de esferas, sino de las dimensiones de los semiejes; así también hay un cambio de paradigma en cuanto a los modos observados, ya que las reglas de selección que inexorablemente no permiten la observación de modos torsionales de la esfera, no lo prohíben si se trata de esferoides [22].

Pero si además consideramos una nanopartícula esferoidal dentro de un medio que la rodee completamente, el problema puede volverse aún mas interesante pues ocurrirá lo mismo que pasa con la esfera, surgirá el modo de libración correspondiente a una rotación frustrada, pues la rotación simple sería el modo trivial si el medio circundante no se encontrara presente. *En el capítulo segundo se extiende la teoría para estudiar los modos*

torsionales de esferoides inmersos en un medio infinito, además, se hace la comparación de este resultado con respecto al caso libre y al experimento.

El modelo elástico representa un buen marco teórico para el estudio de los modos colectivos de nanopartículas, pero trátense de esferas, esferoides u otras formas mas complejas, éste debe fallar cuando las nanopartículas sean tan pequeñas que se encuentren cerca el límite atómico, y entonces ¿en qué criterios debemos basarnos para determinar cuándo ya no sea posible utilizarlo? La pregunta anterior es un problema abierto todavía y ha surgido precisamente por la intensa investigación actual en sistemas nanométricos. En esta dirección existen ya varias publicaciones tanto para sistemas amorfos [29,30] como para cristalinos [31,32], y aunque en ellos existe un consenso de que efectivamente las propiedades elásticas en el volumen dejan de cumplirse en el límite atómico para sistemas nanométricos, también es cierto que los modelos no logran todavía hacer la conexión entre lo macroscópico y lo atómico de una manera evidente. *En el tercer capítulo se encuentra la propuesta de un modelo que considera la naturaleza discreta de las nanopartículas de bismuto estudiadas en los dos primeros capítulos.* Aunque también se tiene otro propósito: hallar para las nanopartículas inorgánicas de bismuto (las cuales tienen estructura cristalina), una solución complementaria a los modos de torsión de esferoides, a saber, el modo respiración de esferoides que no pudo ser hallado mediante el modelo elástico para esferoides. *Finalmente, en el capítulo cuarto se realizará la comparación de los modos de baja frecuencia de proteínas globulares obtenidos en los espectros Raman con los valores calculados de modos normales de esferas y esferoides.*

CAPÍTULO I

Modelo elástico para nanopartículas.

En este capítulo se presenta el modelo utilizado para obtener un marco de interpretación de los modos de baja frecuencia de nanopartículas que experimentalmente son observadas en espectroscopía Raman. El desarrollo de los temas comienza con la **sección 1.1** donde se introduce la ecuación de ondas elásticas o ecuación de Navier, su solución, así como las condiciones a la frontera para la obtención de los eigenvalores. En la **sección 1.2** se presentan los cálculos de la literatura aplicados al caso esférico, modelo que tradicionalmente ha servido de base para explicar los espectros de baja frecuencia. En las **secciones 1.3 y 1.4** se presentan las contribuciones originales de esta tesis: en la primera de ellas, los casos esferoidal oblato y prolato, los cuales tienen por caso límite, el esférico; y en la siguiente sección se confrontará el modelo elástico esferoidal con los resultados experimentales.

1.1 Ecuación de ondas elásticas.

La ecuación que describe la propagación de ondas acústicas en un medio elástico isotrópico es [33]:

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} \quad (1.1)$$

donde $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ es el desplazamiento desde la posición de equilibrio, λ y μ son los coeficientes de Lamé y ρ la densidad. Su solución puede escribirse como:

$$\mathbf{u} = \nabla \phi + \nabla \times \mathbf{A} \quad (1.2a)$$

donde \mathbf{A} cumple con la condición de norma:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (1.2b)$$

El movimiento de partículas asociado con ϕ es en la dirección de las ondas longitudinales; por otra parte, movimiento asociado con \mathbf{A} es ortogonal a la dirección de propagación, ambas funciones juegan el papel de potenciales. Así, el potencial escalar ϕ origina ondas P (de presión). Mientras que el potencial vectorial \mathbf{A} origina dos ondas independientes SH y SV (de cizalladura). Efectivamente, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ obliga a que una de las de las componentes de \mathbf{A} sea función de las otras dos. Sustituyendo (1.2a) en (1.1) es posible verificar que ϕ y \mathbf{A} obedecen las ecuaciones de onda:

$$C_L^2 \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \quad C_T^2 \nabla^2 \mathbf{A} = \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} \quad (1.3)$$

siendo C_L y C_T las velocidades **longitudinal** y **transversal** del sonido, que definidas en términos de los coeficientes de Lamé y la densidad ρ están dadas por:

$$C_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad C_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.4)$$

Suponiendo una dependencia armónica en el tiempo, la ecuación de ondas en ϕ se convierte en la ecuación escalar de Helmholtz y la ecuación de ondas en \mathbf{A} , se convierte en la ecuación vectorial de Helmholtz, a saber:

$$\nabla^2 \phi + k_L^2 \phi = 0 \quad \text{con} \quad k_L = \frac{\omega}{C_L} \quad (1.5a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A} + k_T^2 \mathbf{A} = 0 \quad \text{con} \quad k_T = \frac{\omega}{C_T} \quad (1.5b)$$

Estas ecuaciones diferenciales se resuelven por el método de separación de variables, tal como se mencionó en la introducción: en once y seis sistemas de coordenadas,

respectivamente. En ambas ecuaciones, la separabilidad se cumple en coordenadas rectangulares, esféricas, cilíndricas, etc pero en coordenadas esferoidales oblatas y prolatas, la separabilidad sólo es posible en la ecuación escalar de Helmholtz [11].

Como condición a la frontera en la solución de la ecuación de ondas elásticas se utiliza la expresión del tensor de esfuerzos σ_{ik} especificado por:

$$\sigma_{ik} = \lambda u_{ll} \delta_{ik} + 2\mu u_{ik} \quad (1.6)$$

donde u_{ik} es el tensor de deformación el cual tiene por definición:

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (1.7a)$$

es decir, el tensor u_{ik} es la componente simétrica del gradiente del vector desplazamiento [11]. Vectorialmente lo podemos escribir como:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{u}} = (\nabla \mathbf{u})_{sim} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla). \quad (1.7b)$$

Por lo que el tensor de esfuerzos escrito también vectorialmente resulta en:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}} &= \lambda \nabla \cdot \mathbf{u} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + \mu (\nabla \mathbf{u} + \mathbf{u} \nabla) \\ &= \lambda \nabla \cdot \mathbf{u} \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} + 2\mu \nabla \mathbf{u} - \mu \nabla \times \mathbf{u} \times \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} \end{aligned} \quad (1.8)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ es el tensor identidad denotado en (1.6) por δ_{ik} . Esta expresión es una forma generalizada de la ley de Hooke [33].

La traza de $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{u}}$ representada por u_{ll} , es la divergencia del vector desplazamiento, y tiene por significado físico, el cambio relativo en el volumen del cuerpo deformado; por

otra parte, los elementos fuera de la diagonal de $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{u}}$, representan deformaciones por esfuerzo cortante. Dado que el tensor de deformación es simétrico, de la ecuación (1.6) se deduce que el tensor de esfuerzos también lo es.

El tensor de esfuerzos se anula en la frontera siendo el caso de oscilaciones libres. A la proyección del tensor de esfuerzos sobre el vector normal $\hat{\mathbf{n}}$ a una superficie $s = S$ se le denomina la tracción o fuerza por unidad de área \mathbf{F} . Así, para oscilaciones libres, las tracciones o fuerzas se anulan en la frontera:

$$\mathbf{F}_{s=S} = \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \Big|_{s=S} = \lambda \hat{\mathbf{n}} \nabla \cdot \mathbf{u} + 2\mu \nabla \mathbf{u} + \mu \hat{\mathbf{n}} \times \nabla \times \mathbf{u} = 0. \quad (1.9)$$

Además de esta condición, se requiere que las funciones sean finitas en el origen para los sistemas coordenados que estudiaremos.

1.2 Modos normales de vibración de esferas.

Como ya ha sido mencionado, las vibraciones de esferas elásticas han sido estudiadas por Jaerisch [6], Lamb [7] y Love [8]. Recientemente, Torres del Castillo [34] ha resuelto la ecuación de ondas elásticas para el caso esférico, utilizando operadores de espín –método adecuado para desacoplar ecuaciones no escalares– pero sin considerar ningún tipo de condición a la frontera. Sin embargo, con su método establece claramente que para obtener los modos de vibración libres de la esfera, el vector \mathbf{u} puede escribirse como una componente longitudinal y dos transversales:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_L + \mathbf{u}_{T1} + \mathbf{u}_{T2} \quad (1.10)$$

Esta expresión, a su vez se utiliza para indicar que en el caso esférico, los modos normales pueden ser separados como torsionales y esferoidales [11]. Los modos torsionales están representados por \mathbf{u}_{T1} , mientras que los modos esferoidales están formados por una

combinación lineal de \mathbf{u}_L con \mathbf{u}_{T2} . En coordenadas esféricas la componente longitudinal y las dos transversales tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_L &= \frac{1}{k_L} \nabla [Y_l^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_L r)] \\ &= \frac{1}{k_L} \left[\mathbf{P}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \frac{d}{dr} j_l(k_L r) + \sqrt{l(l+1)} \mathbf{B}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_L r) \right]\end{aligned}\quad (1.11a)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_{T1} &= \nabla \times [\mathbf{r} Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r)] \\ &= \sqrt{l(l+1)} \mathbf{C}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r)\end{aligned}\quad (1.11b)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_{T2} &= \frac{1}{k_T} \nabla \times \mathbf{u}_{T1} = \frac{1}{k_T} \nabla \times \nabla \times [\mathbf{r} Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r)] \\ &= \frac{1}{k_T r} \left[l(l+1) \mathbf{P}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r) + \sqrt{l(l+1)} \mathbf{B}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \frac{d}{dr} (r j_l(k_T r)) \right]\end{aligned}\quad (1.11c)$$

donde $\phi = Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_L r)$ es el potencial escalar definido en (1.2) escrito en coordenadas esféricas, mientras que $\mathbf{r} Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r)$ es el potencial vectorial. En cuanto a $Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi)$ y $j_l(kr)$ son los armónicos esféricos y las funciones esféricas de Bessel [11], respectivamente. Los superíndices σ se sustituyen por e (even: par) cuando se utiliza $\cos m\varphi$ y por o (odd: impar) cuando se utiliza $\sin m\varphi$ en los armónicos esféricos.

Como se habrá notado, \mathbf{u}_{T2} se ha construido a partir de \mathbf{u}_{T1} , pues afortunadamente la simetría esférica así lo permite, pero esto no es cierto en una situación más general [1,11,34]. Para verificar esto, notemos de las ecuaciones (1.11b) y (1.11c) que la suma de los desplazamientos \mathbf{u}_{T1} y \mathbf{u}_{T2} se puede obtener del rotacional de un potencial vectorial, dado por la expresión $\mathbf{A} = \mathbf{r} Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r) + \nabla \times \left(\frac{\mathbf{r}}{k_T} Y_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) j_l(k_T r) \right)$, donde el primer término genera a \mathbf{u}_{T1} y el segundo término genera a \mathbf{u}_{T2} . Las funciones escalares ψ_1 y ψ_2 de cada uno de los términos anteriores no son generalmente iguales; sin embargo, estas funciones tienen la particularidad de cumplir con la ecuación escalar de Helmholtz [1,11].

Las componentes \mathbf{u}_L , \mathbf{u}_{T1} y \mathbf{u}_{T2} no son necesariamente ortogonales por sí mismas, por lo que se prefiere utilizar como base ortogonal a los armónicos esféricos vectoriales $\mathbf{P}_{ml}(\theta, \varphi)$, $\mathbf{B}_{ml}(\theta, \varphi)$ y $\mathbf{C}_{ml}(\theta, \varphi)$ los cuales están definidos como:

$$\mathbf{P}_{ml}(\theta, \varphi) = \hat{\mathbf{r}} Y_{ml} = \hat{\mathbf{r}} e^{im\varphi} P_{ml}(\cos\theta) \quad (1.12a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{ml}(\theta, \varphi) &= \frac{r}{\sqrt{l(l+1)}} \nabla Y_{ml}(\theta, \varphi) = \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{C}_{ml}(\theta, \varphi) \\ &= \frac{r}{\sqrt{l(l+1)}} \left(\frac{\hat{\theta}}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} Y_{ml}(\theta, \varphi) + \frac{\hat{\phi}}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{ml}(\theta, \varphi) \right) \end{aligned} \quad (1.12b)$$

$$\mathbf{C}_{ml}(\theta, \varphi) = -\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}_{ml}(\theta, \varphi) \quad (1.12c)$$

Las tracciones a las que se ve sometida la esfera debido a los desplazamientos para \mathbf{u}_L , \mathbf{u}_{T1} , \mathbf{u}_{T2} nos lleva al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}(\mathbf{u}_L) &= \lambda \hat{\mathbf{r}} \nabla \cdot \mathbf{u}_L + 2\mu \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_L) + \hat{\theta} \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_L) + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\theta} \cdot \mathbf{u}_L}{r} \right) \right) \\ &\quad + \hat{\phi} \mu \left(\frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_L) + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\phi} \cdot \mathbf{u}_L}{r} \right) \right) \end{aligned} \quad (1.13a)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{u}_{T1}) = \mu \left[\hat{\theta} r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\theta} \cdot \mathbf{u}_{T1}}{r} \right) + \hat{\phi} r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\phi} \cdot \mathbf{u}_{T1}}{r} \right) \right] \quad (1.13b)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{u}_{T2}) = \mu \left[2 \hat{\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial r} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_{T2}) + \hat{\theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_{T2}) + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\theta} \cdot \mathbf{u}_{T2}}{r} \right) \right) \right. \\ \left. + \hat{\phi} \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{u}_{T2}) + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\hat{\phi} \cdot \mathbf{u}_{T2}}{r} \right) \right) \right] \quad (1.13c)$$

Escribiendo las expresiones anteriores en términos de los armónicos esféricos vectoriales y haciendo uso de (1.9) porque se trata de oscilaciones libres, entonces sobre la superficie de la esfera en $r = R$ las tracciones deben anularse, es decir :

$$\frac{1}{k_L} \mathbf{P}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \left[2\mu \frac{d^2}{dR^2} j_l(k_L R) - \lambda k_L^2 j_l(k_L R) \right] + \frac{2\mu}{k_L R} \sqrt{l(l+1)} \mathbf{B}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \left[\frac{d}{dR} j_l(k_L R) - \frac{1}{R} j_l(k_L R) \right] = 0 \\ \mu \sqrt{l(l+1)} \mathbf{C}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \left[\frac{d}{dR} j_l(k_L R) - \frac{1}{R} j_l(k_L R) \right] = 0 \quad (1.14a,b,c)$$

$$\frac{2\mu l(l+1)}{k_L} \mathbf{P}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \frac{d}{dR} \left[\frac{j_l(k_T R)}{R} \right] + \frac{\mu}{k_L} \sqrt{l(l+1)} \mathbf{B}_{ml}^\sigma(\theta, \varphi) \left[\frac{d^2}{dR^2} j_l(k_T R) + \frac{l(l+1)-2}{R^2} j_l(k_T R) \right] = 0$$

Para que el sistema de ecuaciones anterior sea consistente, su determinante se debe anular, del cual se deducen, las ecuaciones trascendentales para los *modos torsionales*:

$$\frac{d}{d\beta} \left(\frac{j_l(\beta)}{\beta} \right) = 0 \quad (l \geq 1), l \text{ es el momento angular} \quad (1.15)$$

y para los *modos esferoidales*:

$$2 \left[\beta^2 + (l-1)(l+2) \right] \left\{ \beta \frac{j_{l+1}(\beta)}{j_l(\beta)} - (l+1) \right\} \left[\alpha \frac{j_{l+1}(\alpha)}{j_l(\alpha)} - \frac{1}{2} \beta^4 \right. \\ \left. + (l-1)(2l+1)\beta^2 + \left\{ \beta^2 - 2l(l-1)(l+2) \right\} \beta \frac{j_{l+1}(\beta)}{j_l(\beta)} \right] = 0 \quad (1.16)$$

donde α y β están dadas por

$$\alpha = \frac{\omega R}{C_L}, \quad \beta = \frac{\omega R}{C_T} \quad (1.17)$$

siendo ω la frecuencia obtenida después que en ambas ecuaciones trascendentales se ha calculado α o β . De hecho, la ecuación (1.17) sirve de conexión entre α y β a través de la frecuencia ω , esta condición es importante al resolver la ecuación 1.16.

Para los modos torsionales, la ecuación (1.15) con $l = 1$ se reduce a:

$$j_2(\beta) = 0 \quad (1.15')$$

cuyas raíces son $\beta_{1n} = k_T R$, siendo n el orden de la raíz, aquí se tomará la primera, $n = 1$ porque es el modo fundamental, de tal manera que para $m = 0$, el desplazamiento dado por (1.11b) se reduce a:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=0) = \hat{\varphi} \sin \theta j_1 \left(\frac{\beta_{1n} r}{R} \right) \exp \left(\frac{-i \beta_{1n} C_T t}{R} \right) \quad (1.11b')$$

donde la frecuencia de vibración está dada por el coeficiente de t en el término exponencial. Sin embargo para $l = 1$, existen dos desplazamientos con $m = 1$, el primero para el modo par (e) de (1.11b) y el segundo para su modo impar (o), a saber:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=1) = - \left(\hat{\theta} \sin \varphi + \hat{\varphi} \cos \theta \cos \varphi \right) j_1 \left(\frac{\beta_{1n} r}{R} \right) \exp \left(\frac{-i \beta_{1n} C_T t}{R} \right), \quad \text{modo par}$$

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=1) = \left(\hat{\theta} \cos \varphi + \hat{\varphi} \cos \theta \sin \varphi \right) j_1 \left(\frac{\beta_{1n} r}{R} \right) \exp \left(\frac{-i \beta_{1n} C_T t}{R} \right), \quad \text{modo impar} \quad (1.11b'')$$

El modo torsional con $l = 1$ y $m = 0$ es axisimétrico, tal como se puede deducir de (1.11b') y notar en la **Figura 1.1**. No ocurre lo mismo con el siguiente valor de m , tal como está denotado en (1.11b''), las representaciones serán más complicadas.

El siguiente modo torsional axisimétrico será para $l = 2$, $m = 0$, ver **Figura 1.1**. Por lo tanto, la ecuación (1.15) se reduce a:

$$j_1(\beta) = 4j_3(\beta) \quad (1.15'')$$

y el desplazamiento dado por (1.11b) queda entonces definido como:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=2, m=0) = \hat{\varphi} \sin 2\theta j_2\left(\frac{\beta_{2n} r}{R}\right) \exp\left(-\frac{i\beta_{2n} C_T t}{R}\right) \quad (1.11b''')$$

donde $\beta_{2n} = k_T R$ es la raíz n -ésima de la ecuación trascendental (1.15'''). Para esta misma raíz existen otros cuatro desplazamientos, los correspondientes a los modos con $m = 1$ y $m = 2$, y cada uno con su respectiva paridad: par e impar. Al tener todos estos modos la misma frecuencia que para $m = 0$, se dice que son degenerados y no los describiremos por motivos de no extendernos en las expresiones y en la mayor dificultad de su representación gráfica.

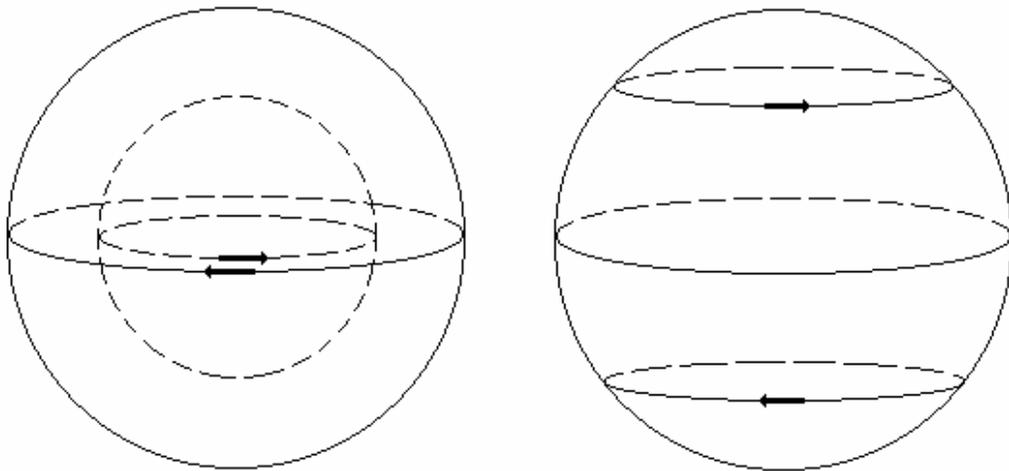


Figura 1.1 A la izquierda: representación esquemática del modo torsional $u_{T1}(l=1, m=0, n=1)$, a la derecha: el modo torsional $u_{T1}(l=2, m=0, n=1)$. Ambos modos son axisimétricos.

La ecuación de los modos esferoidales para $l=0$ representa a modos radiales esféricamente simétricos. En efecto, en las ecuaciones (1.14a) y (1.14c), casi todos sus términos van a cero, salvo el primero de (1.14a) y de esta manera, la ecuación trascendental de eigenvalores resulta en:

$$j_2(\alpha) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{C_L}{C_T} \right)^2 - 1 \right] j_0(\alpha) \quad (1.16')$$

Esta ecuación en algunos textos se encuentra escrita en forma trigonométrica [33]. El desplazamiento de este modo radial o de respiración es:

$$u_L(l=0, m=0) = \hat{\mathbf{r}} j_1 \left(\frac{\alpha_{0n} r}{R} \right) \exp \left(\frac{-i \alpha_{0n} C_L t}{R} \right) \quad (1.11a)$$

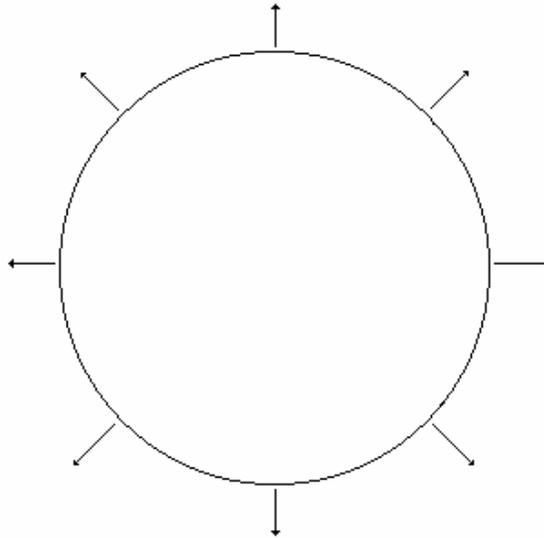


Figura 1.2 El modo $\mathbf{u}_L(l=0, m=0, n=1)$ es un modo puramente radial.

Los modos esferoidales con l mayor a cero son más complicados de representar que lo que se ha mostrado en la **Figuras 1.1** y **1.2**. Las deformaciones para $l=1$ y $l=2$, por ejemplo, provocarán en la esfera cambios en la forma de tipo esferoidal, de ahí el nombre de estos modos, aunque para $l > 2$ las formas serán cada vez más caprichosas [11].

Para calcular las frecuencias de los modos esferoidales con l distinto de cero, basta con sustituir el valor deseado de l en la ecuación (1.16) con la condición (1.17). Por otra parte, el desplazamiento de los modos esferoidales definido como \mathbf{u}_s podrá ser obtenido agregando coeficientes tanto a \mathbf{u}_L como a \mathbf{u}_{T2} , los cuales representan a sus respectivas amplitudes. Estos coeficientes harán que los desplazamientos sean dimensionalmente correctos y deberán satisfacer las condiciones de frontera. De igual modo, a \mathbf{u}_{T1} debe agregársele el factor que representa a la amplitud.

1.3 Modos normales de vibración de esferoides: oblatos y prolato.

Para esferoides elásticos, la resolución de la ecuación de ondas elásticas tiene por inconveniente que al dividirla en las ecuaciones escalar y vectorial de Helmholtz (1.5), es imposible obtener la separabilidad de la segunda ecuación en coordenadas prolato u oblatas [11]. Eringen & Suhubi [1] sostienen que para el caso axisimétrico, la separabilidad es posible. Sin embargo, sólo resuelven el caso de un esferoide prolato degenerado, porque cuando se aplican a las soluciones las condiciones a la frontera (1.6), se genera un sistema de ecuaciones que no es posible desacoplar [11]. Utilizando argumentos de simetría, Rand [28] expone una solución analítica del caso esferoidal prolato para los modos torsionales. En este caso, la ecuación vectorial de Helmholtz se transforma en una ecuación escalar; además, afirma ser el primero en resolver estas ecuaciones, pues en un trabajo de Jaerisch solamente quedaron planteadas [35].

Una contribución de esta tesis es verificar que las soluciones de Rand [28] y Eringen & Suhubi [1] para el caso prolato son complementarias y que el estudio será extendido al caso oblatos, de hecho, este caso será tratado en esta tesis antes que el caso prolato pues el orden no es importante para el entendimiento del problema.

1.3.1 Caso oblatos:

Las coordenadas cartesianas están relacionadas a las coordenadas esferoidales oblatas mediante las expresiones [36]:

$$x = f \left[(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \cos \varphi$$

$$y = f \left[(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \sin \varphi \quad (1.18)$$

$$z = f \xi \eta$$

siendo ξ , η y φ las coordenadas esferoidales oblatas, y f la distancia focal del esferoide.

El rango de las variables está dado por: $0 < \xi < \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

El sistema de coordenadas oblatas o esféricas achatadas ha sido de utilidad para describir el campo gravitacional terrestre [37], pues la superficie de nuestro planeta tiene aproximadamente la forma de un esferoide oblato de coordenada constante $\xi = X$. Véase a continuación la **Figura 1.3**

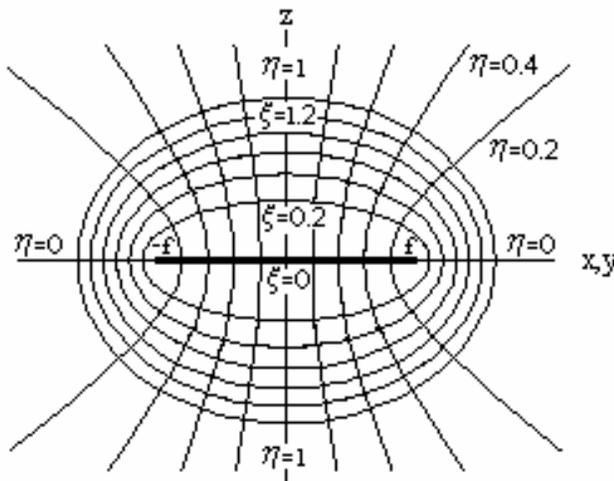


Figura 1.3 El sistema coordenado oblato se forma al girar un sistema de coordenadas elípticas alrededor del eje menor de las elipses confocales, originándose las superficies coordenadas ξ , η y φ que obedecen al conjunto de ecuaciones 1.19.

Las coordenadas $\xi = \text{constante}$, $\eta = \text{constante}$ y $\varphi = \text{constante}$, definen el siguiente conjunto de superficies ortogonales:

esferoides oblatos :

$$\frac{x^2 + y^2}{f^2(\xi^2 + 1)} + \frac{z^2}{f^2\xi^2} = 1, \quad (1.19a)$$

hiperboloide de una hoja :
$$\frac{x^2 + y^2}{f^2(1-\eta^2)} - \frac{z^2}{f^2\xi^2} = 1, \quad (1.19b)$$

planos medios a través del eje z :
$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \quad (1.19c)$$

En este tipo de coordenadas, la ecuación escalar de Helmholtz está dada por:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi + k_L^2 \phi = \\ \frac{1}{f^2(\xi^2 + \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 + 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \phi + k_L^2 \phi = 0 \end{aligned} \quad (1.20)$$

Con el objeto de construir la ecuación vectorial de Helmholtz en coordenadas esferoidales oblatas se puede utilizar la identidad vectorial $\nabla^2 \mathbf{A} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}$, que desarrollada para sus componentes ξ , η , φ respectivamente da lugar a:

$$\begin{aligned} \nabla^2 A_\xi + k_T^2 A_\xi - \left(\frac{2\xi^2 + 1}{(\xi^2 + \eta^2)^2} - \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi^2 + 1)} \right) A_\xi + \frac{2\eta(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial A_\eta}{\partial \xi} \\ - \frac{2\xi(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial A_\eta}{\partial \eta} - \frac{2\xi\eta(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}}{(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 + \eta^2)^2} A_\eta - \frac{2\xi}{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 A_\eta + k_T^2 A_\eta - \left(\frac{2\eta^2 - 1}{(\xi^2 + \eta^2)^2} + \frac{1}{(\xi^2 + \eta^2)(1 - \eta^2)} \right) A_\eta - \frac{2\eta(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial A_\xi}{\partial \xi} \\ + \frac{2\xi(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial A_\xi}{\partial \eta} - \frac{2\xi\eta(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}} A_\xi + \frac{2\eta}{(1 - \eta^2)(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned}$$

$$\nabla^2 A_\varphi + \frac{2\xi}{(\xi^2 + 1)(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\xi}{\partial \varphi} - \frac{2\eta}{(1 - \eta^2)(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\eta}{\partial \varphi} - \frac{A_\varphi}{(1 - \eta^2)(\xi^2 + 1)} + k_T^2 A_\varphi = 0 \quad (1.21a,b,c)$$

Considerando un potencial axisimétrico, esto es: $\mathbf{A} = A_\varphi(\xi, \eta) \hat{\varphi}$ [1], donde $\hat{\varphi}$ es el vector unitario en la dirección de la coordenada φ , el conjunto de ecuaciones (1.21) se transformará en:

$$\nabla^2 A_\varphi - \frac{A_\varphi}{f^2(1 - \eta^2)(\xi^2 + 1)} + k_T^2 A_\varphi = 0 \quad (1.22)$$

en analogía a la expresión de Rand para coordenadas esferoidales prolatas [28], esta ecuación diferencial queda desarrollada explícitamente como:

$$(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left((\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}} A_\varphi \right) + (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left((1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}} A_\varphi \right) + h_T^2 (\xi^2 + \eta^2) A_\varphi = 0 \quad (1.23)$$

siendo h_T el producto de f por k_T . Considerando una situación semejante para ϕ , es decir $\phi = \phi(\xi, \eta)$ la ecuación (1.20) se reducirá a:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 + 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] \phi + h_L^2 (\xi^2 + \eta^2) \phi = 0 \quad (1.24)$$

siendo h_L el producto de f por k_L . Tenemos que las ecuaciones (1.23) y (1.24) se pueden resolver por separación de variables, a saber:

$$A_\varphi = R_m(ih, -i\xi) S_m(ih, \eta), \quad m = 1, \quad (1.25a)$$

$$\phi = R_{ml}(ih, -i\xi)S_{ml}(ih, \eta), \quad m = 0. \quad (1.25b)$$

De igual modo que en (1.10), al vector \mathbf{u} lo escribimos en términos de una componente longitudinal y dos transversales:

$$\mathbf{u}_L = \frac{1}{k_L} \nabla [R_{ml}(ih_L, -i\xi)S_{ml}(ih_L, \eta)], \quad m = 0 \quad (1.26a)$$

$$\mathbf{u}_{T1} = \frac{1}{k_T} \nabla \times \left[R_{ml}(ih_T, -i\xi)S_{ml}(ih_T, \eta) \hat{\phi} \right], \quad m = 1 \quad (1.26b)$$

$$\mathbf{u}_{T2} = \frac{1}{k_T^2} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = R_{ml}(ih_T, -i\xi)S_{ml}(ih_T, \eta) \hat{\phi} \quad m = 1 \quad (1.26c)$$

donde \mathbf{u}_{T2} es la solución análoga a la presentada por Rand del caso prolato [28]. En estas expresiones, la función “angular” esferoidal se define por:

$$S_{ml} = \sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(-ih)P_{m+r}^m(\eta) \quad (1.27)$$

y la función “radial” esferoidal por:

$$R_{ml}(-ih, i\xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(-ih) \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 + 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml}(-ih) j_{m+r}(h\xi) \quad (1.28)$$

donde $P_{m+r}^m(\eta)$ son los polinomios asociados de Legendre y $j_l(h\xi)$ son las funciones esféricas de Bessel [11]. La suma incluye valores pares de r si $l-m$ es par o incluye valores impares si $l-m$ es impar; además, para un valor dado de m , l siempre debe ser

mayor o igual a m . La fórmula de recursión que relaciona a los coeficientes sucesivos d_r^{ml} de la ecuación (1.28) es:

$$\alpha_r d_{r+2}^{ml} + (\beta_r - \lambda_{ml}) d_r^{ml} + \gamma_r d_{r-2}^{ml} = 0 \quad (1.29)$$

donde

$$\alpha_r = -\frac{(2m+r+2)(2m+r+1)h^2}{(2m+2r+3)(2m+2r+5)}, \quad \gamma_r = -\frac{r(r-1)h^2}{(2m+2r-3)(2m+2r-1)} \quad (1.30)$$

$$\beta_r = (m+r)(m+r+1) - \frac{2(m+r)(m+r+1) - 2m^2 - 1}{(2m+2r-1)(2m+2r+3)} h^2.$$

siendo λ_{ml} una función de $-ih$, la cual sirve de constante de separación en las ecuaciones (1.23) y (1.24); al mismo tiempo, juega el papel de eigenvalor. Con el objeto de obtener los coeficientes d_r , se utilizará el método matricial sugerido por Aquino et al. [38] porque permite cambiar el tamaño de la matriz de acuerdo al intervalo de h requerido para calcular las soluciones.

Haciendo uso de (1.9), tenemos que, para oscilaciones libres de un esferoide oblató, las tracciones o fuerzas deben ser nulas sobre su superficie en $\xi = X$.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\xi=X} = & \hat{\sigma} \cdot \hat{\xi} \Big|_{\xi=X} = \hat{\xi} \lambda \nabla \cdot \mathbf{u} \Big|_{\xi=X} + \hat{\xi} \frac{2\mu}{f} \left(\frac{\xi^2+1}{\xi^2+\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} + \left(\frac{1-\eta^2}{\xi^2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\eta u_\eta}{\xi^2+\eta^2} \right) \Big|_{\xi=X} \\ & + \hat{\eta} \frac{\mu}{f} \left\{ \left(\frac{\xi^2+1}{\xi^2+\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\eta}{\partial \xi} - \left(\frac{1-\eta^2}{\xi^2+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\eta u_\xi}{\xi^2+\eta^2} \right) + \left(\frac{1-\eta^2}{\xi^2+\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \eta} - \left(\frac{\xi^2+1}{1-\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\xi u_\eta}{\xi^2+\eta^2} \right) \right\} \Big|_{\xi=X} \\ & + \hat{\phi} \frac{\mu}{f} \left\{ \left(\frac{\xi^2+1}{\xi^2+\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial u_\phi}{\partial \xi} + \frac{\xi}{(\xi^2+1)^{\frac{1}{2}}(1-\eta^2)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \phi} - \left(\frac{1-\eta^2}{\xi^2+\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \xi u_\phi \right) \right\} \Big|_{\xi=X} = 0 \end{aligned} \quad (1.31)$$

sustituyendo en esta última ecuación las expresiones dadas en (1.26) para \mathbf{u}_L , \mathbf{u}_{T1} , \mathbf{u}_{T2} nos lleva al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 & -\hat{\xi} \frac{\lambda}{k_L} h_L^2 \phi \Big|_{\xi=X} + 2 \frac{\mu}{k_L} \hat{\xi} \left\{ \frac{\xi^2 + 1}{\xi^2 + \eta^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} - \frac{\xi(1-\eta^2)}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} + \frac{\eta(1-\eta^2)}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right\} \Big|_{\xi=X} \\
 & + 2 \frac{\mu}{k_L} \hat{\eta} \frac{(\xi^2 + 1)^{\frac{1}{2}} (1-\eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \left\{ (\xi^2 + \eta^2) \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi \partial \eta} - \xi \frac{\partial \phi}{\partial \eta} - \eta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right\} \Big|_{\xi=X} = 0
 \end{aligned} \tag{1.32a}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\mu}{fk_T} \left\{ \frac{\hat{\xi}}{\xi^2 + \eta^2} \left(\frac{\xi^2 + 1}{1-\eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\eta(\xi^2 + 1) \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} - \frac{\xi \eta A_\phi}{\xi^2 + 1} + \frac{\xi(1-\eta^2)}{\xi^2 + \eta^2} \frac{\partial A_\phi}{\partial \eta} - (1-\eta^2) \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \eta \partial \xi} \right] + \hat{\eta} \left[\frac{h_T^2 A_\phi}{2} - \right. \right. \\
 & \left. \left. \frac{\xi^2 A_\phi}{(\xi^2 + \eta^2)(\xi^2 + 1)} + \left(\frac{\xi^2 + 1}{\xi^2 + \eta^2} \right) \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \xi^2} - \xi \left[\frac{1}{\xi^2 + \eta^2} - \frac{1-\eta^2}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \right] \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} - \frac{\eta(1-\eta^2)}{(\xi^2 + \eta^2)^2} \frac{\partial A_\phi}{\partial \eta} \right] \right\} \Big|_{\xi=X} = 0
 \end{aligned} \tag{1.32b}$$

$$\hat{\phi} \frac{\mu}{f} \left\{ \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} - \frac{\xi}{\xi^2 + 1} A_\phi \right\} \Big|_{\xi=X} = 0 \tag{1.32c}$$

El determinante del sistema ecuaciones precedente nos llevaría a obtener la ecuación trascendental de los modos de respiración y también de modos que combinen desplazamientos longitudinales con transversales –análogamente a lo obtenido en el caso esférico– desafortunadamente es imposible desacoplar al sistema de ecuaciones (1.32a) y (1.32b).

La ecuación trascendental asociada a la componente \mathbf{u}_{T2} del desplazamiento es obtenida directamente de (1.32c), la cual corresponde a los modos torsionales axisimétricos oblatos, a saber:

$$\frac{X^2 + 1}{X} \frac{d}{dX} R_{il}(ih_T, X) - R_{il}(ih_T, X) = 0. \tag{1.33}$$

notemos que la función angular en A_φ ha sido factorizada. La frecuencia debe denotarse por:

$$\omega_{oblato} = \frac{h_T X}{b} C_T \quad (1.34)$$

donde h_T ha sido obtenida de las raíces de (1.31) y b es el semieje menor del esferoide oblato. El desplazamiento está dado entonces por:

$$\mathbf{u}_{T2} = \hat{\varphi} R_{1l}(ih_T, -i\xi) S_{1l}(ih_T, \eta) \exp\left(-\frac{ih_T X C_T}{b} t\right) \quad (1.26c')$$

La expresión anterior representa un producto de sumas infinitas, pero solamente unos pocos términos son importantes [11], así que estos modos se pueden visualizar como una superposición lineal de los modos torsionales axisimétricos representados en la **Figura 1.1**. El índice mudo r en las sumatorias en (1.27) y (1.28) son los valores del momento angular l del caso esférico.

1.3.2 Caso prolato:

Las coordenadas cartesianas están relacionadas a las coordenadas esferoidales prolatas mediante las expresiones [36]:

$$\begin{aligned} x &= f \left[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \cos \varphi \\ y &= f \left[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \sin \varphi \\ z &= f \xi \eta \end{aligned} \quad (1.35)$$

siendo ξ , η y φ las coordenadas esferoidales prolatas, y f la distancia focal del esferoide. El rango de las variables está dado por: $1 < \xi < \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$.

Como contraparte de un esferoide oblato que se forma girando una elipse alrededor de su eje menor, un esferoide prolato se forma rotando una elipse alrededor de su eje mayor, es la razón por lo que este sistema coordenado recibe el nombre sistema de coordenadas esferoidales alargadas. Ver **Figura 1.4**.

Las coordenadas $\xi = \text{constante}$, $\eta = \text{constante}$ y $\varphi = \text{constante}$ definen el siguiente conjunto de superficies ortogonales:

esferoides prolatos:
$$\frac{x^2 + y^2}{f^2(\xi^2 + 1)} - \frac{z^2}{f^2\xi^2} = 1, \quad (1.36a)$$

hiperboloides de dos hojas:
$$\frac{x^2 + y^2}{f^2(1 - \eta^2)} - \frac{z^2}{f^2\xi^2} = -1, \quad (1.36b)$$

planos medios a través del eje z :
$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \quad (1.36c)$$

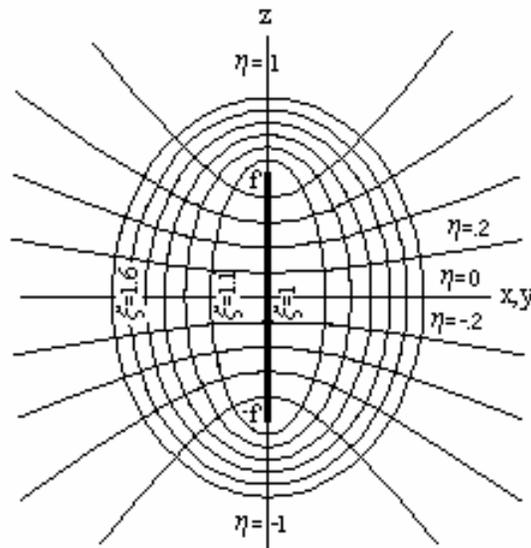


Figura 1.4 El sistema coordenado prolato se forma al girar un sistema de coordenadas elípticas alrededor del eje mayor de las elipses confocales, originándose las superficies coordenadas ξ , η y φ que obedecen al conjunto de ecuaciones 1.36.

La ecuación escalar de Helmholtz (1.20) para coordenadas oblatas, tiene su contraparte prolata dada por:

$$\frac{1}{f^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \phi + k_L^2 \phi = 0 \quad (1.37)$$

Auxiliándose de nuevo de la identidad vectorial $\nabla^2 \mathbf{A} = \nabla \nabla \cdot \mathbf{A} - \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}$, la ecuación vectorial de Helmholtz en coordenadas esferoidales prolatas para sus componentes ξ , η , φ respectivamente, está dada por:

$$\begin{aligned} \nabla^2 A_\xi + k_T^2 A_\xi - \left(\frac{2\xi^2 - 1}{(\xi^2 - \eta^2)^2} + \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \right) A_\xi - \frac{2\eta(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial A_\eta}{\partial \xi} \\ - \frac{2\xi(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial A_\eta}{\partial \eta} + \frac{2\xi\eta(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}}{(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 - \eta^2)^2} A_\eta - \frac{2\xi}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 A_\eta + k_T^2 A_\eta - \left(\frac{2\eta^2 - 1}{(\xi^2 - \eta^2)^2} + \frac{1}{(\xi^2 - \eta^2)(1 - \eta^2)} \right) A_\eta + \frac{2\eta(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial A_\xi}{\partial \xi} \\ + \frac{2\xi(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial A_\xi}{\partial \eta} + \frac{2\eta\xi(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} A_\xi + \frac{2\eta}{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi} = 0 \end{aligned}$$

$$\nabla^2 A_\varphi + \frac{2\xi}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\xi}{\partial \varphi} - \frac{2\eta}{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}}(\xi^2 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{\partial A_\eta}{\partial \varphi} - \frac{A_\varphi}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} + k_T^2 A_\varphi = 0 \quad (1.38a,b,c)$$

Considerando un potencial axisimétrico como en (1.22), del tipo $\mathbf{A} = A_\varphi(\xi, \eta) \hat{\varphi}$, el conjunto de ecuaciones (1.38) se reduce a:

$$\nabla^2 A_\phi - \frac{A_\phi}{f^2(1-\eta^2)(\xi^2-1)} + k_T^2 A_\phi = 0 \quad (1.39)$$

fórmula que, desarrollada explícitamente, se reduce a la expresada por Rand [28]:

$$(\xi^2-1)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left[(\xi^2-1)^{\frac{1}{2}} A_\phi \right] + (1-\eta^2)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left[(1-\eta^2)^{\frac{1}{2}} A_\phi \right] + h_T^2 (\xi^2 - \eta^2) A_\phi = 0 \quad (1.40)$$

siendo h_T el producto de f por k_T . Así como en la ecuación (1.20), se consideró el hecho que $\phi = \phi(\xi, \eta)$, por esta misma razón, la ecuación (1.37) se reducirá a:

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2-1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] \phi + h_L^2 (\xi^2 - \eta^2) \phi = 0 \quad (1.41)$$

siendo h_L el producto de f por k_L . Entonces, al resolver las ecuaciones (1.40) y (1.41) por separación de variables, tenemos:

$$A_\phi = R_{ml}(h_T, \xi) S_{ml}(h_T, \eta), \quad m = 1, \quad (1.42a)$$

$$\phi = R_{ml}(h_L, \xi) S_{ml}(h_L, \eta), \quad m = 0. \quad (1.42b)$$

Escribiendo el vector \mathbf{u} en términos de una componente longitudinal y dos transversales:

$$\mathbf{u}_L = \nabla \phi = \frac{1}{k_L} \nabla (R_{ml}(h_L, \xi) S_{ml}(h_L, \eta)), \quad m = 0 \quad (1.43a)$$

$$\mathbf{u}_{T1} = \nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{k_T} \nabla \times \left[R_{ml}(h_T, \xi) S_{ml}(h_T, \eta) \hat{\phi} \right] \quad m = 1 \quad (1.43b)$$

$$\mathbf{u}_{T2} = \frac{1}{k_T^2} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = R_{ml}(h_T, \xi) S_{ml}(h_T, \eta) \hat{\phi} \quad m=1 \quad (1.43c)$$

donde \mathbf{u}_{T2} es la solución presentada por Rand del caso prolato [28]. En estas expresiones, la función “angular” esferoidal prolata está definida por:

$$S_{ml} = \sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(h) P_{m+r}^m(\eta) \quad (1.44)$$

y la función “radial” esferoidal prolata por:

$$R_{ml}(h, \xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml}(h) \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml}(h) j_{m+r}(h\xi) \quad (1.45)$$

todo lo relacionado para la ecuación (1.28) se cumple de igual forma para (1.45). De hecho, la fórmula de recursión de los coeficientes sucesivos d_r^{ml} dada por la ecuación (1.29) permanece sin cambio, salvo que las α_r , β_r y γ_r dados en la ecuación (1.30) cambian a:

$$\alpha_r = \frac{(2m+r+2)(2m+r+1)h^2}{(2m+2r+3)(2m+2r+5)}, \quad \gamma_r = \frac{r(r-1)h^2}{(2m+2r-3)(2m+2r-1)} \quad (1.30')$$

$$\beta_r = (m+r)(m+r+1) + \frac{2(m+r)(m+r+1) - 2m^2 - 1}{(2m+2r-1)(2m+2r+3)} h^2.$$

y λ_{ml} es una función de h . En esta parte del trabajo, sigue siendo válido el método matricial sugerido por Aquino et al. [38] para obtener los coeficientes d_r^{ml} .

En analogía con la ecuación (1.31), las tracciones o fuerzas nulas sobre la superficie $\xi = X$ de un esferoide prolato están dadas por:

$$\begin{aligned}
& \hat{\xi} \lambda \nabla \cdot \mathbf{u} \Big|_{\xi=X} + \hat{\xi} \frac{2\mu}{f} \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} - \left(\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\eta u_\eta}{\xi^2 - \eta^2} \right) \Big|_{\xi=X} \\
& + \hat{\eta} \frac{\mu}{f} \left\{ \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\eta}{\partial \xi} + \left(\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\eta u_\xi}{\xi^2 - \eta^2} \right) + \left(\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \eta} - \left(\frac{\xi^2 - 1}{1 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\xi u_\eta}{\xi^2 - \eta^2} \right) \right\} \Big|_{\xi=X} \\
& + \hat{\phi} \frac{\mu}{f} \left\{ \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial u_\phi}{\partial \xi} + \frac{\xi}{(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \phi} - \left(\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \xi u_\phi \right) \right\} \Big|_{\xi=X} = 0
\end{aligned} \tag{1.46}$$

sustituyendo en esta última ecuación, las expresiones dadas en (1.26) para \mathbf{u}_L , \mathbf{u}_{T1} , \mathbf{u}_{T2} nos lleva al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
& -\hat{\xi} \frac{\lambda}{k_L} h_L^2 \phi \Big|_{\xi=X} + 2 \frac{\mu}{k_L} \hat{\xi} \left\{ \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} + \frac{\xi(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{\eta(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial \phi}{\partial \eta} \right\} \Big|_{\xi=X} \\
& + 2 \frac{\mu}{k_L} \hat{\eta} \frac{(\xi^2 - 1)^{\frac{1}{2}} (1 - \eta^2)^{\frac{1}{2}}}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \left\{ (\xi^2 - \eta^2) \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi \partial \eta} - \xi \frac{\partial \phi}{\partial \eta} + \eta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \right\} \Big|_{\xi=X} = 0
\end{aligned} \tag{1.47a}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\hat{\xi}}{\xi^2 - \eta^2} \left(\frac{\xi^2 - 1}{1 - \eta^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{-\eta(\xi^2 - 1)}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} + \frac{\xi \eta}{\xi^2 - 1} A_\phi - \frac{\xi(1 - \eta^2)}{\xi^2 - \eta^2} \frac{\partial A_\phi}{\partial \eta} + (1 - \eta^2) \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \eta \partial \xi} \right\} \Big|_{\xi=X} + \hat{\eta} \left\{ \frac{-h_r^2}{2} A_\phi \right. \\
& \left. + \frac{\xi^2 A_\phi}{(\xi^2 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} - \left(\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2 A_\phi}{\partial \xi^2} - \xi \left[\frac{1}{\xi^2 - \eta^2} - \frac{1 - \eta^2}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \right] \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} + \frac{\eta(1 - \eta^2)}{(\xi^2 - \eta^2)^2} \frac{\partial A_\phi}{\partial \eta} \right\} \Big|_{\xi=X} = 0
\end{aligned} \tag{1.47b}$$

$$\hat{\phi} \frac{\mu}{f} \left\{ \frac{\partial A_\phi}{\partial \xi} - \frac{\xi}{\xi^2 - 1} A_\phi \right\} \Big|_{\xi=X} = 0 \tag{1.47c}$$

Al igual que en el caso oblatos, el determinante de este sistema de ecuaciones nos llevaría a obtener la ecuación trascendental de modos distintos a los puramente torsionales, aunque es imposible desacoplar las ecuaciones (1.47a) y (1.47b) [1]. La ecuación trascendental asociada a la componente u_{T2} del desplazamiento, la cual corresponde a los modos torsionales oblatos, es obtenida directamente de (1.47c)

$$\frac{X^2 - 1}{X} \frac{d}{dX} R_{1l}(h_T, X) - R_{1l}(h_T, X) = 0 \quad (1.48)$$

Esta ecuación es la obtenida por Rand [28] para los modos torsionales axisimétricos prolato. La frecuencia está dada por :

$$\omega_{prolato} = \frac{h_T X}{a} C_T \quad (1.49)$$

donde h_T ha sido obtenida de las raíces de la ecuación (1.48) y a es el semieje mayor del esferoide prolato. El desplazamiento está dado por:

$$\mathbf{u}_{T2} = \hat{\phi} R_{1l}(h_T, \xi) S_{1l}(h_T, \eta) \exp\left(-\frac{ih_T X}{a} t\right) \quad (1.43c')$$

Los mismos comentarios referidos a la ecuación 1.26c' se aplican a este caso.

1.3.3 Límite esférico:

Tanto la ecuación trascendental de los modos torsionales oblatos (1.33), como la de los modos torsionales prolato (1.48) tienen una misma ecuación límite, a saber: la de los modos torsionales de la esfera (1.15). Para entender explícitamente lo anterior, veamos primero que haciendo el valor de $\xi = X = \text{constante}$ y además $x = y = 0$ dentro de las ecuaciones de una superficie oblata (1.19a) y de una superficie prolata (1.36a), éstas se reducen a:

$$X_{oblato} = \frac{b}{f} = \frac{b}{\sqrt{a^2 - b^2}} \quad (1.50a)$$

$$X_{prolato} = \frac{a}{f} = \frac{a}{\sqrt{a^2 - b^2}} \quad (1.50b)$$

recordemos que f es la distancia focal, a y b son respectivamente, los semiejes mayor y menor de los esferoides. Lo anterior también nos sirve para determinar el valor de la superficie del esferoide a partir de las dimensiones de sus ejes.

Es importante resaltar que las funciones radiales esferoidales se pueden englobar en una misma fórmula; por ejemplo, la solución oblata puede obtenerse de la solución prolata al sustituir $h \rightarrow ih$ y $\xi \rightarrow -i\xi$ [36,39]. Entonces podemos denotar a ambas y a su primera derivada con respecto a ξ como:

$$R_{ml}(h, \xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} j_{m+r}(h\xi) \quad (1.51a)$$

$$\frac{d}{d\xi} R_{ml}(h, \xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} \left(\frac{d}{d\xi} j_{m+r}(h\xi) - \frac{mj_{m+r}(h\xi)}{\xi(\xi^2 \pm 1)} \right) \quad (1.51b)$$

donde el signo superior es para la solución oblata y el inferior para la prolata. Tomando el límite $f \rightarrow 0$, $X \rightarrow \infty$ y $fX \rightarrow R$ (siendo $R = a$ o $R = b$ el radio de la esfera límite [28,40]) en las ecuaciones (1.51a) y (1.51b), se observa que el único coeficiente que no se anula es el que tiene índice $r = l - m$, junto con el hecho de que el eigenvalor λ_{ml} tiende a $l(l-1)$ en este límite. Lo anterior se debe básicamente a que los coeficientes d_r^{ml} obedecen la relación de recurrencia (1.29). Por lo que las expresiones (1.33) con el signo de suma y (1.48) con el signo de resta expresadas en una sola:

$$\frac{X^2 \pm 1}{X} \frac{d}{dX} R_{l'}(ih_T, X) - R_{l'}(ih_T, X) = 0. \quad (1.52)$$

se convierten en: $\beta \frac{d}{d\beta} j_l(\beta) - j_l(\beta) = 0$, ecuación que es equivalente a (1.15), y donde $\beta = k_T R$.

Todo el proceso para obtener una ecuación trascendental como la (1.52) para modos torsionales de esferoides (oblatos y prolatos) y para obtener su límite esférico [28], rompe el paradigma de estudiar sólo modos de esfera, pudiéndose analizar los corrimientos de frecuencia con respecto a desviaciones en la forma. Como un hecho desafortunado, no ha sido posible obtener el análogo de los modos esferoidales de esfera de acuerdo con lo expuesto para las ecuaciones (1.47a) y (1.47b).

1.4 Aplicación a sistemas nanométricos reales.

1.4.1 Detección experimental de los modos colectivos de nanopartículas.

En términos generales, cuando se hace incidir luz a un medio, una parte de ella es reflejada en la superficie, mientras que el resto de la radiación es transmitida, pudiendo ser absorbida o dispersada. La luz absorbida puede ser disipada como calor o reemitida en una frecuencia diferente, proceso que se denomina fotoluminiscencia; mientras que la luz dispersada inelásticamente ha interactuado con fluctuaciones dentro del material, como fonones acústicos, fonones ópticos, plasmones, magnones, etc. [41,42]. En el caso de fonones acústicos se tiene la dispersión Brillouin [41] y en el resto la dispersión Raman [41].

A continuación, se presenta una revisión sucinta sobre el efecto Raman y su aplicación tradicional para el estudio de moléculas y cristales, así como su extensión al estudio de espectros de baja frecuencia en nanopartículas inorgánicas y biológicas. Además, se muestra el marco teórico en que uno debe ubicarse a fin de explicar el origen de esta clase de vibraciones mostradas en los resultados experimentales.

Efecto Raman en moléculas: Para que una molécula exhiba el efecto Raman [43], la luz incidente debe inducir un cambio en su momento dipolar, lo cual puede ser visualizado

como un cambio en la forma de la nube electrónica, que por ejemplo, puede alargarse o comprimirse en fase con la componente eléctrica de la onda luminosa, así el acoplamiento entre vibraciones moleculares con la luz, puede cambiar la frecuencia de los fotones dispersados. Debido a que la luz dispersada es una fracción del orden de 10^{-6} de la intensidad de la dispersión Rayleigh o luz dispersada elásticamente, el efecto Raman es débil [43], por cuyo motivo se utiliza una fuente de luz laser. En la dispersión Raman se hallan tanto líneas Stokes como anti-Stokes [43]. En el efecto Raman Stokes, la luz dispersada pierde una energía equivalente a la de las vibraciones moleculares debido a que los fotones transforman parte de su energía en modos de vibración al interactuar con la molécula; por otra parte, en el efecto Raman anti-Stokes la luz dispersada tiene mayor frecuencia que la incidente por transferencia de energía hacia la luz dispersada por parte de la molécula, lo cual requiere que la misma se encuentre en estado excitado. De lo anterior, se deduce que la intensidad del efecto Raman Stokes es mayor que la del efecto Raman anti-Stokes, pero que el corrimiento de frecuencias para ambos efectos es el mismo [43].

Del conjunto de todos los posibles modos propios de vibración de una molécula como elongación, torsión, rotación, etc., cada uno con un nivel vibracional diferente, sólo ciertos son observables por dispersión Raman por razones de simetría [43]. Las energías de vibración de las moléculas tienen valores discretos que les son muy particulares, esto permite utilizar la dispersión Raman y la espectroscopía infrarroja para la identificación de moléculas [41,43]. Sin embargo, la gran mayoría de esta clase de vibraciones no están en lo que se considera baja frecuencia.

Efecto Raman en cristales. En este caso, el análisis precedente permanece válido, pero habría que remplazar los modos de vibración localizados por modos deslocalizados dentro del cristal. Estos últimos son modos normales cuantizados llamados fonones [44]. El número tan grande de grados de libertad: $3N$, donde N es el número de átomos del cristal (cuando menos del orden del número de Avogadro, aunque se puede suponer de entrada infinito), origina un continuo de niveles vibracionales, denominados curvas de dispersión, las cuales pueden separarse principalmente en dos categorías [44]: 1) las “bandas acústicas” si sus energías son nulas en el centro de la zona de Brillouin, donde el vector de onda de fonón \mathbf{q} es cero y 2) las “bandas ópticas” en donde las curvas de dispersión de fonones ópticos tienen una derivada nula en el mismo lugar del espacio recíproco. La invarianza de

translación del cristal interviene de tal modo que dos fonones que posean un vector de onda cuya diferencia sea igual al inverso de un vector de la red recíproca tienen igual frecuencia, así las curvas de dispersión de fonones siempre son presentadas en un esquema de zona reducida [44].

Para este caso, la ley de conservación de la energía (evocada en el análisis del efecto Raman en moléculas) se sigue cumpliendo. Al considerar la conservación del momento dada por:

$$\mathbf{k}_{incidente} = \mathbf{k}_{dispersada} + \mathbf{q}_{fonón} \quad (1.53)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda de un fotón, entonces el máximo valor del momento transferido en el rango visible de la luz, es del orden de $2 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$, que es mucho más pequeño que un vector de la red recíproca cuya magnitud es del orden de 10^{10} m^{-1} . Así, la dispersión Raman únicamente puede ser utilizada para estudiar las vibraciones de la red cerca del centro de la zona de Brillouin [44]. Experimentalmente, las direcciones de los fotones incidentes y detectados pueden fijarse, por lo que el vector \mathbf{q} es así obtenido fácilmente. Si este vector es llevado a cero y si se tiene interés en la dispersión de los modos acústicos para una \mathbf{q} muy pequeña, es posible detectar la dispersión de las bajas frecuencias o dispersión Brillouin [45]. De igual modo que con las moléculas, sólo los modos que posean ciertas simetrías con el tensor Raman podrán ser observados.

Efecto Raman en nanopartículas. Basándose en los dos casos anteriores, el estudio de la dispersión Raman sobre nanopartículas (NPs) se encuentra en un estado intermedio entre ambos. La **Figura 1.5** muestra los datos experimentales sobre los efectos originados por el tamaño de la partícula. Es necesario entonces, encontrar en la medida de lo posible, una teoría que concilie ambos puntos de vista.

Pasar del cristal a la molécula implica ir de un número infinito de modos de vibración a uno finito con $3N$ modos (en este caso N es de unos cuantos átomos). En esta nueva situación, la deslocalización de los fonones ya no ocurrirá más sobre el ensamble cristalino, fenómeno conocido como confinamiento cuántico. De la relación de incertidumbre de Heisenberg, la incertidumbre finita sobre la localización de las vibraciones, corresponde a una incertidumbre no nula sobre el vector de onda. Así, la

ecuación (1.53) que describe la conservación del momento, ya no es una igualdad estricta provocando un desplazamiento en las bandas Raman [45].

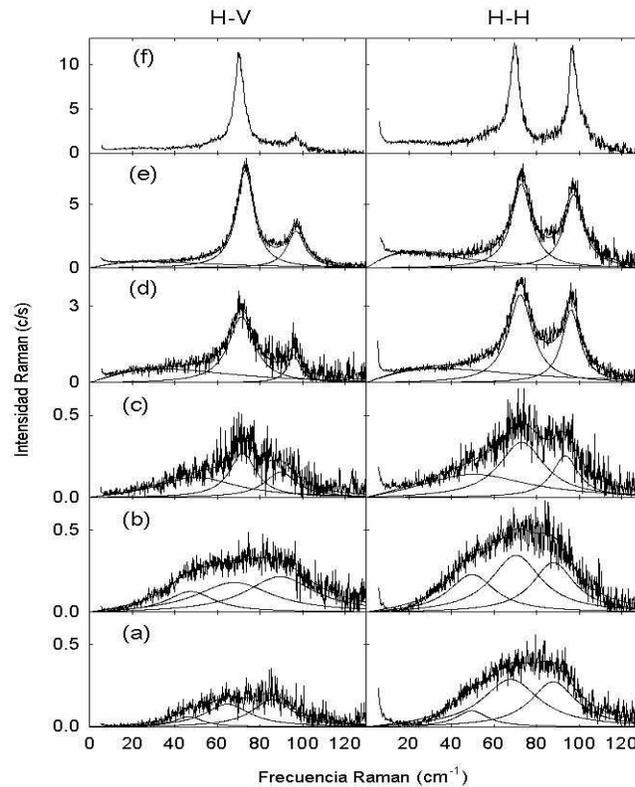


Figura 1.5 Espectro Raman de baja frecuencia con dos polarizaciones diferentes H-V y H-H para nanopartículas de Bi en función de la altura media: (a) 0.50 nm, (b) 0.84 nm, (c) 1.73 nm, (d) 3.73 nm, (e) 6.18 nm y, (f) Bi monocristalino. Las medidas de espectroscopía Raman de baja frecuencia fueron realizadas en un espectrómetro Jobin Yvon U1000 de doble monocromador, con una fuente de excitación en la línea 514.5 nm de un láser 2017 Spectra Physics Argon, de intensidad de radiación de 100 mW [27].

Por otra parte, considerar el cálculo riguroso cada vez que se disminuye el volumen del sistema, implica una labor titánica; pues, para cada tamaño es necesario calcular los modos propios, por ejemplo existen del orden de 10^3 a 10^4 átomos para una NP esférica de unos 10 nm [46]. Sin embargo, la evidencia experimental [27] apunta a que las vibraciones de baja frecuencia en nanopartículas son modos de la NP como un todo, ya que son fuertemente dependientes del tamaño.

Para enfrentar el problema de explicar el confinamiento de los fonones conforme disminuye el tamaño del cristal, una buena alternativa ha sido partir de la teoría de los medios continuos con el cálculo de los modos normales de vibración de NPs esféricas. Estos modos dependen por una parte, del tamaño de partícula, y por otra, de que las frecuencias adquieren valores discretos. Las aproximaciones por la modelación mediante esferas pueden considerarse buenas hasta cierta pequeñez de la NP, ver **Figura 1.6**. Pero ¿las frecuencias también dependerán de la forma de manera importante? Esa pregunta se contestará en siguiente sección cuando se comparen los modelos esférico y esferoidal con los datos experimentales.

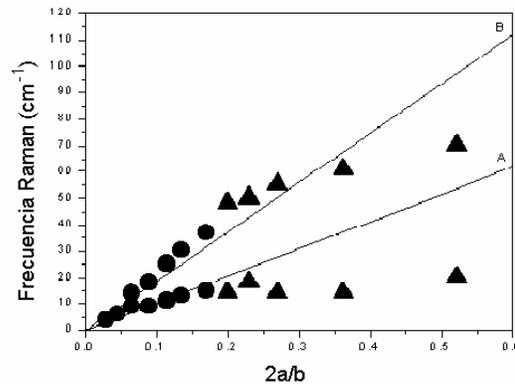


Figura 1.6 Frecuencia Raman de polvos de zirconia en función del inverso del tamaño reducido, donde b es el diámetro y a es la constante de red. Las dos rectas representan el cálculo usando modos esferoidales de esfera, $l=0$ para la recta A y $l=2$ para la otra recta B. Los datos experimentales de las frecuencias pasan de círculos a triángulos porque se tratan de nanopartículas con diferente fase cristalina [47].

1.4.2 Modos de baja frecuencia en nanopartículas de bismuto.

Tal como lo reportan Haro-Poniatowski et al. [27], sus muestras de nanopartículas esferoidales oblatas de bismuto (Bi) presentan tres modos de vibración activos en Raman, de los cuales, los modos de mayor frecuencia presentan un corrimiento muy pequeño desde 97.2 hasta 86.8 cm^{-1} y desde 73 hasta 66.2 cm^{-1} conforme el tamaño varía, véase **Figura 1.7** (vea también **Figura 1.5**). El modo de mas baja frecuencia tiene diferente comportamiento conforme la frecuencia varía desde 3 hasta 48 cm^{-1} con respecto al semieje b que varía desde 3.09 hasta 0.25 nm.

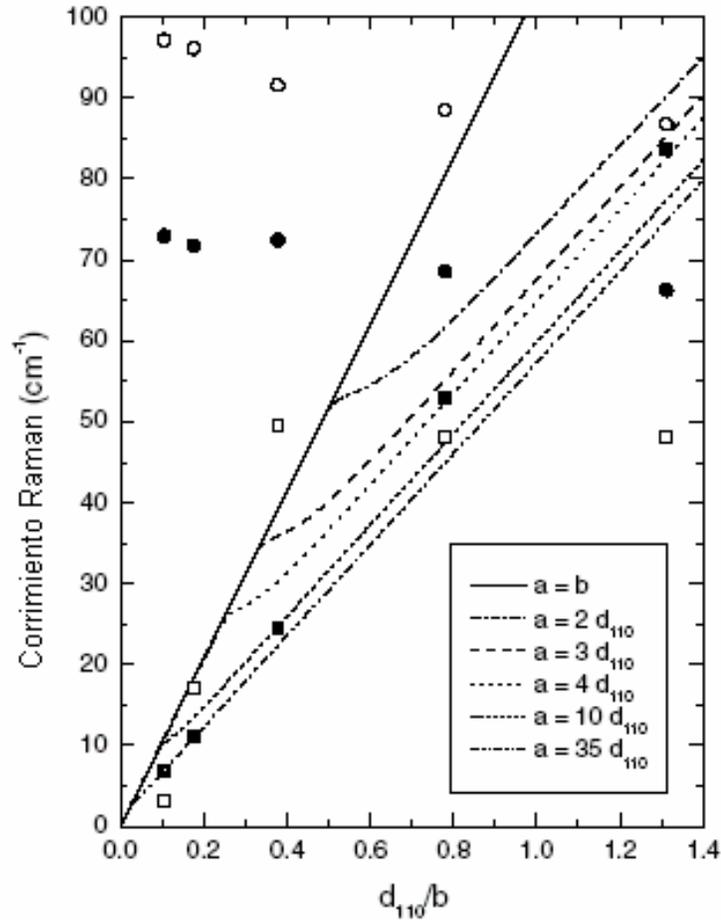


Figura 1.7 Frecuencias calculadas para esferoides oblatos ($m = 1, l = 1, n = 1$) en función del inverso del semieje menor b , donde d_{110} es la constante de red. La línea recta representa el modelo torsional esférico. Sobre las curvas punteadas, se tiene (1) que son las frecuencias teóricas para diferentes valores del semieje mayor a de los esferoides; y (2) que se unen con la recta cuando se acercan al límite esférico. Los fonones ópticos experimentales están dados por los círculos (●, ○), y los modos de baja frecuencia por los cuadrados blancos (□). Éstos últimos son comparados con sus respectivos cuadrados negros (■) que representan a las frecuencias calculadas con el modelo esferoidal oblató [48].

Las curvas teóricas de la **Figura 1.7** se realizaron manteniendo a constante y variando b hasta el límite esférico ($b = a$), el cual está representado como una línea recta. Los valores de a y b están dados como múltiplos de d_{110} , que es la constante de red de la estructura romboédrica del Bi en la dirección $\langle 110 \rangle$, cuyo valor es de 0.328 nm. Los valores calculados están dados en la **Tabla 1.1**, para $l = 1$ y $m = 1$ en comparación con los resultados experimentales de Raman de baja frecuencia. Como ya se sabe $n = 1$ es la primera frecuencia obtenida de la ecuación trascendental (1.33).

Tabla 1.1 Parámetros de esferoide para cada muestra de nanopartículas de bismuto: el doble los semiejes a , b , y su correspondiente superficie esferoidal $\xi = X$. Las frecuencias calculadas $\omega_{n=1}$ y experimentales ω_{exp} corresponden a la banda de menor frecuencia en la **Figura 1.5**. También se presentan los valores del medio ancho de banda Γ de estos modos de baja frecuencia.

Muestra	BG12	BG25	BG50	BG100	BG200
$2a$ (nm)	2.3 ± 0.8	2.5 ± 0.8	7 ± 2	17 ± 2	23 ± 2
$2b$ (nm)	0.50	0.42	1.73	3.73	6.18
X	0.222718	0.356740	0.255055	0.224892	0.278954
$\omega_{n=1}$ (cm ⁻¹)	83.7	52.9	24.6	11.2	7.0
ω_{exp} (cm ⁻¹)	48	48	49.6	17	3
Γ (cm ⁻¹)	8.5	13.3	27.8	52	43.13

Para justificar que debemos comparar los resultados experimentales con los cálculos realizados para los modos normales de torsión de esferoides oblatos, debemos decir que Haro et al. [27] han realizado dispersión Raman polarizada sobre las muestras bajo estudio y han demostrado que este modo no tiene esta propiedad, es decir, que el mismo espectro es obtenido ya sea en polarización paralela o transversal. Este hecho, contrasta con los modos de respiración los que si muestran polarización.

Se ha demostrado en la **sección 1.3** que la ecuación de eigenvalores (1.33) de modos torsionales de esferoide oblato tiene como límite, la fórmula para los modos torsionales de la esfera (1.15). En la última expresión, el eigenvalor m no aparece aunque existan modos que tengan m diferente de cero, ver por ejemplo (1.11b''). Es decir, para una l dada del caso esférico, existe una degeneración de $l+1$ modos para la misma ecuación de eigenvalores (1.15). Por otra parte los modos torsionales axisimétricos de la esfera corresponden al eigenvalor $m=0$, pero en el caso esferoidal lo son para $m=1$; además, en el cambio de simetría esférica a esferoidal origina que sea m el número que condicione los valores de l , de acuerdo con las ecuaciones (1.23) y (1.25b).

Es importante clarificar que en el caso esferoidal, para un valor fijo de m y l , la solución (1.26) es el producto de dos series infinitas que involucran combinaciones lineales de funciones asociadas de Legendre o de funciones esféricas de Bessel, ecuaciones (1.27) y (1.28) respectivamente. Además, las eigenfrecuencias de la ecuación de eigenvalores (1.33)

es uno a uno con (1.26c') –la del campo de desplazamiento de los modos normales torsionales de un esferoide– concluyendo con lo anterior que no existe degeneración como en el caso esférico.

Nuestro grupo de investigación ha calculado las frecuencias de modos torsionales de esferoides cuyos valores de a y b son del orden de magnitud de NPs de Bi sin usar parámetros libres [48]. Se puede afirmar por la **Figura 1.7** que el modelo elástico esferoidal utilizado si modifica los resultados teóricos con respecto al modelo esférico (y son mayores los corrimientos entre más se aleja el esferoide de la forma esférica) y que está en razonable concordancia para las nanopartículas más grandes, pero que falla para las pequeñas; de hecho, como se verá en el capítulo III, las muestras BG12 y BG25 sólo poseen dos y tres planos atómicos respectivamente, razón por la que en ese mismo capítulo se estudiará un modelo donde la discontinuidad de los planos atómicos jugará el papel principal.

De la **Tabla 1.1**, se puede concluir que la superficie del esferoide dada por el parámetro X es aproximadamente el mismo para casi todas las NPs, excepto para la muestra BG25 que se desvía un poco más del valor promedio. Podemos decir que tenemos NPs que son esferoides cuasi-homotéticos. Esto último está relacionado también con la regularidad con que han sido crecidas estas muestras utilizando la técnica de ablación láser [27, 49]. En la **Figura 1.8** se observa las películas de germanio amorfo donde se encuentran inmersas las nanopartículas de bismuto.

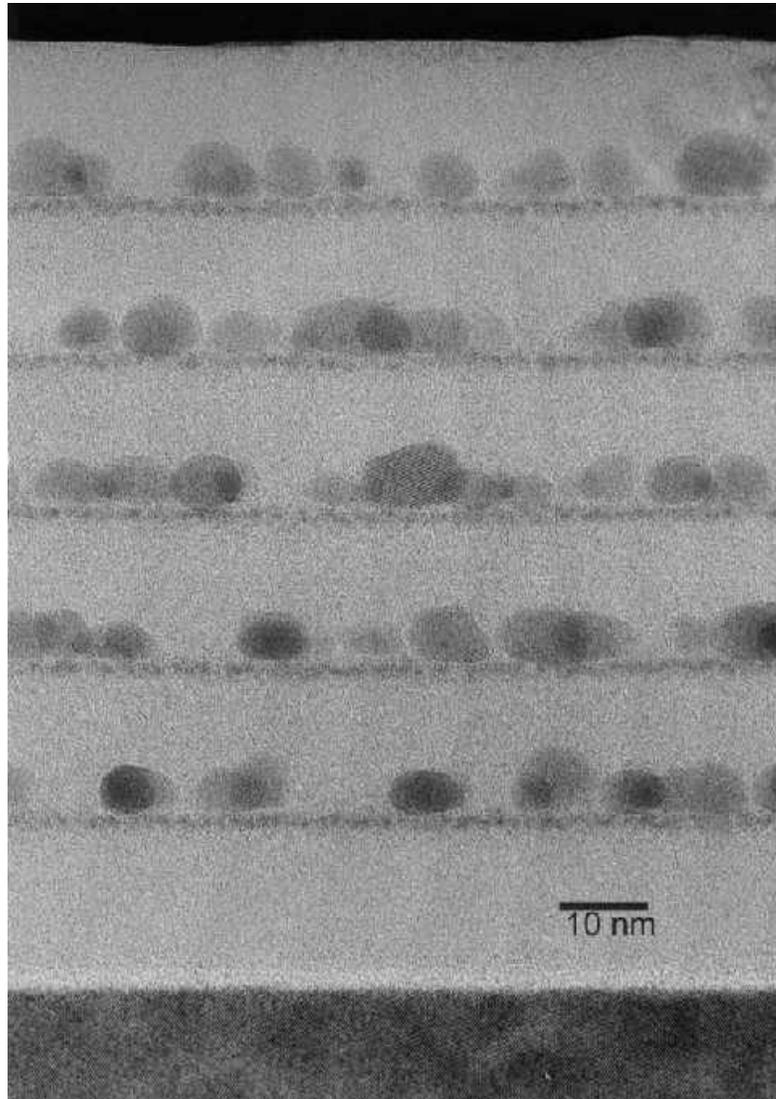


Figura 1.8 Muestra de cinco películas de alúmina (en gris) donde se encuentran inmersas nanopartículas esferoidales de bismuto (los óvalos mas oscuros). Este sistema es semejante al de bismuto en germanio amorfo tal como lo enuncian las referencias [27,49]. Para el último sistema, el sustrato es silicio en la dirección (100), sobre éste se ha crecido una película de germanio mediante ablación láser. Posteriormente, mediante la misma técnica se crean las nanopartículas que a su vez son cubiertas con germanio para evitar su oxidación. Todo el sistema nanoestructurado se crea a base de la repetición de los pasos enunciados por cinco veces. Las líneas oscuras son de bismuto implantado proveniente del plasma mas energético que llega al sustrato. Foto, cortesía de Rosalía Serna, autora en las referencias [27,49].

CAPÍTULO II

Modelo elástico para nanopartículas embebidas en un medio.

En el capítulo primero se modelaron modos vibracionales de nanopartículas mediante oscilaciones libres de esferas y esferoides. Sin embargo, este es sólo uno de varios casos, ya que las nanopartículas pueden estar inmersas en distintos medios. Por ejemplo, las biológicas están inmersas en un medio líquido, y los nanocristales metálicos en una matriz vítrea. Por razones de simplicidad, el modelo de nanopartícula libre ha sido ampliamente utilizado, debido a que el tratamiento matemático del caso inmerso es mucho más complejo. El considerar esta condición a la frontera origina nuevos modos conocidos como modos de libración (para modos torsionales). La contribución original de este capítulo reside en investigar qué pasa con los modos normales cuando se consideran nanopartículas esferoidales inmersas en una matriz.

Para lograr este objetivo, en la **sección 2.1** se presentan los cálculos de la literatura aplicados al caso esférico inmerso en una matriz, aunque serán detallados solamente los modos torsionales, puesto que el propósito principal es el de hacer en la **sección 2.2** los mismos cálculos aplicados a esferoides. Es importante mencionar, que únicamente en este caso es posible hallar una solución analítica. Para finalizar, en la **sección 2.3** se comparan los resultados obtenidos del modelo elástico a partir de los modos torsionales con los datos experimentales.

2.1 Modos normales de esferas inmersas en un medio infinito.

En el primer capítulo se ha resuelto la ecuación que describe la propagación de ondas acústicas en un medio elástico isotrópico:

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + (\lambda + \mu) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} \quad (1.1)$$

siendo $\mathbf{u} = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ el desplazamiento.

Al considerar una esfera de radio R inmersa en un medio infinito, ambos con propiedades elásticas distintas, se obtienen dos soluciones, una para cada región, respectivamente:

$$\mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u}_p(\mathbf{r}, t) & 0 \leq r \leq R \\ \mathbf{u}_m(\mathbf{r}, t) & R < r < \infty \end{cases}, \quad (2.1a,b)$$

donde los subíndices indican “p” para la nanopartícula y “m” para la matriz. Ambos medios con sus respectivas constantes elásticas λ_p , μ_p y λ_m , μ_m (coeficientes de Lamé), y densidades ρ_p y ρ_m [21]. Las velocidades **longitudinal** y **transversal** del sonido serán entonces C_{Lp} , C_{Tp} para la nanopartícula y C_{Lm} , C_{Tm} para la matriz, respectivamente.

La solución radial en el intervalo $0 \leq r \leq R$, es la misma que se utilizó en el caso libre, a saber: las funciones de Bessel esféricas. Físicamente, la superficie interna de la matriz sirve de barrera y los modos de oscilación investigados para las nanopartículas embebidas dentro de ella, son modos confinados; por lo tanto, la solución en la región $R < r < \infty$ será representada por funciones modificadas esféricas de Bessel de segunda clase $\kappa_l(z)$; las cuales, son funciones que decaen rápidamente conforme aumenta su argumento [37].

Para la solución de la ecuación de ondas elásticas bajo esta condición a la frontera, el problema es más general que el planteado en el capítulo primero, aquí se requiere de la continuidad de las tracciones o fuerzas por unidad de área \mathbf{F} en $r=R$, es decir:

$$\mathbf{F}_p \Big|_{r=R} + \mathbf{F}_m \Big|_{r=R} = 0 \quad (2.2)$$

Sin embargo, esta condición no basta para obtener una ecuación de eigenfrecuencias como las obtenidas para oscilaciones libres. El teorema de unicidad de las soluciones de la elastodinámica afirma que la continuidad del desplazamiento $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ no puede ser utilizada como condición límite sobre una misma frontera sobre la que previamente se ha considerado la continuidad de las tracciones [1]. Lo anterior es válido si se tiene sólo un medio como en el caso de la esfera libre. Cuando se tienen dos medios, además de la

condición (2.2), la condición a la frontera referente a los desplazamientos se toma como segunda ecuación:

$$\mathbf{u}_p|_{r=R} - \mathbf{u}_m|_{r=R} = \mathbf{g}(r = R, t) \quad (2.3a)$$

donde $\mathbf{g}(r = R, t)$ es una función que indica que los medios no necesariamente tienen que estar pegados [1], por lo que esta condición a la frontera es una expresión muy general. La condición a la frontera utilizada por algunos autores [21,26]:

$$\Psi_p|_{r=R} = \Psi_m|_{r=R} \quad (2.3b)$$

es un caso particular de la ecuación (2.3a), donde Ψ representa al potencial escalar o vectorial. Cuando los medios están pegados se puede imponer la continuidad de los desplazamientos sin problema, a saber [1,50,51]:

$$\mathbf{u}_p|_{r=R} = \mathbf{u}_m|_{r=R} \quad (2.3c)$$

Entonces, combinando (2.2) con una de las expresiones (2.3b) o (2.3c), tenemos que para los modos torsionales resulta:

$$A_1 k_T \mu_p \left[\frac{l-1}{\beta} j_l(\beta) - j_{l+1}(\beta) \right] - A_2 k'_T \mu_m \left[\frac{l-1}{\beta'} \kappa_l(\beta') - \kappa_{l+1}(\beta') \right] = 0 \quad (2.4)$$

$$A_1 j_l(\beta) - A_2 \kappa_l(\beta') = 0 \quad (2.5)$$

donde los coeficientes A_i son las amplitudes de los campos elásticos que en el primer capítulo no se escribieron explícitamente (tienen dimensiones de longitud), pero ahora que tenemos dos medios elásticos distintos que deben formar parte obligatoriamente del sistema

de ecuaciones para formar el determinante de estas expresiones y así obtener la ecuación trascendental para una partícula esférica inmersa en una matriz [21,26]

$$l-1-\beta \frac{j_{l+1}(\beta)}{j_l(\beta)} - \frac{\mu_m}{\mu_p} \left[l-1-\beta' \frac{\kappa_{l+1}(\beta')}{\kappa_l(\beta')} \right] = 0 \quad (2.6)$$

donde $\beta' = k'_T R$ y $\beta = k_T R$, los cuales están relacionados mediante

$$\omega = \frac{C_{Tm} \beta'}{R} = \frac{C_{Tp} \beta}{R} \quad (2.7)$$

siendo k_T y k'_T los respectivos vectores de onda de la partícula y de la matriz.

Cuando se considera única y exclusivamente a los modos torsionales, se observa de la ecuación (1.11b), que estos dependen de un solo vector, el armónico esférico vectorial $\mathbf{C}_{ml}(\theta, \varphi)$; por esta razón, al tomar la combinación de (2.2) con (2.3b) o (2.3c) da como resultado la misma ecuación trascendental (2.6).

La ecuación trascendental (2.6) tiene evidentemente raíces con valor diferente a los obtenidos en la ecuación (1.15) para modos torsionales libres, pero las expresiones para los desplazamientos son idénticas.

Respecto al significado físico de la ecuación (2.6), se tiene por una parte que los dos primeros términos representan precisamente a la ecuación trascendental (1.15) de los modos torsionales libres de la esfera, por lo que si las constantes elásticas de la matriz son nulas, la ecuación (2.6) se reducirá a la (1.15). Por otra parte, de esta ecuación surgen nuevos modos que no aparecían en el caso libre: este término se denomina la libración, la cual puede verse como una rotación frustrada debida al medio circundante a la NP, de tal manera que si la matriz no existiera, la rotación ocurriría libremente.

Del capítulo primero, recordemos que para el caso libre, la ecuación (1.15) de los modos torsionales con $l=1$ se reduce a

$$j_2(\beta) = 0 \quad (1.15')$$

donde $\beta_{1n} = k_{Tn} R$, siendo n el orden de la raíz en 1.15' ($n = 1, 2, 3, \dots$). El desplazamiento viene dado por:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=0) = \hat{\phi} \sin\theta j_1\left(\frac{\beta_{1n} r}{R}\right) \exp\left(\frac{-i\beta_{1n} C_T t}{R}\right) \quad (1.11b')$$

donde la frecuencia de vibración está dada por el coeficiente de t en el exponencial, aquí introducimos explícitamente el valor de n . Si el argumento de una función de Bessel $j_l(z)$ tiende a cero, la función se puede aproximar como z^l [37], entonces la ecuación (1.11b') se convierte en:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=0, n=0) = \hat{\phi} \Phi r \sin\theta \quad (2.8)$$

movimiento que representa la rotación de una esfera alrededor del eje z , donde Φ es un ángulo arbitrario.

Para el caso de una esfera embebida en una matriz, si tomamos el límite cuando el argumento de ambas funciones de Bessel tienden a cero en la ecuación 3.6 para $l=1$ y recordando que en este caso $\kappa_l(z) \rightarrow z^{-(l+1)}$ [37], entonces tenemos que esta ecuación se transforma en:

$$\frac{1}{5!!} - \frac{\mu_m}{\mu_p} \frac{1}{\beta^2} = 0 \quad (2.9)$$

cuya raíz es $\beta_{l=1,0} = k_{T0} R$, donde el subíndice cero representa al nuevo modo $n=0$ que surge con $l=1$. Despejando de aquí al vector de onda tenemos:

$$k_{T0} = \frac{1}{R} \sqrt{5!! \frac{\mu_m}{\mu_p}} \quad (2.10)$$

obteniéndose la frecuencia del modo libracional:

$$\omega_0 = k_{T0} C_{Tp} = \frac{1}{R} \sqrt{5!! \frac{\mu_m}{\rho_p}} \quad (2.11)$$

la cual no sólo depende de los parámetros de la esfera, si no también de la rigidez mecánica (μ_m) de la matriz que la soporta. La ecuación del desplazamiento finalmente resulta ser:

$$\mathbf{u}_{T1}(l=1, m=0, n=0) = \hat{\phi} r \sin\theta \exp\left(i \frac{1}{R} \sqrt{5!! \frac{\mu_m}{\rho_p}} t\right) \quad (2.12)$$

La **Figura 2.1** da una idea del movimiento de la NP en el modo libracional.

2.2 Modos normales de esferoides inmersos en un medio infinito

Así como en el caso esférico, la solución de la ecuación de ondas elásticas en coordenadas esféricas requiere dos soluciones cuando el esferoide oblató o prolato se encuentre embebido dentro de una matriz, a saber:

$$\mathbf{u} = \begin{cases} \mathbf{u}_p(\mathbf{r}, t) & 0 \leq \xi \leq X \\ \mathbf{u}_m(\mathbf{r}, t) & X < \xi < \infty \end{cases} \quad (2.13)$$

donde la variable “radial” X representa a la superficie del esferoide.

En el primer capítulo de esta tesis se desarrolló una solución axisimétrica para el problema de la ecuación de ondas elásticas en esferoides libres, y las funciones que representan a esta solución son funciones esféricas de primera clase [39], a saber:

$$R_{ml}^{(1)}(h, \xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} j_{m+r}(h\xi) \quad (1.51a)$$

donde el signo de suma es para la solución oblata y el de resta para la prolata. Como ya se mencionó, la solución oblata puede obtenerse de la solución prolata al sustituir $h \rightarrow ih$ y $\xi \rightarrow -i\xi$ [39,50], recordemos también que h es el producto de f por k (Ver **1.3.2**). La primera derivada de la ecuación (1.51a) es:

$$\frac{dR_{ml}^{(1)}(h,\xi)}{d\xi} = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} \left(\frac{dj_{m+r}(h\xi)}{d\xi} - \frac{mj_{m+r}(h\xi)}{\xi(\xi^2 \pm 1)} \right) \quad (1.51b)$$

Por lo visto en la **Sección 2.1**, la solución fuera del esferoide debe ser una generalización de las funciones modificadas de Bessel de segunda clase $\kappa_l(x)$. Las funciones esferoidales “radiales” de tercera y cuarta clase se definen respectivamente como [39,40]:

$$R_{ml}^{(3,4)}(h,\xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} h_{m+r}^{(1,2)}(h\xi) \quad (2.14)$$

El conjunto anterior de funciones son el análogo esferoidal de las funciones esféricas de Hankel de primera y segunda clase [37].

Debido a que las funciones modificadas esféricas de Bessel de segunda clase están definidas en términos de las funciones esféricas de Hankel [37]:

$$\kappa_l(x) = -i^l h_l^{(1)}(ix) \quad (2.15)$$

entonces bien se puede definir a las funciones esferoidales de quinta clase como:

$$R_{ml}^{(5)}(h, \xi) = \frac{1}{\sum_{r=0,1}^{\infty} d_r^{ml} \frac{(2m+r)!}{r!}} \left(\frac{\xi^2 \pm 1}{\xi^2} \right)^{\frac{m}{2}} \sum_{r=0,1}^{\infty} \frac{(2m+r)!}{r!} i^{r+m-l} d_r^{ml} \kappa_{m+r}(h\xi) \quad (2.16)$$

y por la forma en que han sido escritas estas funciones deben reducirse a las funciones modificadas esféricas de Bessel de segunda clase $\kappa_l(x)$ cuando se tiende al caso esférico, así como ocurrió con las funciones esferoidales de primera especie [40]. Al igual que su análogo esférico, las funciones esferoidales de quinta clase dadas por la ecuación (2.16) deben decaer rápidamente conforme crece su argumento. La derivada de $R_{l'l}^{(5)}(h'_T, \xi)$ con respecto a ξ , es idéntica a (1.51b) salvo que en lugar de funciones esféricas de Bessel se sustituyen por funciones esféricas modificadas de Bessel $\kappa_l(x)$.

Entonces, aplicando la continuidad de las tracciones sobre un esferoide oblató (prolato) de superficie $\xi = X$, uno tiene la expresión análoga a (2.2) dada por:

$$\mathbf{F}_p \Big|_{\xi=X} + \mathbf{F}_m \Big|_{\xi=X} = 0 \quad (2.17)$$

y si a esto añadimos la continuidad de los potenciales o del desplazamiento dadas por (2.3), obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A_1 \mu_p \left(\frac{X^2 \pm 1}{X} \frac{d}{dX} R_{l'l}^{(1)}(h_T, X) - R_{l'l}^{(1)}(h_T, X) \right) - A_2 \mu_m \left(\frac{X^2 \pm 1}{X} \frac{d}{dX} R_{l'l}^{(5)}(h'_T, X) - R_{l'l}^{(5)}(h'_T, X) \right) = 0 \quad (2.18a)$$

$$A_1 R_{l'l}^{(1)}(h_T, X) - A_2 R_{l'l}^{(5)}(h'_T, X) = 0 \quad (2.18b)$$

Formando el determinante del par de ecuaciones (2.18) tenemos por resultado a la ecuación trascendental que nos da las frecuencias para los modos torsionales axisimétricos de esferoides oblatos o prolatos de foco f y superficie X inmersos dentro de una matriz infinita:

$$\frac{X^2 \pm 1}{X} \frac{d}{dX} \frac{R_{l'}^{(l)}(h_T, X)}{R_{l'}^{(l)}(h_T, X)} - 1 - \frac{\mu_m}{\mu_p} \left(\frac{X^2 \pm 1}{X} \frac{d}{dX} \frac{R_{l'}^{(s)}(h'_T, X)}{R_{l'}^{(s)}(h'_T, X)} - 1 \right) = 0 \quad (2.19)$$

La anterior ecuación es un resultado original y representa una generalización de la ecuación (2.6) para el caso torsional esférico. De ambas ecuaciones se observa que si $\mu_m = 0$ es posible obtener trivialmente el caso libre

La misma ecuación (2.19) tiene dos casos límite importantes, el primero debe reducirse al ya citado caso torsional esférico; el segundo límite debe considerarse como el modo libracional de los esferoides prolato u oblató según sea el caso. Para obtener ambos límites el procedimiento es semejante.

El límite asociado a los modos libraciones prolato u oblató requiere llevar $h_T X \rightarrow 0$, donde $h_T = f k_T$, permaneciendo f y X finitos, lo mismo aplica para la h'_T . Aquí también se deduce que el único coeficiente que sobrevive es el que tiene índice $r = l - m$. Por otra parte (2.19) con $l = 1$, $n = 0$ resulta en:

$$\frac{1}{5!!} - \frac{\mu_m}{\mu_p} \frac{1}{(h_T X)^2} = 0 \quad (2.20)$$

Despejando de (2.23) al vector de onda tenemos:

$$k_{T0} = \frac{1}{fX} \sqrt{5!! \frac{\mu_m}{\mu_p}} \quad (2.21)$$

donde fX es igual a a o b , según se trate respectivamente del modo libracional prolato u oblató. Además, (2.21) se reduce a (2.10) en el límite esférico. La frecuencia del modo libracional queda como:

$$\omega_0 = k_{T0} C_{Tp} = \frac{1}{fX} \sqrt{5!! \frac{\mu_m}{\rho_p}} \quad (2.22)$$

La ecuación del desplazamiento para el modo libracional es

$$\mathbf{u}_{T_2}(m=1, l=1, n=0) = \hat{\phi} fX \sin\theta \exp(-i\omega_0 t) \quad (2.23)$$

movimiento que representa la libración de un esferoide alrededor del eje z .

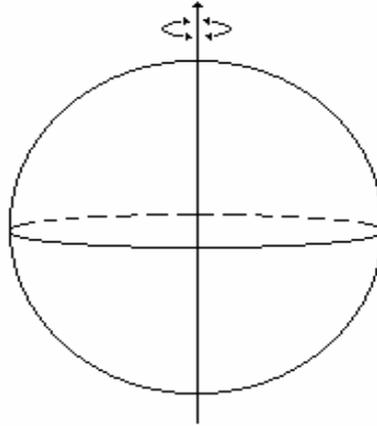


Figura 2.1 Representación esquemática del modo torsional $l=1, m=1, n=0$ para un esferoide oblatado, el cual se denomina modo libracional.

2.3 Aplicación a nanopartículas de bismuto inmersas en germanio amorfo.

En los resultados de los cálculos que se presentan a continuación se comparará el corrimiento de frecuencias entre los casos torsional esférico y el torsional oblatado; además, para cada uno de éstos, se realizará una comparación entre los casos libre e inmerso a fin de hacer patente el contraste de resultados que con el cambio de condiciones a la frontera se origina. La justificación para lo anterior es que las frecuencias experimentales de los modos de baja frecuencia de NPs oblatas de Bi inmersos en germanio amorfo (a -Ge) se modelaron originalmente como si fueran esferas de radio igual al semieje menor del esferoide [27]; ver **Figura 2.2**, donde se muestra al modo de respiración de esfera ($m=0, l=0, n=1$) considerado entonces como responsable de los corrimientos Raman observados.

Posteriormente, al modelar las frecuencias mediante modos torsionales libres de esferoide del capítulo I, se utilizó la recta mostrada en la **Figura 1.7** la que representa a las frecuencias límite cuando los esferoides se convierten en esferas ($m=0, l=1, n=1$),

también la dibujamos en la **Figura 2.2**. Sin embargo, ese primer modo torsional libre se ve muy amortiguado cuando la esfera se encuentra inmersa en un medio con propiedades elásticas diferentes. Debido a la existencia de una matriz también surge el modo de libración ($m = 0, l = 1, n = 0$), el cual se observa de la **Figura 2.2**, el cual tiene una pendiente ligeramente mayor que el primer modo torsional libre.

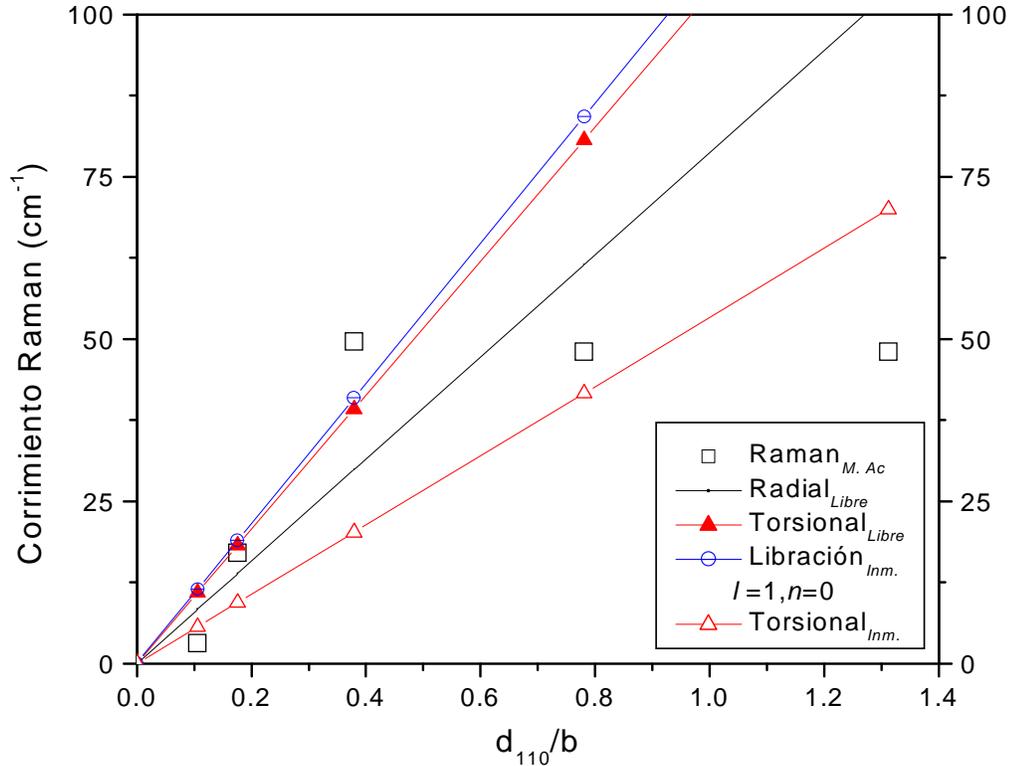


Figura 2.2 Modos acústicos modelados por modos normales esferas de radio efectivo igual al semieje menor b de los esferoides oblatos. Al igual que en la **Figura 1.7**, los modos de baja frecuencia están dados por los cuadrados blancos (\square). La línea que pasa por (\blacktriangle) representa a la recta de la misma **Figura 1.7**. La línea que pasa por (\triangle) representa el mismo caso pero con la NC inmersa en la matriz. La recta representa al modo de respiración o radial libre de esfera de la referencia [27]. Por último, (\ominus) representa al modo de libración.

Sin embargo, modelar modos normales de NPs considerándolas como esferas cuando en realidad no lo son, puede conducirnos a resultados erróneos, así que el modelo de esferoide elástico oblató debería aproximarse a la forma real de las NPs, pero además a una mejor coincidencia de las frecuencias calculadas con las experimentales. En la **Figura 2.3** ya se utiliza el modelo de esferoide elástico oblató. Los valores de las frecuencias teóricas como experimentales están escritos en la **Tabla 2.1**.

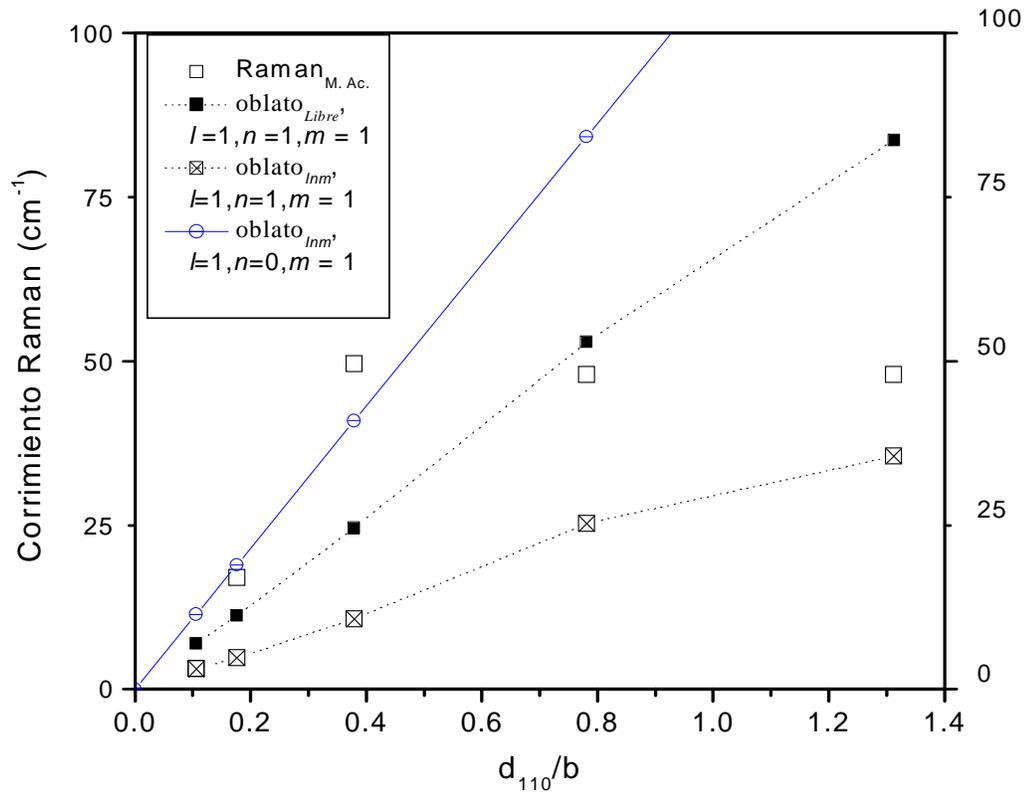


Figura 2.3 Modos acústicos modelados por modos torsionales de esferoides oblatos. Los modos de baja frecuencia siguen siendo representados por los cuadrados blancos (\square). Los cuadrados negros (\blacksquare) representan a las frecuencias calculadas con el modelo esferoidal oblato libre de la **Figura 1.7**, aquí se muestran unidos con líneas punteadas. Los (\boxtimes), que también están unidos con líneas punteadas representan el mismo caso pero con la NC inmersa en la matriz. Por último, (\ominus) representa al modo de libración. El valor de $m = 1$ indica que es una solución axisimétrica para el esferoide, en cambio los resultados para la **Figura 2.2** son también soluciones axisimétricas pero en ese caso $m = 0$.

Los modos torsionales de esferoide oblatos libre de la **Figura 1.7** del capítulo I [48], representaban una mejor aproximación a la saturación mostrada por las frecuencias Raman de los modos acústicos. Sin embargo, al considerar la matriz, estos mismos modos ($m = 1$, $l = 1$, $n = 1$) se ven muy amortiguados, sobre todo para las frecuencias de las NPs más pequeñas, la curva interpolada tiene un cambio de pendiente como el observado para la curva experimental pero con las frecuencias mucho más pequeñas por lo que este modo debe descartarse. Finalmente, habría que analizar el modo libracional de esferoide ($m = 1$, $l = 1$, $n = 0$), el cual parece que se ajusta mejor para las NPs más grandes pues en esta parte de las **Figuras 2.2** y **2.3** hay un comportamiento lineal.

Tabla 2.1 Valores de las frecuencias experimentales ω_{exp} que corresponden a la banda de menor frecuencia en la **Figura 1.5** y que han sido dadas en la **Tabla 1.1**. Las frecuencias calculadas se dividen en ω_{Esf} y en ω_{Ob} , los primeros son los modos torsionales de la esfera y están graficados en la **Figura 2.2**, los segundos son los modos torsionales del esferoide que están graficados en la **Figura 2.3**. Los modos libracionales de la esfera y del esferoide coinciden porque el radio de la esfera es idéntico al semieje menor del esferoide, originado por la igualdad en las ecuaciones (2.11) y (2.22). El modo $m=0, l=0, n=1$, representa al modo de respiración de la esfera con radio igual al semieje menor del esferoide y publicado en la referencia [27].

Muestra	BG12	BG25	BG50	BG100	BG200
$\omega_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	48	48	49.6	17	3
$\omega_{\text{Esf}} (\text{cm}^{-1})$ $m=0, l=0, n=1$ libre	103.24	61.45	29.84	13.84	8.35
$\omega_{\text{Esf}} (\text{cm}^{-1})$ $m=0, l=1, n=1$ libre	135.51	80.66	39.17	18.17	10.96
$\omega_{\text{Esf}} (\text{cm}^{-1})$ $m=0, l=1, n=1$ inmerso	69.94	41.63	20.21	9.37	5.66
$\omega_{\text{Ob}} (\text{cm}^{-1})$ $m=1, l=1, n=1$ libre	83.7	52.9	24.6	11.2	7.0
$\omega_{\text{Ob}} (\text{cm}^{-1})$ $m=1, l=1, n=1$ inmerso	35.53	25.28	10.77	4.78	3.12
$\omega_{\text{Esf, Libración}} (\text{cm}^{-1})$ $m=0, l=1, n=0$ inmerso	141.53	84.24	40.90	18.97	11.45
$\omega_{\text{Ob, Libración}} (\text{cm}^{-1})$ $m=1, l=1, n=0$ inmerso	141.53	84.24	40.90	18.97	11.45

La solución que hemos obtenido tiene una analogía con el pozo de potencial de la mecánica cuántica [51], primero porque propone que las soluciones sean ondulatorias para la nanopartícula, pero que sean evanescentes para el otro medio elástico que lo rodea, así se encuentra que existen modos vibracionales de nanopartícula a pesar del medio exterior. Algunos autores [52,53] proponen que las soluciones fuera de la NP sean solamente funciones de Hankel esféricas, esas funciones de onda corresponden también a dispersión de ondas elásticas de un medio infinito con una inhomogeneidad esférica [1,54]. A las funciones modificadas de Bessel se les conoce también como funciones de Bessel hiperbólicas debido a que su relación con las funciones de Bessel es semejante a la que

existe entre las funciones trigonométricas simples con las funciones trigonométricas hiperbólicas [4]. Las funciones modificadas de Bessel no son el valor absoluto de las funciones de Hankel, tal como asegura Saviot [52] al citar a las referencias [21,26], afirmando también que son soluciones artificiales. Lo último es cierto, pero representa una aproximación bastante buena considerando las complicaciones matemáticas que representa resolver una ecuación trascendental compleja, y peor aún si se trata de resolver una que considere funciones esferoidales.

Físicamente, la solución aquí presentada también representa un acoplamiento débil entre matriz y sustrato si se considera la solución con la condición a la frontera complementaria a (2.2) a la (2.3b), cuestión que experimentalmente está verificada en nuestro sistema de NPs de Bi en α -Ge, ya que estos materiales no se ligan químicamente [49], tal como lo veremos en el siguiente capítulo. Un acoplamiento fuerte implicaría tomar la continuidad del desplazamiento (2.3c), o como el caso completamente aprisionado, que implica otra condición a la frontera, $\mathbf{u} = 0$ en $r = R$ para la esfera o $\xi = X$ en el esferoide [1,52].

CAPITULO III

Modelo discreto clásico para nanopartículas.

En este capítulo se desarrolla un modelo basado en resortes y masas, el cual se aplica a nanopartículas de bismuto inmersas en una matriz de germanio amorfo, este marco teórico representa una forma alternativa de explicar el origen de las bajas frecuencias en sus espectros Raman, pues el modelo del continuo de los dos primeros capítulos no fue satisfactorio para explicar las frecuencias de las nanopartículas mas pequeñas. Aprovechando que se tiene la estructura cristalina de las muestras, con este modelo sencillo, que considera la naturaleza discreta de una nanopartícula, se hace responsable a los modos de acordeón de los planos cristalinos como el mecanismo dominante. La influencia de la matriz juega un papel que no debe despreciarse; así, en el cálculo de los modos se incluyen consideraciones que agregan la interacción de la matriz con el nanocristal.

3.1 Modelo de cadena lineal para las vibraciones de nanopartículas

El modelo de masas y resortes con el que trabajaremos a continuación implica tanto calcular masas de planos cristalinos dentro de una nanopartícula esferooidal como las constantes de resorte efectivas a partir de constantes de resorte individuales de los átomos, así que cada masa y cada constante de resorte efectiva será diferente una de otra porque las intersecciones de los planos cristalinos con los esferoides, varían dependiendo de cómo se hagan los cortes. Sin embargo, la información experimental muestra que el eje de crecimiento de las NPs cristalinas es perpendicular al substrato [49], lo que nos indica que existe cierta simetría como veremos a continuación.

3.1.1 Planos cristalinos en nanopartículas esferoidales de bismuto

Un esferoide oblato es una elipse de revolución con su eje a lo largo del semieje menor b . Consideremos ahora que cortamos a este esferoide con planos paralelos a largo del semieje mayor a , con una distancia de separación d_{110} entre los mismos. Pretendemos

que estos cortes representen a los planos cristalográficos, de ahí el por qué agregar a los subíndices en d_{110} , en este caso para indicar la dirección perpendicular a los planos (110) en la estructura romboédrica del bismuto, siendo d_{110} el parámetro de red en la dirección mencionada, razón por lo que de aquí en adelante nos referiremos a estas estructuras como nanocristales (NCs). Ver **Figuras 3.1 y 3.2**

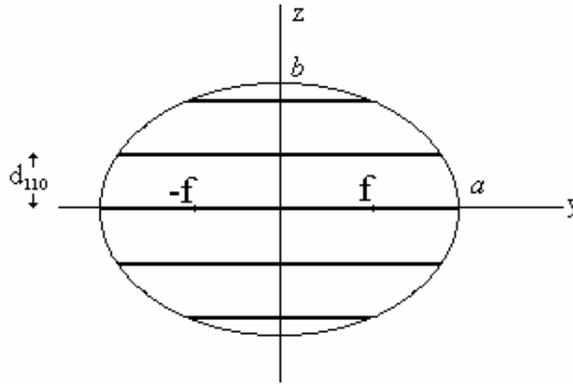


Figura 3.1 Nanopartícula cortada en planos cristalográficos. De acuerdo con la **Tabla 3.1** podría representar a la muestra BG50.

Para localizar la posición de la coordenada z de cada plano del esferoide, se parte de la condición de si existen un número par o impar de planos dentro del NC, a saber:

$$z_j = \pm d_{110} \times j, \quad \text{número impar de planos} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.1)$$

$$z_j = \pm d_{110} \times \left(\frac{1}{2} + j \right), \quad \text{número par de planos}$$

En el capítulo I, se revisó que en un sistema coordenado tridimensional, si b coincide con el eje z , una superficie oblata obedece la ecuación [36]:

$$\frac{x^2 + y^2}{f^2(\xi^2 + 1)} + \frac{z^2}{f^2\xi^2} = 1 \quad (1.19a)$$

donde f es la distancia focal del esferoide y ξ es la coordenada que representa a la superficie oblata. Haciendo una proyección de esta superficie sobre el plano y - z y substituyendo en la expresión (1.19a), b/f en vez de ξ y a/f en vez de $\sqrt{a^2 - b^2}$ (ver ecuación 1.52a), se obtiene una expresión para la elipse de la **Figura 3.1**. Luego entonces, para calcular el área circular que coincide con los planos cristalográficos, primero se obtiene el radio dado por la expresión de la coordenada y_j de la elipse, el cual es:

$$y_j^2 = a^2 \left(1 - \frac{z_j^2}{b^2} \right) \quad (3.2)$$

La estructura cristalina del bismuto consta de 6 átomos por celda hexagonal [55], (ver **Figura 3.2**). Debido a que esta estructura no constituye una *celda primitiva*, y con el fin de hallar la masa de los planos, es preferible utilizar la estructura rombohédrica que consta de sólo dos átomos [55].

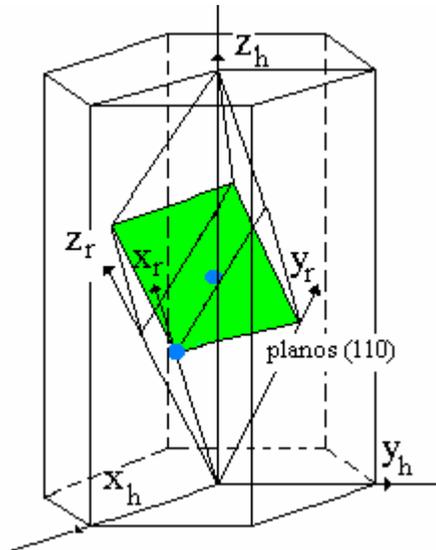


Figura 3.2 Celda hexagonal de Bi. Los vectores en la base tienen una magnitud de $x_h = y_h = 4.546 \text{ \AA}$ y $z_h = 11.862 \text{ \AA}$ [55], los cuales están exagerados en su longitud a fin de resaltarlos. La celda primitiva rombohédrica está insertada dentro de la primera, sus vectores en la base miden $x_r = y_r = z_r = 4.746 \text{ \AA}$. La región sombreada representa la intersección de los planos (110) con la celda primitiva y los círculos son los átomos de Bi.

En la **Figura 3.2**, se indica mediante la región sombreada, el corte de un plano (110) sobre una celda primitiva rombohédrica. De la misma, se deduce que cada celda unitaria contribuye con un área a los planos (110) dada por la expresión:

$$A_{110} = |\mathbf{z}_r \times (\mathbf{y}_r - \mathbf{x}_r)| \quad (3.3)$$

donde \mathbf{x}_r , \mathbf{y}_r , \mathbf{z}_r son los vectores unitarios de la celda primitiva rombohédrica. El área A_{110} debe ser rectangular porque en el producto vectorial, el vector $\mathbf{y}_r - \mathbf{x}_r$ (antiparalelo al vector \mathbf{x}_h de la base hexagonal y de igual magnitud) es perpendicular al vector \mathbf{z}_r . Nótese que, la dirección perpendicular a los planos (012) en la estructura hexagonal coincide con la dirección perpendicular a los planos (110) en la estructura rombohédrica [56].

La masa de los planos resulta de dividir su área por $A_{110} = 21.5745 \text{ \AA}^2$ y de multiplicar por $2m_{\text{Bi}}$, siendo m_{Bi} la masa de los átomos de bismuto. La masa del plano j -ésimo queda expresada entonces como:

$$m_j = \frac{\pi y_j^2}{A_{110}} \times 2m_{\text{Bi}} = n_j m_{\text{Bi}} \quad (3.4)$$

donde el cociente es el número de celdas intersectadas y n_j el número de átomos en el plano. La **Figura 3.3** apoya visualmente lo afirmado en la ecuación (3.4). De la misma figura, también se observa: (1) el aumento en el área de los planos conforme se acercan al centro del NC, y (2) la inexactitud en el acomodamiento de las áreas A_{110} sobre los distintos planos de los NC's. Es necesario precisar cuántos planos debe tener un NC; pues no deben colocarse de manera indiscriminada sólo porque sea posible acomodarlos de acuerdo con las ecuaciones (3.1) y (3.2). En cambio, lo que si se debe cumplir estrictamente es que la masa de los esferoides, dada por el producto de su densidad ρ por su volumen V definido por:

$$V = \frac{4\pi}{3} a^2 b \quad (3.5)$$

debe ser igual a la masa que se obtendría con (3.4), sumada sobre todos los planos.

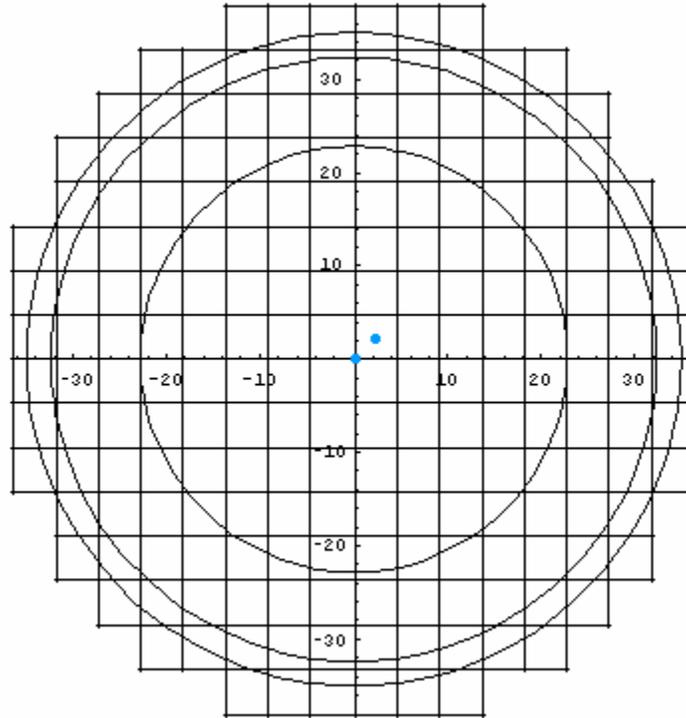


Figura 3.3 Vista superior del área de los planos cristalinos dentro de una nanopartícula de Bi. Los círculos pequeños cerca del origen representan a los átomos de Bi (indicados en la **Figura 3.2**). La gráfica hace referencia a la muestra BG50, la cual posee 5 planos. La escala está en angstroms. La **Tabla 3.1** da toda la información del número de planos y celdas intersectadas por cada plano.

Finalmente, el cálculo de la distancia interplanar en términos de los parámetros de la red es:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{G_{hkl}} \quad (3.6)$$

siendo G_{hkl} la norma de $\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$, y \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} los vectores unitarios en la red recíproca [44]. Los subíndices toman los valores $h=1, k=1, l=0$; por lo tanto, la distancia interplanar d_{110} es de 0.328 nm para Bi, lo cual está de acuerdo con los datos de la literatura [27].

3.1.2 Justificación física del modelo y ecuaciones de movimiento de la cadena lineal.

Para aplicar las ecuaciones de movimiento de una cadena lineal a nuestro conjunto de planos cristalinos, se han tomado las siguientes hipótesis:

1ª hipótesis: De las **Figuras 3.1 y 3.3** se deduce que si el número de planos es impar, el plano central que divide al esferoide en dos exactamente, es el más masivo. El resto de los planos se ubica simétricamente por pares con respecto al plano central y tienen masas iguales (cada par). Si el número de planos es par, el plano central mencionado anteriormente, no existe y los planos restantes cumplen con las mismas condiciones anteriores. Esto es hipotético porque en la realidad las nanopartículas no están constituidas de planos paralelos perfectamente orientados y sin defectos. La **Tabla 3.1** en la **sección 3.2** resume toda la información del número de planos y celdas intersectadas por plano.

Esta hipótesis ya había sido desarrollada en la **sección 3.1.1**, pero aquí se retoma como tal porque a partir de ella, se puede obtener las constantes efectivas de resorte C_j entre cada plano, tal como se verá a continuación.

2ª hipótesis: Suponiendo una interacción a primeros vecinos entre los átomos de un plano de Bi con el adyacente [57,58], la constante de fuerza efectiva será igual a $C_j = \alpha_j k$, donde k es la constante de resorte entre enlaces individuales de Bi con Bi (representada por las flechas blancas de la **Figura 3.4**), y α_j representa el número de átomos de Bi enlazados consigo mismo. Especialmente, α_1 es el número de átomos de Bi en los planos de los extremos (que llamaremos tapas). El Bi y Ge forman un sistema eutéctico de baja solubilidad mutua [49]; además, el Ge se encuentra en estado amorfo (*a*-Ge). De lo anterior, las suposiciones importantes que son: (1) no todos los átomos de Bi que están en la frontera con la matriz se encuentran enlazados y (2) toda la interacción Bi con *a*-Ge se concentrará en las tapas. Las flechas rojas de la **Figura 3.4** representan la constante de fuerza de los resortes que unen a los átomos de Bi de los planos tapa en contacto con germanio, esta interacción de Bi con *a*-Ge está dada por k_0 . Por lo tanto, la constante efectiva es $C_0 = \alpha_1 \pi_0 k_0$, [59]. $\alpha_1 k_0$ ha sido multiplicado por el porcentaje efectivo de enlaces individuales representado por el parámetro libre π_0 [59].

La interacción de los átomos de germanio, que están a su vez en contacto con el NC de Bi y con la matriz *a*-Ge (representada por las flechas verdes), se trata de manera particular y esto da lugar a una tercera hipótesis.

3ª hipótesis: Para ilustrar mejor las cosas, consideremos el caso más sencillo mostrado en la **Tabla 3.1**, se trata de la muestra más pequeña, la cual tiene únicamente dos planos. Estos planos tapa, de un lado ven a su contraparte de Bi y del otro a la matriz de germanio. En una primera aproximación consideramos a la matriz de Ge como una pared rígida de masa infinita; sin embargo, los resultados obtenidos estaban lejos de los experimentales. Para remediar la situación consideramos una pared móvil representada por un plano imaginario de átomos de germanio que a su vez está enlazado a una pared rígida de masa infinita. Este enlace está representado por las flechas verdes. En la **Figura 3.4** se han incluido unas barras que representan a los planos imaginarios de Ge. En este modelo consideramos que los planos de bismuto tienen modos de acordeón donde el movimiento involucra a los planos imaginarios de germanio. Las constantes de fuerza interplanos son tomadas de datos experimentales [59]. Finalmente, los planos imaginarios de germanio tienen una masa $m_0 = \alpha_1 m_{Ge}$, mientras que entre la pared de masa infinita y estos planos existe un resorte de constante elástica efectiva $C = \alpha_1 \pi_1 k_{Ge}$, donde α_1 se definió en la hipótesis 2 y π_1 es el porcentaje de enlaces individuales entre átomos de Ge con constante de resorte k_{Ge} . Las **Figuras 3.4 y 3.5** resumen las tres hipótesis del modelo.

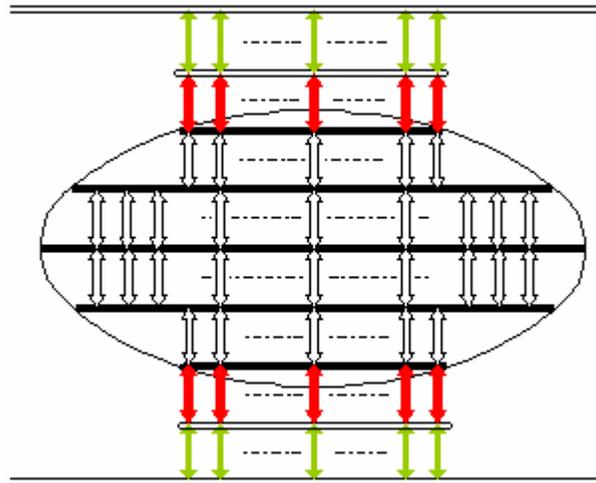


Figura 3.4 Suponiendo una interacción a primeros vecinos, la constante de resorte efectiva C_j entre los planos cristalinos de un NC, se obtiene como la suma de las interacciones individuales de los átomos representadas por la flechas blancas. La figura es simétrica con respecto al plano medio del esferoide. Las flechas rojas representan físicamente el efecto superficial de la matriz de Ge sobre el NC de Bi, este efecto lo tomaremos en cuenta solamente para las tapas. Dado que la matriz es amorfa y el enlace entre Bi y Ge es poco probable, deben existir muchas flechas rojas sueltas [59]. La interacción Ge con Ge -representada por las flechas verdes- tiene mayor probabilidad de enlace. Las barras blancas horizontales representarían una especie de posiciones promedio de los átomos de germanio.

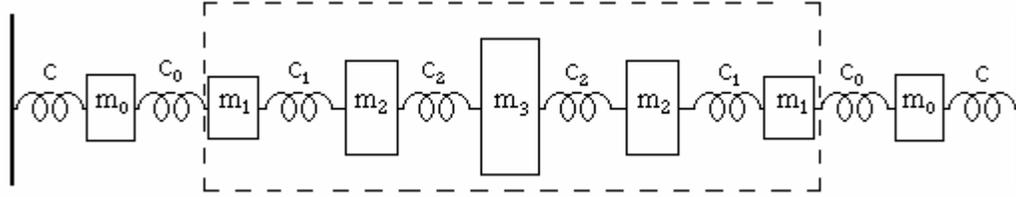


Figura 3.5 Modelo de planos cristalinos de una NP esferoidal mediante un sistema de resortes y masas. Si el número de masas es impar, las constantes de resorte son $C_1 = C_{N-1}$, $C_2 = C_{N-1}$, ..., $C_{j-1} = C_j$, y las masas serán $m_1 = m_N$, $m_2 = m_{N-1}$, ..., y m_j la masa intermedia, distinta a todas. Si el número de masas es par, el conjunto de igualdades anteriores se cumple salvo que habrá un resorte intermedio con C_j diferente en magnitud al resto de los pares, en medio de dos masas iguales. La región encerrada representa al NC libre, pero la matriz podría acoplarse al movimiento longitudinal de los átomos en los planos, al menos a primeros vecinos y a su vez todo el conjunto sujeto con un resorte de constante C a la matriz representada por la pared. Definiendo $m_0 = \alpha_1 m_{Ge}$ la masa de los átomos de Ge oscilando en fase con los planos del NC y C_0 la interacción de Bi con Ge en los planos extremos o “tapas”.

Considerando las tres hipótesis anteriores, el lagrangiano queda expresado como:

$$L = \sum_{j=0}^{N+1} \frac{1}{2} m_j \dot{x}_j^2 - \frac{1}{2} C x_0^2 - \sum_{j=0}^{N+1} \frac{1}{2} C_j (x_j - x_{j+1})^2 - \frac{1}{2} C x_{N+1}^2 \quad (3.7)$$

Para cada una de las posiciones de las masas, las ecuaciones de movimiento están dadas por:

$$\begin{aligned} m_0 \ddot{x}_0 &= -C x_0 - C_0 (x_0 - x_1) \\ m_j \ddot{x}_j &= C_{j-1} (x_{j-1} - x_j) - C_j (x_j - x_{j+1}) \quad j = 1, 2, \dots, N \\ m_0 \ddot{x}_{N+1} &= C_0 (x_N - x_{N+1}) - C x_{N+1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Suponiendo una dependencia armónica en el tiempo, es decir $x_j(t) = A_j e^{i\Omega t}$, por lo que la matriz tridiagonal (3.8) se transforma en:

$$\begin{aligned}
& (C + C_0 - \Omega^2 m_0)A_0 - C_0 A_1 = 0 \\
& -C_{j-1}A_{j-1} + (C_{j-1} + C_j - \Omega^2 m_j)A_j - C_j A_{j+1} = 0; \quad j = 1, 2, \dots, N \\
& -C_0 A_N + (C_0 + C - \Omega^2 m_0)A_{N+1} = 0
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Haciendo las sustituciones de las C_j y dividiendo al sistema de ecuaciones (3.9) entre k , éste queda rescrito adimensionalmente como:

$$\begin{aligned}
& \left(\alpha_1 \pi_1 F_0 + \alpha_1 \pi_0 f_0 - \Lambda^2 \frac{m_{Ge}}{m_{Bi}} \right) A_0 - \alpha_1 \pi_0 f_0 A_1 = 0 \\
& -\alpha_1 \pi_0 f_0 A_0 + (\alpha_1 \pi_0 f_0 + \alpha_1 - \Lambda^2 n_1) A_1 - \alpha_1 A_2 = 0 \\
& -\alpha_{j-1} A_{j-1} + (\alpha_{j-1} + \alpha_j - \Lambda^2 n_j) A_j - \alpha_j A_{j+1} = 0; \quad j = 2, 3, \dots, N-1 \\
& -\alpha_1 A_{N-1} + (\alpha_1 + \alpha_1 \pi_0 f_0 - \Lambda^2 n_1) A_N - \alpha_1 \pi_0 f_0 A_{N+1} = 0 \\
& -\alpha_1 \pi_0 f_0 A_{N-1} + \left(\alpha_1 \pi_1 F_0 + \alpha_1 \pi_0 f_0 - \Lambda^2 \frac{m_{Ge}}{m_{Bi}} \right) A_N = 0
\end{aligned} \tag{3.10}$$

siendo $f_0 = \frac{k_0}{k}$, $F_0 = \frac{k_{Ge}}{k}$, $\Lambda^2 = \frac{\Omega^2}{\omega^2}$ donde Λ es la frecuencia adimensional y ω se define

como $\omega^2 = \frac{k}{m_{Bi}}$. La masa de cada plano cristalino queda expresada adimensionalmente por

$n_j = \frac{m_j}{m_{Bi}}$, ver ecuación (3.4). Finalmente m_{Ge} es la masa de un átomo de germanio.

3.2 Resultados.

Utilizando las muestras analizadas en la **Tabla 1.1**, se cortaron los esferoides mediante planos como se indicó a partir de la expresión (3.1) hasta obtener las frecuencias de los modos normales de los planos mediante la resolución del sistema de ecuaciones (3.10).

En la **Tabla 3.1** se muestran los principales parámetros relativos al modelo. En la **Tabla 3.2** se hace la comparación de las frecuencias experimentales con las calculadas, en la misma tabla se muestran los eigenvectores o modos de vibración obtenidos en el cálculo.

Por otra parte, en la **Figura 3.6** se grafican las frecuencias calculadas de la segunda tabla contra el inverso del tamaño del semieje menor del esferoide oblató. Además, en la misma figura se compara con respecto a las frecuencias de una esfera de radio igual al semieje menor de los esferoides. En la **Tabla 3.3** se hace algo semejante a lo realizado en la **Tabla 3.2**, pero con respecto al siguiente modo calculado, el que en principio también se podría observar en el experimento.

Tabla 3.1 Las muestras del NC de Bi contienen desde 2 hasta 19 planos cristalográficos. Las dos más pequeñas: tienen muy pocos átomos según la hipótesis 1: 40 y 76 respectivamente, cantidades que se obtienen sumando el número de celdas intersectadas por plano y multiplicándose por dos, de acuerdo con la segunda igualdad en (3.4). Las frecuencias calculadas corresponden a diferentes valores de los parámetros libres π_0 y π_1 definidos en nuestras hipótesis 2 y 3, donde las constantes de resorte de k , k_0 y k_{Ge} se tomaron de la referencia [59].

Muestra	BG12	BG25	BG50	BG100	BG200
a (nm)	1.15	1.25	3.5	8.5	11.5
b (nm)	0.25	0.42	0.865	1.865	3.09
No. de planos	2	3	5	11	19
No. de celdas intersectadas por plano	10, 10.	8, 22, 8.	75, 152, 178, 152, 75.	238,531,759, 922,1019, 1052,1019, 922,759,531, 238.	168,537,862, 1145,1383, 1579,1731, 1839,1904, 1926,1904,... 862,537,168.

Las constantes de resorte han sido obtenidas de experimentos de espectroscopía infrarroja y usando modelos de enlace químico en vidrios de GeBiSe [59], donde la rigidez de la constante de fuerza del germanio está dada por $k_{Ge} = 80$ N/m, y dado que la constante de resorte de Bi según la misma referencia es $k = 44$ N/m, entonces ocurre un gran amortiguamiento en las frecuencias respecto a si se permitiera oscilar libremente a los planos del NC de Bi. Sin embargo, el amortiguamiento entre Bi y Ge no es tan abrupto, ya que la constante de interacción obtenida de la misma referencia [59] está dada por $k_0 = 59.34$ N/m, por lo que los primeros vecinos de la matriz con el NC representan una región de transición de las propiedades mecánicas dadas por las constantes de resorte. Tomando en cuenta estos resultados experimentales, hemos utilizado los valores de $\pi_1 = 0.11$ y $\pi_0 =$

0.02, lo que refleja que el acoplamiento entre la matriz y el nanocrystal en los planos de los extremos es muy pequeño, a pesar de que en esta región es donde se concentra toda la interacción en la superficie de NC con la matriz. En la **Figura 3.4** se han incluido unas barras donde estarían las posibles posiciones promedio de los átomos de Ge formando una capa.

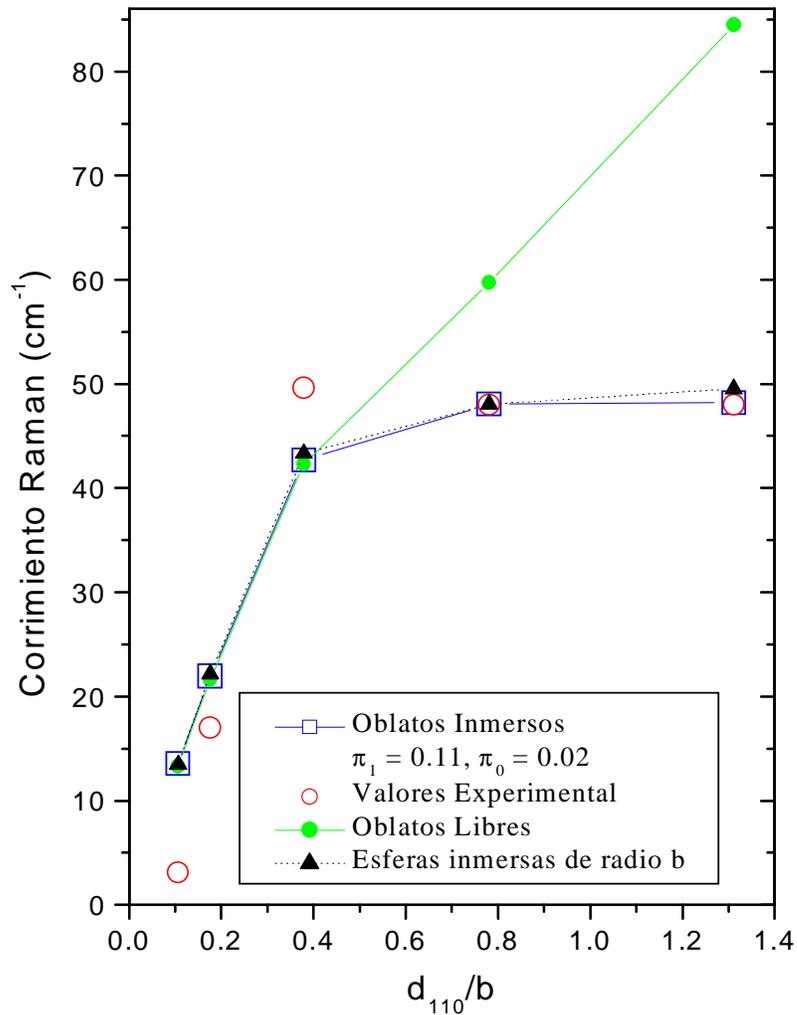


Figura 3.6 Frecuencia calculadas y experimentales contra el inverso reducido del semieje menor de los NCs de Bi. π_0 y π_1 son los porcentajes de enlace entre las tapas del NC de bismuto con el germanio y de éste con el resto de la matriz representada por la pared fija de la **Figura 3.5**. En la gráfica se muestra el caso de esferoides libres, cuyas frecuencias divergen del caso inmerso cuando el NC es de pocos planos atómicos. Finalmente, el caso de esfera inmersa es casi idéntico en los valores de las frecuencias, lo cual da un indicio que éstas tal vez no dependan del tamaño de los planos que constituyen el NC.

Esta clase de nanocristales pueden tener varios modos de vibración, pero sólo algunos de ellos son observables experimentalmente. Por ejemplo, el primer modo representa el movimiento en fase de todos planos de un lado a otro y que en el caso de la nanopartícula libre representaría una translación. El segundo modo, es el que puede compararse con el experimento, pues de acuerdo con las reglas de selección, debe ser un modo activo en Raman [41], este corresponde al primer modo centro-simétrico donde los planos oscilan bajo el esquema presentado en la **Tabla 3.2**.

Tabla 3.2 Comparación de las frecuencias experimentales con las calculadas. Los modos son centro-simétricos, de acuerdo con el cálculo, por lo que son permitidos en la espectroscopía Raman. El símbolo “o” representa el plano central sin movimiento cuando hay un número impar de planos, la flecha sencilla a los planos de Bi y la flecha doble, al plano imaginario de Ge.

Muestra	Frecuencia experimental (cm ⁻¹)	Frecuencia calculada (cm ⁻¹)	Representación esquemática de los movimientos de los planos. ⇒ (Plano imaginario de Ge), → (Plano de Bi)
BG12	48	48.21	⇐⇐ →⇒
BG25	48	48.06	⇐⇐ , →⇒
BG50	49.6	42.67	⇐⇐⇐ , →⇒⇒
BG100	17	21.94	⇐⇐⇐⇐⇐ , →⇒→⇒→⇒
BG200	3	13.54	⇐⇐⇐⇐⇐⇐⇐⇐ , →⇒→⇒→⇒→⇒→⇒

Como podemos notar a partir de los datos de la **Tabla 1.1** y las deconvoluciones presentadas en la **Figura 1.5**, efectivamente para los NCs más grandes las bandas Raman tienen un medio ancho de banda en el cual podría caber también el siguiente modo observable. Esta observación no se encuentra al analizar las muestras más pequeñas.

Tabla 3.3 Comparación de las frecuencias experimentales con las calculadas, las que corresponden con el segundo modo centro-simétrico

Muestra	Frecuencia experimental (cm ⁻¹)	Frecuencia calculada (cm ⁻¹)	Representación esquemática de los movimientos de los planos ⇒ (Plano imaginario de Ge) → (Plano de Bi)
BG12	48	85.1	← → ← ⇒
BG25	48	60.7	← → , ← ⇒
BG50	49.6	48.6	← → → , ← ← ⇒
BG100	17	46.7	← → → → → → , ← ← ← ← ← ⇒
BG200	3	32	← ← → → → → → → → → , ← ← ← ← ← ← ← → ⇒

Finalmente, dado que las muestras de NCs son esferoides con una distribución de tamaños y con desviaciones en la forma, las hipótesis enunciadas anteriormente corresponden al tamaño de una nanopartícula típica, de tal modo que se considera el modelo mas sencillo. En consecuencia, los primeros modos a considerar son los modos de acordeón a lo largo del eje de crecimiento del NC, que es paralelo a la dirección [110] de la estructura rombohédrica del Bi. Los modos de acordeón, como los que presentamos aquí, son muy utilizados para explicar los picos y bandas observados en las espectroscopías Raman e infrarroja de cadenas moleculares hidrocarbonadas como los alcanos, ácidos grasos y tensoactivos [60-62]. Estos modos se denominan formalmente modos LAM, acrónimo del inglés Longitudinal Accordion Modes (modos longitudinales de acordeón). En nuestro caso, este modelo podría representar una sobresimplificación, sin embargo, se obtienen resultados en concordancia con los experimentales, tal como se muestra en la **Figura 3.6**.

De la misma **Figura 3.6** se puede observar además, que la comparación entre una esfera de radio igual al semieje menor de un esferoide, ambos inmersos en la matriz, da los mismos resultados teóricos en la frecuencia. En trabajos donde se estudian las propiedades mecánicas de nanocristales con planos de extensión infinita se obtiene como resultado, que en tales propiedades existe una dependencia con respecto del número de planos cristalinos, pero no de las dimensiones de tales planos [57]. En este trabajo los resultados podrían tener

una interpretación similar, que las frecuencias calculadas sólo dependen del número de planos y no del tamaño.

En la misma **Figura 3.6**, también se compara el caso del esferoide inmerso con respecto al caso libre. La existencia de la matriz resulta importante, ya que el amortiguamiento en la frecuencia es tal que para los NCs más pequeños existe una diferencia entre el modelo libre e inmerso. Sin embargo, para los casos inmerso y libre del esferoide, y también los casos inmerso y libre de la esfera, resultan casi iguales cuando el modelo se aplica a las nanopartículas más grandes (el último no se grafica para no saturar la figura, pero resulta casi idéntico por completo al caso libre de esferoide). De hecho, una recta puede ajustarse a las frecuencias de los NCs más grandes, régimen en donde el modelo elástico tiene mayor concordancia con el experimento, tal como se analizó en los capítulos precedentes.

CAPITULO IV

Aplicación a proteínas globulares

En este capítulo, se utiliza la misma herramienta teórica del capítulo I basada en el modelo elástico; específicamente, con el objetivo de comparar sus resultados con espectros de baja frecuencia de proteínas globulares [16,19,63]. Las proteínas son estructuras muy complejas, tanto porque son cadenas poliméricas generalmente muy largas, que a primera vista parecieran enrolladas arbitrariamente, y debido a su función biológica, que la hace sensible a cambios en la conformación de la proteína cuando el medio varía. Resulta interesante que las proteínas globulares presenten modos de baja frecuencia, tal como ocurre en las nanoestructuras inorgánicas [24-27]. La aportación de este capítulo es una aproximación basada en la forma esferoidal, pues desde que de Gennes [16] utilizó el modelo de esferas elásticas a finales de los sesenta, el progreso en las teorías para explicar los modos de baja frecuencia en las proteínas globulares ha sido muy lento.

4.1 Modos de baja frecuencia en proteínas globulares.

Antes comenzar con el estudio de los modos de baja frecuencia en proteínas es necesario contextualizar a estas macromoléculas dentro del esquema de los materiales nanoestructurados, pues son ejemplos en la naturaleza en los que la nanociencia está muy interesada actualmente [64,65]. Una nanoestructura biológica es simplemente una molécula biológica (o un agrupamiento de ellas) cuyo tamaño va del orden desde unos pocos nanómetros hasta cientos de ellos; ejemplos de éstas son: la doble hélice de ADN con un diámetro de 2 nm (aunque su longitud es mucho mayor), el cual se encuentra plegado en los cromosomas (de una micra de diámetro por 5 de largo). Un ribosoma (la fábrica de síntesis de proteínas) tiene un diámetro de 25 nm. El virus del papiloma humano tienen un diámetro de 55 nm; en cambio una célula, que es un ensamblaje de múltiples nanoestructuras tiene un tamaño del orden de micras [66]. Los aminoácidos y los nucleótidos son moléculas que miden entre 0.5 y 1 nm; sin embargo, mediante el enlace peptídico es posible formar largas cadenas polipeptídicas que al enrollarse forman proteínas globulares que adquieren tamaños desde 2 hasta 10 nm [67].

4.1.1 Estructura y función de las proteínas globulares

Una proteína es una cadena de aminoácidos unidos todos en una secuencia específica, a tal ordenamiento único denominamos *estructura primaria* de la proteína. Estas macromoléculas realizan una gran variedad de funciones, que pueden ser estructurales o actividades catalíticas por lo que son participantes indispensables de todos los procesos de los seres vivos. Un conjunto de veinte tipos de aminoácidos basta para sintetizar a las proteínas; los residuos, manera genérica en que se designan a los aminoácidos por su presencia en la cadena, están unidos mediante el enlace peptídico, que resulta de la unión del grupo carboxilo (COOH) de un aminoácido con el grupo amino (NH₂) del siguiente y así sucesivamente [68]. Ver **Figuras 4.1** y **4.2**.

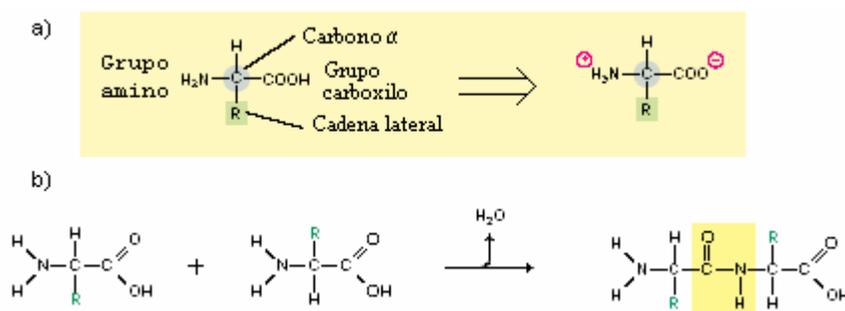


Figura 4.1 a) Constituyentes de un aminoácido, el residuo puede ser cualquiera de los 20 de la **Figura 4.2**. En condiciones fisiológicas los grupos amino y carboxilo se ionizan dependiendo del pH. b) La formación de una cadena surge de la unión de un grupo carboxilo con un amino dando lugar al enlace peptídico y liberándose agua. El plano de la unión resulta rígido, pero los enlaces con los carbonos α pueden rotar libremente, dando flexibilidad a la cadena [68].

Una manera de estudiar a las proteínas es a través de sus diferentes niveles de organización estructural: una vez conocida la secuencia de los aminoácidos (codificada por el material genético) o *estructura primaria*, seguiremos con la *estructura secundaria* representada por pequeñas porciones de la cadena que forman hélices α, láminas β, enrollamientos al azar, y que van unidos por secciones de la cadena sin ninguna clase de plegamiento en particular denominadas asas, ver **Figura 4.3**. La *estructura terciaria* es la conformación de la cadena en el espacio tridimensional; cuando varias de estas estructuras denominadas genéricamente monómeros (iguales o diferentes) se unen, entonces se dice que se tiene una *estructura cuaternaria*, que constituye en sí a la proteína funcional la cual se denomina conformación nativa de la proteína.

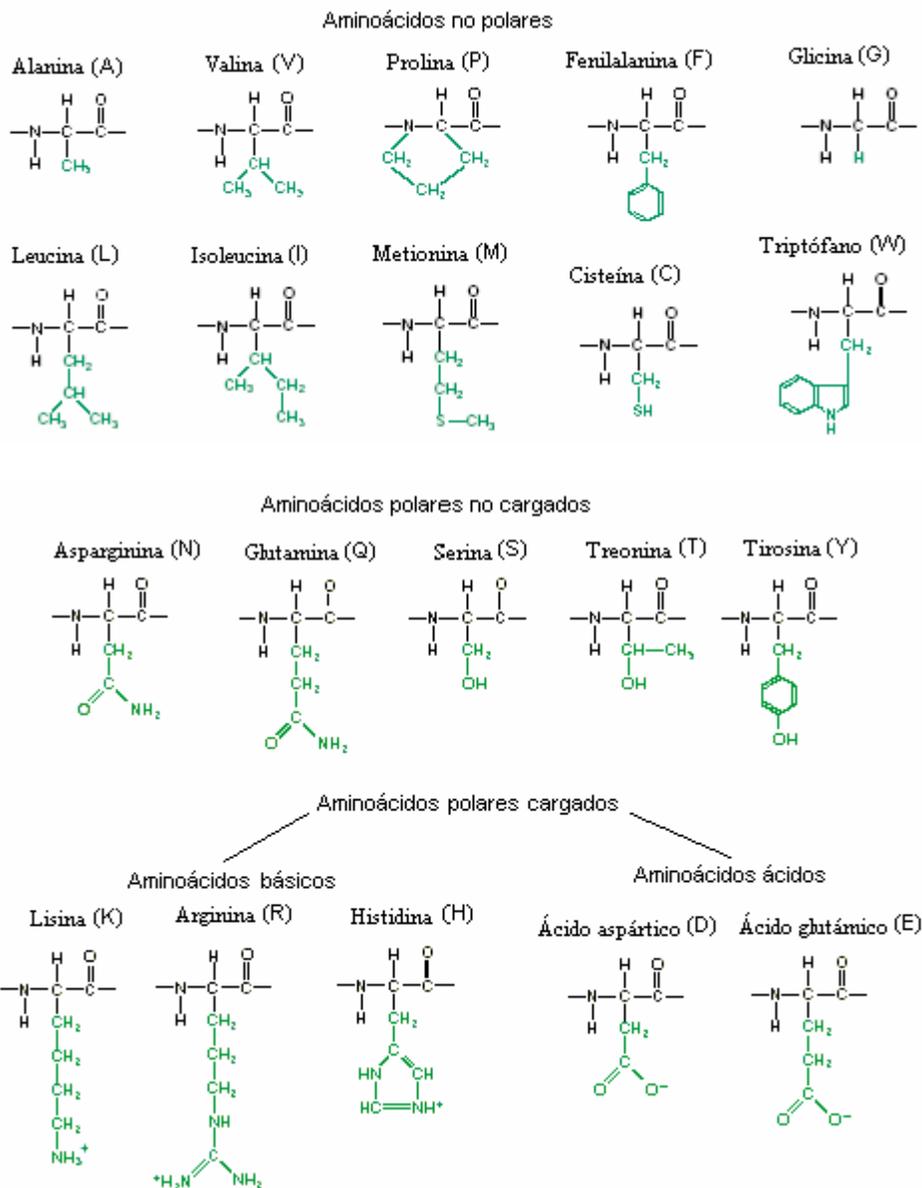


Figura 4.2 Los aminoácidos se pueden clasificar en no polares y polares; a su vez, estos últimos se dividen en polares no cargados y cargados, los que naturalmente se dividen en: básicos (ver el signo positivo en los residuos) y ácidos (ver signo negativo en los residuos). Donde los grupos OH y NH₂ son la parte polar.

A fin de entender un poco acerca de la flexibilidad de una proteína, si uno tuviera una cadena de 300 residuos, tendría una longitud de 100 nm; pero si estuviera enrollada como hélice α (**Figura 4.3b**) sería de una longitud de 45 nm; si cambiara a una estructura de lámina β (**Figura 4.3b**) sería un paralelepípedo de 7×7 nm y de 0.8 nm de grosor. Finalmente, si con la misma cantidad de residuos se tuviera una estructura terciaria esférica,

sin importar de que tipos de estructura secundaria estuviera formada, su radio sería de únicamente 2 nm [67]. Las anteriores conformaciones de la misma cadena polipeptídica se deben a las rotaciones alrededor de enlaces de carbonos α (y en general, alrededor de cualquier rotación de enlace covalente individual, **Figura 4.1**). Además, la estructura secundaria originada por puentes de hidrógeno también ha participado en la conformación final de la misma.

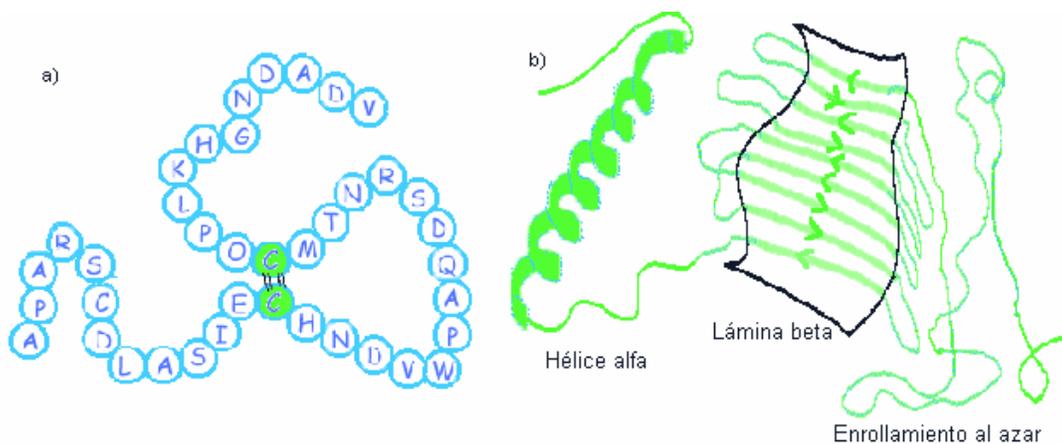


Figura 4.3 a) Estructura primaria representada por una cadena con los símbolos de los aminoácidos. En la misma cadena polipeptídica se muestra un puente disulfuro formado por cisteínas (C), las líneas representan el enlace químico. b) Conformaciones de la estructura secundaria. La hélice α se estabiliza debido a los puentes de hidrógeno entre los residuos de cada cuatro aminoácidos, debe su nombre a la forma serpenteante de la cadena, como si se enrollara en un cilindro, en promedio tiene 10 aminoácidos de largo. Las láminas β también son estabilizadas por enlaces de hidrógeno, pero en este caso, las partes adyacentes de la cadena polipeptídica no son continuas con en el caso de la hélice α [67].

En las proteínas globulares, la cadena polipeptídica se pliega y compacta dando el aspecto globular que define su nombre, esta conformación tan compleja origina una gran variedad de funciones biológicas y por ejemplo, las enzimas son en su generalidad globulares [69]. Las proteínas fibrosas son la contraparte de las globulares en la clasificación por la forma, esas proteínas se caracterizan por ser largas e insolubles en agua, la mayoría de ellas teniendo funciones estructurales [69]. En el plegamiento anómalo de proteínas, ocurre que a veces las proteínas globulares forman agregados fibrilares, ya que adquieren conformación semejante al de las proteínas fibrosas. Estas observaciones se han encontrado en diversas patologías como Alzheimer, diabetes tipo II, etc. [70].

Los enlaces no covalentes son los más importantes para entender la relación entre estructura y función de las proteínas; por ejemplo, para las enzimas la actividad biológica se encuentra en los sitios activos (ver **Figura 4.4**). Comúnmente, asociado con el plegamiento de la cadena proteínica se originan cavidades, de tal modo que los aminoácidos pueden reaccionar de manera específica con sus ligandos (moléculas de otra clase, por ejemplo ATP, enzimas, etc) [71]. Esta es la razón por la que en biología molecular se dice que forma es igual a función; sin embargo, las proteínas son estructuras dinámicas que vibran; y por lo tanto, los cambios conformacionales asociados a sus vibraciones podrían también relacionarse con su función biológica [19]. Uno de los objetivos a largo plazo de nuestro estudio es el de establecer un vínculo entre las propiedades vibracionales de las proteínas y su conformación.



Figura 4.4 Un sitio activo de una enzima es un conjunto de aminoácidos que no necesariamente se encuentran en orden consecutivo dentro de la estructura primaria, sino que pueden encontrarse distantes en la secuencia, pero debido al plegamiento se encuentran próximos y realizan la función biológica de la proteína. En muchos casos, los sitios activos se encuentran ocultos dentro de la molécula debido a la gran reactividad de los mismos, y se manifiestan únicamente cuando alguna otra proteína o algún otro ligando que reaccione de manera específica con el sitio.

Métodos como la difracción de rayos X permiten conocer la estructura de las proteínas, pero este sirve únicamente para proteínas cristalizadas; sin embargo, la forma nativa de la proteína en sistemas biológicos se encuentra en solución, es decir, sólo bajo estas condiciones la proteína es funcionalmente competente. Los cambios medio ambientales pueden originar cambios drásticos en su conformación, esto se debe fundamentalmente a la facilidad con que los enlaces individuales no covalentes se forman y se destruyen. Sin embargo, en los últimos años la técnica de RMN (resonancia magnética nuclear) se ha utilizado para estudiar la conformación de las proteínas en su estado nativo (en solución) [72].

A continuación se presenta un breviario sobre algunos datos importantes sobre las proteínas de estudio, tanto de sus aspectos estructurales como de su función biológica, a

saber: IgG2a, concanavalina A, beta-lactoglobulina, ovalbúmina y alamicina. Aunque estas proteínas tienen formas diversas, nos interesa saber si estas formas intervienen en sus espectros vibracionales de baja frecuencia. Se ha incluido después del nombre de la proteína, el código con el que se puede encontrar información al respecto a ella en el Banco de Datos de Proteínas, cuyas siglas en inglés es PDB (Protein Data Bank).

Inmunoglobulina IgG2a (IIGT): La proteína IgG2a es un anticuerpo humano, su estructura cuaternaria es como una Y, en cuyos brazos extremos se unen a los antígenos, ver **Figura 4.5**. Resulta una simplificación excesiva considerar a esta proteína globular como de forma esférica. Los brazos, por su forma alargada como de elipsoide, son considerados en nuestro modelo con forma de esferoide prolato. Picquart et al [63] utilizan una aproximación de cilindros.

Esta proteína está formada por dos cadenas, la cadena grande contiene 440 residuos y la pequeña 210, las cadenas están unidas entre sí por puentes disulfuro [63], **Figura 4.5**. El par de cadenas grandes se unen también mediante esta misma clase de enlace covalente, y en total existen 16 puentes disulfuro que le dan gran estabilidad a la proteína [73].

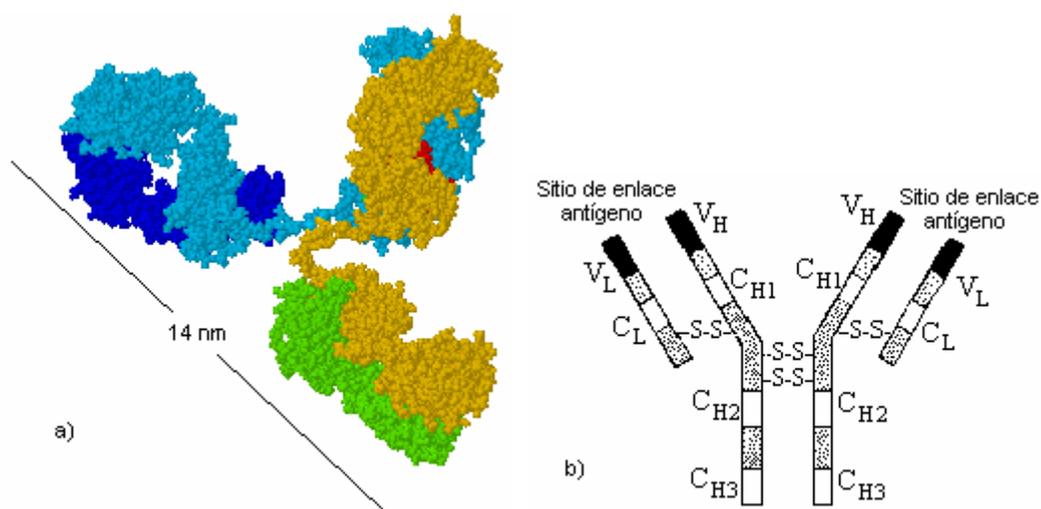


Figura 4.5 a) La Inmunoglobulina IgG2a consta de dos cadenas grandes (en azul claro y dorado) y dos pequeñas (verde y azul marino), las cadenas grandes están unidas entre sí por puentes disulfuro; de igual modo, las cadenas pequeñas están unidas a las grandes por la misma clase de enlace covalente. b) La cadena mas grande se designa por el subíndice H (Heavy) y por L a la mas pequeña (Light). Los dominios se designan como C (Constante) y por V (Variable).

De la **Figura 4.5b**, se puede concluir que las cadenas pequeñas se pueden dividir en dos dominios, y de igual forma, las cadenas grandes en cuatro. Un *dominio* es un enrollamiento claramente distinguible dentro de cadena la proteína; así por ejemplo, el dominio V_H significa que es una sección variable de la cadena mayor, mientras que un dominio C es una sección que permanece constante. Lo anterior sirve para indicar que hay secuencias en la estructura primaria que se mantienen invariables y otras variables dependiendo de la especie biológica que la produce.

La estructura secundaria de la $igG2a$ está constituida principalmente por láminas β plegadas, se tiene reportado que algunas variedades de IgG no humanas contienen un barril β en los dominios V_H y V_L [68,74], es decir, láminas β dobladas formando un cilindro hueco. En nuestro modelo a los dominios se les considera como esferoides prolatos.

Concanavalina A (2CTV): Esta proteína globular en solución y con valores de pH mayores a 7 es un tetrámero, mientras que con valores de pH menores a 6 se disocia formando dímeros [75]. Cada monómero contiene 237 residuos, el cual se parece un elipsoide mas que una esfera (ver **Figura 4.6**). La estructura secundaria de un barril β interviene de tal modo que el monómero resulta alargado. [74].

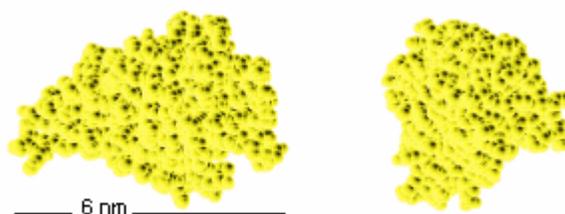


Figura 4.6 Concanavalina A, la proteína está constituida en su estructura secundaria por un barril β ; el cual, le da una forma de glóbulo relativamente alargado, ver **Figura 4.7b**.

Esta proteína es una lecitina y ha sido el modelo para estudiar la interacción péptido-carbohidratos por su gran afinidad con ellos, lo cual ha servido para monitorear la interacción virus-célula e incluso para disminuir el efecto citopático de los mismos [76]. Aunque esta proteína es de origen vegetal, se ocupa en la investigación biomédica, ya que tiene la capacidad de aglutinar eritrocitos, gránulos de almidón, bacterias, levaduras y hasta células de tejidos embrionarios; además de generar actividad en los receptores de paredes

celulares [75,77]. Para propósitos del modelo, el monómero se tomará con forma de un esferoide prolato.

β -lactoglobulina (1BEB): Esta proteína globular se encuentra en el suero de la leche de mamíferos, se presenta como un dímero en bovinos y en forma monomérica en equinos. Cada monómero contiene 162 residuos [78]. La estabilidad del dímero proviene de puentes de hidrógeno, dentro de los cuales, la mayor contribución surge de cargas opuestas de una hélice α . Sin embargo, la forma dimérica o monomérica en principio no afecta la función biológica, que sin estar bien determinada, se le asocia al transporte o acumulación de ácidos grasos, retinol y vitamina D [78,79].

Esta proteína será considerada por nuestro modelo como un esferoide prolato, ya que su forma monomérica consta principalmente de un barril β . Ver **Figura 4.7b**.

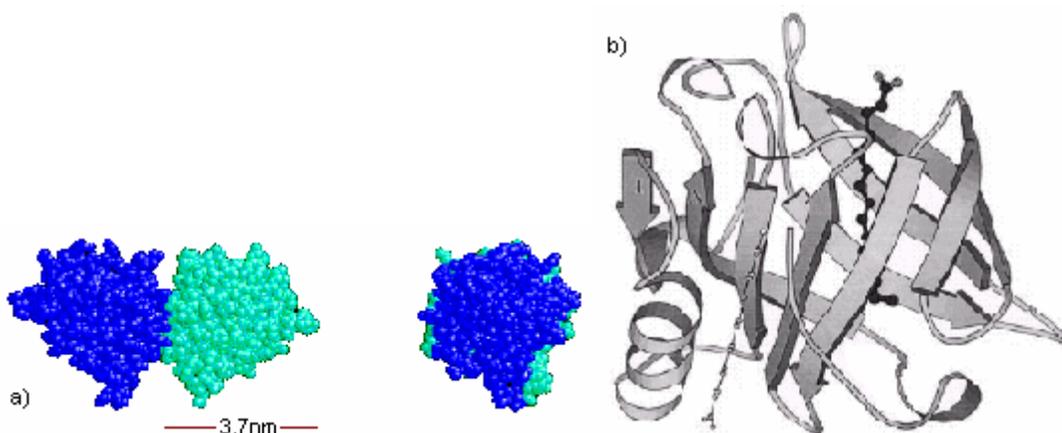


Figura 4.7 a) La β -lactoglobulina, está constituida por un dímero. b) Al igual que la concanavalina A, **Figura 4.6**. La estructura secundaria de cada uno de sus monómeros está constituida por un barril β [80]. La hélice α que estabiliza al dímero se encuentra a la izquierda y abajo.

Ovalbúmina (1OVA): Esta proteína globular es la más abundante en el de huevo de gallina y representa hasta el 65 % del contenido proteínico, está formada por cuatro monómeros, los cuales están constituidos por 385 residuos, ver **Figura 4.8**. La ovalbúmina está constituida de 3 láminas β , 9 hélices α y segmentos cortos de hélice [81]. Su función biológica no está claramente establecida, ya que no se comporta igual que las proteínas de la familia a la que pertenece, la cual consiste en inhibir el funcionamiento de otras proteínas y tal vez el almacenamiento y transporte de iones [81,82]. Claramente la forma de los

monómeros es de un esferoide con ejes desiguales, pero también para efectos del modelo será aproximado a un esferoide prolato.

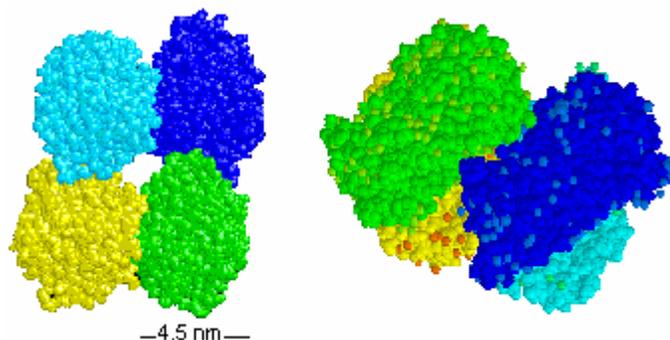


Figura 4.8 La ovalbúmina o albúmina de huevo es una proteína formada de cuatro monómeros. Aquí se aprecian dos vistas de la misma tal como se han venido mostrando casi todas las proteínas.

Alameticina (1AMT) : Esta proteína es fibrosa, está constituida por 20 aminoácidos formando un cilindro de hélice α y por su naturaleza polar es una proteína de membrana [83]. En la **Figura 4.9** se muestran tres moléculas independientes de alameticina, esta proteína puede sufrir doblamientos originados por un residuo de prolina en las posiciones 2 y 14, generando una especie de embudo cuando se encuentra insertada en la membrana celular (el aminoácido prolina permite generar doblamientos en la cadena semejantes a un codo [67]). Por su pequeñez y sencillez, la proteína resulta muy atractiva para realizar modelos de canales iónicos celulares [84]. La alameticina, en el mejor de los casos puede considerarse con forma cilíndrica, y a su vez, en base a nuestro modelo, un cilindro se puede aproximar a un esferoide prolato.

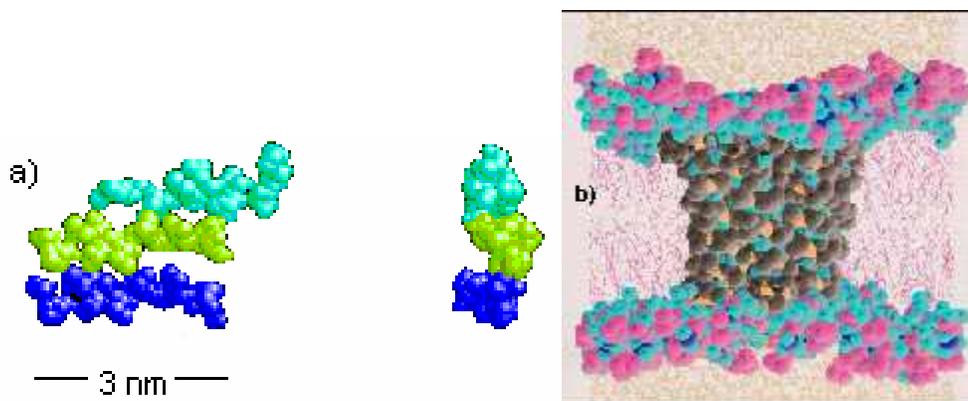


Figura 4.9 a) La alameticina en forma cristalina está constituida por tres moléculas independientes. b) Simulación de una estructura hexamérica de alameticina dentro de una bicapa de moléculas anfífilicas [85].

4.1.2 Efecto Raman en proteínas globulares y modos de baja frecuencia.

La técnica de espectroscopía Raman ha sido utilizada por muchos años para el estudio de la conformación de proteínas, la espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica complementaria que también ha participado en este campo. Los cambios conformacionales que sufren las proteínas debido a desnaturalización, modificaciones químicas, liofilización y cristalización pueden ser analizados por estas técnicas. Por ejemplo, se tiene determinado cuales son las bandas correspondientes a los enlaces peptídicos en el espectro, estas bandas se conocen como amida A y B, amida I, II y III, entre las más importantes, pero son de muy alta frecuencia (entre 1000 y 3200 cm^{-1}) por pertenecer a enlaces moleculares [43]. Es natural entonces, que los modos antes mencionados sufran corrimientos dependiendo si los enlaces peptídicos se encontraran en una hélice α o bien en una lámina β . Por otra parte, los puentes disulfuro tienen una banda ubicada a 550 cm^{-1} , la cual también es de alta frecuencia [63].

Los modos de baja frecuencia predichos en proteínas por de Gennes a finales de los 60 [16], han sido observados por espectroscopía Raman desde la década de los 70 y principios de los 80 [43,86-91]. Asociado a las mediciones de espectroscopía Raman, las proteínas exhiben una fuerte luminiscencia la cual decae con el tiempo, esto conlleva a que las medidas para una sola muestra requieran de varios días para realizarse [63]. Este efecto, ha sido reportado por Painter y Mosher [87].

La dificultad de realizar mediciones en la región de baja frecuencia también a obligado a utilizar técnicas más sofisticadas, como por ejemplo, la espectroscopía de efecto Kerr inducido por Raman y detectado por métodos ópticos heterodinos (OHD-RIKES) [19]. Esta última técnica elimina el gran ruido de fondo detectado en los sistemas biológicos. Finalmente, se ha utilizado también dispersión inelástica de neutrones [92].

Para explicar el origen de las bajas frecuencias en proteínas, por largo tiempo se ha utilizado el modelo de de Gennes de los modos elásticos de esferas [16], e incluso hoy en día se ha aplicado para el estudio de modos de baja frecuencia en virus esféricos [93]. Otros modelos se han propuesto para explicar el origen de tales modos, podemos citar: movimientos que involucran el desplazamiento relativo de subunidades, como los modos de bisagra (hinge modes) y de codo (elbow-bending modes) en IgG [88]; modos acústicos longitudinales localizados en la estructura secundaria, que son los denominados modos

LAM en hélices α y láminas β , o los modos de respiración de barriles β (74,90); entre otros.

Algunos autores [92] cuestionan el modelo elástico de esferas, asegurando que no es posible probar que los modos elásticos sean inversamente proporcionales al radio de la misma. El argumento anterior no es contundente, pues si bien, las proteínas globulares no tienen realmente forma de esferas, los espectros de baja frecuencia en NPs inorgánicas muestran claramente la dependencia de las frecuencias con respecto al tamaño, tal como se ha visto en el capítulo I. Los estudios que apoyan el modelo elástico, han probado que las proteínas poseen propiedades elásticas más parecidas a las de un sólido que a las de un líquido [17], lo cual da confiabilidad sobre los reportes de compresibilidad, del módulo de Young y de la razón de Poisson [17,18]. Sin embargo, la investigación sobre el origen de los modos de baja frecuencia en proteínas continúa, debido a (1) que aún no está bien esclarecida y a (2) su muy posible relación con la actividad biológica de las mismas, por lo que actualmente, con el desarrollo del supercómputo, las simulaciones de dinámica molecular se aplican a proteínas [20,94].

Finalmente, basados en que las proteínas no son esferas y dado que en un modelo de esferoides, no están prohibidos los modos torsionales por las reglas de selección Raman; entonces, suponiendo formas esferoidales en la estructura terciaria o en los dominios de alguna de ellas, podemos calcular modos torsionales de proteínas globulares, tal como ya lo hicimos con nanopartículas de Bi [48]. La suposición anterior se sustenta en deducciones obtenidas de experimentos recientes [19].

4.2 Comparación de resultados teóricos con experimentales.

Los detalles experimentales son un asunto más allá de sus propósitos de esta tesis, pero debido a la comparación de resultados teóricos con las medidas de espectroscopía Raman de baja frecuencia, debemos mencionar que en el caso de proteínas globulares, las mediciones fueron realizadas en un espectrómetro Jobin Yvon Ramanor U1000, con una fuente de excitación en la línea 514.5 nm de un láser 2017 Spectra Physics Argon, de intensidad de radiación de 20 mW. Todos los experimentos fueron ejecutados a temperatura ambiente con muestras dializadas y liofilizadas en tubos de vidrio sellados de 1 mm de diámetro [63].

El espectro Raman del anticuerpo IgG2a mostrado en la **Figura 4.5** se presenta en la **Figura 4.10**. Estos datos han sido reportados recientemente por Picquart M. et al. [63]. Al realizar la deconvolución de los espectros, se observa una banda en su máximo con frecuencia $\omega_2 = 94.5 \text{ cm}^{-1}$, también se observa un hombro de menor frecuencia $\omega_1 = 43 \text{ cm}^{-1}$. Ambas bandas poseen un gran medio ancho de banda de $\Gamma_1 = 63$ y $\Gamma_2 = 106 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

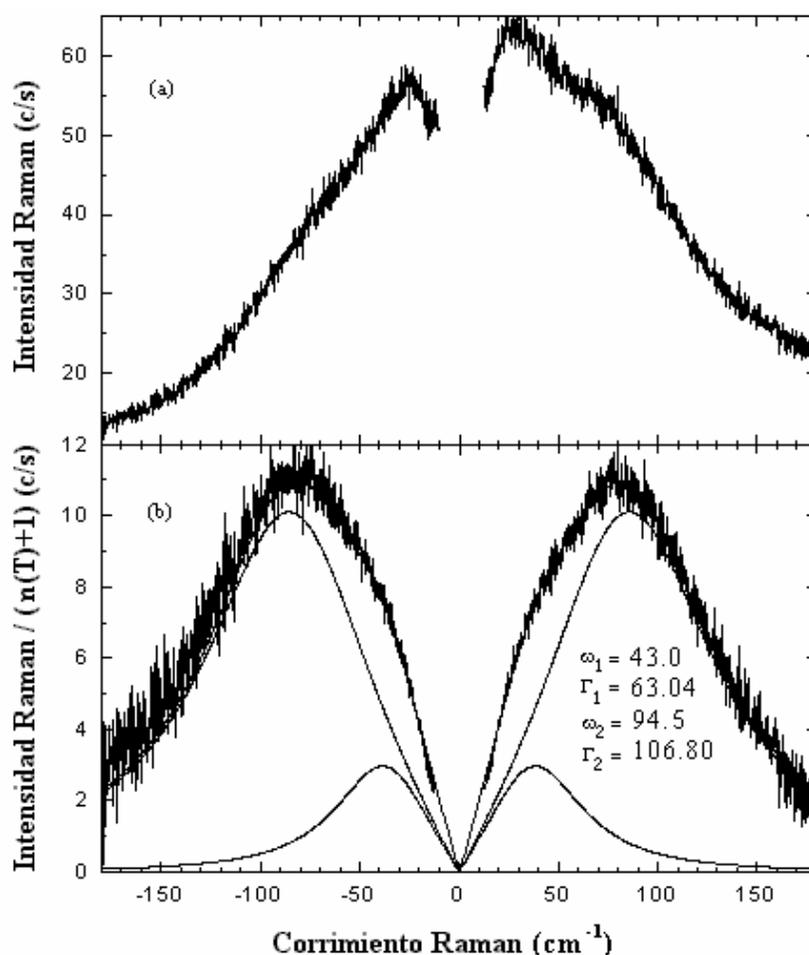


Figura 4.10 (a) Espectro Raman de baja frecuencia de IgG2a a temperatura ambiente, a la derecha las frecuencias Stokes y a la izquierda las frecuencias anti-Stokes. (b) Debido a la diferencia de intensidad de los picos Stokes y anti-Stokes, la verdadera forma de los picos y bandas se obtiene dividiendo por el factor de Bose-Einstein $n(T)+1$. En la deconvolución se ha utilizado como función de respuesta a un oscilador amortiguado, de la que resultan dos bandas cuyos máximos tienen una de frecuencia $\omega_1=43$ y $\omega_2=94.5 \text{ cm}^{-1}$. Como se observa de la figura, el medio ancho de banda Γ_1 y Γ_2 de los modos de baja frecuencia de proteínas es muy grande. Ver referencia [63].

La función de respuesta utilizada en la deconvolución es la de un oscilador amortiguado, misma que es similar a una curva Lorenziana cuando el corrimiento Raman es muy grande (en los modos de altas frecuencias) y el medio ancho de banda es pequeño. Sin embargo, por encontrarse las bandas cerca de la vecindad de la línea Rayleigh, la forma de las mismas ya no es Lorenziana, de acuerdo con la función de respuesta. Para recobrar los valores correctos de las frecuencias ω y del ancho de banda Γ , se tiene que usar un ajuste con mínimos cuadrados en los datos en combinación con dos osciladores (porque se suponen dos bandas), además de haber sustraído antes el fondo de luminiscencia y dividido por el factor de Bose-Einstein [63].

Las **Figuras 4.11a-d** muestran los espectros del resto de las proteínas bajo estudio, los cuales han sido tomados a temperatura ambiente. Se ha utilizado la misma técnica de deconvolución que para igG2A, en los espectros se observa que todas las proteínas tienen bandas en la región de baja frecuencia de tal forma que se parecen mucho entre sí.

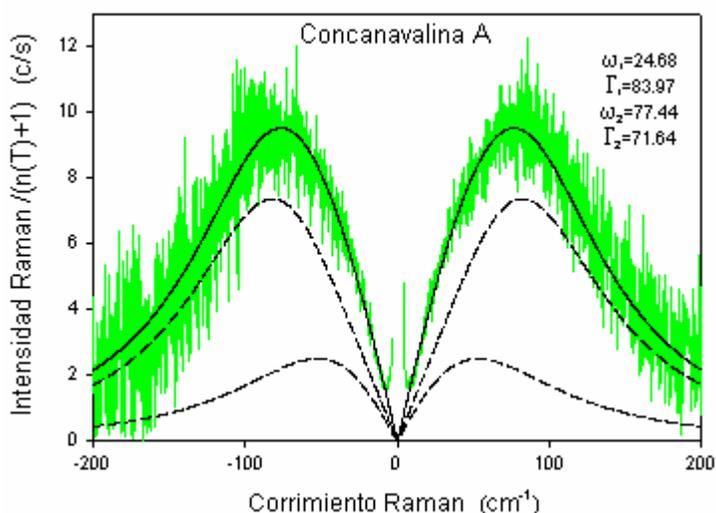


Figura 4.11a Espectro Raman de baja frecuencia de concanavalina A a temperatura ambiente. En la deconvolución resultan dos bandas cuyos máximos tienen una de frecuencia 24.68 y 77.44 cm^{-1} y cada una con un medio ancho de banda de 83.97 y 71.64 cm^{-1} , respectivamente.

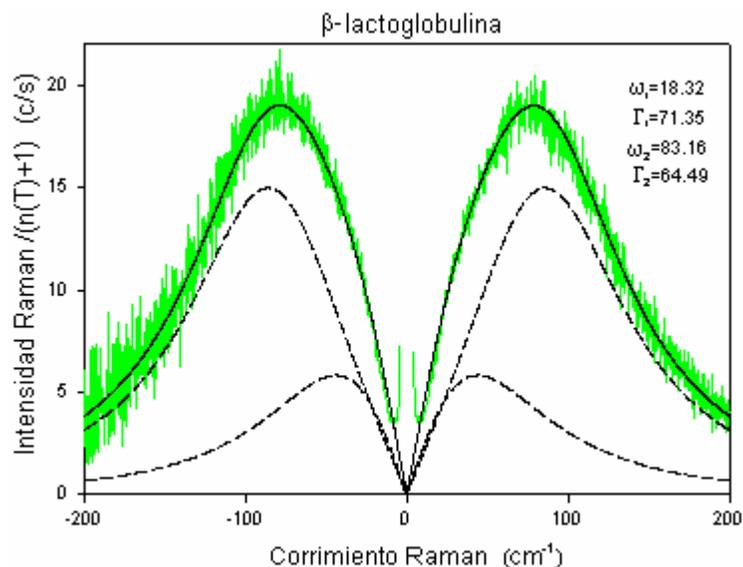


Figura 4.11b Espectro Raman de baja frecuencia de β -lactoglobulina a temperatura ambiente. En la deconvolución resultan dos bandas cuyos máximos tienen frecuencias $\omega_1=18.32$ y $\omega_2=83.16$ cm⁻¹ y cada una con un medio ancho de banda $\Gamma_1=83.97$ y $\Gamma_2=71.64$ cm⁻¹, respectivamente.

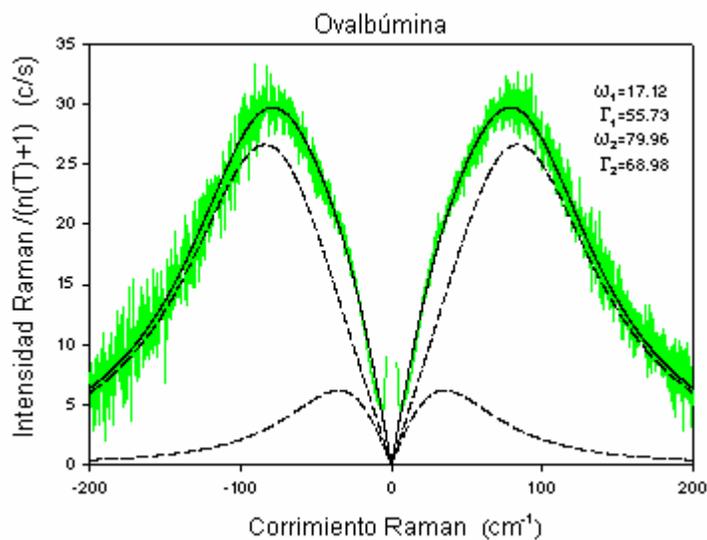


Figura 4.11c Espectro Raman de baja frecuencia de ovalbúmina a temperatura ambiente. En la deconvolución resultan dos bandas cuyos máximos tienen frecuencias $\omega_1=17.12$ y $\omega_2=79.96$ cm⁻¹ y cada una con un medio ancho de banda $\Gamma_1=55.73$ y $\Gamma_2=68.98$ cm⁻¹, respectivamente.

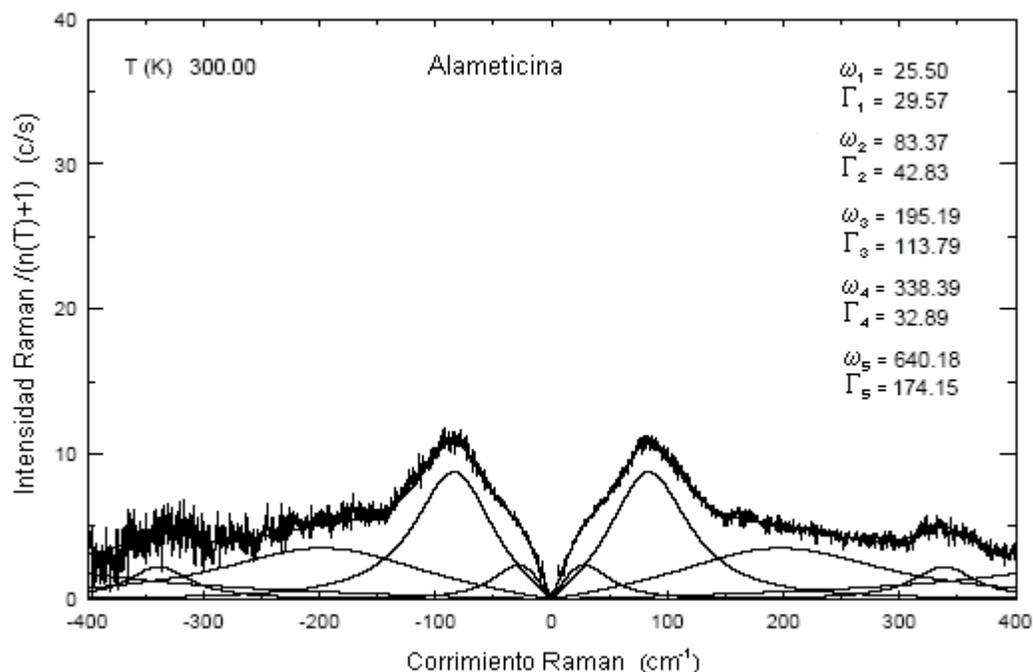


Figura 4.1d Espectro Raman de baja frecuencia de alamecicina a temperatura ambiente. El corrimiento Raman es medido mas allá de la región de bajas frecuencias y en la deconvolución resultan cinco bandas, pero sólo las dos primera son de baja frecuencia y sus máximos están a 25.50 y 83.37 cm^{-1} y cada una con un medio ancho de banda de 29.57 y 42.83 cm^{-1} , respectivamente.

En la **Tabla 4.1** se comparan los resultados teóricos con las frecuencias experimentales. Los cálculos del modelo elástico utilizan a la ecuación trascendental (1.50) para los modos torsionales de esferoides prolatos, la razón es que las conformaciones tridimensionales de las proteínas tienen mas forma de glóbulos alargados que achatados.

Sobre las constantes elásticas utilizadas, se considera una compresibilidad promedio de $\chi = 15 \times 10^{-11}$ Pa. y la razón de Poisson de 0.37, los cuales tomamos de reportes de mediciones de estas propiedades [17,18,80,95]; con esto, se obtiene una velocidad transversal y longitudinal del sonido de 1164 y 3229 m/s, respectivamente; valores que están en acuerdo con el valor promedio medido de 2450 m/s reportado por Picquart et al.[63]. A la densidad de las proteínas se le ha asignado un valor de 1.4×10^3 kg/m^3 en condiciones de cero humedad [96].

Tabla 4.1 Las proteínas globulares mostradas a continuación no son exactamente esferas u esferoides, así que se toman los tamaños medios de estas proteínas. En la primera columna se dan las dimensiones de los semiejes a y b de los esferoides, X es la superficie prolata (ver **Figura 1.4**). En este caso, se ha dividido (arbitrariamente) a las proteínas en secciones mas o menos distinguibles a simple vista, ya sea en dominios, brazos, monómeros y hasta dímeros. En la segunda columna se da la frecuencia experimental redondeada hasta un decimal. En la segunda y tercera columnas se dan los cálculos teóricos que corresponden a las secciones específicas en que se ha dividido la proteína para dos valores del momento angular l (ver ecuaciones 1.26c' y 1.43c' y sus comentarios). En última columna se hace un cálculo considerando un modelo esférico incluyendo modos torsionales y el primer modo esferoidal mejor conocido como radial o de respiración.

Proteína	$\omega_{\text{experimental}}$ (cm^{-1})	Esferoide $\omega_{\text{teórica}} (\text{cm}^{-1})$ $l=1$	Esferoide $\omega_{\text{teórica}} (\text{cm}^{-1})$ $l=2$	Límite esférico con $r = a$ $\omega_{\text{teórica}} (\text{cm}^{-1})$
IgG2a Dominio V_H $a = 1.75\text{nm}$, $b=0.9\text{nm}$ $X = 1.16602$ Brazo de la Y $a= 3.5\text{nm}$, $b=0.9\text{nm}$ $X = 1.0348$	43, 94.5	Dominio V_H 9.89 Brazo de la Y 3.95	Dominio V_H 40.96 Brazo de la Y 39.25	Dominio V_H Modo torsional $l=1$, 20.34 $l=2$, 8.83 Modo radial $l=0$, 21.96
Concanavalina A monómero $a=2.8 \text{ nm}$, $b =1.8\text{nm}$ $X = 1.30551$	24.7, 77.4	19.28	21.48	Modo torsional $l=1$, 12.71 $l=2$, 5.52 Modo radial $l=0$, 13.73
β -lactoglobulina dímero $a=3.7 \text{ nm}$, $b=1.7\text{nm}$ $X = 1.12587$ monómero $a=1.85 \text{ nm}$, $b=1.7\text{nm}$ $X = 2.5352$	18.3, 83.2	Dímero 4.23 1 monómero 21.17	Dímero 21.34 1 monómero 25.29	1 monómero Modo torsional $l=1$, 19.24 $l=2$, 8.35 Modo radial $l=0$, 18.91
Ovalbúmina monómero $a= 3.5 \text{ nm}$, $b=2.35\text{nm}$ $X = 1.3494$	17.1, 80	14.92	16.62	Modo torsional $l=1$, 10.17 $l=2$, 4.41 Modo radial $l=0$, 12.81
Alameticina $a =1.5 \text{ nm}$, $b= 0.5 \text{ nm}$ $X= 1.06066$	25.5, 83.4	9.5	68.74	Su forma está muy lejos de ser una esfera.

Los resultados anteriores merecen varios comentarios: En primer lugar, representan una mejor aproximación que el cálculo de modos de vibración de esferas, en el sentido que

nos aproximamos mejor a la forma real de las proteínas, y aunque no mejoran sustantivamente los resultados, sin embargo, para la alameticina se muestra un mejor acuerdo con el modelo, pero esta proteína es una hélice α solamente. En segundo lugar, se dan valores promedio de las propiedades elásticas, cuando se sabe que hay cambios en la densidad (la cual varía ligeramente de proteína a proteína) y en la compresibilidad ante cambios en la humedad de la proteína (se supuso cero humedad) [63,80]. Esto afecta a la velocidad del sonido y a su vez a los valores de las frecuencias. Lo último pudiera parecer poco importante, pero se tienen indicios de que el comportamiento mecánico de las proteínas es no lineal, así los cambios leves originados por deformaciones pudieran ser relevantes en el resto de la estructura, lo cual no es necesariamente sorprendente si consideramos que poseen una gran diversidad de movimientos debido a su función biológica [17].

Desde los primeros trabajos de métodos de dinámica molecular se asociaba que los modos colectivos de gran amplitud eran responsables de los modos de la función biológica [20,94,97], los cuales aparecen sin importar si están en solución o no, tal como lo muestran los resultados experimentales con los que comparamos en la **Tabla 4.1**, por lo que afirmar que los modos de baja frecuencia en proteínas se deben a los modos de baja frecuencia del agua (60 y 170 cm^{-1}) cuyas bandas son muy anchas, no es un argumento convincente [98]. A partir de los resultados aquí mostrados, lo que se debe tener en cuenta es que efectivamente cuando se tiene una molécula de proteína mas simple, como es el caso de alameticina, se obtuvo un resultado bastante aceptable, que nunca hubiera sido posible obtener con un modelo basado en esferas. Esto puede ser una pista para una dirección tentativa a seguir con el modelo elástico de proteínas.

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones:

El propósito de esta tesis ha sido desarrollar un modelo teórico que describa los resultados experimentales previamente reportados para partículas nanométricas ya sean sistemas inorgánicos o proteínas globulares. Estos datos fueron obtenidos mediante espectroscopía Raman en donde aparecen bandas de baja frecuencia, de las cuales su origen es un tema de investigación actual.

Una manera de explicar los modos de baja frecuencias en NPs, ha sido modelarlos como modos vibracionales de esferas libres. Las frecuencias obtenidas son directamente proporcionales a la velocidad del sonido y al inverso del radio. Esta aproximación es buena cuando el acoplamiento entre matriz y la NP es despreciable. Sin embargo, las reglas de selección en Raman no permiten que todos los modos de esfera sean observables experimentalmente. De estos sólo son permitidos el modo fundamental o de respiración ($l = 0$) y el modo mezclado de las componentes longitudinal y torsional con $l = 2$. Los modos torsionales puros no son permitidos.

El cálculo de los modos normales de cuerpos geométricos no esféricos, es más complicado y solo se ha resuelto en algunos casos. En este trabajo planteamos y resolvemos la ecuación de ondas elásticas para algunas geometrías que no se habían considerado anteriormente. En una primera aproximación, se desarrolló el cálculo de modos en la geometría esferoidal prolata y oblata, para los modos torsionales axisimétricos libres, cuyas soluciones son analíticas. Los resultados con respecto al modelo esférico muestran un corrimiento en las frecuencias. Éstas, claramente presentan una dependencia en función del tamaño, pero a diferencia de las esferas cuya frecuencia depende del inverso del radio; en los esferoides, lo es del inverso de uno de los semiejes a o b según sea prolato u oblato, respectivamente. De los resultados se observa, que para los esferoides, la frecuencia también tiene una dependencia directamente proporcional respecto al parámetro que caracteriza a la superficie ξ , parámetro que se puede interpretar de manera gráfica como la redondez del esferoide.

El caso esférico es un caso límite del caso esferoidal cuando los semiejes del esferoide son iguales. Las reglas de selección Raman no prohíben la observación de los modos torsionales de esferoides.

Generalmente las partículas están soportadas por un sustrato o inmersas en una matriz. El efecto de agregar una matriz que soporte a las NPs implica un cambio de las condiciones a la frontera y una solución matemática distinta fuera de la NP. Las frecuencias obtenidas sufren un corrimiento con respecto al caso libre y se originan nuevos modos vibracionales, que en el caso de los modos torsionales se llaman libraciones.

La solución correcta para los modos normales de una NP esférica inmersa en una matriz infinita, es: para la matriz, las funciones de Hankel esféricas; y para la NP, las funciones de Bessel esféricas [52]. La aproximación que ha sido utilizada, es tomar a las funciones modificadas de Bessel esféricas como solución en la matriz, ya que las frecuencias son reales y el resultado con respecto a la parte real de las frecuencias complejas muy cercano. La razón es que el valor absoluto de ambas funciones es del mismo orden de magnitud.

El modelo esférico ya sea libre o inmerso siempre da por resultado una línea recta cuando se grafica frecuencia de los modos contra el tamaño. Pero el modelo esferoidal inmerso se curva independientemente si es libre o inmerso. En ambos casos la comparación con los datos experimentales es mas favorable que en el caso esférico sin embargo estos modelos todavía no describen a los resultados experimentales correctamente.

Actualmente, estamos considerando la solución compleja de los modos vibracionales de esferas y esferoides inmersos en una matriz infinita para describir a las bandas de baja frecuencia en el espectro Raman. La parte imaginaria de la frecuencia compleja representa el medio ancho de la banda calculada [99]. Por lo tanto, de este cálculo se esperarían obtener bandas con un ancho finito, que representarían mejor a las bandas obtenidas experimentalmente. Cabe mencionar que cuando las soluciones son únicamente reales el ancho del pico es cero.

El conjunto de muestras con las que se ha comparado el modelo elástico tiene dimensiones muy cercanas al límite atómico, justo donde el modelo elástico descrito anteriormente falla. Para remediar esta situación hemos elaborado un modelo discreto. Este

modelo a diferencia del que considera a la nanopartícula como un medio elástico continuo toma en cuenta a las vibraciones de los planos atómicos que la constituyen.

Con esta estrategia se obtuvo un modelo de masas y resortes para dar una explicación plausible a lo observado en el experimento. En este caso, la comparación teoría-experimento tuvo una concordancia considerablemente mejor que la obtenida con el modelo elástico en particular para las NP mas pequeñas. Un resultado importante de este modelo es que las frecuencias calculadas no dependen de la geometría de las NP pero sí de la interacción de estas con la matriz en la cual están inmersas.

Respecto a las proteínas globulares, donde el modelo elástico podría ser cuestionable, es posible que se requiera un mejor conocimiento de las propiedades elásticas de estos sistemas, esto debido a que la concordancia en la comparación de resultados no fue tan exitosa con respecto al caso de las NP inorgánicas.

Para la proteína alameticina –la mas simple de los casos estudiados– se obtuvo un resultado bastante aceptable considerándola como un esferoide prolato. Este resultado nunca hubiera sido posible con un modelo basado en esferas.

Es un hecho que los sistemas nanométricos son sistemas todavía no bien entendidos. Hasta que se tenga una mayor colección de datos experimentales de sistemas estudiados y de verificaciones con distintos modelos, entonces será posible llegar a un consenso sobre el origen de los fenómenos asociados a estos sistemas, en nuestro caso, el origen de las bandas de baja frecuencia.

Perspectivas:

El trabajo de esta tesis puede ampliarse ya que solamente se pudo resolver analíticamente a las ecuaciones correspondientes a los modos torsionales de esferoides libres (prolatos y oblatos). El siguiente paso sería intentar resolver de manera numérica las ecuaciones que se refieren a los modos análogos a los modos esferoidales en las esferas (por ejemplo el modo fundamental o de respiración), pero aplicado para esferoides libres. Además se pueden considerar los dos casos anteriormente descritos pero ahora en un sistema de NP inmersas en una matriz. Con esto se completaría el marco para comparar los modelos teóricos con los experimento. Por otra parte se pueden intentar modelos con otras geometrías como cilindros de tamaño finito.

Otro aspecto que se investiga actualmente en el campo teórico de las vibraciones de baja frecuencia de nanopartículas, es la cuantización de los modos del modelo elástico. Recientemente Saviot et al [99] expresaron sus dudas de utilizar la solución del modelo elástico inmerso en una matriz infinita debido a los problemas de cuantizar a estos campos elásticos. Estos autores han propuesto en su lugar, un modelo de cebollas donde la NP es el núcleo, y la matriz es la capa externa de radio arbitrario; modelo que además tiene soluciones reales. Existen también algunos trabajos [46], que estudian las densidades de estado de fonón acústico y la interacción electrón-fonón acústico en estos sistemas. Esta dirección puede ser explorada en el futuro, ya que según los estudios anteriores la interacción de los campos fonónicos del medio que rodea a una NP, sirve de baño térmico y sería la razón del ensanchamiento de las bandas de baja frecuencia [46].

Para las proteínas, una idea que también podría desarrollarse, es la de considerar modos de vibración de las subunidades de la estructura secundaria (hélices y láminas en particular) mediante un modelo de masas y constantes de resorte efectivas. Si bien, la idea no es nueva para los modos LAM [74,90], no hay referencias de que se hayan explorado los modos torsionales. La idea a futuro es tratar de relacionar la actividad biológica de una proteína globular con su espectro vibracional.

Respecto al modelo discreto, una aplicación inmediata sería probarlo en otros materiales como silicio y óxido de circonio. Pero también es susceptible de mejoras, en cuanto a que se le pueden incluir modos torsionales puros y los que se mezclen con los longitudinales al estilo los modos en el continuo. Eventualmente, se podrían incluir efectos anarmónicos a fin de estudiar los efectos de la temperatura.

Referencias

- [1] Eringen A.C. and Suhubi E.S. *Elastodynamics, Linear Theory*, Vol. II, Academic Press, New York (1975).
- [2] Navier C.L.M.H. *Mém. Acad. Sciences*, t. 7, Paris (1827).
- [3] Cauchy A. Memoria del “*Bulletin de la société philomathique*”, t. 3, p. 9 Paris (1823) en *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*. 2e sér. Tome II, 300-304, Académie des sciences, Paris (1995).
- [4] Cauchy A. *Ex. de Math.* (1828) en *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*. 2e sér. Tome VIII, 195-226, Académie des sciences, Paris, (1995).
- [5] Cauchy A. *Ex. de Math.* (1828) en *Oeuvres complètes d'Augustin Cauchy*. 2e sér. Tome VIII, 227-252 y 253-277, Académie des sciences, Paris, (1995).
- [6] Jaerisch P. *J. F. Math.* (Crelle) **88**, 131, (1880).
- [7] Lamb H. *Proc. Math. Soc.* London **13**, 187 (1882).
- [8] Love A.E.H. *A Treatise on Mathematical Theory of Elasticity*, Dover, New York (1944).
- [9] Lognonné P. *Bulletin de la Société Française de Physique*. **101**, 3 (1995).
- [10] Zürn W., Laske G., Widmer-Schmidrig R. and Gilbert F. *Geophys. J. Int.* **143**, 113 (2000).
- [11] Morse R.M. and Feshbach H. *Methods of theoretical physics*, McGraw-Hill, New York (1953).
- [12] Pochhammer L., *J. reine. U. angew Math* **81**, 324 (1876).
- [13] Chree. C. *Trans. Cambridge Philos. Soc.* **16**,14 (1889).
- [14] Bancroft D., *Phys. Rev.* **59**, 588 (1941).
- [15] Meeker T.R. and Meitzler A.H. in *Physical Acoustics, Principles and Methods* Vol. 1., Part A, Academic Press, London, pp. 111 (1964).
- [16] de Gennes P.G. and Papoular M. in *Polarisation, Matière et Rayonnement*, Volume in Honor of Alfred Kastler, Presses Univ. Fr., Paris, 243 (1969).
- [17] Kharakoz D.P. *Biophys. J.* **79**, 511 (2000).
- [18] Gekko K. and Hasegawa Y., *Biochemistry* **25**, 6563 (1986).
- [19] Giraud. G., Karolin J. and Wynne K. *Biophys. J.* **85**, 1903 (2003).
- [20] Dauber-Osguthorpe P., D.J. Osguthorpe, P.S. Stern and Moulton J. *J. Comp. Phys.* **151**, 169-189 (1999).
- [21] Tamura A., Higeta K. and Ichinokawa T., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4975 (1982).
- [22] Duval E. *Phys. Rev. B* **46** 5795 (1992).
- [23] Saviot L., Murray D.B. and Marco de Lucas M.C. *Phys. Rev. B* **69**, 113402 (2004).
- [24] Fujii M., Nagareda T., Hayashi S. and Yamamoto K. *Phys. Rev. B* **44** 6243 (1991).
- Fujii M., Nagareda T., Hayashi S. and Yamamoto K. *Phys. Rev. B* **52** 14273 (1995). Erratum.
- [25] Fujii M., Kanzawa W., Hayashi S. and Yamamoto K. *Phys. Rev. B* **54** R8373 (1996).
- [26] Ovsyuk N. N. and Novikov V. N. *Phys. Rev. B* **53** 3113 (1996).
- [27] Haro-Poniatowski E., Jouanne M., Morhange J. F., Kanehisa M., Serna R. and Afonso C. N. *Phys. Rev. B* **60** 10080 (1999).
- [28] Rand R.H. *J. Acoust. Soc. Am.* **44**, 749 (1968).
- [29] Wittmer J. P., Tanguy A., Barrat J.L. and Lewis L. *Europhys. Lett.* **57**, 423 (2002).
- [30] Tanguy A., Wittmer J. P., Leonforte F., and Barrat J.L. *Phys. Rev. B* **66**, 174205 (2002).

- [31] Segall D.E., Ismail-Beigi S., Arias T.A. *Phys. Rev. B* **65**, 214109 (2002).
- [32] Goldenberg C. and Goldhirsch I. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 84302 (2002).
- [33] Landau L.L. and Lifshitz E.M. *Theory of Elasticity*, Third Ed., Pergamon Press, Oxford (1989).
- [34] Torres del Castillo G.F. *Rev. Mex. Fis.* **45**, 557 (1999).
- [35] Jaerisch P. *J. F. Math. (Crelle)* **104**, 177 (1889).
- [36] Hanish S., Baier R.V., Van Buren A.L. and King B.J. *Tables of Radial Spheroidal Waves Functions*, Naval Research Laboratory, Transducer Branch, Acoustics Division, Vols. 4 y 1, Washington D.C. (1970).
- [37] Arfken G. *Métodos Matemáticos para Físicos*, Primera Ed., Diana, México, D. F. (1981).
- [38] Aquino N., Castaño, E. and Ley-Koo, E. *Rev. Mex. Fis.*, **48**, 277 (2002).
- [39] Abramowitz M. and Stegun I.A. *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York, N.Y. (1972).
- [40] Stratton J.A., Morse P.M., Chu L.J., Little D.C. and Corbató F.J. *Spheroidal Wave Functions*, Wiley, New York (1956).
- [41] Yu P.Y. and Cardona M. *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, Berlín (1996).
- [42] Grynberg M. and Picquart M., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 4677 (1981).
- [43] Tu, A.T. *Raman Spectroscopy in Biology*, 1st ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. (1982).
- [44] Ibach H. and Lüth, H. *Solid State Physics: An Introduction to Theory and Experiment*, Corrected Printing, Springer-Verlag, Berlin Heilderberg (1993).
- [45] Saviot L. *Tesis Doctoral*, Universidad “Claude Bernard-Lyon I”, Lyon, Francia (1995).
- [46] Patton K. R. and Geller M. R., *Phys. Rev. B.* **67**, 155418 (2003).
- [47] M. Jouanne, J.F. Morhange, M. Kanehisa, E. Haro-Poniatowski, G.A. Fuentes, E. Torres, E. Hernández.Tellez, *Phys. Rev. B* **64**, 5404 (2001).
- [48] Hernandez-Rosas J., Picquart M., Haro-Poniatowski E., Jouanne M., Morhange J.F. and Kanehisa M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 7481 (2003).
- [49] Serna R., Missana T., Afonso C.N., Ballesteros J.M., Petford-Long A.K and Doole R.C. *Appl. Phys A* **66**, 43 (1998).
- [50] Flammer C. *Spheroidal Wave Functions*, Stanford University Press, Stanford, Cal. (1957).
- [51] Gasiorowicz S. *Quantum Physics*, Wiley, New York (1974).
- [52] Murray D.B. and Saviot L. *Phys. Rev. B* **69**, 94305 (2004).
- [53] Verma P., Cordts W., Irmer G. and Monecke J. *Phys. Rev. B* **60**, 5778 (1999).
- [54] Dubrovskiy V.A. and Morochnik V.S. *Izvestiya, Earth Physics* **17**, 494 (1981).
- [55] Donnay J.H.D., Mason W.P. and Wood E.A. *Crystallographic Properties, in American Institute of Physics Handbook*, Third Ed., McGraw-Hill Book Co. (1982)
- [56] Lax M. *Simmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*, Wiley, New York (1974).
- [57] Krivtsov A.M. and Morozov N.F., *Fiz. Tverd. Tela* **44**, 2260 (2002) [*Phys. Solid State* **44**, 2158 (2002)].
- [58] Bettenhausen C.W., Bowie W.C. and Geller M.R., *Phys. Rev. B* **68**, 035431 (2003).
- [59] Tichy L., Ticha H., Pacesova A. and Petzlt J. *J. Non-Cryst. Solids* **128** 191 (1991).
- [60] Schaufele R.F. and Shimanouchi T. *J. Chem. Phys.* **47**, 3605 (1967).

- [61] Hsu S.L. and Krimm S. *J. Appl. Phys.* **47**, 4265 (1976).
- [62] Minoni G. and Zerbi G. *J. Phys. Chem.* **86**, 4791 (1982).
- [63] Picquart M., Haro-Poniatowski E., Morhange J.F., Jouanne M. and Kanehisa M., *Biopolymers* **53**, 342 (2000).
- [64] Leckband D. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **14**, 524 (2004).
- [65] Lowe C.R. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **10**, 428 (2000).
- [66] Lewin B *Genes VI*, Oxford University Press, New York (1997).
- [67] Alberts B., Bray D., Lewis J., Roberts K. and Watson J.D. *Molecular Biology of the Cell* 3rd ed., Garland Publishing Inc., New York (1994).
- [68] Richardson J. S. in *Advances in Protein Chemistry* Vol. 34 The Anatomy and Taxonomy of Protein Structure, Academic Press, 167 (1981).
- [69] Lehninger A.L. *Principles of Biochemistry*, Worth Publishers Inc., New York (1987).
- [70] Cháñez-Cárdenas M.E., Cisneros-Armas D.A., del Pozo-Yauner L., Becerril B. and Fernández Velasco D.A. *Mensaje Bioquímico*, **Vol. XXVI**. Depto. Bioquímica, Fac. Medicina, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF (2002).
- [71] Gómez-Puyou A. *Mensaje Bioquímico*, **Vol. XXVII**. Depto. Bioquímica, Fac. Medicina, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF (2003).
- [72] del Río-Portilla J. F. *Mensaje Bioquímico*, **Vol. XXVII**. Depto. Bioquímica, Fac. Medicina, Universidad Nacional Autónoma de México, México DF (2003).
- [73] Cantor C. R. and Schimmel P. R. *Biophysical Chemistry*, Part 1: The Conformation of Biological Macromolecules, W. H. Freeman and Co., San Francisco (1980).
- [74] Chou K.C. *Biophys. J.* **48**, 289 (1985).
- [75] Kanellopoulos P. N., Tucker P. A., Pavlou K., Agianian B. and Hamodrakas S. J. *J. Struct. Biol.* **117**, 16 (1996).
- [76] Hasenack B.S., Botelho M.V.J., Lauretti F., de Melo F.L., Orlandi J.M., Linhares R.E.C., Ueda M. and Nozawa C.M. *Braz. Archives Biol. and Tech.* **45**, 125 (2002)
- [77] Hardman K. D. and Ainsworth C. F. *Biochemistry* **11**, 26 (1972).
- [78] Oliveira K. M. G., Valente-Mesquita V. L., Botelho M. M., Sawyer L., Ferreira S. T. and Polikarpov I. *Eur. J. Biochem.* **268**, 477 (2001).
- [79] Fessas D., Iametti S., Schiraldi A. and Bonomi F. *Eur. J. Biochem.* **268**, 5439 (2001).
- [80] Valdéz D., Le Huérou J. Y., Gindre M., Urbach W. and Waks M. *Biophys. J.* **80**, 2751 (2001).
- [81] Stein P. E., Leslie A. G. W., Finch J. T. and R. W. Carrell *J. Mol. Biol.* **221**, 941 (1991).
- [82] Yamasaki M., Arii Y., Mikami B. and Hirose M. *J. Mol. Biol.* **315**, 113 (2002)
- [83] Kessel A., Cafiso D.S., and Ben-Tal N. *Biophys. J.* **78** 571 (2000).
- [84] Fox R.O. and Richards F. M. *Nature* **300**, 325 (1982).
- [85] Tieleman D. P., Berendsen H. J. C., and Sansom M. S. P. *Biophys. J.* **76**, 1757 (1999).
- [86] Brown, K.G.; Erfurth, S.G.; Small, S.G. & Peticolas, W.L. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69**, 1467 (1972).
- [87] Painter, P.C. & Mosher, L.E. *Biopolymers* **18**, 3121 (1979).
- [88] Painter, P.C.; Mosher, L.E. & Rhoads, C. *Biopolymers* **21**, 1469 (1982).
- [89] Genzel, L.; Keilman, F.; Martin, T.P.; Winterling, G.; Yacoby, Y.; Frohlich, H. & Makinen, M. W. *Biopolymers* **15**, 219 (1976).
- [90] Peticolas, W. L. in *Methods in Enzymology*, Vol. 61, Enzyme structure, Part H, Academic Press, 425 (1978).
- [91] Suezaki, Y. & Go, N. *Int. J. Peptide Protein Res.* **7**, 333 (1975).

- [92] Bizarri A. R., Paciaroni A., Arcangeli C., Cannistraro S. *Eur. Biophys. J.* **30**, 443 (2001).
- [93] Ford L. H. *Phys. Rev. E* **67**, 051924 (2003).
- Saviot L., Murray D. B., Mermet A. and Duval E. *Phys. Rev. E* **69**, 023901 (2004).
- [94] Hammes-Schiffer S. *Biochemistry* **45**, 13335 (2002).
- [95] Gavish B., Gratton E. and Hardy C. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **80**, 750 (1983).
- [96] Tsai J., Taylor R., Chothia C. and Gerstein M. *J. Mol. Biol.* **290**, 253 (1999).
- [97] Bahar I., Atilgan A. R., M. C. Demirel M. C., and Erman B. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2733 (1998).
- [98] Padró J.A and Martí J J. *Chem. Phys.* **118**, 452 (2003).
- [99] Saviot L. and Murray D.B. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 055506 (2004).

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

TESIS

*Vibraciones elásticas en partículas
nanométricas esferoidales: aplicación a
sistemas inorgánicos y proteínas globulares*

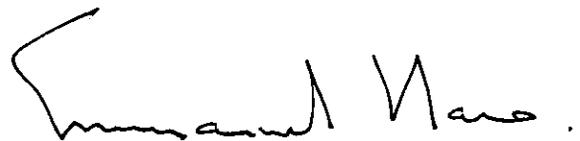
que presenta

M. en C. Juan Hernández Rosas

para obtener el grado de:

Doctor en ciencias, especialidad: Física

EN EL PROGRAMA DEL POSGRADO EN FÍSICA DE LA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.



Director de tesis: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

México D.F. a 9 de diciembre del 2004