

Análisis de las oscilaciones de nanopartículas de oro tras la irradiación con pulsos láser de duración femtosegundo utilizando coordenadas hiperesféricas

Analysis of the oscillations of gold nanoparticles after irradiation with femtosecond laser pulses using hyperspherical coordinates

B. Khammar ^a, F. M. Muñoz-Pérez ^a, J. A. Monsoriu ^a, P. F. de Córdoba ^b, J. C. Castro-Palacio ^{a,*}^aCentro de Tecnologías Físicas, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022, València, España.^bInstituto Universitario de Matemática Pura y Aplicada, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera, s/n, 46022, València, España.

Resumen

En este trabajo se realizaron simulaciones de dinámica molecular para analizar las oscilaciones de nanoesferas de oro durante su proceso de enfriamiento, desde 800 K hasta 300 K. El calentamiento en este trabajo simula la deposición de energía en la nanopartícula tras la irradiación con un láser de duración femtosegundo cuya longitud de onda es la del plasmón de superficie. Las frecuencias características del movimiento radial se obtuvieron mediante la Transformada Rápida de Fourier del hiperradio y un modelo teórico complementario. Los resultados presentan una excelente concordancia, con una desviación porcentual inferior al 2 %. Este trabajo contribuye a explorar las posibilidades de las nanoesferas plasmónicas de oro para aplicaciones donde la transducción óptico-acústica es el fenómeno principal.

Palabras Clave: nanoparticulas plasmónicas de oro, coordenadas hiperesféricas generalizadas, hiperradio, frecuencia radial.

Abstract

In this work, molecular dynamics simulations were performed to analyze the oscillations of gold nanospheres during their cooling process from 800 K to 300 K. The characteristic frequencies of the radial motion were obtained through the Fast Fourier Transform of the hyperradius and a complementary theoretical model. The results show excellent agreement, with a percentage deviation of less than 2%. This work contributes to exploring the potential of gold plasmonic nanospheres for applications in which optical-to-acoustic transduction is the main phenomenon.

Keywords: spherical gold nanoparticles, hyperspherical coordinates, hyperradius, breathing mode.

1. Introducción

La irradiación de nanopartículas a la frecuencia de resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) ofrece oportunidades significativas para controlar su dinámica y configuración final (González-Rubio et al., 2020a; Castro-Palacio et al., 2020; González-Rubio et al., 2017). La LSPR, resultado de la oscilación colectiva de los electrones de conducción en nanopartículas metálicas, ha despertado gran interés por su capacidad de modificar propiedades ópticas (González-Rubio et al., 2017; Zhang et al., 2009; Coman et al., 2013; Herzog et al., 2014; Pirzadeh et al.,

2014; Walters et al., 2018). Este fenómeno ha impulsado el desarrollo de nuevas aplicaciones (Herzog et al., 2014; Pirzadeh et al., 2014; Walters et al., 2018) en catálisis (Ma et al., 2019; Steinlechner and Junge, 2018), detección biológica y química (Lee et al., 2018; Argyropoulos et al., 2013), fotónica, recolección (Jiang et al., 2012; Li et al., 2013; Priebe et al., 2013) y almacenamiento de energía (Yayama et al., 2016). Entre ellas, las nanopartículas metálicas puras, como las esferas de oro, destacan por sus resonancias plasmónicas intensas y estrechas (Maier, 2007).

Teniendo en cuenta su elevada eficiencia de absorción, su biocompatibilidad y la posibilidad de modificar fácilmente su

*Autor para la correspondencia: juancas@upvnet.upv.es

Correo electrónico: bkhammar1@doctor.upv.es (Behroush Khammar), fmmuope1@doctor.upv.es (Francisco Misael Muñoz-Pérez), jmonsori@fis.upv.es (Juan Antonio Monsoriu), pfernandez@mat.upv.es (Pedro Fernández de Córdoba).

Historial del manuscrito: recibido el 28/10/2025, última versión-revisada recibida el 03/11/2025, aceptado el 04/11/2025, publicado el 12/12/2025. **DOI:** <https://doi.org/10.29057/icbi.v13iEspecial4.16386>



superficie, las nanopartículas de oro se han consolidado como herramientas versátiles en imagen fotoacústica (Beard, 2011; Li et al., 2006; Mallidi et al., 2011), detección biomédica y terapia fototérmica (Huang et al., 2006; Jaque and Vetrone, 2012). Su forma esférica favorece una distribución uniforme del campo electromagnético y una respuesta óptica estable, lo que las convierte en sistemas modelo ideales para investigar y optimizar los mecanismos de conversión óptico-acústica en estructuras plasmónicas (Baffou and Quidant, 2014; Hu et al., 2006).

En el presente trabajo se desarrollan simulaciones de dinámica molecular para el estudio de las oscilaciones de esferas nanoplasmónicas de oro de 25 nm, 30 nm y 35 nm de tamaño. Para ello, se utilizan potenciales EAM (Embedded Atom Method) para modelar las interacciones entre los átomos de oro. El procedimiento consiste en calentar inicialmente las esferas hasta 800 K con el subsecuente enfriamiento a temperatura ambiente. Este calentamiento puede ser realizado con un láser femtosegundo cuya frecuencia se ubica en la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie, tal y como lo sugieren diversos trabajos publicados en la literatura (González-Rubio et al., 2020a; Castro-Palacio et al., 2020; González-Rubio et al., 2017; Khammar et al., 2025). Las oscilaciones de las esferas han sido estudiadas utilizando el hiperradio en el marco de las coordenadas hiperesféricas generalizadas. Los resultados de las simulaciones se comparan con un modelo teórico (González-Rubio et al., 2017; Zhang et al., 2009).

2. Metodología

2.1. Dinámica molecular.

Cuando una nanopartícula de oro es irradiada con un pulso láser de femtosegundos, su temperatura aumenta bruscamente. Si esta supera el punto de fusión, la partícula se derrite y se expande, formando una cavidad interna. Si la transferencia de energía hacia el disolvente ocurre con suficiente rapidez, dicha cavidad puede conservarse durante el enfriamiento, originando finalmente una nanocápsula hueca estable.

Para analizar este proceso, se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular clásica (MD) con el programa LAMMPS, modelando nanopartículas de oro sólido con estructura cúbica centrada en las caras (fcc), de tamaños entre 10 y 50 nm, a una temperatura inicial de 300 K. Durante la irradiación, se consideró un aumento adiabático de temperatura seguido de un enfriamiento exponencial debido a la disipación de calor hacia el disolvente acuoso, que actúa como termostato.

El modelo no incluye explícitamente la redistribución de energía en el sistema electrónico, ya que esta ocurre en escalas de tiempo extremadamente cortas. En su lugar, la transferencia de energía entre electrones y red cristalina se aproxima mediante un incremento lineal de temperatura desde 300 K hasta 3000 K en 7 ps, de acuerdo con estudios previos sobre nanopartículas de oro. Este método ha demostrado reproducir con precisión la dinámica morfológica observada experimentalmente en nanopartículas y nanobarras sometidas a pulsos láser ultrarrápidos.

El estudio se enfoca en la evolución estructural y dinámica de las nanopartículas durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, más que en la correspondencia exacta entre fluencia láser y temperatura de la red. Las interacciones atómicas del oro se modelaron mediante potenciales tipo EAM (Embedded Atom Method), que describen con precisión parámetros de red, constantes elásticas y punto de fusión. El enfriamiento se simuló mediante un termostato de Langevin, que representa el efecto del disolvente a través de fuerzas conservativas, fricción y colisiones aleatorias. El tiempo de decadimento ($\tau = 60$ ps) se ajustó para reproducir un entorno acuoso con baja concentración de surfactantes, y las simulaciones abarcaron entre 350 y 500 ps con pasos temporales de 1 fs.

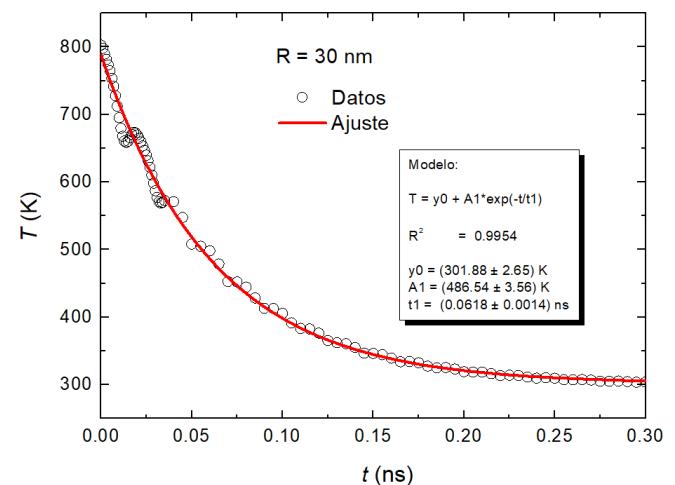


Figura 1. Variación de temperatura durante el enfriamiento de una partícula de oro de 30 nm de tamaño. La figura muestra los parámetros derivados de un ajuste no lineal a un modelo exponencial decreciente.

2.2. Coordenadas hiperesféricas en la dinámica molecular clásica.

En coordenadas hiperesféricas, un sistema de N partículas se caracteriza por un hiperradio definido como (Aquilanti et al., 2002; Aquilanti et al., 2004; Sevryuk et al., 2005):

$$\rho = [Tr(ZZ^*)]^{1/2} = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 q_{\alpha i}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

donde la matriz de posición Z es una matriz $3 \times N$ cuya columna i ($1 \leq i \leq N$) contiene las componentes q_{1i}, q_{2i} , y q_{3i} de los vectores q_i en el sistema de referencia cartesiano cuyo origen coincide con el centro de masas del sistema,

$$Z = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & \dots & q_{1N} \\ q_{21} & q_{22} & \dots & q_{2N} \\ q_{31} & q_{32} & \dots & q_{3N} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Los vectores \mathbf{q}_i se obtienen escalando los radiovectores, \mathbf{r}_i , por la masa y tomados con respecto al centro de masas del sistema,

$$\mathbf{q}_i = \left(\frac{m_i}{M}\right)^{1/2} \mathbf{r}_i, \quad (3)$$

donde M es la masa total del sistema.

2.3. Modelo teórico para el estudio de las oscilaciones de nanopartículas.

Suponiendo un acoplamiento débil entre la esfera y el medio, así como un amortiguamiento débil, se pueden obtener expresiones simplificadas para la frecuencia del modo principal de “respiración” de la nanoesfera ($n = 0$) y para el amortiguamiento entre ésta y el medio, respectivamente (González-Rubio et al., 2017; Zhang et al., 2009):

$$f_0 \approx \frac{v_L^{(s)}}{2 \cdot R} \quad (4)$$

$$\gamma_0 \approx \frac{\rho^{(m)} v_L^{(m)}}{\rho^{(s)} R} \quad (5)$$

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

3. Resultados y Discusión

La figura 2 muestra la evolución temporal del hiperradio para los tres tamaños de esfera estudiados en este trabajo. En todos los casos se ha sustraído el valor medio del comportamiento asintótico para hacer los hiperradios comparables en el mismo gráfico. Los valores medios sustraídos en cada caso son: 24.892 nm (para 25 nm), 29.889 nm (para 30 nm) y 34.888 nm (para 35 nm). El amortiguamiento del hiperradio se puede apreciar tanto en la amplitud de las oscilaciones (relacionado con la temperatura) como en el radio medio de la nanopartícula (relacionado con la dilatación térmica).

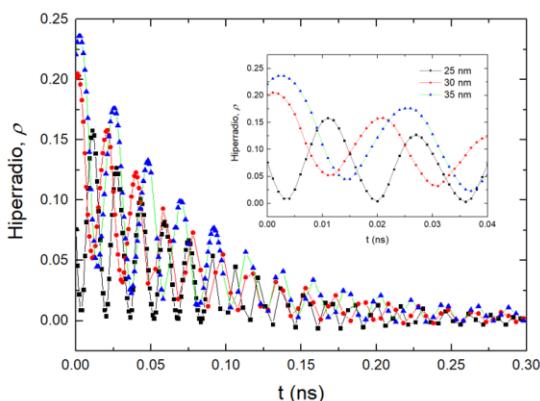


Figura 2. Hiperradio frente al tiempo para cada uno de los tamaños de nanopartículas estudiados en este trabajo. En todos los casos se ha restado el promedio de la asintota [24.892 nm (para 25 nm), 29.889 nm (para 30 nm) y 34.888 nm (para 35 nm)] para que las curvas sean comparables.

La Transformada Rápida de Fourier aplicada a la serie temporal del hiperradio permite identificar las principales frecuencias involucradas en el movimiento radial de la esfera durante las oscilaciones. Los resultados para los tres tamaños analizados en este trabajo se muestran en la Figura 3.

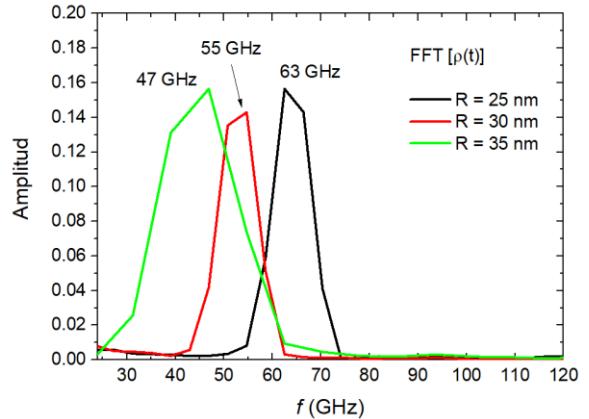


Figura 3. Transformada Rápida de Fourier del hiperradio para cada uno de los tamaños de esfera calculados en este trabajo.

Las frecuencias de vibración expresadas en la ecuación (4) se han incluido en la Tabla 1 para las partículas estudiadas en este trabajo de 25, 30 y 35 nm de tamaño, junto con las frecuencias derivadas de las simulaciones. Para el cálculo se utilizaron los siguientes valores: $\rho^{Au} = 19,7 \text{ g/cm}^3$, $\rho^{H2O} = 1,0 \text{ g/cm}^3$ y $v_L^{Au} = 3240 \text{ m/s}$ (González-Rubio et al., 2017). Se observa que, en todos los casos, el acuerdo entre las frecuencias teóricas y las derivadas de la simulación dinámica molecular es muy bueno.

Tabla 1. Frecuencias derivadas de las simulaciones (FFT de $\rho(t)$) y del modelo teórico

	$f^{25 \text{ nm}}$ (Hz)	$f^{30 \text{ nm}}$ (Hz)	$f^{35 \text{ nm}}$ (Hz)
FFT de $\rho(t)$	63.0	55.0	47.0
Modelo teórico	64.8	54.0	46.3
(González-Rubio et al., 2017; Zhang et al., 2009)			

Este trabajo contribuye a la investigación de las propiedades fotoacústicas de las nanopartículas de oro. La dependencia de la frecuencia con el tamaño hace que encuentren muchas aplicaciones para la formación de imágenes fotoacústicas (Beard, 2011; Li et al., 2006; Mallidi et al., 2011), detección biomédica y terapia fototérmica (Huang et al., 2006; Jaque and Vetrone, 2012). Para temperaturas por debajo de la temperatura de fusión, la frecuencia emitida por las nanopartículas se puede aproximar en la aproximación armónica, quedando determinadamente por sus propiedades elásticas y tamaño. Por otro lado, las nanopartículas esféricas constituyen modelos idóneos para el estudio y optimización de procesos fotoacústicos (Baffou and Quidant, 2014; Hu et al., 2006).

4. Conclusiones

En este trabajo se han desarrollado simulaciones de dinámica molecular para estudiar las oscilaciones de nanoesferas de oro durante su enfriamiento desde 800 K a 300

K. Se han calculado las frecuencias características del movimiento radial a través de la Transformada Rápida de Fourier del hiperradio y comparado con un modelo teórico. Los resultados muestran un buen acuerdo con una desviación porcentual de menos del 2 %.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Agencia Estatal de Investigación, España (proyectos PID2022-142407NB-I00 y PID2024-162480OB-I00), por la Generalitat Valenciana (proyectos CIPROM/2022/30 y CIPROM/2023/32), España, y por la Universitat Politècnica de València, España (proyecto PAID-06-23).

Referencias

- Aquilanti, V., Lombardi, A. and Yurtsever, E. (2002). Phase-space invariants for aggregates of particles: Hyperangular momenta and partitions of the classical kinetic energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 5040. <https://doi.org/10.1063/1.1785785>.
- Aquilanti, V., Lombardi, A. and Sevryuk, M. B. (2004). Phase-space invariants for aggregates of particles: Hyperangular momenta and partitions of the classical kinetic energy, *J. Chem. Phys.* 121, 5579. <https://doi.org/10.1063/1.1785785>.
- Argyropoulos, C., Monticone, F., D'Aguanno, G. and Alù, A. (2013). Plasmonic Nanoparticles and Metasurfaces to Realize Fano Spectra at Ultraviolet Wavelengths, *Appl. Phys. Lett.* 103, 143113. <https://doi.org/10.1063/1.4823575>.
- Baffou, G. and Quidant, R. (2014). Nanoplasmonics for chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 43, 3898–3907. <https://doi.org/10.1039/C3CS60364D>.
- Beard, P. (2011). Biomedical photoacoustic imaging, *Interface Focus* 1, 602–631. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2011.0028>.
- Castro-Palacio, J. C., Ladutenko, K., Prada, A., González-Rubio, G., Díaz-Núñez, P., Guerrero-Martínez, A., Fernández de Córdoba, P., Kohanoff, J., Perlado, J. M., Peña-Rodríguez, O. and Rivera, A. (2020). Hollow Gold Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 5108–5114. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b03574>.
- Coman, C., Leopold, L. F., Rugină, O. D., Barbu-Tudoran, L., Leopold, N., Tofană, M. and Socaciū, C. (2013). Green Synthesis of Gold Nanoparticles by Allium Sativum Extract and Their Assessment as SERS Substrate, *J. Nanopart. Res.* 16, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2158-4>.
- González-Rubio, G., Díaz-Núñez, P., Rivera, A., Prada, A., Tardajos, G., González-Izquierdo, J., Bañares, L., Llombart, P., Macdowell, L. G., Palafox, M. A., Liz-Marzán, L. M., Peña-Rodríguez, O. and Guerrero-Martínez, A. (2017). Femtosecond Laser Reshaping Yields Gold Nanorods with Ultrnarow Surface Plasmon Resonances, *Science* 358, 640–644. <https://doi.org/10.1126/science.aan8478>.
- González-Rubio, G., Milagres de Oliveira, T., Albrecht, W., Díaz-Núñez, P., Castro-Palacio, J. C., Prada, A., Gonzalez, R. I., Scarabelli, L., Banares, L., Rivera, A., Liz-Marzán, L. M., Peña-Rodríguez, O., Bals, S. and Guerrero-Martínez, A. (2020a). Formation of Hollow Gold Nanocrystals by Nanosecond Laser Irradiation, *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 670–677. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b03574>.
- Herzog, J. B., Knight, M. W. and Natelson, D. (2014). Thermoplasmonics: Quantifying Plasmonic Heating in Single Nanowires, *Nano Lett.* 14, 499–503. <https://doi.org/10.1021/nl403510u>.
- Hu, M. et al. (2006). Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 35, 1084–1094. <https://doi.org/10.1039/B517615H>.
- Huang, X. et al. (2006). Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2115–2120. <https://doi.org/10.1021/ja057254a>.
- Jaque, D. and Vetrone, F. (2012). Luminescence nanothermometry, *Nanoscale* 4, 4301–4326. <https://doi.org/10.1039/C2NR30764B>.
- Jiang, J., Li, H. and Zhang, L. (2012). New Insight into Daylight Photocatalysis of AgBr@Ag: Synergistic Effect between Semiconductor Photocatalysis and Plasmonic Photocatalysis, *Chem. - Eur. J.* 18, 6360–6369. <https://doi.org/10.1002/chem.201102606>.
- Khammar, B., Fernández-Lima, F., Fernández de Córdoba, P., Monsoriu, J. A. and Castro-Palacio, J. C. (2025). Cavity formation dynamics in gold nanoparticles (10–50 nm) upon femtosecond laser irradiation, *Phys. Scr.* 100, 075920. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/addr1c>.
- Lee, J.-H., Cho, H.-Y., Choi, H. K., Lee, J.-Y. and Choi, J.-W. (2018). Application of Gold Nanoparticle to Plasmonic Biosensors, *Int. J. Mol. Sci.* 19, 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms19072021>.
- Li, M. L. et al. (2006). Improved in vivo photoacoustic microscopy based on a virtual-detector concept, *Opt. Lett.* 31, 474–476. <https://doi.org/10.1364/ol.31.000474>.
- Li, S., Zhang, J., Kibria, M. G., Mi, Z., Chaker, M., Ma, D., Nechache, R. and Rosei, F. (2013). Remarkably Enhanced Photocatalytic Activity of Laser Ablated Au Nanoparticle Decorated BiFeO₃ Nanowires under Visible-Light, *Chem. Commun.* 49, 5856–5858. <https://doi.org/10.1039/C3CC40363G>.
- Ma, W., Mao, J., Hao, C., Xu, L., Xu, C. and Kuang, H. (2019). Chiral Semiconductor Nanorod Heterostructures with High Photocatalysis Activity, *Appl. Catal. B* 245, 691–697. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.038>.
- Maier, S. A. (2007). Plasmonics: Fundamentals and Applications, 1st ed., Springer.
- Mallidi, S., Luke, G. P. and Emelianov, S. (2011). Photoacoustic imaging in cancer detection, diagnosis, and treatment guidance, *Trends Biotechnol.* 29, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2011.01.006>.
- Pirzadeh, Z., Pakizeh, T., Miljkovic, V., Langhammer, C. and Dmitriev, A. (2014). Plasmon-Interband Coupling in Nickel Nanoantennas, *ACS Photonics* 1, 158–162. <https://doi.org/10.1021/ph4000339>.
- Priebe, J. B., Karnahl, M., Junge, H., Beller, M., Hollmann, D. and Brückner, A. (2013). Water Reduction with Visible Light: Synergy between Optical Transitions and Electron Transfer in Au-TiO₂ Catalysts Visualized by in Situ EPR Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 11420–11424. <https://doi.org/10.1002/anie.201306504>.
- Sevryuk, M. B., Lombardi, A. and Aquilanti, V. (2005). Hyperangular momenta and energy partitions in multidimensional many-particle classical mechanics: The invariance approach to cluster dynamics, *Phys. Rev. A* 72, 033201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.033201>.
- Steinlechner, C. and Junge, H. (2018). Renewable Methane Generation from Carbon Dioxide and Sunlight, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 44–45. <https://doi.org/10.1002/anie.201709032>.
- Walters, C. M., Pao, C., Gagnon, B. P., Zamecnik, C. R. and Walker, G. C. (2018). Bright Surface-Enhanced Raman Scattering with Fluorescence Quenching from Silica Encapsulated J-Aggregate Coated Gold Nanoparticles, *Adv. Mater.* 30, 1705381. <https://doi.org/10.1002/adma.201705381>.
- Yayama, T., Ishimoto, T. and Koyama, M. (2016). Theoretical Investigation of Hydrogen Absorption Properties of Rhodium-Silver Alloys, *J. Alloys Compd.* 662, 404–408. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.008>.
- Zhang, Q., Tan, Y. N., Xie, J. and Lee, J. Y. (2009). Colloidal Synthesis of Plasmonic Metallic Nanoparticles, *Plasmonics* 4, 9–22. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9067-x>.