



Universidad Autónoma de Madrid  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física de la Materia Condensada

# TEORÍA DE SENSORES NANOMECÁNICOS APLICADOS A LA DETECCIÓN BIOLÓGICA

*Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas presentada por:*

**José Jaime Ruz Martínez**

*Dirigida por el doctor:*

**Francisco Javier Tamayo de Miguel**

*Tutelada por el doctor:*

**Julio Gómez Herrero**



**INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID  
(CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA)**

© 2016

José Jaime Ruz Martínez

All Rights Reserved

A mi padre

# Agradecimientos

En primer lugar quería agradecer profundamente a Javi y a Montse por darme la oportunidad de desarrollar mi carrera profesional en un grupo extraordinario. En aquella época estaba pasando por momentos muy difíciles en mi vida y esa confianza que depositaron en mí me ayudó enormemente a salir adelante y a crecer profesionalmente y como persona.

También agradecer a mis compañeros del grupo de bionanomecánica toda la ayuda y consejos que me han prestado todos estos años, empezando por el que yo considero mi hermano mayor en la ciencia, Valerio, que me ha ensañado muchísimo y con el que he tenido numerosas e interesantes discusiones hasta las tantas de las cuales han salido grandes ideas. También agradecer a Priscila, siempre dispuesta a ayudarme en lo que fuera y a aliviar un poco el estrés del trabajo con una buena pelea de laboratorio, y a Oscar por hacer un sistema de calidad que me ha ayudado a probar mis teorías y por tener cada semana la quiniela lista para rellenar. Gracias también a los *bios* Mario, Ali y Carmen M con los que he pasado muy buenos ratos durante estos años. También no podía olvidarme de Edu y Dani que me han prestado su ayuda en numerosas ocasiones y hemos compartido muy buenos momentos. Mi sincero agradecimiento también a Álvaro, Sheila, Mercedes, Rubens y Roseli y por supuesto a las nuevas generaciones del grupo Marina, Sergio y Xavi.

Un agradecimiento especial al hombre sin el cual el IMM se vendría abajo casi con toda seguridad, Manuel, por la incansable ayuda que me ha brindado cada día.

En mi opinión, una de las mejores cosas que uno se lleva al hacer la tesis en un centro como el IMM es la amistad que se crea entre la gente. Durante todos estos años he hecho numerosos amigos en el IMM: Miguel, Guille, Andrés e Iván PG todos grandes jugadores de Pádel-Mesa (aunque alguno pasó por debajo); todos los hijos de

aquellas pachangas de fútbol Iván F, Marcos, Etor, Elías, Kamal, Chemi, Benito, Ripi, Elena, Jorge y Liav; gracias a Fuster, Llorens, Jota, David M, Antonio G, Olga, Margarita, Marco, César H, Juan Enrique y José Pulpón; a toda esa gente que son o han sido compañeros de la sala de becarios del IMM que son grandes amigos y que sinceramente son una pieza clave en esta tesis doctoral, pues ir cada día a trabajar sabiendo que estarás rodeado de buenos amigos no tiene precio: Carmen R, Estela, Lorena, Patricia, Raquel, Blanca C, Merce, Cristina V, Marina F, Ana, Gopi, Joaquín, David, Carol, Antonio, Lalo, Pedro, Sandra, Mónica, Horacio, Ryu, Fran, Dani, Amir, Jero, Lukas, Luis, Diana B, Diana M, Jesús, Marta, Bego, Jaime, Lili, Adam, Elvis, Alejandra, Pedro C, Blanca P, Eduardo (tranquilo), Huayu y otros que seguramente me esté olvidando, muchas gracias.

No quería olvidarme de agradecer a mis compañeros del Máster con los que desarrollé una gran amistad, José Luis, Juanpe, Ana, Michelle, Giovanni, Diego, y Héctor.

Por último agradecer a todos mis amigos de Montilla y a toda mi familia, en especial a mi tío Pepe por acogerme cuando llegué a Madrid; a mi madre, a mi hermana, mi hermano y Malou que han sufrido mi ausencia durante largos periodos de tiempo pero que obviamente sin vosotros esto no habría sido posible.

# TEORÍA DE SENSORES NANOMECÁNICOS APLICADOS A LA DETECCIÓN BIOLÓGICA

José Jaime Ruz Martínez

## Resumen de la tesis

En los últimos años los sensores basados en dispositivos micro y nanomecánicos han demostrado su gran potencial en campos como la medicina o la biología para la detección de complejos biológicos así como la medición de su masa o incluso sus propiedades mecánicas. Generalmente, estos sensores operan en dos modos distintos: el modo estático y el modo dinámico.

El modo estático consiste en medir una deformación de la estructura debida a la acción de un agente externo. Un tipo de estructura muy utilizada en este caso es una palanca anclada en un extremo y libre por el otro extremo. Cuando se funcionaliza una de las superficies de la palanca y se adsorbe una capa de biomoléculas se produce una tensión superficial que hace que la palanca se doble. Ésta deformación está directamente relacionada con la tensión superficial aplicada. La teoría más utilizada a día de hoy que relaciona la deformación de la palanca con la tensión superficial aplicada fue formulada en 1909 por George Gerald Stoney. El problema de esta teoría es que no tiene en cuenta los efectos de anclaje de la palanca, y estos efectos son muy importantes a la hora de cuantificar de una manera precisa la tensión superficial actuando sobre la palanca. Matemáticamente, el hecho de incluir el efecto de anclaje en el problema lo complica enormemente hasta tal punto que no existen soluciones analíticas del mismo. En una primera parte de esta tesis doctoral se desarrolla una teoría rigurosa para incluir los efectos de anclaje de la palanca en las ecuaciones de la deformación. Se utilizan condiciones de contorno más relajadas promediando valores a lo largo de la coordenada transversal para finalmente llegar a ecuaciones muy compactas y precisas.

El modo dinámico es más comúnmente utilizado para medición de masa. El concepto se basa fundamentalmente en medir el cambio en las frecuencias de resonancia de la estructura cuando una pequeña masa se adhiere a la superficie. El incremento de masa en el sensor que supone esta adhesión hace que sus frecuencias de resonancia bajen en mayor o menor medida dependiendo de la posición de adsorción. Recientemente se ha demostrado que la adhesión de un adsorbato en la superficie del resonador no solo tiene el efecto de aumentar la masa sino que también puede incrementar la rigidez del resonador produciendo consigo un aumento de las frecuencias de resonancia. Este aumento de las frecuencias de resonancia está directamente relacionado con diversas propiedades del adsorbato como por ejemplo su módulo de Young, forma, orientación o área de contacto con la superficie del resonador. Un estudio riguroso que relacione todas estas propiedades con el cambio en las frecuencias de resonancia falta claramente en la literatura a día de hoy. Es por eso que el segundo gran pilar de esta tesis doctoral se centra en el desarrollo de una teoría que explique en detalle en efecto

de rigidez de un adsorbato sobre las frecuencias de resonancia de una estructura resonante, en concreto se focaliza en el caso particular de palancas o puentes obteniéndose fórmulas fáciles de implementar que relacionan los cambios en frecuencia con el módulo de Young, área de contacto, orientación o forma del adsorbato.

La última parte de esta tesis doctoral se centra en el desarrollo de un algoritmo para resolver el denominado 'problema inverso' que consiste en la obtención de información valiosa del adsorbato como su masa, posición de adsorción o su rigidez efectiva a partir de los cambios relativos en frecuencia en varios modos de vibración de la estructura. El método se probó satisfactoriamente con nanopartículas de oro y con bacterias *Escherichia coli* (*E. Coli*), experimentos que sirvieron a su vez para confirmar experimentalmente las teorías desarrolladas sobre la rigidez del adsorbato en esta misma tesis.

# Índice

<b>INTRODUCCIÓN. ....</b>	<b>3</b>
1. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS. ....	3
2. ESTRUCTURA DE LA TESIS. ....	6
<b>CAPÍTULO 1: TEORÍA DE LA ELASTICIDAD APLICADA A SENSORES NANOMECÁNICOS. ....</b>	<b>8</b>
1.1. INTRODUCCIÓN A LA ELASTICIDAD.....	8
1.2. DESPLAZAMIENTOS Y ECUACIONES CONSTITUTIVAS. ....	9
1.3. ENERGÍA DE DEFORMACIÓN Y ECUACIONES DE EQUILIBRIO.....	14
1.4. DEFLEXIÓN DE VIGAS Y PALANCAS.....	16
1.5. VIBRACIÓN FLEXURAL DE VIGAS Y PALANCAS. ....	20
1.6. TEORÍA DE DEFLEXIÓN DE PLACAS DELGADAS.....	24
<b>CAPÍTULO 2: SENSORES NANOMECÁNICOS EN MODO ESTÁTICO: ECUACIÓN DE STONEY Y EFECTO DE TENSIÓN SUPERFICIAL. ....</b>	<b>29</b>
2.1. ECUACIÓN DE STONEY.....	30
2.2. EFECTO DE ANCLAJE Y SOLUCIÓN APROXIMADA DE SADER.....	31
2.3. VALORES MEDIOS A LO LARGO DE LA COORDENADA TRANSVERSAL: PROPIEDADES Y SOLUCIÓN. .....	34
2.4. COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON SIMULACIONES POR ELEMENTOS FINITOS Y DATOS EXPERIMENTALES. ....	41
2.5. CONCLUSIONES.....	45
<b>CAPÍTULO 3: SENSORES NANOMECÁNICOS EN MODO DINÁMICO: EFECTOS DE MASA Y RIGIDEZ. ....</b>	<b>47</b>
3.1. EFECTO DE LA MASA Y RIGIDEZ DE UN ADSORBATO EN LA FRECUENCIA DE LA PALANCA.....	47
<b>CAPÍTULO 4: EFECTOS DE BORDE EN LA RIGIDEZ DEL ADSORBATO. ....</b>	<b>55</b>
4.1. RELAJACIÓN DE LOS BORDES DEL ADSORBATO Y SU EFECTO SOBRE LA RIGIDEZ. ....	57
4.2. MODELO ANALÍTICO PARA LOS EFECTOS DE BORDE EN EL ADSORBATO.....	59
4.3. EXTENSIÓN A 3D: IMPORTANCIA DE LA ORIENTACIÓN EN ADSORBATOS SIN SIMETRÍA AZIMUTAL. ....	71
4.4. COEFICIENTE DE POISSON DE LA PALANCA Y EFECTOS DE ANCLAJE. ....	80
4.5. ADSORBATOS CON FORMA CILÍNDRICA Y EFECTO DEL ÁREA DE CONTACTO.....	85
4.6. CONCLUSIONES.....	93



<b>CAPÍTULO 5: DESACOPLO DE POSICIÓN, MASA Y RIGIDEZ DEL ADSORBATO A PARTIR DE LA MEDIDA DE VARIOS MODOS DE VIBRACIÓN.....</b>	<b>94</b>
5.1. EL PROBLEMA INVERSO. ....	95
5.2. REDUCCIÓN DEL NÚMERO DE INCÓGNITAS.....	101
5.3. ESPECTROMETRÍA DE MASA Y RIGIDEZ DE NANOPARTÍCULAS DE ORO.....	105
5.4. ESPECTROMETRÍA DE MASA Y RIGIDEZ DE BACTERIAS <i>E. COLI</i> . ....	111
5.5. CONCLUSIONES.....	116
<b>APÉNDICE 1: CÁLCULO DEL CAMBIO RELATIVO EN FRECUENCIA CON EFECTOS DE BORDE PARA EL MODELO 3D. ....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>124</b>
<b>LISTA DE PUBLICACIONES.....</b>	<b>136</b>
<b>PATENTES .....</b>	<b>138</b>

## **Introducción.**

### **1. Motivación y objetivos.**

Las estructuras micro y nano-electromecánicas (MEMS, NEMS) han demostrado en los últimos años su gran potencial como sensores ultrasensibles. Hoy en día tienen aplicación en multitud de campos tal como la nanocalorimetría<sup>1</sup>, detección infrarroja<sup>2</sup>, sensores de gases y químicos<sup>3-7</sup>, medidas de flujo de partículas<sup>8</sup>, detección de ondas acústicas<sup>9</sup> o biosensores<sup>10-22</sup> entre otros muchos. El principio básico consiste en medir un cambio en alguna propiedad mecánica de la estructura cuando se produce una interacción con algún agente externo. Dichas estructuras se pueden encontrar en la literatura en multitud de formas y configuraciones como por ejemplo membranas suspendidas<sup>23-26</sup>, puentes<sup>27-30</sup> o palancas con un extremo anclado y el otro libre<sup>31-33</sup>. Tradicionalmente estos sensores usan dos tipos de modos operativos: i) modo estático, el cual consiste en medir una deformación estática de la estructura debida a la interacción con el agente externo y ii) modo dinámico, el cual consiste en la medida de un cambio en la frecuencia de resonancia de la estructura. Una de las aplicaciones más importantes del modo estático consiste en la medida de la tensión superficial inducida por la adsorción de una capa de moléculas en una de las superficies de la estructura<sup>34-43</sup>. En este caso las palancas han sido sin lugar a dudas la geometría más utilizada en la literatura debido principalmente a su baja constante elástica y su amplia superficie. Generalmente se funcionaliza una de las superficies de la palanca de tal forma que una capa de material biológico se adhiere a dicha superficie provocando una tensión superficial. Debido

a que la otra superficie de la palanca está libre de tensión superficial se produce un momento flector que provoca una deflexión fuera del plano de la palanca. El estudio teórico de esta deformación es fundamental para relacionar la deflexión que sufre la palanca con la tensión superficial provocada por la capa de material biológico, relación que constituye la base para la transducción sin la utilización de marcadores de numerosas interacciones receptor-ligando como por ejemplo hibridación de ácidos nucleicos, reacciones inmunitarias, interacciones carbohidrato-proteína o interacciones bacteria-antibiótico<sup>7, 11, 21, 44-47</sup>. La primera fórmula teórica que relacionaba directamente la deflexión de una palanca con la diferencia de tensión superficial entre sus caras fue publicada en 1909 por G. G. Stoney<sup>48</sup> y ha sido ampliamente utilizada por la comunidad científica hasta la actualidad. El problema de la fórmula de Stoney es que no tiene en cuenta el efecto que el extremo anclado de la palanca tiene sobre la deflexión debido a que fue deducida para placas totalmente libres de anclajes y este efecto puede llevar a importantes errores a la hora de calcular la tensión superficial. Por tanto, un estudio riguroso de la deformación de una palanca debida a la diferencia de tensión superficial entre sus caras teniendo en cuenta la condición de anclaje de la palanca es fundamental para la correcta interpretación de los resultados cuando este tipo de estructuras se utilizan como sensores biológicos. Veremos también que el efecto de anclaje en palancas no es exclusivo para el caso estático y puede manifestarse también en el caso dinámico<sup>49-51</sup>. La tensión superficial también se puede medir en modo dinámico a partir del cambio en la frecuencia de resonancia de la estructura<sup>52-58</sup>, sin embargo el modo dinámico es más comúnmente utilizado para medición de masa. El concepto se basa fundamentalmente en medir el cambio en las frecuencias de resonancia de la estructura cuando una pequeña masa se adhiere a la superficie. El incremento de masa en el sensor que supone esta adhesión hace que sus frecuencias de resonancia bajen en mayor o menor medida dependiendo de la posición de adsorción. Los amplios avances en técnicas de micro y nano fabricación en los últimos años

han posibilitado el estudio y desarrollo de dispositivos cada vez más pequeños y más sensibles<sup>17, 19, 22, 59-63</sup> llegando a detectar masas en la escala del yoctogramo ( $10^{-24}$  g) utilizando resonadores basados en nanotubos de carbono<sup>59</sup>. Sin embargo, la capacidad de medir masas ultra bajas no es la única característica que hace que este tipo de dispositivos tengan un alto potencial como sensores ultrasensibles. Se ha demostrado que la adhesión de un adsorbato en la superficie del resonador no solo tiene el efecto de aumentar la masa sino que también puede incrementar la rigidez del resonador produciendo consigo un aumento de las frecuencias de resonancia<sup>15, 64-67</sup>. Este aumento de las frecuencias de resonancia está directamente relacionado con diversas propiedades del adsorbato como por ejemplo su módulo de Young, forma, orientación o área de contacto con la superficie del resonador<sup>51</sup>. Además, recientemente se han propuesto dispositivos NEMS como espectrómetros de masa para determinados tipos de partículas<sup>68-70</sup>. Los espectrómetros de masas convencionales identifican distintos tipos de partículas mediante su relación carga-masa con muy alta precisión<sup>71, 72</sup>. Sin embargo, su uso está limitado a partículas bastante ligeras ( $<10^{-19}$  g). Los espectrómetros de masas basados en NEMS superan esta dificultad haciéndolos especialmente idóneos para la identificación de especies más pesadas como es el caso de muchos complejos macromoleculares en biología. Además, el hecho de que sean sensibles a otras propiedades mecánicas como las mencionadas anteriormente hace que realmente valga la pena su estudio y desarrollo ya que podrían tener un impacto muy fuerte en campos como la biología o la medicina. Cada vez es más evidente que las propiedades mecánicas de los sistemas biológicos juegan un papel fundamental en el desarrollo de ciertas enfermedades o en diversos procesos que tienen lugar en estos sistemas. Por ejemplo, se sabe que la elasticidad de las células es un indicador muy fiable para saber cuándo una célula se transforma en cancerígena<sup>73, 74</sup>. Estudios recientes han demostrado también que algunos virus pueden modular sus propiedades mecánicas como respuesta a un estímulo externo o para facilitar la infección celular<sup>75</sup>.

Por ejemplo, en el caso del virus de la inmunodeficiencia humana o el de la leucemia murina se conoce que hay una clara disminución de su rigidez durante el proceso de maduración actuando como un activador mecánico para el proceso de infección<sup>76</sup>. Por tanto el desarrollo de un modelo teórico para obtener información no solo sobre la masa sino también sobre las propiedades mecánicas del adsorbato es fundamental para seguir avanzando y sacar el máximo partido de estos prometedores dispositivos con infinidad de posibilidades para la identificación de complejos biológicos.

Los principales objetivos de esta tesis doctoral son los siguientes:

1. Estudio teórico del efecto de anclaje en palancas y desarrollo de una teoría para incluir dicho efecto de la manera más sencilla posible.
2. Estudio teórico del efecto de rigidez de un adsorbato sobre las frecuencias de resonancia de estructuras tipo palanca o puente y desarrollo de una teoría que relacione los cambios en frecuencia con las distintas propiedades mecánicas del adsorbato involucradas en dichos cambios.
3. Desarrollo de un algoritmo para obtener información acerca de la masa y la rigidez de un adsorbato a partir de los cambios en frecuencia de varios modos de vibración.

## **2. Estructura de la tesis.**

A continuación se detallan brevemente los cinco capítulos en los que se divide esta tesis doctoral.

**Capítulo 1.** En este primer capítulo se introducen los conceptos básicos y la teoría previa necesaria para el correcto entendimiento de esta tesis doctoral.

**Capítulo 2.** El segundo capítulo está dedicado a los sensores nanomecánicos en modo estático. En concreto se desarrolla una nueva teoría para incluir el efecto de anclaje en la deformación flexural de una palanca concluyendo en una fórmula compacta. La

teoría se compara con teorías previamente existentes y se valida con simulaciones por elementos finitos y datos experimentales.

**Capítulo 3.** En este capítulo se detalla la teoría detrás de los sensores nanomecánicos en modo dinámico. Se explican los dos efectos fundamentales que aparecen: i) el efecto de masa y ii) el efecto de rigidez para el caso concreto de resonadores tipo palanca o puente.

**Capítulo 4.** En este capítulo se expone un amplio estudio sobre el importante papel que juegan los bordes de un adsorbato en el efecto de rigidez. Se desarrolla una teoría que incluye dichos efectos de borde al relacionar los cambios en frecuencia de una estructura tipo palanca o puente con el efecto de rigidez. La teoría es validada por medio de simulaciones por elementos finitos.

**Capítulo 5.** En el último capítulo de esta tesis doctoral se explica en detalle el problema inverso que consiste en obtener información acerca de propiedades del adsorbato como su masa o su rigidez a partir de la medida de varios modos de vibración. Se desarrolla un algoritmo para solucionar dicho problema inverso y se valida tanto con simulaciones Monte Carlo como con medidas experimentales con nanopartículas de oro y bacterias *Escherichia coli* (*E. Coli*).

## **Capítulo 1**

### **Teoría de la elasticidad aplicada a sensores nanomecánicos.**

#### **1.1. Introducción a la elasticidad.**

Cuando decimos que un cuerpo o material tiene la propiedad de ser elástico nos referimos a que cuando se le aplica una fuerza externa éste se deforma y cuando dicha fuerza cesa volverá a recuperar su forma inicial. Todos los materiales estructurales presentan en cierto grado esta propiedad, la diferencia fundamental entre ellos está en la máxima deformación que pueden soportar antes de sufrir cambios permanentes. Si deformamos un material más allá de su límite elástico éste sufrirá daños estructurales y no volverá a recuperar el estado en el que se encontraba anteriormente a la deformación. A lo largo de todo este manuscrito se considera que las deformaciones en ningún caso superan el límite elástico de los materiales. Por supuesto, comportamientos como viscoelasticidad o plasticidad pueden estar presentes en diversos fenómenos relacionados con la detección biológica pero se ha considerado que para el estudio concreto en el que se centra esta tesis doctoral estos efectos son despreciables. Otra propiedad importante es la homogeneidad de los materiales. Si bien es cierto que disminuyendo la escala lo suficiente encontramos que cualquier material está compuesto por entidades individuales (ya sean átomos, moléculas o celdas cristalinas), y que por tanto ningún material es homogéneo, a escalas suficientemente grandes el altísimo

número de estas entidades hace que los valores promedio salgan a primer plano dando lugar a las propiedades macroscópicas de los materiales. En este punto se considera que la materia es continua y que cualquier elemento de volumen en un cuerpo tiene exactamente las mismas propiedades mecánicas que el resto. Aunque en esta tesis doctoral se estudian dispositivos mecánicos de tamaño nanométrico, se considera que aún estamos lejos de la escala en la que los efectos ligados a la individualidad de las moléculas son relevantes y por lo tanto se considerará la materia como continua, homogénea e isótropa.

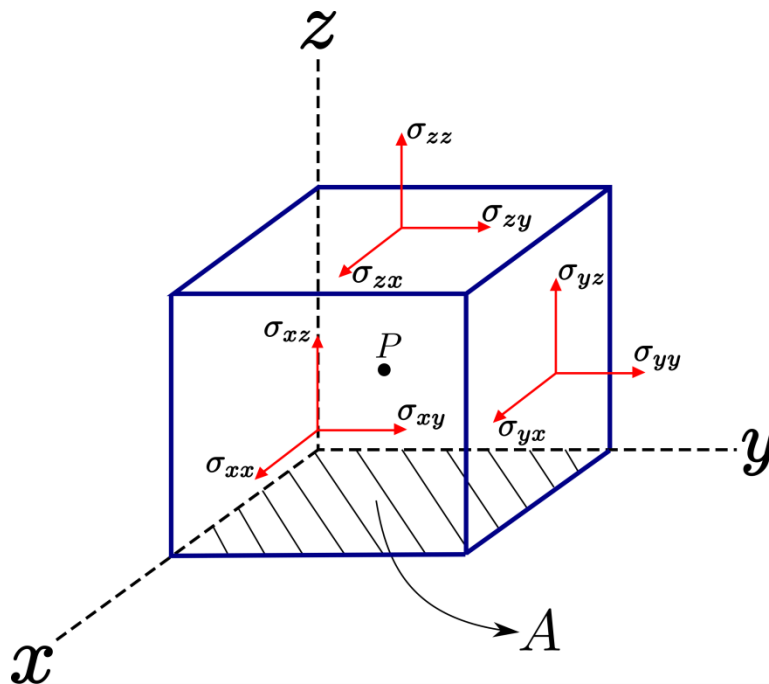
## 1.2. Desplazamientos y ecuaciones constitutivas.

En este apartado se deducirán las ecuaciones que son los cimientos y el punto de partida de toda la teoría que se desarrolla en esta tesis doctoral. Estas ecuaciones relacionan la deformación de un material con los desplazamientos y las tensiones y son la base de la teoría de la elasticidad lineal.

Supongamos un elemento de volumen en equilibrio como el que se muestra en la figura 1.1. Sobre cada cara de este elemento de volumen actúan fuerzas que pueden descomponerse en las tres direcciones  $x, y, z$ . Sea  $A$  el área de cada cara, definimos la tensión  $\sigma_{ij}$  en el punto  $P$  representado por las coordenadas  $(x, y, z)$  como la fuerza por unidad de área en la dirección  $j$  ejercida sobre la cara cuya normal tiene dirección  $i$  en el límite  $A \rightarrow 0$ . De esta forma cada punto del material estará sometido en general a una tensión  $\sigma_{ij}$ , o lo que es lo mismo, la tensión  $\sigma_{ij}$  depende en general de las coordenadas  $(x, y, z)$ . Por lo tanto podemos decir que la tensión en cada punto del material está descrita por 9 cantidades  $\sigma_{ij}$ . Sin embargo, la situación de equilibrio del elemento de volumen implica que el momento total aplicado alrededor de cada uno de los ejes  $x, y$  y  $z$  tiene que ser cero lo cual lleva directamente a la condición  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  y por tanto finalmente encontramos que la tensión en cada punto está descrita por 6 y no 9 cantidades que son  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}$  y  $\sigma_{yz}$ . Estas 6 cantidades definen un tensor simétrico de orden 2 de manera que la



tensión tiene matemáticamente todas las propiedades que tiene un tensor simétrico de segundo orden.

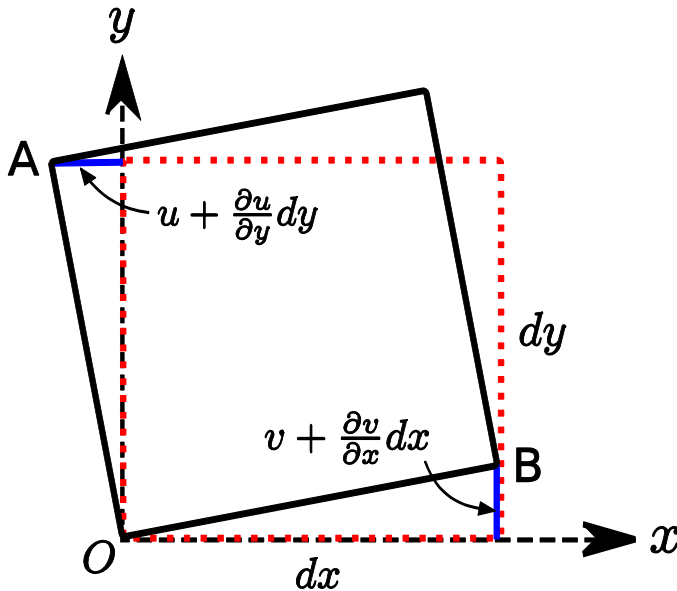


**Figura 1.1.** Esquema de las distintas componentes del tensor de tensiones actuando sobre un elemento de volumen.

Cuando un cuerpo se deforma debido a la acción de una fuerza, podemos describir su estado de deformación mediante el vector desplazamiento en cada punto. Llamaremos  $u, v$  y  $w$  a las componentes del vector desplazamiento correspondientes a las direcciones  $x, y$  y  $z$  respectivamente. Supongamos un segmento que une dos puntos dentro de un material. Si ambos puntos tienen exactamente el mismo vector desplazamiento, el segmento que los une no habrá sufrido ninguna deformación. Por tanto para que exista deformación debe haber un cambio en el vector desplazamiento. En este sentido se define la componente  $\varepsilon_{ii}$  de la deformación en el punto  $(x, y, z)$  como la variación de la componente  $i$  del desplazamiento por unidad de longitud a lo largo de la dirección  $i$ :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (1.1)$$

También podemos tener variación de una componente del desplazamiento a lo largo de una dirección perpendicular, por ejemplo cuando el desplazamiento  $u$  cambia a lo largo de una línea en el material paralela a la dirección del eje  $y$ . Para ilustrar este concepto, consideremos el cuerpo representado en la figura 1.2.



**Figura 1.2.** Representación de las componentes cruzadas del tensor deformación en una rotación de sólido rígido.

Sean  $u$  y  $v$  los desplazamientos sufridos por el punto O a lo largo de los ejes  $x$  e  $y$  respectivamente, el punto A ha sufrido una variación por unidad de longitud del desplazamiento  $u$  dada por  $\frac{\partial u}{\partial y}$  al mismo tiempo que el punto B ha sufrido una variación por unidad de longitud del desplazamiento  $v$  dada por  $\frac{\partial v}{\partial x}$ . En el caso que  $\frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}$  lo único que se habrá producido es una rotación de cuerpo rígido del elemento y por tanto ninguna deformación. Con el objetivo de excluir estos casos de nuestro estudio se definen las componentes cruzadas de la deformación de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \quad (1.2)$$

Si no incluimos el coeficiente  $\frac{1}{2}$  en la definición también cumplimos nuestro objetivo de excluir la rotación de cuerpo rígido, sin embargo este factor confiere a la deformación propiedades tensoriales que nos serán de utilidad posteriormente y por tanto, por conveniencia, las componentes cruzadas de la deformación se definen de esta forma. Es obvio en la ecuación (1.2) que  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ . Las ecuaciones (1.1) y (1.2) se conocen como relaciones deformación-desplazamiento.

El siguiente paso es encontrar las ecuaciones que relacionan la deformación con la tensión aplicada. En general, la mayoría de los materiales siguen la llamada ley de Hooke<sup>77</sup> para deformaciones suficientemente pequeñas. Esta ley establece una relación lineal entre tensión y deformación. Consideremos de nuevo el elemento de volumen de la figura 1.1. La tensión  $\sigma_{xx}$  producirá un alargamiento del elemento en la dirección  $x$ , pero también un estrechamiento en las direcciones perpendiculares:

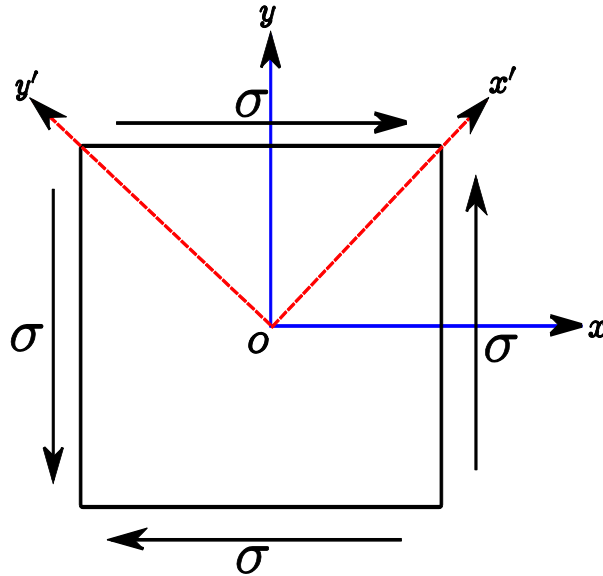
$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{E} \sigma_{xx} \quad \varepsilon_{yy} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{xx} \quad \varepsilon_{zz} = -\frac{\nu}{E} \sigma_{xx} \quad (1.3)$$

Las constantes  $E$  y  $\nu$  son específicas para cada material y se denominan módulo de Young y coeficiente de Poisson respectivamente. De manera totalmente equivalente se puede obtener la deformación debida a tensiones  $\sigma_{yy}$  y  $\sigma_{zz}$  obteniéndose finalmente la deformación total en cada dirección:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{1}{E} \left( \sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \right) \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{1}{E} \left( \sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) \right) \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{1}{E} \left( \sigma_{zz} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Para obtener la relación entre tensión y deformación para las componentes cruzadas nos ayudaremos de las propiedades tensoriales de la tensión y la deformación. Supongamos un elemento

en el plano  $xy$  cuyas caras están sometidas a una tensión cruzada pura  $\sigma_{xy}$  tal como se muestra en la figura 1.3.



**Figura 1.3.** Representación de tensión cruzada pura en el plano  $xy$ .

En el sistema de coordenadas  $(x, y)$  tendremos un tensor de tensiones dado por  $\hat{\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{xy} \\ \sigma_{xy} & 0 \end{bmatrix}$  en el que únicamente tenemos tensión cruzada  $\sigma_{xy}$ . Sin embargo, si aplicamos una rotación de  $\frac{\pi}{4}$  y nos situamos en el sistema  $(x', y')$  el nuevo tensor de tensiones no tendrá componentes cruzadas y vendrá dado por  $\hat{\sigma}' = \begin{bmatrix} \sigma_{xy} & 0 \\ 0 & -\sigma_{xy} \end{bmatrix}$ .

Utilizando las ecuaciones (1.4), el tensor deformación en el sistema

$(x', y')$  vendrá dado por  $\hat{\varepsilon}' = \begin{bmatrix} \frac{\sigma_{xy}(1+\nu)}{E} & 0 \\ 0 & -\frac{\sigma_{xy}(1+\nu)}{E} \end{bmatrix}$ . Aplicando la

rotación inversa al tensor deformación para volver al sistema original

$(x, y)$  obtenemos  $\hat{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\sigma_{xy}(1+\nu)}{E} \\ \frac{\sigma_{xy}(1+\nu)}{E} & 0 \end{bmatrix}$ . Igualmente se puede

obtener el mismo resultado para las componentes  $xz$  e  $yz$  dando finalmente lugar a:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xy} &= \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{xy} \\
\varepsilon_{xz} &= \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{xz} \\
\varepsilon_{yz} &= \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_{yz}
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Las ecuaciones (1.4) y (1.5) se denominan ecuaciones constitutivas y relacionan la deformación con la tensión en un material elástico. Estas ecuaciones constituyen la base de toda la teoría que se desarrolla en esta tesis doctoral.

### 1.3. Energía de deformación y ecuaciones de equilibrio.

Cuando un cuerpo elástico se deforma debido a la acción de una fuerza, el trabajo que realiza dicha fuerza queda almacenado en forma de energía potencial elástica. Consideremos de nuevo el elemento de la figura 1.1. La tensión  $\sigma_{xx}$  aplicada sobre la cara de área  $dydz$  genera una fuerza de valor  $\sigma_{xx}dydz$  que provoca un alargamiento del elemento dado por  $\varepsilon_{xx}dx$ . Debido a la relación lineal entre  $\sigma_{xx}$  y  $\varepsilon_{xx}$  el trabajo que realiza la fuerza viene dado por  $dW = \frac{1}{2}\sigma_{xx}\varepsilon_{xx}dV$ . Este concepto se puede generalizar a nivel tensorial de manera que la energía de deformación de un elemento de volumen viene definida como:

$$dU = \frac{1}{2}\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}dV \tag{1.6}$$

En la ecuación (1.6) se está usando el convenio de índices repetidos de Einstein<sup>78</sup> de manera que la energía de deformación es un escalar y por tanto invariante a cambios de sistema de referencia. Esta propiedad es muy importante y será utilizada posteriormente. El hecho de que la energía total sea la suma del trabajo realizado por cada componente de la tensión por separado es debido a que estamos considerando una energía conservativa, es decir, estamos despreciando cualquier pérdida de energía por disipación de calor. El

trabajo realizado por las fuerzas externas dependerá por tanto únicamente del estado inicial y final de nuestro material.

La variación del funcional de energía de deformación nos lleva directamente a las ecuaciones de equilibrio:

$$\delta U = \frac{1}{2} \delta \int \sigma_{ij} \varepsilon_{ij} dV = \int \sigma_{ij} \delta \varepsilon_{ij} dV = 0 \quad (1.7)$$

Si expresamos la deformación en función de los desplazamientos obtenemos:

$$\delta U = \int \sigma_{ij} \frac{\partial \delta u_i}{\partial x_j} dV = \int \frac{\partial}{\partial x_j} (\sigma_{ij} \delta u_i) dV - \int \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i dV \quad (1.8)$$

Utilizando el teorema de Gauss<sup>79</sup> podemos simplificar la ecuación (1.8):

$$\delta U = \int \sigma_{ij} \delta u_i dS_j - \int \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \delta u_i dV \quad (1.9)$$

En caso de que haya fuerzas externas realizando trabajo sobre el sistema, habrá que tener en cuenta este trabajo en el cálculo anterior. Puede haber dos tipos de fuerzas actuando sobre el sistema: fuerzas volumétricas que actúan en todo el volumen y fuerzas de superficie que actúan únicamente en la superficie que rodea el cuerpo. La variación de este trabajo viene dada por:

$$\delta W = \int \sigma_{ij}^{ext} \delta u_i dS_j + \int F_i \delta u_i dV \quad (1.10)$$

Igualando la ecuación (1.10) a la variación de energía de deformación interna (1.9) obtenemos:

$$\int (\sigma_{ij} - \sigma_{ij}^{ext}) \delta u_i dS_j - \int \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + F_i \right) \delta u_i dV = 0 \quad (1.11)$$

Donde  $F_i$  es la fuerza por unidad de volumen actuando en la dirección  $i$ . La integral en la superficie en (1.11) nos da las condiciones de contorno para nuestro problema. Como se puede ver, en cada superficie de contorno o bien la tensión normal interna es igual a

tensión normal aplicada externamente o bien los desplazamientos deben ser conocidos. La integral en el volumen nos da las ecuaciones diferenciales de equilibrio:

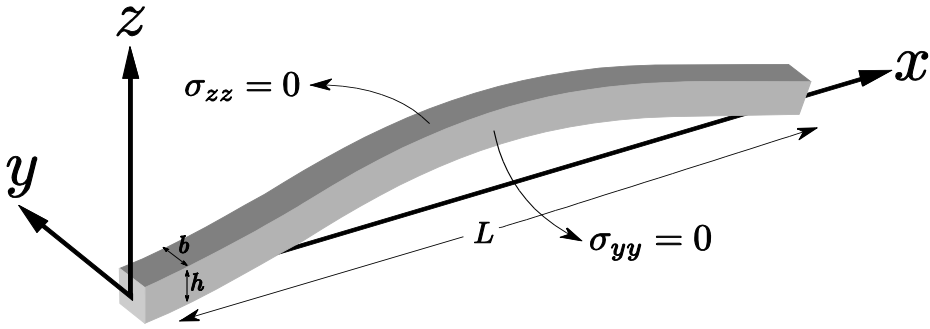
$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} + F_i = 0 \quad (1.12)$$

Si escribimos la ecuación (1.12) de una forma más vistosa en lugar de en notación tensorial nos queda:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} + F_x &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial z} + F_y &= 0 \\ \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial y} + F_z &= 0 \end{aligned} \quad (1.13)$$

## 1.4. Deflexión de vigas y palancas.

En este apartado se desarrollará la teoría que se usa para describir los problemas de deflexión pura de estructuras que tienen una dimensión característica mucho mayor que las otras dos. Supongamos una viga como la que se muestra en la figura 1.4. La longitud  $L$  es mucho mayor que la anchura  $b$  y el espesor  $h$ . La principal deformación es una deflexión pura en la dirección  $z$  dada por la función desplazamiento  $w$ . Por deflexión pura en  $z$  entendemos que no se producen movimientos de torsión o de tracción con lo cual la componente  $x$  de la deformación en el eje definido por  $z = 0$  es nula, el desplazamiento  $v$  debe ser una función impar en  $y$  y los desplazamientos  $u$  y  $w$  deben de ser funciones pares en  $y$ . Este tipo de estructuras también se conocen como vigas de Euler-Bernoulli<sup>80</sup>.



**Figura 1.4.** Esquema de una deflexión genérica de una viga. Las superficies laterales son libres de relajarse y por tanto la tensión normal en estas caras es cero.

Por la geometría del problema podría pensarse que no existe deformación en la coordenada  $y$ , sin embargo no hay que olvidar que si el coeficiente de Poisson no es cero, cualquier deformación en  $x$  o en  $z$  producen a su vez una deformación en la coordenada  $y$ . Si consideramos que la deformación es pequeña, podremos desarrollar los desplazamientos en serie de potencias de  $y$  y  $z$  y quedarnos con los términos de menor orden, ya que el dominio de variación de estas dos coordenadas es muy pequeño en comparación con el dominio de la coordenada  $x$  y los desplazamientos deben variar de manera suave. Tomando estas consideraciones y desarrollando hasta segundo orden en  $y$  y en  $z$  nos queda para una deflexión pura:

$$\begin{aligned} u(x, y, z) &= z\theta_{xz}(x) + z^2\kappa_{xz}(x) \\ v(x, y, z) &= yv_0(x) + yz\theta_{yz}(x) \\ w(x, y, z) &= w_0(x) + z\theta_{zz}(x) + y^2\kappa_{zy}(x) + z^2\kappa_{zz}(x) \end{aligned} \quad (1.14)$$

Donde  $\theta_{xz}$ ,  $\kappa_{xz}$ ,  $v_0$ ,  $\theta_{yz}$ ,  $\theta_{zz}$ ,  $\kappa_{yz}$  y  $\kappa_{zz}$  son funciones genéricas de  $x$  que serán calculadas a continuación, y  $w_0$  es el desplazamiento de la viga en la dirección  $z$  justo en su eje central  $(x, y) = (0, 0)$ .

El hecho de considerar un desarrollo en serie hasta segundo orden en los desplazamientos es necesario para obtener un desarrollo correcto hasta primer orden en las deformaciones. Esto es debido a que despreciar un término de segundo orden en los desplazamientos



podría suponer despreciar un término de primer orden en la deformación. Por tanto, utilizando las ecuaciones (1.1) y (1.2) y quedándonos ahora solamente hasta primer orden en  $y$  y en  $z$  obtenemos las siguientes componentes del tensor deformación:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= z\theta_{xz}'(x) \\
 \varepsilon_{yy} &= v_0(x) + z\theta_{yz}(x) \\
 \varepsilon_{zz} &= \theta_{zz}(x) + 2z\kappa_{zz}(x) \\
 \varepsilon_{xy} &= \frac{1}{2}y v_0'(x) \\
 \varepsilon_{xz} &= \frac{1}{2}(\theta_{xz}(x) + w_0'(x)) + z\left(\kappa_{xz}(x) + \frac{1}{2}\theta_{zz}(x)\right) \\
 \varepsilon_{yz} &= y\left(\kappa_{zy}(x) + \frac{1}{2}\theta_{yz}(x)\right)
 \end{aligned} \tag{1.15}$$

En cuanto a la tensión hay varias cosas que se pueden decir. Debido a que la anchura  $b$  y el espesor  $h$  son mucho más pequeños que la longitud  $L$ , y a que las caras laterales son libres de deformarse y por tanto no soportan ninguna tensión normal, podemos considerar que a primer orden las componentes de la tensión  $\sigma_{yy}$  y  $\sigma_{zz}$  son nulas en toda la estructura. Igualmente, debido a que estamos considerando una deflexión pura pequeña a lo largo de la dirección  $z$ , las componentes  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{xy}$  y  $\sigma_{yz}$  también pueden considerarse nulas a primer orden. Si imponemos estas condiciones a la tensión, calculada a partir de introducir las ecuaciones (1.15) en las ecuaciones (1.4) y (1.5) obtenemos:

$$\begin{aligned}
 v_0(x) = 0 \quad \theta_{zz}(x) = 0 \quad \kappa_{zz}(x) = \frac{1}{2}v w_0''(x) \quad \theta_{xz}(x) = -w_0''(x) \\
 \theta_{yz}(x) = v w_0''(x) \quad \kappa_{zy}(x) = \frac{1}{2}v w_0''(x) \quad \kappa_{xz}(x) = 0
 \end{aligned} \tag{1.16}$$

Las componentes de la tensión y la deformación quedan finalmente como:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{xx} &= -zw_0''(x) \\
\varepsilon_{yy} &= zv_0''(x) \\
\varepsilon_{zz} &= zv_0''(x) \\
\varepsilon_{xy} &= 0 \\
\varepsilon_{xz} &= 0 \\
\varepsilon_{yz} &= 0
\end{aligned} \tag{1.17}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx} &= -Ezw_0''(x) \\
\sigma_{yy} &= 0 \\
\sigma_{zz} &= 0 \\
\sigma_{xy} &= 0 \\
\sigma_{xz} &= 0 \\
\sigma_{yz} &= 0
\end{aligned} \tag{1.18}$$

Introduciendo las ecuaciones (1.17) y (1.18) en la ecuación (1.6) e integrando en la sección transversal de la viga obtenemos la energía de deformación por unidad de longitud:

$$\bar{U} = \frac{bD_b}{2} w_0''(x)^2 \tag{1.19}$$

Donde  $D_b = \frac{Eh^3}{12}$  y se denomina rigidez flexural de la viga. Como podemos ver, la energía de deformación de una viga de Euler-Bernoulli es independiente a primer orden del coeficiente de Poisson y es proporcional al cuadrado de la curvatura. El momento flector  $M$  que actúa sobre la sección transversal de la viga se define como la suma de los momentos producidos por cada una de las fuerzas presentes. En nuestro caso según (1.18) la única componente de tensión distinta de cero a primer orden es  $\sigma_{xx}$  y por tanto el momento flector vendrá dado por:

$$M = \int_{-h/2}^{h/2} z\sigma_{xx} dz = -D_b w_0''(x) \tag{1.20}$$

La fuerza cortante en la sección transversal de la viga se define como la resultante de las fuerzas que actúan sobre dicha sección transversal. Debido a que  $\sigma_{xx}$  es lineal en  $z$  y que las demás componentes de la tensión son cero, podemos decir que la fuerza cortante es cero a

primer orden en  $z$ . Sin embargo, para que se cumpla la primera de las ecuaciones de equilibrio (1.13) es obvio que debe de existir una componente  $\sigma_{xz}$  a un orden superior en  $z$ . Podemos calcular dicha componente de la tensión ya que las caras de arriba y abajo deben tener tensión  $\sigma_{xz} = 0$  debido a que estamos considerando que no existen fuerzas superficiales externas, por tanto tenemos:

$$\sigma_{xz} = - \int \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} dz + C = \frac{1}{8} E (4z^2 - h^2) w_0^{(3)}(x) \quad (1.21)$$

Como vemos la componente cruzada de la tensión  $\sigma_{xz}$  es cuadrática en  $z$  y por lo tanto puede ser despreciada a primer orden. La fuerza cortante viene dada por:

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xz} dz = - D_b w_0^{(3)}(x) \quad (1.22)$$

A partir de (1.20) y (1.22) podemos escribir la ecuación de equilibrio en la sección transversal de la viga en función del momento flector y la fuerza cortante:

$$Q = \frac{dM}{dx} \quad (1.23)$$

## 1.5. Vibración flexural de vigas y palancas.

En este apartado se estudiarán las vibraciones a lo largo del eje  $z$  de una viga o una palanca como deflexiones puras. Sea  $w_0(x, t)$  el perfil de la vibración en función de  $x$  y  $t$ , la energía de deformación vendrá dada por (1.19) con la pequeña diferencia de que ahora la curvatura también depende del tiempo. Suponiendo una densidad homogénea  $\rho$ , la energía cinética por unidad de longitud a primer orden en  $b$  y en  $h$  viene dada por:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} b h \rho \left( \frac{\partial w_0(x, t)}{\partial t} \right)^2 \quad (1.24)$$

Por tanto, la función lagrangiana podemos escribirla como:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}bh\rho \left(\frac{\partial w_0(x,t)}{\partial t}\right)^2 - \frac{bD_b}{2} \left(\frac{\partial^2 w_0(x,t)}{\partial x^2}\right)^2 \quad (1.25)$$

Aplicando las ecuaciones de Euler-Lagrange<sup>81</sup> a la lagrangiana (1.25) obtenemos la ecuación diferencial de la vibración flexural de una viga de Euler-Bernoulli:

$$h\rho \frac{\partial^2 w_0(x,t)}{\partial t^2} + D_b \frac{\partial^4 w_0(x,t)}{\partial x^4} = 0 \quad (1.26)$$

La ecuación (1.26) se puede resolver por el método de separación de variables y su solución viene dada por  $w_0(x,t) = w_0(x) \cos \omega t$  donde  $w_0(x)$  viene dado por:

$$w_0(x) = A_1 \cos \frac{x\beta}{L} + A_2 \sin \frac{x\beta}{L} + A_3 \cosh \frac{x\beta}{L} + A_4 \sinh \frac{x\beta}{L} \quad (1.27)$$

donde  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  y  $\beta$  son constantes a determinar por las condiciones de contorno y  $\omega$  es la frecuencia angular de la estructura que viene dada por la siguiente expresión:

$$\omega = \frac{h\beta^2}{L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (1.28)$$

Las condiciones de contorno pueden ser de varios tipos. Este apartado se centrará exclusivamente en dos casos de especial interés: anclado-libre (como palancas) y anclado-anclado (como puentes). Una condición de contorno anclada implica que tanto la deflexión como la pendiente son cero y una condición de contorno libre implica que tanto el momento flector como la fuerza cortante son cero. Supongamos en primer lugar que el primer extremo de la viga ( $x = 0$ ) está anclado y el segundo ( $x = L$ ) está libre. A partir de las ecuaciones (1.20) y (1.22) llegamos a la conclusión de que las condiciones de contorno que debemos imponer son:

$$w_0(0,t) = 0 \quad \frac{\partial w_0(0,t)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial^2 w_0(L,t)}{\partial x^2} = 0 \quad \frac{\partial^3 w_0(L,t)}{\partial x^3} = 0 \quad (1.29)$$

Las condiciones de contorno (1.29) generan un sistema de ecuaciones lineales homogéneo para las constantes  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  y  $A_4$ . Por tanto, la única forma de que exista una solución distinta de la trivial es que el determinante del sistema sea cero lo cual significa que debemos poner tres de estas constantes en función de la cuarta. La condición de determinante cero nos lleva directamente a la ecuación de autovalores para el caso anclado-libre a partir de la cual obtendremos los posibles valores de la constante  $\beta$ :

$$1 + \cos \beta \cosh \beta = 0 \quad (1.30)$$

La ecuación de autovalores (1.30) tiene infinitas soluciones, cada una de ellas, referenciadas a partir de ahora como  $\beta_n$ , dará lugar a un modo de vibración distinto en la viga. Los cuatro primeros autovalores  $\beta_n$  vienen dados aproximadamente por 1.8751, 4.6941, 7.8548 y 10.9955. Como la frecuencia angular de vibración (1.28) depende del autovalor  $\beta$ , también tendremos una frecuencia de vibración para cada modo. La solución para la deflexión podemos finalmente escribirla como:

$$w_0(x, t) = A \psi_n(x) \cos \omega_n t \quad (1.31)$$

donde  $A$  es una amplitud arbitraria y  $\psi_n(x)$  es la autofunción correspondiente al autovalor  $\beta_n$  que describe la forma del n-ésimo modo de vibración y viene dada por:

$$\psi_n(x) = \cosh \frac{x\beta_n}{L} - \cos \frac{x\beta_n}{L} + \frac{\cos \beta_n + \cosh \beta_n}{\sin \beta_n + \sinh \beta_n} \left( \sin \frac{x\beta_n}{L} - \sinh \frac{x\beta_n}{L} \right) \quad (1.32)$$

De forma análoga al caso anclado-libre se pueden calcular los autovalores y las autofunciones para el caso anclado-anclado. En este caso las condiciones de contorno que debemos aplicar son las siguientes:

$$w_0(0, t) = 0 \quad \frac{\partial w_0(0, t)}{\partial x} = 0 \quad w_0(L, t) = 0 \quad \frac{\partial w_0(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (1.33)$$

Las condiciones de contorno (1.33) nos llevan a la siguiente ecuación de autovalores:

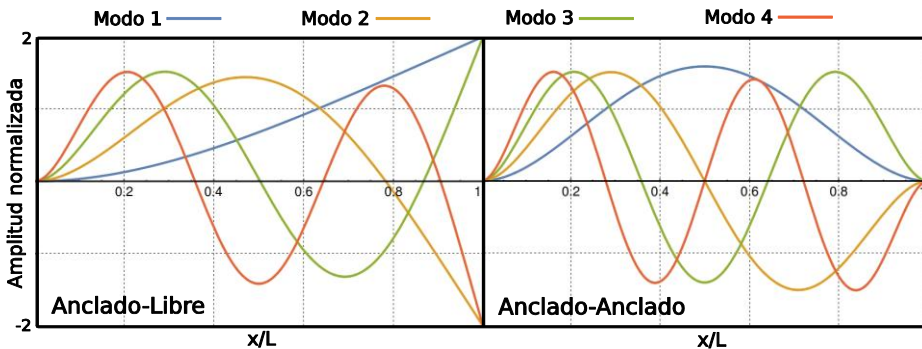
$$1 - \cos \beta \cosh \beta = 0 \quad (1.34)$$

Los cuatro primeros autovalores para el caso anclado-anclado vienen dados aproximadamente por 4.7300, 7.8532, 10.9956 y 14.1372. La forma de los modos es en este caso simétrica con respecto al punto medio de la viga y viene dada por:

$$\psi_n(x) = \cosh \frac{x\beta_n}{L} - \cos \frac{x\beta_n}{L} + \frac{\cos \beta_n - \cosh \beta_n}{\sin \beta_n - \sinh \beta_n} \left( \sin \frac{x\beta_n}{L} - \sinh \frac{x\beta_n}{L} \right) \quad (1.35)$$

Ambas ecuaciones (1.32) y (1.35) están normalizadas según la condición  $\int_0^L \psi_n(x)^2 dx = L$  que es la más común en la literatura.

La figura 1.5 muestra la forma de los cuatro primeros modos de vibración para ambos casos anclado-libre y anclado-anclado.



**Figura 1.5.** Forma de los cuatro primeros modos de vibración en función de la coordenada  $x$  normalizada a la longitud total de la estructura  $L$ . A la izquierda el caso de anclado-libre y a la derecha el caso de anclado-anclado.

Es importante resaltar que aunque esta teoría de Euler-Bernoulli se ha desarrollado para estructuras con una longitud  $L$  mucho mayor que su espesor y anchura, sigue siendo válida en muy buena aproximación para describir los modos de vibración flexurales de una palanca cuya anchura no sea tan pequeña en comparación a su longitud. Obviamente cuanto mayor sea la anchura en comparación a la longitud mayor será el error que cometemos al describir las

vibraciones flexurales con esta teoría debido sobre todo a efectos de anclaje y de coeficiente de Poisson, pero lo cierto es que incluso para placas delgadas con anchura igual a la mitad que su longitud, esta teoría describe con bastante exactitud las vibraciones flexurales de estas estructuras<sup>82</sup>.

## 1.6. Teoría de deflexión de placas delgadas.

En este apartado vamos a desarrollar la teoría de deformación estática para palancas cuya anchura no es despreciable frente a su longitud. La forma de abordar el problema es análoga a como se hizo en el apartado 1.4 con la única diferencia de que ahora la coordenada  $y$  es tan importante como la  $x$ . Desarrollamos los desplazamientos en  $z$  hasta segundo orden para deflexión pura tanto en  $x$  como en  $y$ :

$$\begin{aligned} u(x, y, z) &= z\theta_{xz}(x, y) + z^2\kappa_{xz}(x, y) \\ v(x, y, z) &= z\theta_{yz}(x, y) + z^2\kappa_{yz}(x, y) \\ w(x, y, z) &= w_0(x, y) + z\theta_{zz}(x, y) + z^2\kappa_{zz}(x, y) \end{aligned} \quad (1.36)$$

El hecho de que a primer orden en  $z$  las componentes de la tensión  $\sigma_{zz}$ ,  $\sigma_{xz}$  y  $\sigma_{yz}$  deban ser cero nos lleva a la siguiente solución para las funciones que aparecen en (1.36):

$$\begin{aligned} \kappa_{xz}(x) = 0 \quad \kappa_{zz}(x, y) &= \frac{\nu}{2(1-\nu)} \left( \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial y^2} \right) \quad \kappa_{yz}(x) = 0 \\ \theta_{xz}(x) &= -\frac{\partial w_0(x, y)}{\partial x} \quad \theta_{yz}(x) = -\frac{\partial w_0(x, y)}{\partial y} \quad \theta_{zz}(x, y) = 0 \end{aligned} \quad (1.37)$$

Con lo cual las componentes de la deformación y de la tensión a primer orden quedan como:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx} &= -Z \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} \\
 \varepsilon_{yy} &= -Z \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} \\
 \varepsilon_{zz} &= Z \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} \right) \\
 \varepsilon_{xy} &= -Z \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x \partial y} \\
 \varepsilon_{xz} &= 0 \\
 \varepsilon_{yz} &= 0
 \end{aligned} \tag{1.38}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma_{xx} &= -Z \frac{E}{1-\nu^2} \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} \right) \\
 \sigma_{yy} &= -Z \frac{E}{1-\nu^2} \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} \right) \\
 \sigma_{zz} &= 0 \\
 \sigma_{xy} &= -Z \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x \partial y} \\
 \sigma_{xz} &= 0 \\
 \sigma_{yz} &= 0
 \end{aligned} \tag{1.39}$$

Ahora tenemos momentos flectores correspondientes a las componentes  $x$ ,  $y$  y cruzada de la tensión y vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 M_{xx} &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z \sigma_{xx} dz = -D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} \right) \\
 M_{yy} &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z \sigma_{yy} dz = -D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} \right) \\
 M_{xy} &= \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} z \sigma_{xy} dz = -D_p \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x \partial y}
 \end{aligned} \tag{1.40}$$

Donde  $D_p = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$  y se denomina rigidez flexural de la placa. Al igual que en el caso de la viga, para calcular la fuerza cortante debemos calcular las componentes  $\sigma_{xz}$  y  $\sigma_{yz}$  a un orden mayor en  $z$ . Para ello utilizamos la primera y segunda de las ecuaciones de equilibrio (1.13) e integramos en  $z$  imponiendo que se anulen en las caras de arriba y de abajo:



$$\begin{aligned}\sigma_{xz} &= - \int \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} \right) dz = \frac{E(4z^2 - h^2)}{8(1 - \nu^2)} \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x \partial y^2} \right) \\ \sigma_{yz} &= - \int \left( \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} \right) dz = \frac{E(4z^2 - h^2)}{8(1 - \nu^2)} \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y^3} + \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y \partial x^2} \right)\end{aligned}\quad (1.41)$$

Utilizando (1.41) las fuerzas cortantes vienen dadas por:

$$\begin{aligned}Q_x &= \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xz} dz = D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x^3} + \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x \partial y^2} \right) \\ Q_y &= \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{yz} dz = D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y^3} + \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y \partial x^2} \right)\end{aligned}\quad (1.42)$$

La energía de deformación podemos calcularla introduciendo las ecuaciones (1.38) y (1.39) en la ecuación (1.6):

$$dU = \frac{D_p}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} \right)^2 - 2(1 - \nu) \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} - \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial x \partial y} \right)^2 \right) \right] dx dy \quad (1.43)$$

En la ecuación (1.43) y en los cálculos que se harán a continuación se ha omitido la dependencia con  $x$  e  $y$  de la función  $w_0$  para una mayor claridad. La variación del funcional de energía de deformación nos lleva a la ecuación diferencial de la placa delgada y a las condiciones de contorno que debemos imponer. A partir de la ecuación (1.43) obtenemos:

$$\delta U = D_p \left[ \int I_A dA + \int_{-b/2}^{b/2} I_x dy + \int_0^L I_y dx + I_{xy} \right] \quad (1.44)$$

Donde  $I_A$ ,  $I_y$ ,  $I_x$  y  $I_{xy}$  vienen dados por:

$$\begin{aligned}I_A &= \left( \frac{\partial^4 w_0}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w_0}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w_0}{\partial y^4} \right) \delta w_0 \\ I_x &= \left[ \delta \left( \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} \right) - \delta w_0 \left( \frac{\partial^3 w_0}{\partial x^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0}{\partial x \partial y^2} \right) \right]_{x=0}^{x=L} \\ I_y &= \left[ \delta \left( \frac{\partial w_0}{\partial y} \right) \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} \right) - \delta w_0 \left( \frac{\partial^3 w_0}{\partial y^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0}{\partial y \partial x^2} \right) \right]_{y=-b/2}^{y=b/2} \\ I_{xy} &= \left[ \left[ 2(1 - \nu) \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial x \partial y} \delta w_0 \right]_{y=-b/2}^{y=b/2} \right]_{x=0}^{x=L}\end{aligned}\quad (1.45)$$

El trabajo realizado por fuerzas externas puede venir de cuatro formas distintas: como momento flector externo aplicado en alguno de los bordes, como fuerza cortante aplicada en alguno de los bordes, como fuerza puntual aplicada en una esquina o como fuerza volumétrica aplicada sobre toda la estructura. Aun así, debido a que estamos considerando solamente casos de deflexión pura, las fuerzas que se apliquen deben ser fuerzas en la dirección  $z$  y los momentos deben ser momentos alrededor de los ejes  $x$  o  $y$ . El trabajo que realiza un momento flector viene caracterizado por el producto entre la magnitud del momento y la variación de ángulo de rotación. Para deflexiones pequeñas éste ángulo viene aproximadamente determinado por la pendiente de la función de deflexión. Por tanto, la variación del trabajo total realizado sobre el sistema vendrá dada por:

$$\delta W = \left[ \int F(x,y) \delta w_0 dA + \int_{-b/2}^{b/2} \left[ \delta \left( \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) M_{xx}^{ext}(y) + \delta w_0 V_x^{ext}(y) \right]_{x=0}^{x=L} dy + \int_0^L \left[ \delta \left( \frac{\partial w_0}{\partial y} \right) M_{yy}^{ext}(x) + \delta w_0 V_y^{ext}(x) \right]_{y=-b/2}^{y=b/2} dx + \left[ M_{xy}^{ext} \delta w_0 \right]_{y=-b/2}^{y=b/2} \Big|_{x=0}^{x=L} \right] \quad (1.46)$$

Igualando la ecuación (1.46) a la (1.44) se obtiene finalmente la ecuación diferencial y las posibles combinaciones de condiciones de contorno para nuestro problema. La ecuación diferencial se obtiene a partir de la integral en el área:

$$\frac{\partial^4 w_0}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 w_0}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 w_0}{\partial y^4} = \frac{F(x,y)}{D_p} \quad (1.47)$$

Donde  $F(x,y)$  es la fuerza por unidad de área en la dirección  $z$  que actúa sobre la placa. La ecuación diferencial (1.47) se conoce como ecuación biarmónica y se debe cumplir en todos los puntos de la placa.

En las esquinas se debe cumplir que o bien el desplazamiento es conocido, o bien la fuerza externa puntual dada por  $M_{xy}^{ext}$  debe ser igual a  $2(1-\nu)$  veces el momento  $M_{xy} = -D_p \frac{\partial^2 w_0}{\partial x \partial y}$ . En los bordes laterales, por ejemplo en  $x=0$  o  $x=L$ , o bien la pendiente es conocida o bien el momento flector aplicado  $M_{xx}^{ext}(y)$  es igual en magnitud y opuesto en signo al momento flector interno  $M_{xx} =$

$-D_p \left( \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} \right)$ . Al mismo tiempo se debe cumplir que o bien el desplazamiento es conocido o bien las fuerzas por unidad de longitud aplicadas  $V_x^{ext}(y)$  son iguales en magnitud y opuestas en signo a la cantidad definida como  $V_x = D_p \left( \frac{\partial^3 w_0}{\partial x^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0}{\partial x \partial y^2} \right)$ . Análogamente se obtienen las condiciones que se deben cumplir para  $y = \pm b/2$ . Como se puede observar las fuerzas cortantes (1.42) no aparecen en las condiciones de contorno del problema ya que en su lugar aparecen las cantidades  $V_x$  y  $V_y$ . Estas cantidades se denominan fuerzas cortantes efectivas y la razón por la que aparecen en las condiciones de contorno en lugar de las fuerzas cortantes (1.42) es que el momento flector  $M_{xy}$  también genera fuerzas cortantes de manera que las fuerzas cortantes efectivas tienen en cuenta esta contribución proveniente del momento cruzado. Las fuerzas cortantes efectivas se pueden escribir en función de las fuerzas cortantes (1.42) y del momento flector cruzado y vienen dadas por:

$$\begin{aligned} V_x &= Q_x + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y} \\ V_y &= Q_y + \frac{\partial M_{xy}}{\partial x} \end{aligned} \tag{1.48}$$

## Capítulo 2

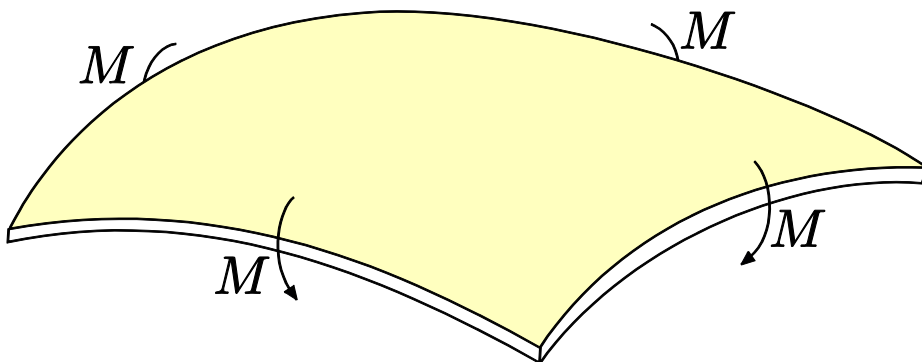
### **Sensores nanomecánicos en modo estático: Ecuación de Stoney y efecto de tensión superficial.**

Cuando sobre una palanca delgada se aplica un momento flector, ésta se dobla en una cantidad que es proporcional al momento flector aplicado. El momento flector puede estar originado por diversas causas. Por ejemplo, una palanca que esté formada por dos capas de materiales con distinto coeficiente de dilatación térmica, sufrirá una deflexión cuando se le someta a un cambio de temperatura debido al momento flector provocado por la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de cada una de las capas que forman la palanca. Cambios de temperatura mayores producirán una deflexión mayor de manera que la deflexión está directamente relacionada con la diferencia de temperatura<sup>83-86</sup>. Otro ejemplo, más en concordancia con el tema de esta tesis, es el caso de la adsorción de una capa de material biológico sobre una de las caras de la palanca<sup>7, 11, 21, 45, 47, 87-89</sup>. Debido a las fuerzas de interacción entre las moléculas biológicas se produce una tensión superficial que produce un momento flector y dobla la palanca. Obviamente solo una de las caras debe estar funcionalizada porque si lo están las dos solo conseguiremos una tensión axial en el plano de la palanca y el momento flector será cero. En éste caso la deflexión de la palanca está directamente relacionada con la tensión superficial producida por el material biológico. Por

tanto, en la deflexión de la palanca existe información acerca de su causa con lo cual, midiendo la deflexión, podremos obtener dicha información. Un sensor en modo estático consiste básicamente en esta idea, medimos la deflexión de la palanca y traducimos esta deflexión a cambio de temperatura, tensión superficial, etc. Es bastante obvio, como ya hemos mencionado antes, que un cambio de temperatura mayor o una tensión superficial mayor provocará una deflexión mayor, pero si queremos obtener una relación cuantitativa precisa entre estas dos cantidades debemos estudiar más de cerca la manera en la que un momento flector externo dobla una palanca. En este apartado desarrollaremos la teoría que relaciona el momento flector externo con la deflexión de una palanca rectangular con un extremo anclado y los otros tres libres.

## 2.1. Ecuación de Stoney.

En 1909 George Gerald Stoney publicó un trabajo en el cual se relacionaba por primera vez la deflexión de una placa con la tensión superficial aplicada<sup>48</sup>. El problema consiste básicamente en encontrar una solución para la ecuación biarmónica (1.47) cuando lo único que está actuando sobre la placa es un momento flector constante  $M$  aplicado sobre cada uno de los bordes laterales, como muestra la figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema de una placa libre rectangular con un momento flector  $M$  constante aplicado sobre cada uno de sus bordes.

Considerando el origen de coordenadas en el centro de la placa, según se vio en el apartado 1.6, las condiciones de contorno necesarias en este caso serán:

$$\begin{aligned}
 D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} \right) &= M & x = \pm L/2 \\
 D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2} \right) &= M & y = \pm b/2 \\
 D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x,y)}{\partial x^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x,y)}{\partial x \partial y^2} \right) &= 0 & x = \pm L/2 \\
 D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x,y)}{\partial y^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x,y)}{\partial y \partial x^2} \right) &= 0 & y = \pm b/2
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

La solución de la ecuación (1.47) junto con las condiciones de contorno (2.1) viene dada por:

$$w_0(x, y) = \frac{\kappa_{St}}{2} (x^2 + y^2) \tag{2.2}$$

Donde  $\kappa_{St} = \frac{M}{(1+\nu)D_p}$  y se denomina curvatura de Stoney. La ecuación (2.2) se conoce comúnmente como ecuación de Stoney y viene a decir que una placa rectangular con un momento constante aplicado sobre los cuatro bordes sufrirá una deflexión parabólica tanto en  $x$  como en  $y$  de tal forma que la curvatura en  $x$  definida como  $\kappa_x = \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial x^2}$  y la curvatura en  $y$  definida como  $\kappa_y = \frac{\partial^2 w_0(x,y)}{\partial y^2}$  son constantes e iguales a la curvatura de Stoney  $\kappa_{St}$ . La ecuación de Stoney (2.2) es muy precisa y se lleva utilizando desde que se publicó para cuantificar la tensión superficial en placas<sup>37, 90-94</sup> y es el punto de partida de teorías más modernas y que tienen en cuenta los efectos que puede tener el hecho de que uno de los bordes esté anclado como es el caso de las palancas que se estudian en el siguiente apartado.

## 2.2. Efecto de anclaje y solución aproximada de Sader.

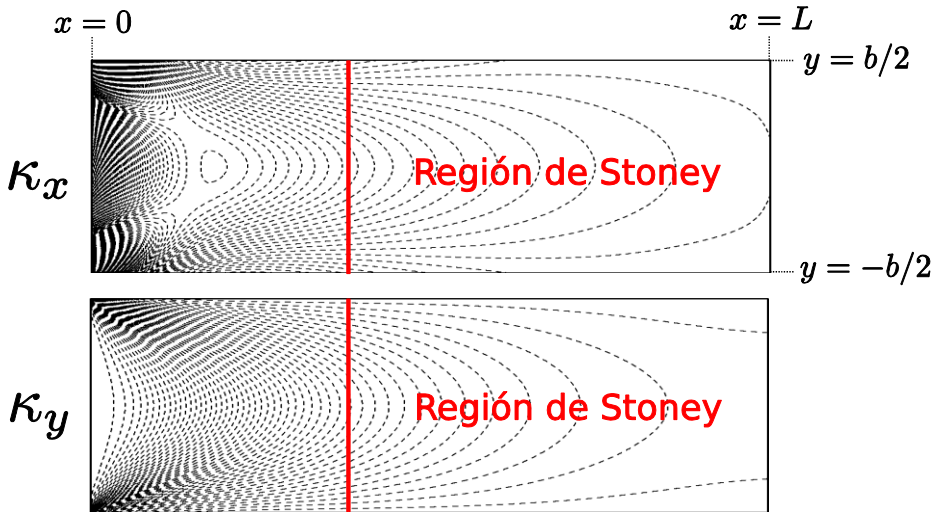
Como hemos visto en la sección anterior, la ecuación de Stoney presupone que todos los bordes de la placa están libres. Sin embargo,

es común en los sensores nanomecánicos que uno o más de los bordes de la placa estén anclados, es decir, que la deflexión y la pendiente en dichos bordes es cero. En el caso de las palancas, uno de los bordes está anclado y los demás están libres con lo cual la solución de Stoney (2.2) no es válida en zonas cercanas al anclaje y el problema se complica enormemente. Considerando ahora por conveniencia el extremo anclado en  $x = 0$ , las condiciones de contorno (2.1) se escriben ahora de manera diferente para tener en cuenta el anclaje:

$$\begin{aligned}
 w_0(x, y) &= \frac{\partial w_0(x, y)}{\partial x} = 0 & x = 0 \\
 D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial y^2} \right) &= M & x = L \\
 D_p \left( \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial x^2} \right) &= M & y = \pm b/2 \\
 D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial x \partial y^2} \right) &= 0 & x = L \\
 D_p \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y \partial x^2} \right) &= 0 & y = \pm b/2
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

La ecuación (1.47) junto con las condiciones de contorno (2.3) no tiene solución analítica conocida. La condición de anclaje hace que la curvatura no sea constante en la región cercana al anclaje y conforme nos alejamos de esta zona la solución de Stoney vuelve a ser válida (figura 2.2). Algunos autores han intentado encontrar la solución al problema en forma de serie infinita de funciones hiperbólicas y trigonométricas<sup>95</sup>, sin embargo el cálculo de los coeficientes de la serie requiere la resolución de un sistema de infinitas ecuaciones de lenta convergencia que por la naturaleza de las condiciones de contorno (2.3) resulta estar muy mal condicionado y cuya solución debe ser obtenida numéricamente y es tremendamente inestable. El hecho del mal condicionamiento de este sistema de ecuaciones sugiere que algunas de las condiciones de contorno (2.3) podrían estar en conflicto. Supongamos por ejemplo el caso sencillo en el que el coeficiente de Poisson es cero. Debido a que  $w_0(x, y) = 0$  a lo largo de todo el extremo anclado, es obvio que no existe dependencia con la coordenada  $y$  en todo este borde y por tanto la curvatura  $\kappa_y = 0$ . Sin embargo, en los laterales  $y = \pm b/2$ , debido al momento aplicado,

debe cumplirse que  $\kappa_y = M/D_p$  con lo cual existe un claro conflicto en las esquinas de la palanca.



**Figura 2.2.** Curvaturas  $\kappa_x$  y  $\kappa_y$  en una palanca calculadas mediante simulación por elementos finitos. Las líneas discontinuas representan zonas de igual curvatura. Como se puede observar, cerca del extremo anclado ( $x = 0$ ) las curvaturas distan mucho de ser constantes. Sin embargo, conforme nos alejamos del anclaje y nos situamos en la llamada 'Región de Stoney', la variación de las curvaturas es muy pequeña y éstas vienen aproximadamente dadas por la ecuación de Stoney.

John Elie Sader abordó el problema de una manera aproximada dando soluciones en casos asintóticos<sup>96</sup>. Es de especial relevancia para el caso de las palancas en modo estático el límite asintótico de longitud mucho mayor que la anchura. En este caso Sader propuso una solución aproximada con una dependencia extra parabólica en  $y$  dada por:

$$w_0(x, y) = w_{stoney}(x, y) + f_1(x) + f_2(x) + y^2 g(x) \quad (2.4)$$

Donde  $w_{stoney}(x, y)$  es la solución de Stoney (2.2) y las funciones  $f_1(x)$ ,  $f_2(x)$  y  $g(x)$  son funciones que dan cuenta del efecto de anclaje y vienen dadas por:



$$\begin{aligned}
f_1(x) &= -\frac{\kappa_{St} b^2}{2} \left\{ \frac{1}{12} + 2\nu \left[ \frac{1}{\tau_1^2} + \frac{1}{\tau_2^2} + \frac{1}{\tau_1 \tau_2} - \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) \left( \frac{x}{b} \right) \right] \right\} \\
f_2(x) &= \frac{\kappa_{St} b^2}{2} \sum_{i=1}^2 d_i \left( \frac{1}{12} + \frac{2\nu}{\tau_i^2} \right) \exp \left( -\tau_i \frac{x}{b} \right) \\
g(x) &= -\frac{\kappa_{St}}{2} \sum_{i=1}^2 d_i \exp \left( -\tau_i \frac{x}{b} \right)
\end{aligned} \tag{2.5}$$

En las ecuaciones (2.5) las cantidades  $\tau_i$  y  $d_i$  dependen solamente del coeficiente de Poisson y vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
\tau_i &= 2\sqrt{3} \sqrt{5(1-\nu) + (-1)^i \sqrt{10(1-\nu)(2-3\nu)}} \\
d_i &= \frac{\tau_{3-i}}{\tau_{3-i} - \tau_i}
\end{aligned} \tag{2.6}$$

La solución aproximada de Sader (2.4) muestra que la curvatura decae exponencialmente conforme nos acercamos al anclaje con una longitud de decaimiento del orden de la anchura  $b$ . Esta solución es muy precisa en el límite  $L \gg b$  y predice perfectamente la deflexión en cada punto de la palanca para este caso. Sin embargo, para palancas con valores de  $L \sim b$ , lo cual puede ser bastante común, esta solución no es muy precisa. Nuestro objetivo es desarrollar soluciones que sean más precisas en este rango a la vez que sencillas lo cual simplificaría mucho la introducción del efecto de anclaje en otras teorías.

### 2.3. Valores medios a lo largo de la coordenada transversal: propiedades y solución.

El hecho de que las condiciones de contorno (2.3) puedan estar en conflicto invita a intentar obtener una solución al problema relajando de alguna forma dichas condiciones de contorno. En este sentido se ha propuesto una solución para la deflexión promediada a lo largo de la coordenada transversal  $y$ . Aunque obviamente esta solución pierde información local debido a que se está promediando en  $y$ , permite

relajar la condición de anclaje y la expresión final que se obtiene es muy compacta e intuitiva.

Empezamos por obtener una solución de la ecuación biarmónica mediante el método de separación de variables. Sea  $w_0(x, y) = X(x)Y(y)$ , la ecuación (1.47) homogénea dividida entre  $X(x)Y(y)$  queda de la siguiente forma:

$$\frac{2X''(x)Y''(y)}{X(x)Y(y)} + \frac{X^{(4)}(x)}{X(x)} + \frac{Y^{(4)}(y)}{Y(y)} = 0 \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) se puede reescribir definiendo unas funciones  $P(x) = \frac{X''(x)}{X(x)}$ ,  $Q(y) = \frac{Y''(y)}{Y(y)}$ ,  $F(x) = \frac{X^{(4)}(x)}{X(x)}$  y  $G(y) = \frac{Y^{(4)}(y)}{Y(y)}$  de tal forma que queda:

$$2P(x)Q(y) + F(x) + G(y) = 0 \quad (2.8)$$

Si derivamos la ecuación (2.8) con respecto a  $x$  obtenemos:

$$2P'(x)Q(y) + F'(x) = 0 \quad (2.9)$$

Para que se satisfaga la ecuación (2.9) debe ocurrir que  $Q(y)$  sea una constante que puede ser positiva, negativa o cero. Dependiendo del valor de esta constante obtendremos un tipo de solución u otro.

i) Caso  $Q(y) = 0$ . En este caso la solución para el desplazamiento la llamaremos  $w_1(x, y)$  y viene dada por:

$$w_1(x, y) = A_0 + A_1x + A_2y + A_3xy + A_4x^2 + A_5yx^2 + A_6x^3 + A_7yx^3 \quad (2.10)$$

Donde  $A_i$  son constantes a determinar por las condiciones de contorno.

ii) Caso  $Q(y) = -\gamma^2$  donde  $\gamma$  es real. En este caso la solución la llamaremos  $w_2(x, y)$  y viene dada por el producto de funciones trigonométricas en  $y$  por funciones exponenciales por polinomios de grado uno en  $x$ :

$$w_2(x, y) = ((B_0 + B_1x)e^{\gamma x} + (B_2 + B_3x)e^{-\gamma x}) \cos \gamma y + ((B_4 + B_5x)e^{\gamma x} + (B_6 + B_7x)e^{-\gamma x}) \sin \gamma y \quad (2.11)$$

iii) Caso  $Q(y) = \gamma^2$  donde  $\gamma$  es real. En este caso las exponenciales son en  $y$  y las trigonométricas en  $x$ :

$$w_3(x, y) = ((C_0 + C_1x)e^{\gamma y} + (C_2 + C_3x)e^{-\gamma y}) \cos \gamma x + ((C_4 + C_5x)e^{\gamma y} + (C_6 + C_7x)e^{-\gamma y}) \sin \gamma x \quad (2.12)$$

Si ahora derivamos la ecuación (2.8) con respecto a  $y$  obtendremos las mismas soluciones pero cambiando la coordenada  $x$  por la  $y$ . De esta forma, la solución particular de la ecuación biarmonica obtenida a partir del método de separación de variables viene dada por la suma de todas estas soluciones:

$$w_0(x, y) = w_1(x, y) + w_2(x, y) + w_3(x, y) + w_1(y, x) + w_2(y, x) + w_3(y, x) \quad (2.13)$$

La ecuación (2.13), aunque es solución de la ecuación biarmonica, no es la solución general debido a que el método de separación de variables que se ha empleado en la resolución emplea derivación para simplificar las ecuaciones. Sin embargo, ésta solución particular nos sirve para encontrar una solución aproximada a nuestro problema. Además, debido a las propiedades de nuestro problema la solución de partida es mucho más sencilla que la solución (2.13). Por un lado, al tener simetría en  $y$ , las constantes que van multiplicando a términos impares en  $y$  deben ser cero. Otra propiedad importante de la cual podemos sacar ventaja es el hecho de que para  $x \rightarrow \infty$  las curvaturas deben converger a la curvatura de Stoney y por tanto todas las constantes que multipliquen a términos divergentes en  $x$  en las curvaturas deben ser cero. Tomando estas consideraciones, la solución de partida (2.13) queda reducida a:

$$w_0(x, y) = \frac{\kappa_{St}}{2}(x^2 + y^2) + K_0 + K_1x + e^{-\frac{x\alpha}{b}} \left( (C_1 + C_2x) \cos \frac{y\alpha}{b} + C_3y \sin \frac{y\alpha}{b} \right) \quad (2.14)$$

Donde hemos definido la constante adimensional  $\alpha = \gamma b$  y donde todas estas constantes  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  y  $\alpha$  se deben determinar mediante la imposición de las condiciones de contorno que vamos a proponer a continuación. Obviamente si pretendemos imponer las condiciones de contorno (2.3) a la solución (2.14) encontraremos que no existe solución. Sin embargo ahora estamos interesados en obtener una solución para la deflexión promediada a lo largo de la coordenada transversal  $y$ . Por tanto las condiciones de contorno que debemos imponer no son las (2.3) sino las condiciones que debe cumplir la deflexión promediada en la coordenada transversal. Esto significa que solo se verán relajadas las condiciones de contorno en  $x = 0$  y en  $x = L$ , las de los laterales se deberán cumplir tal cual aparecen en (2.3). Las condiciones de contorno en el anclaje ( $x = 0$ ) vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \int_{-b/2}^{b/2} w_0(x, y) dy &= 0 \\ \int_{-b/2}^{b/2} \frac{\partial w_0(x, y)}{\partial x} dy &= 0 \\ \int_{-b/2}^{b/2} \frac{\partial w_0(x, y)}{\partial y} dy &= 0 \\ \int_{-b/2}^{b/2} \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial y^2} dy &= 0 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Imponiendo las condiciones de contorno (2.15) junto con la condición de fuerza cortante efectiva nula en los laterales obtenemos los valores de las constantes  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$ :

$$\begin{aligned}
K_0 &= \frac{\kappa_{St}}{24\gamma^2} (24\nu - b^2\gamma^2) \\
K_1 &= \frac{\nu\kappa_{St}}{\gamma} \\
C_1 &= \frac{b^2\kappa_{St}}{8\alpha} \left( 2(1 + \nu) - \alpha(1 - \nu) \cot\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) \csc\left(\frac{\alpha}{2}\right) \\
C_2 &= 0 \\
C_3 &= -\frac{1}{4} b\kappa_{St} (1 - \nu) \csc\left(\frac{\alpha}{2}\right)
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Una vez que hemos calculado estas constantes, el valor de la constante adimensional  $\alpha$  podemos calcularlo a partir de la condición del momento flector en los laterales de la palanca. La ecuación para  $\alpha$  que obtenemos a partir de esta condición es:

$$\alpha(1 - \nu) - (3 + \nu) \sin(\alpha) = 0 \tag{2.17}$$

Como vemos el valor de la constante  $\alpha$  depende del coeficiente de Poisson y debe ser calculado numéricamente. La solución aproximada para la ecuación (2.17) viene dada por:

$$\alpha(\nu) \approx 2.28 + 1.01\nu - 0.18\nu^2 \tag{2.18}$$

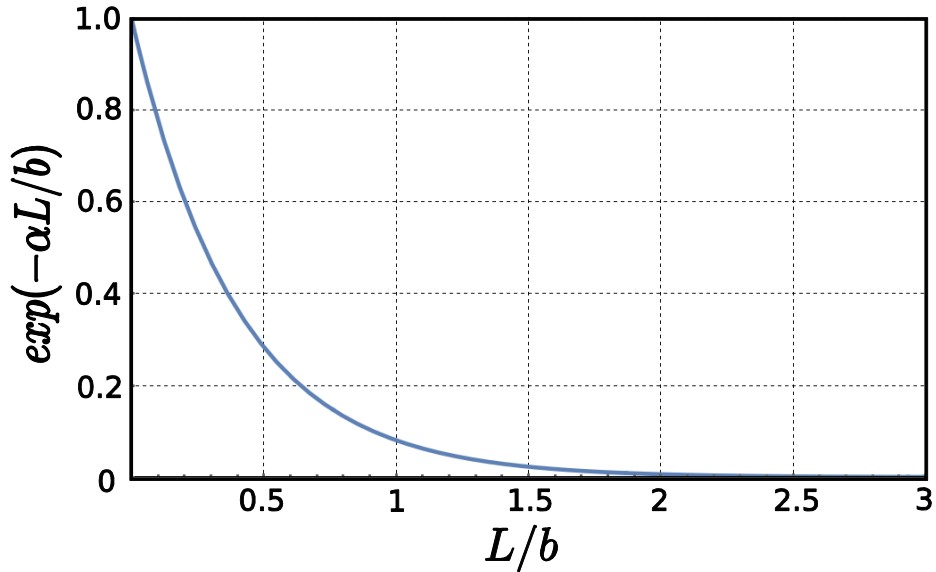
Si sustituimos las ecuaciones (2.16) y (2.18) en la ecuación (2.14) obtenemos una solución para la deflexión en cada punto de la palanca. Esta solución cumple las condiciones de contorno laterales pero no cumple las condiciones de contorno en  $x = 0$  y  $x = L$  y por tanto no puede ser usada para obtener la deflexión en cualquier punto de la palanca como en el caso de la solución aproximada de Sader (2.4). Sin embargo, hemos visto que si transformamos el problema inicial en un problema unidimensional promediando todas las cantidades a lo largo de la coordenada transversal, nuestra solución cumple también las condiciones de contorno en  $x = 0$ . Para saber el grado de precisión de nuestra solución debemos ver si cumple las únicas condiciones de contorno que no han sido aplicadas aún y que vienen dadas por el promedio del momento y de la fuerza cortante efectiva en el extremo  $x = L$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{b} \int_{-b/2}^{b/2} \left( \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w_0(x, y)}{\partial y^2} \right) dy &= \kappa_{St}(1 + \nu) \quad (x = L) \\ \int_{-b/2}^{b/2} \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y \partial x^2} \right) dy &= 0 \quad (x = L) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Se puede comprobar que la condición correspondiente al momento flector se cumple perfectamente debido a que una interesante propiedad de la solución promediada es que el momento flector interno promediado  $\bar{M}_{xx}$  es constante a lo largo de toda la palanca e igual en magnitud y de sentido opuesto al momento externo aplicado  $M$ , es decir, que la primera ecuación en (2.19) se cumple para cualquier  $x$  y por tanto también se cumplirá particularmente para  $x = L$ . En cuanto a la segunda ecuación en (2.19) obtenemos:

$$\int_{-b/2}^{b/2} \left( \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y^3} + (2 - \nu) \frac{\partial^3 w_0(x, y)}{\partial y \partial x^2} \right) dy = 2e^{-\frac{x\alpha}{b}} \alpha \kappa_{St}(1 - \nu) \quad (2.20)$$

Como (2.20) no es estrictamente cero, ésta es la única condición de contorno que no se cumple en nuestro problema y por tanto la solución que hemos obtenido no es exacta. La precisión de nuestra solución para cada caso dependerá de cuanto se aproxime la ecuación (2.20) a cero. La figura 2.3 muestra el cociente entre el valor de (2.20) en  $x = L$  y su valor en  $x = 0$  en función de la relación longitud-anchura  $L/b$  para un coeficiente de Poisson de 0.25.



**Figura 2.3.** Error en la condición de contorno de la fuerza cortante efectiva promediada a lo largo de la coordenada transversal en  $x = L$  en función de  $L/b$  y para un coeficiente de Poisson de 0.25. La dependencia de éste factor con el coeficiente de Poisson es mínima.

Como puede observarse en la figura 2.3, para palancas con relación longitud-anchura mayor que 2 el promedio de la fuerza cortante efectiva en el extremo  $x = L$  ha disminuido en más de un 99% con respecto a su valor en el anclaje con lo cual la solución que hemos obtenido se ajusta con muy buena precisión para estos casos. Sin embargo, incluso para palancas cuadradas ( $L = b$ ) la disminución es del 90% con lo cual la solución también puede usarse con bastante exactitud para estos casos.

Un aspecto importante de la solución es la sencillez de las expresiones resultantes, la deflexión promedio viene dada por:

$$\bar{w}_0(x) = \frac{\kappa_{St}}{2} \left( x^2 - \frac{2b^2}{\alpha^2} \left( 1 - e^{-\frac{x\alpha}{b}} \right) \nu + \frac{2bx\nu}{\alpha} \right) \quad (2.21)$$

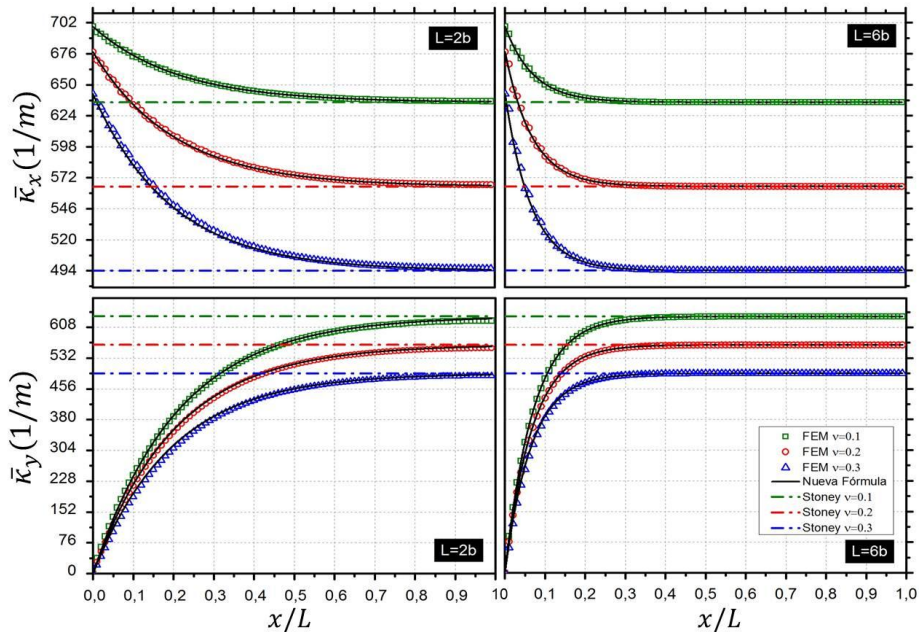
Las curvaturas promedio son simples exponenciales:

$$\begin{aligned}\bar{\kappa}_x(x) &= \kappa_{St} \left( 1 + \nu e^{-\frac{x\alpha}{b}} \right) \\ \bar{\kappa}_y(x) &= \kappa_{St} \left( 1 - e^{-\frac{x\alpha}{b}} \right)\end{aligned}\tag{2.22}$$

## 2.4. Comparación de resultados con simulaciones por elementos finitos y datos experimentales.

Los resultados obtenidos por la nueva teoría para los valores promedio se han comparado en primer lugar con simulaciones por elementos finitos (FEM) y en segundo lugar con datos experimentales. Para las simulaciones por elementos finitos se ha utilizado el software comercial COMSOL Multiphysics®. Se han realizado simulaciones de palancas de silicio de 100 nm de espesor variando tanto su coeficiente de Poisson como la relación longitud-anchura. Para provocar un momento flector en la palanca se le ha aplicado una tensión superficial de 0.1 N/m en la cara de arriba y de -0.1 N/m en la cara de abajo de manera que la suma total es cero y la deflexión es pura. Se han utilizado los módulos de *Structural Mechanics* y *Shell* acoplados para simular la palanca y la tensión superficial respectivamente. Se ha usado un mallado uniforme consistente en elementos con forma de paralelepípedo rectangular con un número de grados de libertad que varía entre 1.5M y 2M dependiendo del caso en cuestión. En todos los casos se obtuvo una convergencia para la deflexión mayor del 99.9%. La figura 2.4 muestra la comparación entre las curvaturas promedio  $\bar{\kappa}_x$  y  $\bar{\kappa}_y$  obtenidas por FEM y las nuevas fórmulas (2.22) para diferentes valores del coeficiente de Poisson y diferentes valores de la relación longitud-anchura. El acuerdo entre los resultados de FEM y las fórmulas (2.22) es excelente. Podemos observar que las fórmulas predicen perfectamente la caída exponencial que presentan las curvaturas en la zona de anclaje.

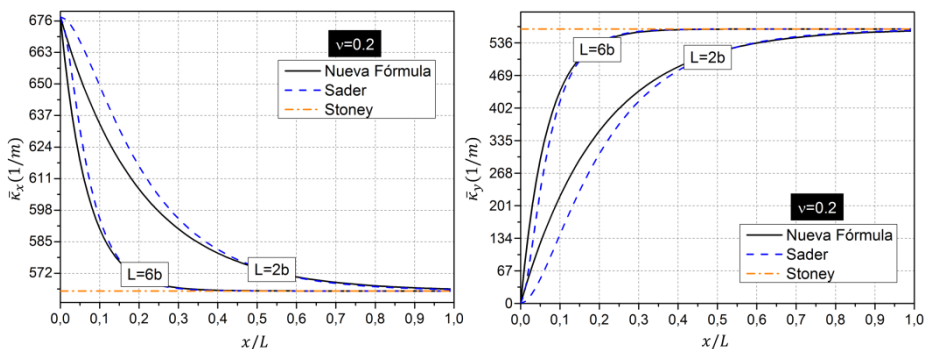




**Figura 2.4.** Comparación entre las curvaturas promedio obtenidas mediante simulación por elementos finitos y las ecuaciones (2.22) para dos casos distintos de relación longitud-anchura y para tres casos distintos del coeficiente de Poisson de la palanca. Se puede observar como la nueva teoría predice con gran exactitud el decaimiento exponencial cerca del anclaje y como conforme nos alejamos de esta zona las curvaturas se hacen constantes e iguales a la curvatura que predice la solución de Stoney.

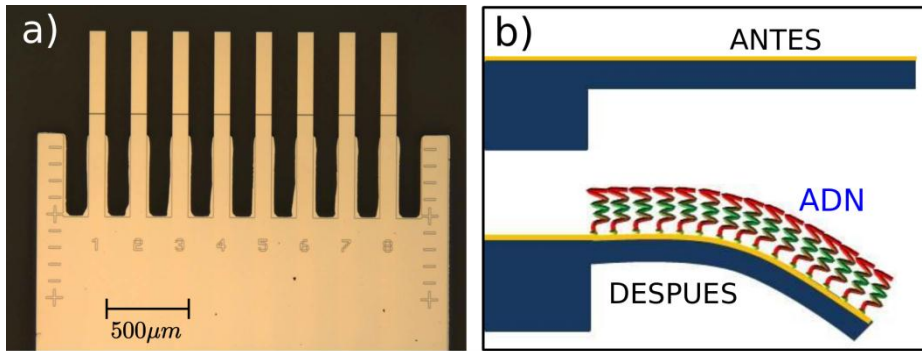
Esta caída exponencial también la presentan las curvaturas promediadas obtenidas a partir de la fórmula de Sader<sup>96</sup> (2.4). Sin embargo, como podemos ver en la figura 2.5 la caída que predice el modelo de Sader es sustancialmente distinta a la que predice la nueva fórmula y que coincide minuciosamente con los resultados de las simulaciones por elementos finitos. Esta diferencia se hace más patente conforme la relación longitud-anchura es más pequeña. Aun así, ambas teorías corrigen la fórmula de Stoney para tener en cuenta los efectos de anclaje y ambas teorías tienen sus ventajas y sus inconvenientes. Mientras que la fórmula de Sader te permite obtener información tanto de la coordenada longitudinal como de la coordenada transversal, la nueva fórmula gana en sencillez y precisión pero pierde información de la coordenada transversal al ser válida

exclusivamente para valores promedio. Una gran ventaja de la nueva fórmula es que al ser tan sencilla permite obtener de una forma simple los efectos de anclaje de propiedades globales como pueden ser la energía de deformación o la frecuencia de resonancia y es un buen punto de partida para incluir efectos de anclaje en casos más complejos.



**Figura 2.5.** Comparación entre las curvaturas promedio obtenidas mediante la nueva fórmula, la fórmula de Sader y las curvaturas constantes de Stoney. Las curvaturas promedio obtenidas con la fórmula de Sader se desvían notablemente cerca del anclaje para valores bajos de la relación longitud-anchura mientras que para valores más altos las dos curvas empiezan a coincidir en su mayor parte.

Finalmente se han realizado experimentos para validar la nueva expresión analítica. Se han usado palancas de silicio de Concentris de 500  $\mu\text{m}$  de largo por 100  $\mu\text{m}$  de ancho por 1  $\mu\text{m}$  de espesor (figura 2.6a). La cara de arriba de las palancas fue recubierta por una capa de oro de 20 nm de espesor y una capa de adhesión de cromo de 2 nm. Una densa capa de ADN fue inmovilizada sobre la superficie recubierta de oro lo cual produjo una tensión superficial y la correspondiente deflexión de la palanca (figura 2.6b). Para inmovilizar el ADN las palancas fueron incubadas con 1  $\mu\text{M}$  de simples cadenas de ADN tiolado (5 -HS-CTACCTTTTTTCTG-3 ) diluido en una solución salina de fosfato (PBS) con pH 7.4 durante 24 horas. Posteriormente las palancas fueron enjuagadas con PBS y agua Milli-Q® para descartar interacciones no específicas.



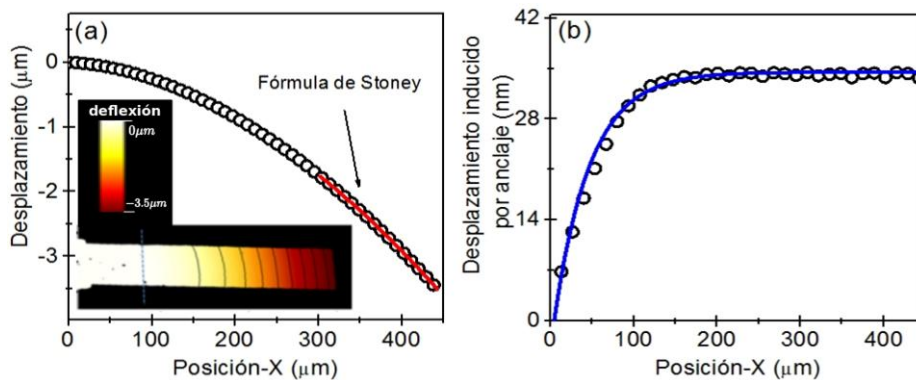
**Figura 2.6.** a) Imagen óptica de las palancas utilizadas en los experimentos de inmovilización de ADN. b) Esquema del experimento; en primer lugar tenemos la palanca sin ninguna deflexión (arriba) y después la palanca doblada (abajo) debido a la tensión superficial que ha creado la capa de moléculas de ADN.

La deflexión se midió en aire, con una humedad relativa del 40% y a temperatura ambiente mediante una técnica de escaneado de deflexión del haz laser<sup>97, 98</sup>. La figura 2.7a muestra la deflexión promedio inducida por la adsorción de las moléculas de ADN (símbolos circulares). Debido a que el efecto de anclaje decae exponencialmente con una longitud característica del orden de 0.4 veces la anchura de la palanca, asumimos que el efecto exponencial ha decaído totalmente en el último tercio de la palanca. Ajustando esta región a un polinomio de segundo orden en  $x$  (curva roja) y sustrayendo los términos lineal y cuadrático de dicho polinomio a toda la gráfica nos queda el desplazamiento exponencial inducido por el anclaje:

$$\bar{w}_{ancl}(x) = -\frac{2\kappa_{st}b^2}{2\alpha^2} \left(1 - e^{-\frac{x\alpha}{b}}\right) \nu \quad (2.23)$$

La figura 2.7b muestra la curva exponencial calculada a partir de los datos experimentales junto con la curva de ajuste a la ecuación (2.23). Se puede observar el excelente ajuste entre los datos experimentales y la teoría. El único parámetro de ajuste en la ecuación (2.23) es el

coeficiente de Poisson efectivo de la palanca para el cual se obtuvo un valor de 0.08. Este valor está dentro del rango de los valores esperados teniendo en cuenta en cuenta la incertidumbre en el espesor de la palanca y de la capa de oro. El coeficiente de Poisson para el oro y el silicio son aproximadamente de 0.44 y 0.064 respectivamente<sup>99</sup>.



**Figura 2.7.** (a) Deflexión promedio de una palanca de silicio recubierta de oro sobre la cual se ha depositado una capa de ADN (Símbolos). La palanca mide  $500\ \mu\text{m}$  de largo por  $100\ \mu\text{m}$  de ancho por aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  de espesor. En el inset se muestra un mapa bidimensional de la deflexión de la palanca usada en el experimento. La región cerca del extremo libre de la palanca se ajusta a un polinomio de segundo orden (línea roja). (b) Deflexión inducida por el anclaje (símbolos) y su ajuste a la ecuación (2.23) (línea azul). Los datos experimentales se obtuvieron a partir de hacer la media de 10 medidas para la misma palanca. El error es más pequeño que el tamaño de los símbolos.

## 2.5. Conclusiones.

El problema de la medida de la tensión superficial en una palanca a partir su deflexión ha ganado mucha relevancia en la última década después la gran irrupción de los sensores nanomecánicos. Sorprendentemente, los avances en fabricación de palancas o en las técnicas de transducción no han venido acompañados de métodos

más sofisticados para cuantificar de manera más exacta la tensión superficial a partir de la medida de la deflexión de la palanca. Hoy en día, la mayor parte de los trabajos en este campo siguen utilizando la fórmula de Stoney<sup>48</sup> para traducir deflexión en tensión superficial la cual no tiene en cuenta los efectos de anclaje de la palanca<sup>96, 100</sup>. La extrema complejidad de la ecuación biarmónica en un rectángulo<sup>101</sup> con condiciones de contorno mixtas ha imposibilitado la obtención de una fórmula más precisa. Además de esta dificultad, en este trabajo se ha encontrado una incompatibilidad en las condiciones de contorno clásicas del problema. Por tanto se ha propuesto una solución al problema restringiéndose al cálculo de valores medios a lo largo de la coordenada transversal. Esto permite relajar las condiciones de contorno en el anclaje de manera que no entren en conflicto. Se ha encontrado que el efecto de anclaje se puede describir por una simple exponencial que decae a lo largo de la coordenada longitudinal de la palanca con una longitud característica proporcional a la anchura de la palanca. La nueva fórmula posibilitará el cálculo preciso de la tensión superficial en palancas a partir de su deflexión así como el cálculo del coeficiente de Poisson de la palanca a partir de la medida de su deflexión estática.

## Capítulo 3

### **Sensores nanomecánicos en modo dinámico: Efectos de masa y rigidez.**

En el capítulo 2 hemos visto como un momento flector externo aplicado a una palanca modifica el perfil estático de dicha palanca y a partir de la medición del nuevo perfil se puede obtener información acerca del momento externo aplicado así como de las propiedades mecánicas de la propia palanca. En este caso decimos que la palanca está siendo utilizada en modo estático. Sin embargo, el perfil estático no es el único observable que se modifica debido a cambios en el entorno de la palanca. Cuando una palanca vibra, cualquier mínima perturbación en su entorno produce cambios en la vibración que contienen información acerca de lo que está ocurriendo en el entorno de la palanca. Cuando utilizamos una palanca en este sentido decimos que está operando en modo dinámico. Son muchas cosas las que pueden perturbar la vibración. Una fuerza axial<sup>54</sup>, un momento flector externo<sup>50, 58</sup>, una variación de la densidad del medio<sup>102-104</sup> o la adhesión de un adsorbato<sup>14, 27, 51, 65-67</sup> son algunos ejemplos que pueden producir un cambio en la frecuencia de resonancia. En este capítulo nos centraremos en la descripción del efecto que produce la adhesión de un adsorbato sobre la superficie de una palanca en su frecuencia de resonancia.

#### **3.1. Efecto de la masa y rigidez de un adsorbato en la frecuencia de la palanca.**

Como ya se explicó en el apartado 1.5, la vibración flexural de una palanca se describe mediante la teoría de Euler-Bernoulli<sup>80</sup> de forma

que los distintos modos de vibración vienen dados por la ecuación (1.32) y cada uno de ellos tiene asociada una frecuencia de resonancia dada por la ecuación (1.28).

Cuando se deposita un adsorbato sobre la superficie de una palanca se producen cambios en cada una de las frecuencias de resonancia y en los modos de vibración asociados. Sin embargo, para adsorbatos suficientemente pequeños, se puede considerar que los modos de vibración permanecen inalterados y que lo único que cambia son las frecuencias de vibración. Los adsorbatos pueden ser de varios tipos, como por ejemplo una fina capa cubriendo completa o parcialmente una de las caras de la palanca<sup>31, 105</sup> o también adsorbatos más pequeños como moléculas o partículas que prácticamente pueden ser consideradas como puntuales<sup>14, 70, 106</sup>. En cualquier caso, sea cual sea el adsorbato, se parte siempre del mismo principio básico para calcular su efecto sobre las distintas frecuencias de resonancia. Este principio básico se conoce como método de Rayleigh-Ritz<sup>107</sup> y establece que los valores medios de la energía cinética y la energía de deformación por ciclo de oscilación son iguales.

La energía cinética y de deformación de una palanca en vibración flexural se pueden calcular respectivamente a partir de (1.19) y (1.24) utilizando la expresión de los modos de vibración (1.32) e integrando a lo largo de la longitud de la palanca obteniendo:

$$T_0 = \frac{1}{2} A_n^2 m_c \omega_{n0}^2 \cos^2 \omega_{n0} t \quad (3.1)$$

$$U_0 = \frac{1}{24} E_c V_c h_c^2 A_n^2 \left( \frac{\beta_n}{L_c} \right)^4 \cos^2 \omega_{n0} t \quad (3.2)$$

Donde  $A_n$ ,  $\omega_{n0}$  y  $\beta_n$  son la amplitud, la frecuencia y el autovalor correspondientes al modo de vibración n-ésimo respectivamente, el subíndice c hace referencia a la palanca y el subíndice 0 hace referencia a antes de que se produzca la adsorción. Las distintas frecuencias de resonancia  $\omega_{n0}$  vienen dadas por la ecuación (1.28).

Un aspecto importante es el hecho de que al ser un movimiento armónico el valor medio de la energía cinética varía con la frecuencia cuadráticamente mientras que el valor medio de la energía de deformación no depende de la frecuencia. Por tanto, sea  $\langle \tilde{T} \rangle$  el valor medio de la energía cinética dividido por la frecuencia al cuadrado, lo cual denominaremos a partir de ahora energía cinética efectiva, según el método de Rayleigh-Ritz tenemos que  $\langle U \rangle = \omega^2 \langle \tilde{T} \rangle$  y puesto que ni  $\langle U \rangle$  ni  $\langle \tilde{T} \rangle$  dependen de  $\omega$  podemos obtener el valor de la frecuencia como:

$$\frac{\langle U \rangle}{\langle \tilde{T} \rangle} = \omega^2 \quad (3.3)$$

Se puede comprobar fácilmente que la ecuación (3.3) utilizando las expresiones (3.1) y (3.2) para calcular los valores promedio lleva directamente a la expresión (1.28) para la frecuencia de resonancia.

Supongamos ahora que  $\omega_{n0}$ ,  $\langle U_0 \rangle$  y  $\langle \tilde{T}_0 \rangle$  son valores medios antes de que se produzca la adsorción. Cuando ocurre la adsorción se producen pequeños cambios en estas tres cantidades de manera que la nueva frecuencia y valores medios pueden expresarse como:

$$\begin{aligned} \omega_n &= \omega_{n0} + \Delta\omega_n \\ \langle U \rangle &= \langle U_0 \rangle + \Delta\langle U \rangle \\ \langle \tilde{T} \rangle &= \langle \tilde{T}_0 \rangle + \Delta\langle \tilde{T} \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

Para cambios pequeños, el cambio relativo en frecuencia puede expresarse aproximadamente por:

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{n0}} \approx \frac{1}{2} \frac{\omega_n^2 - \omega_{n0}^2}{\omega_{n0}^2} \quad (3.5)$$

Utilizando el método de Rayleigh y teniendo en cuenta las ecuaciones (3.4) se puede obtener una expresión para el cambio relativo en frecuencia en función de los cambios relativos de los valores medios de las energías cinética efectiva y de deformación para cambios pequeños:



$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{n0}} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta\langle U \rangle}{\langle U_0 \rangle} - \frac{\Delta\langle \tilde{T} \rangle}{\langle \tilde{T}_0 \rangle} \right) \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) establece que cuando se produce una adsorción en una palanca la variación de la frecuencia de resonancia vendrá dictaminada por el balance entre la variación relativa de los valores promedio de energías de deformación y cinética efectiva. Un aumento de energía cinética efectiva produce una disminución de la frecuencia mientras que un aumento de energía de deformación produce un aumento de la frecuencia. Por tanto tenemos que son dos efectos opuestos los que producen el cambio en la frecuencia, uno proveniente del cambio de energía cinética efectiva y el otro proveniente del cambio de energía de deformación.

Para calcular estos cambios relativos supondremos que los modos de vibración permanecen inalterados. Esto hace que la energía cinética efectiva correspondiente a la palanca sea igual antes que después de la adsorción y por tanto la variación  $\Delta\langle \tilde{T} \rangle$  se debe exclusivamente a la aportación del propio adsorbato:

$$\Delta\langle \tilde{T} \rangle = \frac{1}{2} \int_a \rho_a A_n^2 \psi_n(x)^2 dV \quad (3.7)$$

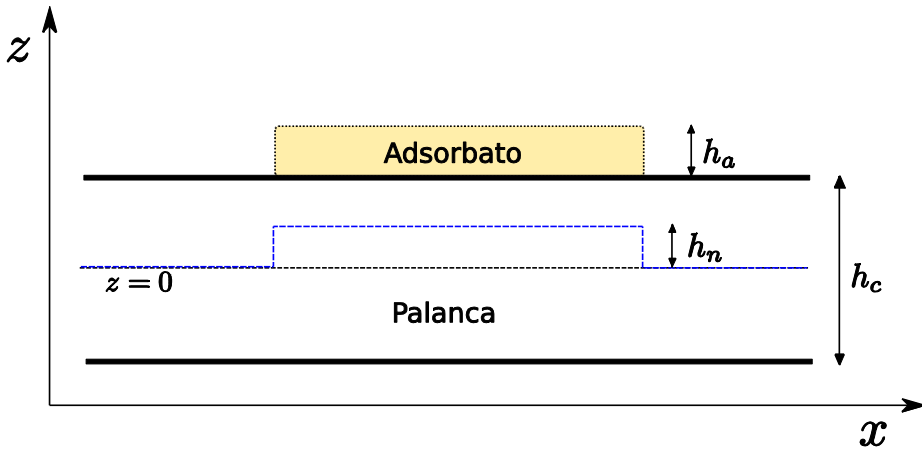
Donde el subíndice  $a$  hace referencia al adsorbato. Utilizando (3.1) y suponiendo un adsorbato homogéneo, el cambio relativo de energía cinética efectiva viene dado entonces por:

$$\frac{\Delta\langle \tilde{T} \rangle}{\langle \tilde{T}_0 \rangle} = \frac{\rho_a}{m_c} \int_a \psi_n(x)^2 dV \quad (3.8)$$

El caso de la energía media de deformación es algo distinto. La tensión y deformación en el interior de la palanca podrían verse afectadas en el caso de que el adsorbato fuera muy rígido debido a una variación del eje neutral de deflexión (Figura 3.1). Por tanto la variación  $\Delta\langle U \rangle$  no corresponde solamente a la aportación del adsorbato sino que habría que tener en cuenta también la variación que se produce en el interior

de la palanca. Sea  $h_n$  la nueva posición del eje neutro y  $h_a$  el espesor medio del adsorbato, el equilibrio de fuerzas en la sección transversal de la palanca implica que se deba cumplir la siguiente relación:

$$E_c \int_{-\frac{h_c}{2}}^{\frac{h_c}{2}} (z - h_n) dz + E_a \int_{\frac{h_c}{2}}^{\frac{h_c}{2} + h_a} (z - h_n) dz = 0 \quad (3.9)$$



**Figura 3.1.** Esquema de la modificación del eje neutro en la zona donde se encuentra el adsorbato. En las zonas donde no hay adsorbato el eje neutro permanece en  $z = 0$ . Sin embargo, la presencia del adsorbato hace que el eje neutro suba hasta una posición  $h_n$  que depende del espesor y del módulo de Young del adsorbato.

De la ecuación (3.9) se obtiene fácilmente la nueva posición del eje neutro:

$$h_n = \frac{E_a h_a (h_a + h_c)}{2(E_a h_a + E_c h_c)} \quad (3.10)$$

Usando la ecuación (3.10) y suponiendo que tanto el adsorbato como la palanca están constituidos por materiales isótropos y homogéneos, el valor promedio de la variación de energía de deformación viene dado por:

$$\Delta\langle U \rangle = \frac{A_n^2 E_a h_a (E_a h_a^3 + E_c h_c (4h_a^2 + 6h_a h_c + 3h_c^2))}{24(E_a h_a + E_c h_c)} \int_a \left( \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} \right)^2 dA \quad (3.11)$$

Por tanto utilizando (3.2) el cambio relativo del valor promedio de la energía de deformación para una palanca y un adsorbato constituidos por materiales homogéneos viene dado por:

$$\frac{\Delta\langle U \rangle}{\langle U_0 \rangle} = \frac{E_a h_a (E_a h_a^3 + E_c h_c (4h_a^2 + 6h_a h_c + 3h_c^2))}{E_c V_c h_c^2 (E_a h_a + E_c h_c)} \left( \frac{L_c}{\beta_n} \right)^4 \int_a \left( \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} \right)^2 dA \quad (3.12)$$

A continuación, usando las fórmulas que acabamos de obtener, vamos a estudiar el efecto de masa y rigidez de dos tipos distintos de adsorbatos: una capa que cubre toda la superficie de la palanca y un adsorbato puntual.

Para el primer caso tenemos que  $\int_a \psi_n(x)^2 dV = V_a$  y que  $\int_a \left( \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} \right)^2 dA = \frac{b_c \beta_n^4}{L_c^3}$ . Por tanto, el cambio relativo en frecuencia queda como:

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{n0}} = -\frac{1}{2} \frac{m_a}{m_c} + \frac{E_a h_a (E_a h_a^3 + E_c h_c (4h_a^2 + 6h_a h_c + 3h_c^2))}{2E_c h_c^3 (E_a h_a + E_c h_c)} \quad (3.13)$$

En el caso de que sea una fina capa de material biológico el espesor y módulo de Young del adsorbato son mucho menores que los de la palanca y por tanto la ecuación (3.13) se puede desarrollar a primer orden tanto en el espesor como en el módulo de Young del adsorbato quedando una expresión mucho más simple:

$$\frac{\Delta\omega_n}{\omega_{n0}} \approx -\frac{1}{2} \frac{m_a}{m_c} + \frac{3E_a h_a}{2E_c h_c} \quad (3.14)$$

Si en lugar de una capa cubriendo toda la superficie tenemos únicamente una pequeña región de la palanca de forma que el adsorbato es suficientemente pequeño como para considerar que el modo de vibración es aproximadamente constante en toda su extensión tendremos que  $\int_a \psi_n(x)^2 dV \approx \psi_n(x_0)^2 V_a$  y que

$\int_a \left( \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} \right)^2 dA \approx \left( \frac{d^2 \psi_n(x_0)}{dx^2} \right)^2 b_a L_a$  donde  $x_0$  es la posición donde se encuentra el adsorbato. Por tanto el cambio relativo en frecuencia vendrá dado por:

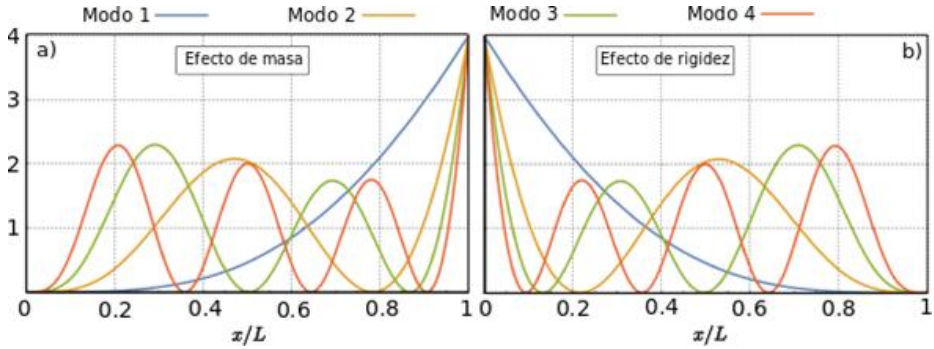
$$\frac{\Delta \omega_n}{\omega_{n0}} = -\frac{1}{2} \frac{m_a}{m_c} \psi_n(x_0)^2 + \frac{E_a V_a (E_a h_a^3 + E_c h_c (4h_a^2 + 6h_a h_c + 3h_c^2))}{2E_c V_c h_c^2 (E_a h_a + E_c h_c)} \left( \frac{L_c}{\beta_n} \right)^4 \left( \frac{d^2 \psi_n(x_0)}{dx^2} \right)^2 \quad (3.15)$$

Sin embargo, para adsorbatos cuyo espesor es mucho menor que el espesor de la palanca o cuyo módulo de Young es mucho menor que el de la palanca (como es el caso por ejemplo de los sistemas biológicos) se puede asumir que el eje neutro no se ve afectado y el cambio relativo en frecuencia viene dado por:

$$\frac{\Delta \omega_n}{\omega_{n0}} = -\frac{1}{2} \frac{m_a}{m_c} \psi_n(x_0)^2 + \frac{3E_a V_a}{2E_c V_c} \left( 1 + 2\eta + \frac{4}{3}\eta^2 \right) \left( \frac{L_c}{\beta_n} \right)^4 \left( \frac{d^2 \psi_n(x_0)}{dx^2} \right)^2 \quad (3.16)$$

Donde  $\eta$  es el cociente entre el espesor del adsorbato y el de la palanca.

Una característica importante de los efectos de masa y rigidez para adsorbatos puntuales es que el primero es proporcional al cuadrado del modo de vibración mientras que el segundo es proporcional al cuadrado de la curvatura. Esto hace que en palancas el efecto de masa siempre sea el efecto predominante cerca del extremo libre mientras que el efecto de rigidez siempre será predominante cerca del anclaje. Aun así, para cada modo de vibración tenemos distintas zonas a lo largo de la palanca donde los efectos de masa y rigidez toman especial relevancia. La figura (3.2) muestra la relevancia de los efectos de masa y rigidez para distintos modos de vibración a lo largo de la palanca.



**Figura 3.2.** Efectos a) de masa y b) de rigidez para distintos modos de vibración en función de la posición de adsorción en la palanca. Para evaluar el efecto de masa se ha evaluado el cuadrado del modo de vibración normalizado. El efecto de rigidez se evalúa a partir de la expresión  $\left(\frac{L_c}{\beta_n}\right)^4 \left(\frac{d^2 \psi_n(x_0)}{dx^2}\right)^2$ .

Como puede observarse en la figura (3.2) ambos efectos son contrapuestos con respecto al punto medio de la palanca  $x = L_c/2$ , es decir, sea  $f(x)$  el efecto de masa y  $g(x)$  el efecto de rigidez,  $f(1 - x) = g(x)$ . Esta propiedad implica que en el punto medio de la palanca ambos efectos tienen el mismo peso lo cual tiene consecuencias en cuanto al desacople de los efectos de masa y rigidez a partir de la medida de varios modos de vibración como se verá posteriormente en el capítulo 5. Que tengan el mismo peso no significa que los efectos sean iguales porque no hay que olvidar que son opuestos en signo y que van multiplicados por el cociente entre las masas del adsorbato y de la palanca y por el cociente entre los módulos de Young respectivamente. En el siguiente capítulo veremos el importantísimo papel que juegan los bordes del adsorbato capaces de relajar la tensión que se produce en el interior del adsorbato haciendo que el efecto de rigidez dependa de la orientación de la adsorción y que sea en algunos casos mucho más pequeño de lo que espera la teoría que acabamos de describir en este capítulo.

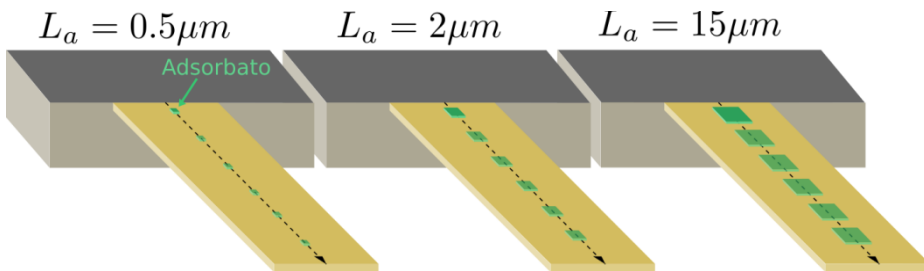
## Capítulo 4

### Efectos de borde en la rigidez del adsorbato.

En el capítulo 3 hemos visto como un adsorbato puede cambiar la dinámica de una palanca en movimiento variando así sus frecuencias de resonancia. El efecto de masa disminuye la frecuencia mientras que el efecto de rigidez la aumenta. Hemos visto que según el tipo de adsorbato las fórmulas para el cambio relativo en frecuencia varían, de forma que no es lo mismo el cambio que produce una capa extensa cubriendo toda la palanca que un adsorbato puntual aunque tengan exactamente el mismo volumen, densidad y módulo de Young. En este capítulo vamos a estudiar más en profundidad los adsorbatos considerados puntuales y vamos a ver el importante papel que juegan los bordes en la rigidez del adsorbato para aquellos casos en los que las dimensiones de los bordes no son despreciables frente a la extensión superficial del adsorbato. Esto es fundamental para la espectrometría de masa y rigidez basada en este tipo de sensores<sup>20, 70</sup> para casos como proteínas, moléculas, nanopartículas, virus, bacterias, etc.

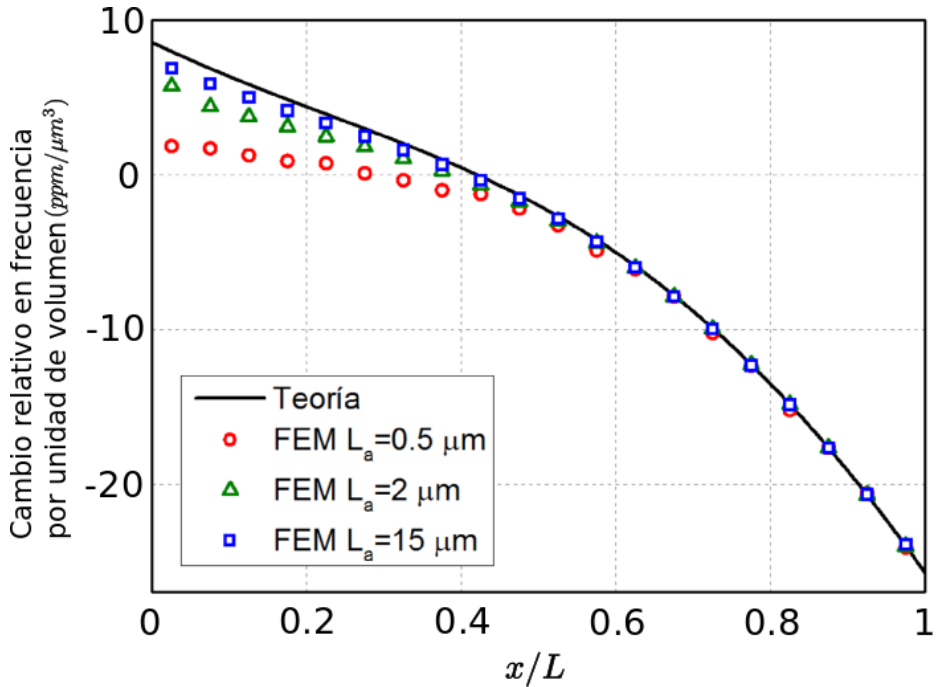
Para ilustrar un poco el problema vamos a estudiar el cambio relativo en la frecuencia fundamental de la palanca para tres adsorbatos distintos en función de su posición de adsorción. Mediante simulaciones por elementos finitos se calcularán los cambios relativos en frecuencia y posteriormente se compararán los resultados con los cambios que predice la formula (3.16). Tenemos una palanca de  $500 \mu m$  de largo,  $50 \mu m$  de ancho,  $2 \mu m$  de espesor,  $170 GPa$  de

módulo de Young y  $2329 \text{ kg/m}^3$  de densidad. El adsorbato es un paralelepípedo de  $200 \text{ nm}$  de espesor,  $10 \text{ GPa}$  de módulo de Young,  $1500 \text{ kg/m}^3$  de densidad y cuya área de contacto con la palanca es un cuadrado de lado variable. En el primer caso tenemos un lado de  $0.5 \mu\text{m}$ , en el segundo de  $2 \mu\text{m}$  y el tercero de  $15 \mu\text{m}$ . En cada uno de los casos el adsorbato se sitúa en el eje central de la palanca variando su posición en  $x$  desde el anclaje hasta el extremo libre como se muestra esquemáticamente en la figura 4.1.



**Figura 4.1.** Esquema de las simulaciones por elementos finitos realizadas. Se estudia el cambio en frecuencia en el modo fundamental producido por la adhesión de un adsorbato cuadrado a lo largo del eje central de la palanca. En un primer caso el adsorbato tiene  $0.5 \mu\text{m}$  de lado, el segundo caso  $2 \mu\text{m}$  y el tercer caso  $15 \mu\text{m}$ . El espesor es el mismo en los tres casos.

Lo que esperamos ver en las simulaciones según la fórmula (3.16) es que debido a que en los tres casos los materiales que constituyen la palanca y el adsorbato son los mismos, las dimensiones de la palanca son las mismas y el espesor del adsorbato es el mismo, el cambio relativo en frecuencia por unidad de volumen de adsorbato debe ser rigurosamente el mismo en los tres casos<sup>67</sup>. Sin embargo, como podemos observar en la figura 4.2, las tres curvas difieren notablemente en la zona donde la rigidez tiene mayor relevancia y la curva que mejor se ajusta a la curva que predice la ecuación (3.16) es la correspondiente al caso del adsorbato de mayor extensión, en los demás casos la fórmula (3.16) sobreestima notablemente el efecto de rigidez.



**Figura 4.2.** Comparación entre el cambio relativo en frecuencia por unidad de volumen calculado a partir de la ecuación (3.16) y a partir de simulaciones por elementos finitos para tres adsorbatos de distinta extensión. Como puede observarse, el efecto de masa, predominante cerca del extremo libre, coincide perfectamente con la predicción teórica mientras que el efecto de rigidez, predominante cerca del anclaje, difiere notablemente siendo esta diferencia mayor para adsorbatos con menor extensión.

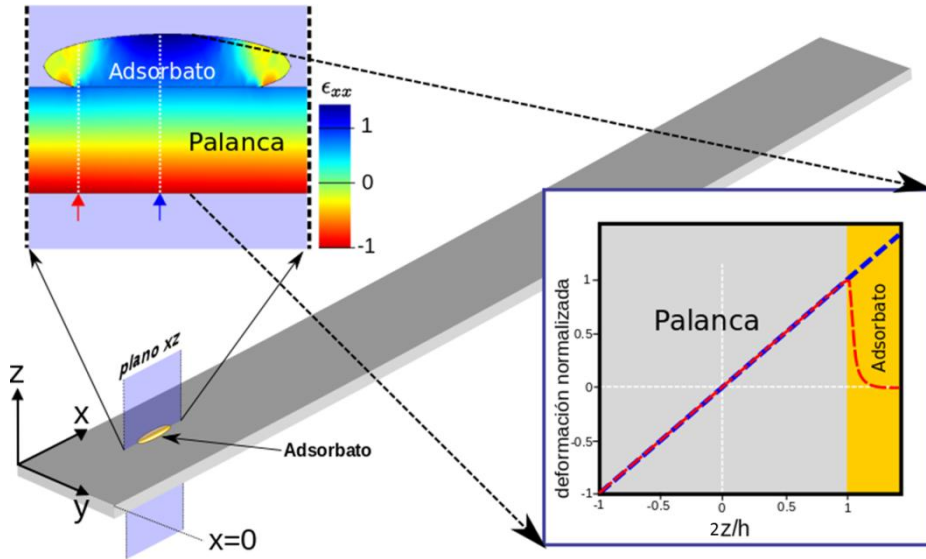
A continuación, se explicará el origen de esta sobreestimación y se desarrollará un modelo para corregir este efecto que, como también se verá posteriormente, tiene importantes consecuencias.

#### 4.1. Relajación de los bordes del adsorbato y su efecto sobre la rigidez.

El efecto de rigidez es introducido teóricamente considerando el adsorbato como una extensión de la palanca en la dirección  $z$ , pero con otra densidad y otro módulo de Young. Es decir, la deformación en el interior del adsorbato tiene exactamente la misma forma que en el



interior de la palanca y viene dada por la fórmula (1.17). Además es proporcional a la curvatura y a la distancia desde el eje neutro. Si trazamos una línea vertical desde la cara inferior de la palanca hasta la cara superior del adsorbato, según el modelo de rigidez, la deformación debería de ser lineal a lo largo de esta línea<sup>67</sup>. Sin embargo, este modelo de deformación lineal en el interior del adsorbato solamente es válido en zonas que están suficientemente alejadas de los bordes. Los bordes del adsorbato no tienen ninguna restricción y por tanto son libres de relajar la componente de la tensión que es perpendicular a su superficie. Esto hace que la deformación en el interior del adsorbato y cerca de un borde no pueda ser lineal y por tanto el modelo de rigidez no es válido en estas zonas. Por esta razón un adsorbato extenso se ajusta mejor a este modelo que un adsorbato cuyos bordes sean comparables a su extensión. En la figura 4.3 se muestra la deformación en el interior de la palanca y de un adsorbato cuyos bordes tienen un tamaño comparable a su extensión. Se puede observar como la deformación en el interior de la palanca es siempre lineal con  $z$  mientras que en el interior del adsorbato es lineal solamente en las zonas más alejadas de los bordes (línea azul del gráfico abajo a la derecha de la figura 4.3). Cerca de los bordes la deformación cae abruptamente a cero (línea roja del gráfico abajo a la derecha de la figura 4.3).



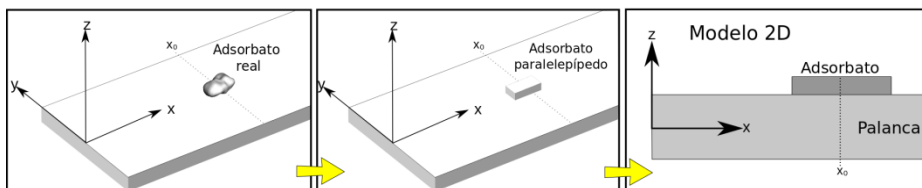
**Figura 4.3.** Representación de la deformación calculada mediante simulación por elementos finitos en el interior de la palanca y del adsorbato. El inset de la parte superior izquierda muestra la componente de la deformación  $\epsilon_{xx}$  en un corte según el plano  $xz$  del adsorbato y la palanca. El inset de la parte inferior derecha muestra la deformación  $\epsilon_{xx}$  en función de la coordenada  $z$  normalizada a medio espesor de la palanca  $h/2$ . En la zona más alejada de los bordes (flecha azul arriba izquierda y línea azul abajo derecha) la deformación es lineal en  $z$  mientras que cerca de los bordes (flecha roja arriba izquierda y línea roja abajo derecha) la deformación cae abruptamente a cero.

Este efecto de borde hace que la energía de deformación en el interior del adsorbato sea menor que si no existiera dicho efecto y por tanto el efecto de la rigidez será también menor haciendo que la fórmula (3.16) sobreestime el cambio en frecuencia tal y como muestra la figura 4.2. A continuación se desarrollará un modelo analítico para tener en cuenta estos efectos de borde en la rigidez del adsorbato.

## 4.2. Modelo analítico para los efectos de borde en el adsorbato.

El problema concreto en el que estamos interesados ahora es en obtener una expresión matemática que dé cuenta de los efectos de

borde en un adsorbato sobre una palanca. Para ello debemos calcular la deformación en el interior del adsorbato imponiendo condiciones de contorno adecuadas en su superficie exterior. Es extremadamente complicado conseguir expresiones analíticas debido a la tremenda complejidad de los problemas en tres dimensiones en la teoría de la elasticidad. En la mayoría de los casos ni siquiera existen tales soluciones y es por eso que a menudo se recurre a métodos numéricos, como por ejemplo, el método de los elementos finitos para obtener soluciones numéricas para casos concretos<sup>108-110</sup>. Si queremos obtener expresiones analíticas debemos simplificar el problema al máximo pero sin perder nunca la naturaleza física del problema en cuestión. El modelo más simple que podemos resolver y que presenta los efectos de borde es el de una palanca en dos dimensiones con un adsorbato rectangular de longitud  $L_a$ , altura  $h_a$  y módulo de Young  $E_a$  que se encuentra en una posición determinada  $x_0$ . El coeficiente de Poisson del adsorbato y de la palanca es considerado nulo de modo que no existe ninguna transferencia de energía entre distintas componentes de deformación. La figura 4.4 muestra un esquema con los pasos seguidos en la simplificación del problema.



**Figura 4.4.** Esquema de los pasos seguidos en la simplificación del problema. Desde el problema real donde el adsorbato tiene una forma irregular hasta la idealización del adsorbato con forma rectangular en 2D. Para una mayor simplicidad el coeficiente de Poisson de la palanca y del adsorbato se considera cero.

La consideración de coeficiente de Poisson cero para la palanca no es de extrañar puesto que la teoría base que se utiliza para describir la vibración de la palanca es la teoría de Euler-Bernoulli para la cual el coeficiente de Poisson no juega ningún papel. Más tarde veremos que

el efecto que tiene el coeficiente de Poisson de la palanca puede tener cierta relevancia en algunos casos y el efecto del coeficiente de Poisson del adsorbato es mínimo.

Si suponemos que la presencia del adsorbato no altera el modo de vibración de la palanca, el desplazamiento en  $z$  seguirá estando bien descrito por la teoría de Euler-Bernoulli, y por tanto, tanto en la palanca como en el interior del adsorbato el desplazamiento en  $z$  vendrá dado por la ecuación (1.31). Por consiguiente, los efectos de borde proceden principalmente de una modificación del desplazamiento en  $x$ . Proponemos por tanto una solución para el desplazamiento  $u(x, z)$  en el interior del adsorbato que es la suma del desplazamiento inducido por la deflexión de la palanca  $u_b(x, z)$  y el efecto de relajación de los bordes  $u_e(x, z)$ :

$$u(x, z) = u_b(x, z) + u_e(x, z) \quad (4.1)$$

Las componentes  $xx$  y  $xz$  de la deformación vendrán dadas por (ecuaciones 1.1 y 1.2):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx} &= \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial u_b}{\partial x} + \frac{\partial u_e}{\partial x} = \varepsilon_{xx}^b + \varepsilon_{xx}^e \\ \varepsilon_{xz} &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_b}{\partial z} + \frac{\partial u_e}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) = \varepsilon_{xz}^b + \varepsilon_{xz}^e \end{aligned} \quad (4.2)$$

Como estamos considerando el coeficiente de Poisson igual a cero, la ecuación de equilibrio que se debe cumplir viene dada por<sup>77</sup>:

$$\frac{\partial \varepsilon_{xx}^e}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_{xz}^e}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

Las componentes de la deformación  $\varepsilon_{xx}^b$  y  $\varepsilon_{xz}^b$  inducidas por la deflexión de la palanca vienen dadas por las ecuaciones (1.17) y cumplen como ya sabemos la ecuación diferencial de equilibrio. Hay que recordar que es necesario considerar la deformación  $\varepsilon_{xz}^b$  a segundo orden en  $z$  para que la ecuación diferencial se cumpla. Una vez considerado esto la ecuación diferencial de equilibrio (4.3) nos

lleva a una ecuación para el desplazamiento en  $x$  debido a los efectos de relajación de los bordes:

$$2 \frac{\partial^2 u_e(x, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_e(x, z)}{\partial z^2} = 0 \quad (4.4)$$

La ecuación (4.4) se puede resolver por el método de separación de variables<sup>111-113</sup> y su solución viene dada por:

$$u_e(x, z) = (A \cosh \kappa x + B \sinh \kappa x)(C \cos \sqrt{2}\kappa z + D \sin \sqrt{2}\kappa z) \quad (4.5)$$

Donde las constantes  $A, B, C, D$  y  $\kappa$  deben ser calculadas aplicando las condiciones de contorno. Por conveniencia situamos el origen de nuestro sistema de coordenadas en la cara de arriba de la palanca y en el anclaje. En primer lugar aplicamos tres condiciones de contorno: i) el efecto de borde debe ser simétrico con respecto al punto medio del adsorbato  $x_0$ , ii) puesto que consideramos que la palanca no se ve afectada por la adsorción, el efecto de borde justo en el contacto palanca-adsorbato ( $z = 0$ ) debe ser cero, iii) La componente cruzada de la deformación debida al efecto de borde  $\varepsilon_{xz}^e$  debe ser cero en la cara de arriba del adsorbato ( $z = h_a$ ). Aplicando estas condiciones a la ecuación (4.5) y haciendo uso de la propiedad de la linealidad podemos formar una solución en forma de suma infinita dada por:

$$u_e(x, z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\vartheta\right) \sinh\left(\frac{(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}}\chi\right) \quad (4.6)$$

Donde se han introducido las nuevas variables normalizadas  $\vartheta = \frac{z}{h_a}$  y  $\chi = \frac{x-x_0}{h_a}$ . Las deformaciones pueden obtenerse a partir de (4.6) utilizando las ecuaciones (4.2):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xx}^e &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}h_a} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\vartheta\right) \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}}\chi\right) \\ \varepsilon_{xz}^e &= \sum_{n=0}^{\infty} A_n \frac{(2n+1)\pi}{4h_a} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\vartheta\right) \sinh\left(\frac{(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}}\chi\right) \end{aligned} \quad (4.7)$$

La cuarta condición de contorno que deberíamos aplicar es que la componente  $x$  de la deformación total debida a la deflexión de la palanca y a los efectos de borde debe ser cero en los bordes laterales del adsorbato. Sin embargo, ésta condición no es compatible con las otras condiciones ya aplicadas y por tanto no existe un valor para la constante  $A_n$  que cumpla dicha condición. Para solventar este problema, en lugar de aplicar esto, relajamos un poco la condición de contorno e imponemos una minimización de la componente  $x$  de la deformación total en los bordes ya que aunque no podemos hacerla directamente cero al menos trataremos de que sea lo más pequeña posible para que la solución aproximada sea lo más precisa posible, es decir, calculamos el valor de la constante  $A_n$  a partir de la minimización del siguiente funcional:

$$\int_0^1 (\varepsilon_{xx}^b + \varepsilon_{xx}^e)^2 d\vartheta \Big|_{\chi=\pm\lambda_a/2} \quad (4.8)$$

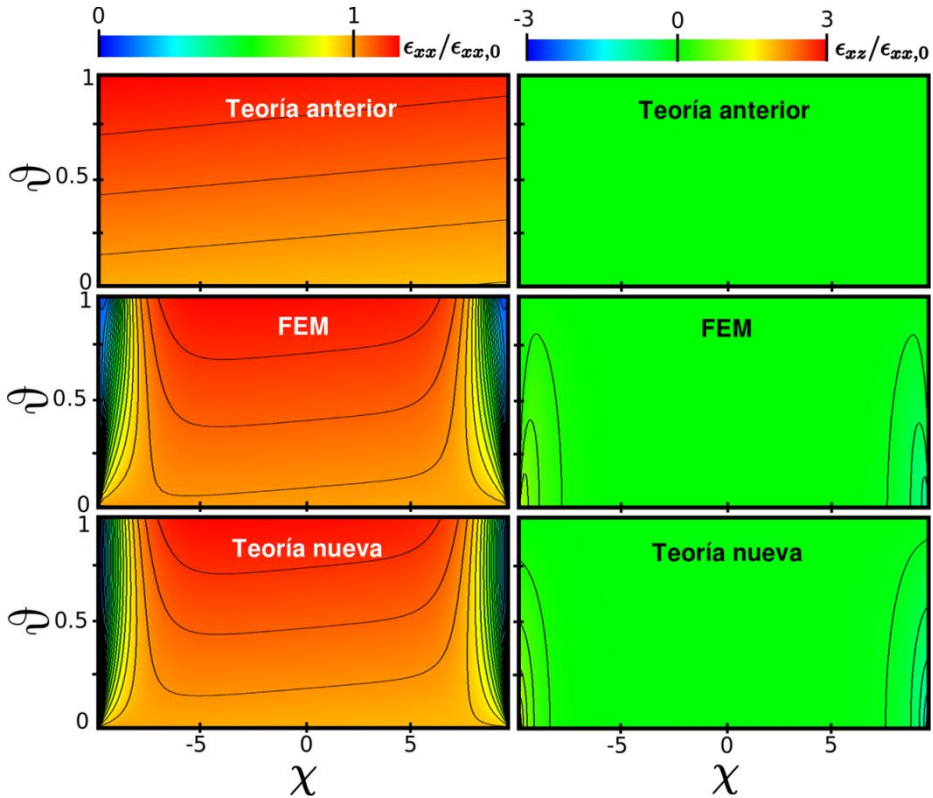
Donde  $\lambda_a$  es el cociente entre la longitud y la altura del adsorbato  $\lambda_a = \frac{L_a}{h_a}$ .

La minimización del funcional (4.8) lleva directamente a una expresión para la constante  $A_n$  para adsorbatos cuya longitud es mucho más pequeña que la longitud total de la palanca:

$$A_n \approx \frac{4\sqrt{2}h_c^2\eta((2n+1)\pi + 4(-1)^n\eta)\operatorname{sech}\left(\frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4\sqrt{2}}\right)w''(x_0)}{(2n+1)^3\pi^3} \quad (4.9)$$

Como podemos ver, la solución para las componentes de la deformación debidas a los efectos de borde son sumas infinitas cuyos términos tienen dependencia trigonométrica en  $z$  e hiperbólica en  $x$ . Recordemos que  $\eta = \frac{h_a}{h_c}$ . Puede comprobarse que estas series infinitas convergen rápidamente por lo que en la mayoría de los casos sólo será necesario tomar los primeros términos de la serie. En las figuras 4.5 y 4.6 se muestra la distribución de las componentes de deformación  $\varepsilon_{xx}$

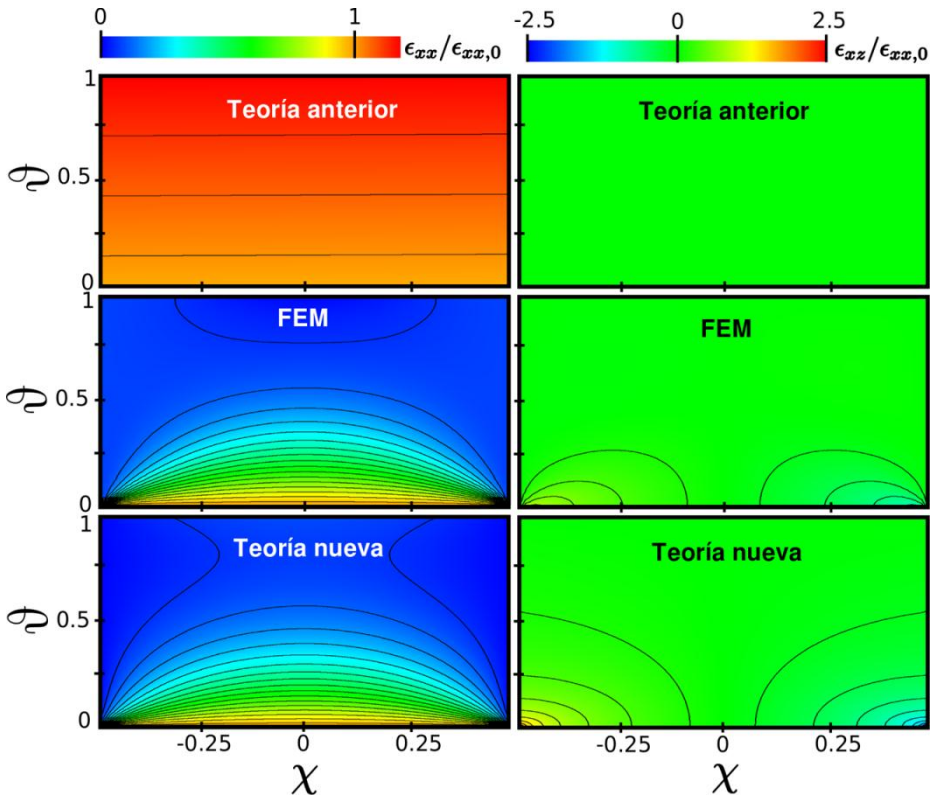
y  $\varepsilon_{xz}$  obtenidas mediante las ecuaciones (4.7) y (4.9) para adsorbatos con  $\lambda_a = 20$  y  $\lambda_a = 1$  respectivamente. En las figuras podemos comparar el resultado de la nueva teoría con efectos de borde, la antigua teoría sin efectos de borde y simulaciones por elementos finitos (FEM). Se puede ver el gran parecido entre las simulaciones por elementos finitos y la nueva teoría la cual ha captado claramente la esencia de los efectos de borde en el adsorbato.



**Figura 4.5.** Comparación de las componentes de deformación  $\varepsilon_{xx}$  y  $\varepsilon_{xz}$  en el interior del adsorbato en el modelo en 2D para un adsorbato con  $\lambda_a = 20$ . Las deformaciones están normalizadas a la componente  $x$  de la deformación inducida por la deflexión de la palanca en el punto  $(x_0, 0)$  ( $\varepsilon_{xx,0}$ ). Se comparan la teoría antigua sin efectos de borde, las simulaciones por elementos finitos (FEM) y la nueva teoría que tiene en cuenta los efectos de borde.

También se pueden observar pequeñas diferencias entre los datos como por ejemplo el hecho de que en las simulaciones por elementos

finitos la componente cruzada de la deformación es cero en los laterales mientras que no lo es en el modelo. También la teoría nueva sobreestima ligeramente el valor de la deformación cruzada y decae un poco más lenta la deformación  $x$  cerca de los bordes. Estas pequeñas diferencias se deben a la aproximación de que la componente  $z$  de la deformación se considera inalterada en el modelo. Sin embargo, esta aproximación es crucial para poder solucionar el problema de manera analítica y como puede verse a simple vista en las figuras 4.5 y 4.6 no supone gran desviación del problema original y permite obtener una forma funcional para cuantificar los efectos de borde que puede utilizarse como punto de partida para posteriores modelos más complicados.



**Figura 4.6.** Comparación de las componentes de deformación  $\epsilon_{xx}$  y  $\epsilon_{xz}$  en el interior del adsorbato en el modelo en 2D para un adsorbato con  $\lambda_a = 1$ . Las deformaciones están normalizadas a la componente  $x$  de la deformación inducida por la deflexión de la palanca en el punto  $(x_0, 0)$  ( $\epsilon_{xx,0}$ ). Se



comparan la teoría antigua sin efectos de borde, las simulaciones por elementos finitos (FEM) y la nueva teoría que tiene en cuenta los efectos de borde. A diferencia del caso de  $\lambda_a = 20$ , en este caso al ser un adsorbato muy corto en relación a su altura la deformación es muy pequeña en casi la totalidad del adsorbato y por tanto se espera que la contribución de la rigidez de este tipo de adsorbatos al cambio en frecuencia sea mínima. En este caso la diferencia entre el modelo antiguo sin efectos de borde y el nuevo es enorme y por tanto el error que se cometería en el cálculo del cambio en frecuencia si no consideramos efectos de borde sería muy considerable.

Una vez que hemos calculado las componentes de la deformación, el siguiente paso es calcular la energía de deformación en el interior del adsorbato y de esta forma obtener finalmente los efectos de rigidez en la frecuencia de resonancia de la palanca. Puesto que la deformación total es la suma de la deformación debida a la deflexión de la palanca más la deformación debida a los efectos de borde y teniendo en cuenta que  $\varepsilon_{xz}^b = 0$  a primer orden en  $z$  según la teoría de Euler-Bernoulli, utilizando la ecuación (1.6) podemos expresar la energía de deformación del adsorbato de la siguiente manera:

$$U_a = \frac{1}{2} \int_0^{h_a} \int_{x_0-L_a/2}^{x_0+L_a/2} E_a \left( (\varepsilon_{xx}^b + \varepsilon_{xx}^e)^2 + 2\varepsilon_{xz}^e{}^2 \right) dx dz \quad (4.10)$$

Hay que notar que esta energía es una energía por unidad de longitud debido a que estamos tratando un problema en dos dimensiones. Al introducir las expresiones (4.7) en la ecuación (4.10) y desarrollar los cuadrados nos aparecen diversos términos provenientes tanto del cuadrado de las sumas infinitas como del producto de estas por la deformación debida a la deflexión de la palanca. Para simplificar un poco, utilizamos la ortogonalidad de los términos de las sumatorias (4.7). Esta propiedad viene expresada como:

$$\int_0^1 \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\vartheta\right) \sin\left(\frac{(2m+1)\pi}{2}\vartheta\right) d\vartheta = \frac{\delta_{nm}}{2} \quad (4.11)$$

$$\int_0^1 \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2}\vartheta\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi}{2}\vartheta\right) d\vartheta = \frac{\delta_{nm}}{2}$$

Donde  $\delta_{nm}$  es la delta de Kronecker definida como  $\delta_{nm} = 1$  si  $n = m$  y  $\delta_{nm} = 0$  si  $n \neq m$ . Utilizando la propiedad de ortogonalidad (4.11) la ecuación (4.10) queda finalmente como:

$$U_a = U_a^b + U_a^e \quad (4.12)$$

Donde  $U_a^b$  es el término correspondiente a la deflexión de la palanca y  $U_a^e$  el término correspondiente a los efectos de borde y vienen dados por:

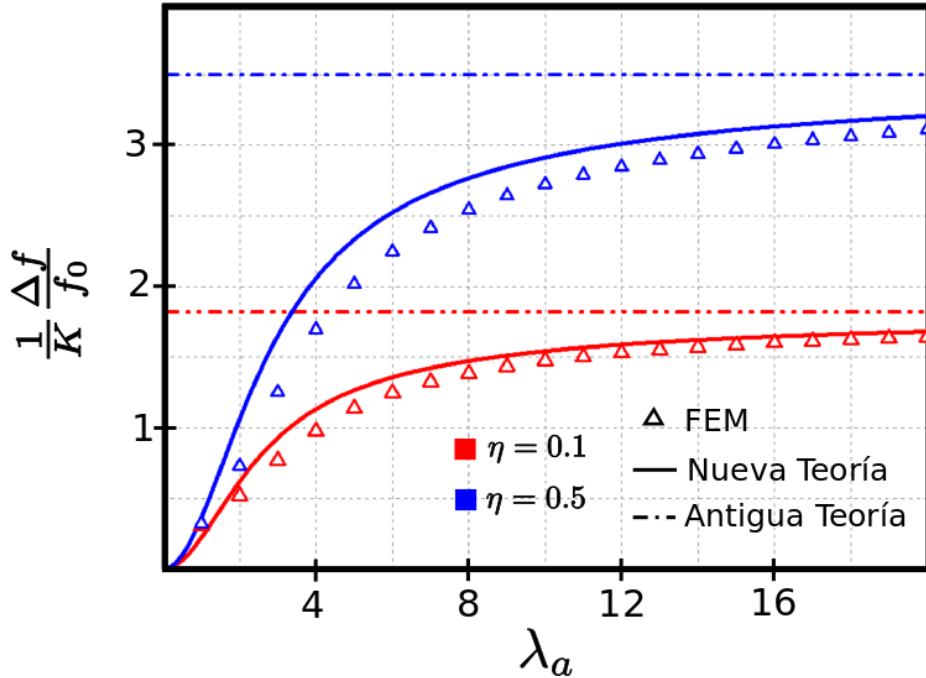
$$U_a^b = \frac{1}{24} E_a A_a h_c^2 (3 + 6\eta + 4\eta^2) w''(x_0)^2 \quad (4.13)$$

$$U_a^e = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\sqrt{2} E_a A_a h_c^2 ((2n+1)\pi + 4(-1)^n \eta)^2 \tanh\left(\frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4\sqrt{2}}\right) w''(x_0)^2}{(2n+1)^5 \pi^5 \lambda_a} \quad (4.14)$$

Utilizando la energía de deformación de la palanca (3.2) podemos obtener el cambio relativo en la energía de deformación del sistema:

$$\frac{\Delta\langle U \rangle}{\langle U_0 \rangle} = K \left( p(\eta) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{96\sqrt{2} ((2n+1)\pi + 4(-1)^n \eta)^2 \tanh\left(\frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4\sqrt{2}}\right)}{(2n+1)^5 \pi^5 \lambda_a} \right) \quad (4.15)$$

Donde  $K = \frac{E_a A_a L_c^4 \psi''(x_0)^2}{E_c A_c \beta_n^4}$ ,  $p(\eta) = 3 + 6\eta + 4\eta^2$  y las áreas del adsorbato y de la palanca viene dadas por  $A_a = L_a h_a$  y por  $A_c = L_c h_c$  respectivamente. Como bien expresa la ecuación (3.6) el cambio relativo en frecuencia debido a la rigidez vendrá dado por la mitad del cambio relativo en energía de deformación. En la figura 4.7 podemos ver la comparación del cambio en frecuencia relativo calculado mediante la nueva teoría, la antigua teoría sin efectos de borde y simulaciones por elementos finitos (FEM).



**Figura 4.7.** Comparación del cambio relativo en frecuencia normalizado por la constante  $K$  en función del parámetro  $\lambda_a$  calculado por la nueva teoría, la antigua teoría y simulaciones por elementos finitos para dos valores distintos de la constante  $\eta$ . Como puede observarse en la figura el cambio relativo en frecuencia (normalizado por la constante  $K$ ) que predice la antigua teoría que no consideraba efectos de borde no depende del parámetro  $\lambda_a$ . Sin embargo, simulaciones por elementos finitos muestran una fuerte dependencia con este parámetro disminuyendo muchísimo el cambio para valores pequeños de  $\lambda_a$ . La nueva teoría predice muy bien el comportamiento observado en las simulaciones captando perfectamente la física de los efectos de borde.

A diferencia de la antigua teoría que no consideraba efectos de borde, la nueva teoría capta muy bien los efectos de borde que se observan en las simulaciones por elementos finitos disminuyendo el cambio en frecuencia para valores bajos de  $\lambda_a$ . La pequeña sobreestimación de la teoría que se observa en la gráfica 4.7 se debe principalmente a la sobreestimación de las componentes de la deformación cerca de los laterales como ya se explicó anteriormente.

La suma infinita que aparece en (4.15) obviamente es convergente pero su función de convergencia no tiene expresión analítica. Sin embargo se puede aproximar por una función más sencilla  $g(\lambda_a, \eta)$  que tenga las mismas propiedades que la función original. Las propiedades más importantes son los límites asintóticos para  $\lambda_a$ : i)  $g(0, \eta) = p(\eta)$  ya que en estos casos los bordes son infinitamente grandes en comparación con la longitud del adsorbato relajándose toda la tensión en el interior y por tanto la contribución del adsorbato a la energía de deformación es nula. ii) En el límite  $\lambda_a \gg 1$ ,  $g(\lambda_a, \eta) = 0$  debido a que los bordes son muy pequeños en comparación a la longitud del adsorbato y por tanto no juegan ningún papel en el problema. Siguiendo la forma funcional de los términos de la suma infinita en (4.15), una función que cumple las propiedades mencionadas viene dada por:

$$g(\lambda_a, \eta) = \frac{B(\eta) \tanh\left(\frac{p(\eta)\lambda_a}{B(\eta)}\right)}{\lambda_a} \quad (4.16)$$

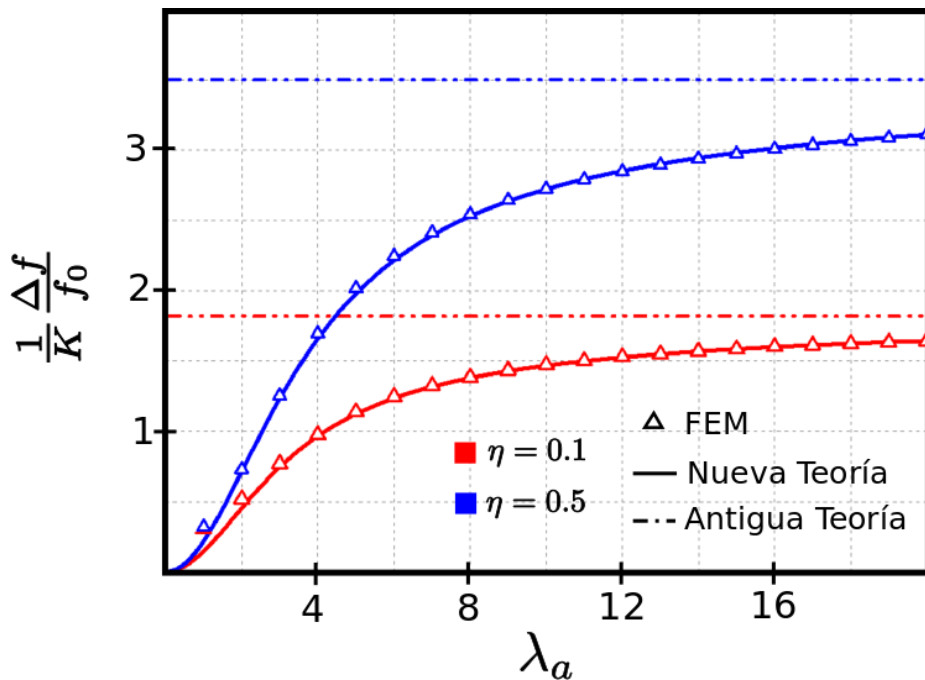
Donde  $B(\eta)$  es una función que dependerá de la forma del adsorbato. En general, el modelo 2D muestra que los efectos de borde producen una disminución del efecto de rigidez del adsorbato sobre la frecuencia de resonancia de la palanca introduciendo una dependencia importante con el parámetro  $\lambda_a$  que viene dada por la fórmula (4.16) y donde las funciones  $p(\eta)$  y  $B(\eta)$  dependen exclusivamente de la forma del adsorbato. Mediante un ajuste numérico con simulaciones por elementos finitos podemos encontrar el valor de estas funciones para cada tipo de adsorbato. En este caso, para el modelo 2D de un rectángulo, la función  $p(\eta)$  ya es conocida y está relacionada con el segundo momento de área. En cuanto a la función  $B(\eta)$ , un estudio mediante simulaciones por elementos finitos nos arroja la siguiente función:

$$B(\eta) \approx 5.45 + 13.92\eta + 10.53\eta^2 \quad (4.17)$$

Por lo tanto el cambio relativo en frecuencia vendrá dado finalmente por una sencilla fórmula:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{K}{2} \left( p(\eta) - \frac{B(\eta) \tanh\left(\frac{p(\eta)\lambda_a}{B(\eta)}\right)}{\lambda_a} \right) \quad (4.18)$$

En la figura 4.8 se muestra la comparación entre las simulaciones por elementos finitos (FEM) y la nueva fórmula (4.18) donde se puede ver un acuerdo excelente dando validez a la forma funcional propuesta (4.16).



**Figura 4.8.** Comparación del cambio relativo en frecuencia normalizado por la constante  $K$  en función del parámetro  $\lambda_a$  calculado por la fórmula (4.18). El acuerdo entre las simulaciones por elementos finitos y la nueva fórmula es muy bueno lo que demuestra que la forma funcional propuesta en la fórmula (4.16) para los efectos de borde es totalmente válida y precisa.

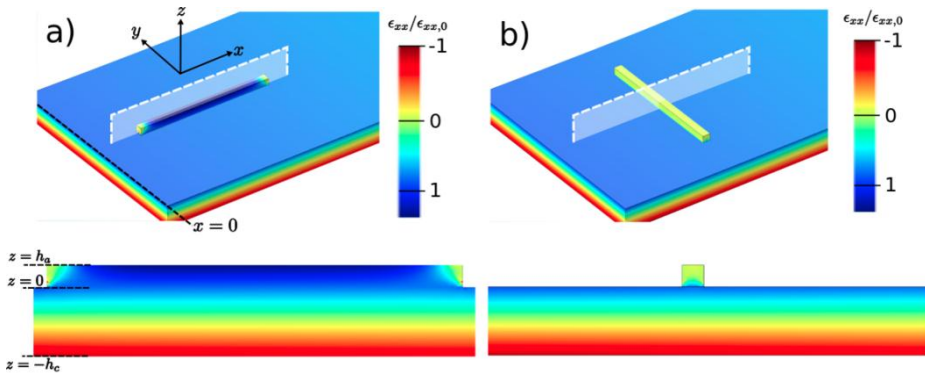
La dependencia del cambio en frecuencia con el parámetro  $\lambda_a$  es fundamental y explica por qué nunca se han observado efectos de

rigidez con adsorbatos tipo partículas esféricas. El valor de  $\lambda_a$  para este tipo de adsorbatos es muy pequeño y por consiguiente el cambio debido a la rigidez será también muy pequeño como muestra la figura 4.8 pudiendo incluso despreciarse. Sin embargo, para adsorbatos cuya extensión es mucho mayor que sus bordes, el valor de  $\lambda_a$  es muy grande y por tanto estaremos en el límite asintótico en donde la teoría antigua sin efectos de borde es válida. Toda la zona entre medias de estos dos límites corresponde a todo tipo de adsorbatos que no se pueden catalogar dentro de los dos grupos anteriores y es en esta zona donde la nueva teoría cobra una importancia fundamental para cuantificar los efectos de rigidez en la frecuencia de resonancia de la palanca.

### **4.3. Extensión a 3D: Importancia de la orientación en adsorbatos sin simetría azimutal.**

Hasta ahora todo el modelo teórico que hemos desarrollado lo hemos hecho en dos dimensiones, en el plano  $xz$ , suponiendo que la tercera coordenada, la coordenada  $y$ , no juega ningún papel en el problema. Si bien es cierto que esta coordenada no es importante para los modos flexurales de una palanca, como bien demuestra el hecho de que en la teoría de Euler-Bernoulli ni los modos de vibración ni la frecuencia dependen de la anchura de la palanca, para el caso de adsorbatos que no tengan simetría alrededor del eje  $z$  la coordenada  $y$  puede jugar un papel importante. Supongamos un adsorbato con forma de paralelepípedo regular de longitud, anchura y espesor dados respectivamente por  $L_a$ ,  $b_a$  y  $h_a$ . Si todas las caras están perfectamente alineadas con las caras de la palanca el cambio en frecuencia viene dado por la fórmula (4.18) con la única diferencia de que en la constante  $K$  en lugar de aparecer las áreas  $A_a$  y  $A_c$  aparecerán los volúmenes  $V_a$  y  $V_c$  ya que ahora estamos trabajando con un modelo tridimensional. Una de las características más importantes de la nueva teoría es el hecho de permitir distintos cambios en la frecuencia para un mismo adsorbato en una misma posición  $x_0$ . Supongamos un adsorbato con un espesor dado por  $h_a$ ,

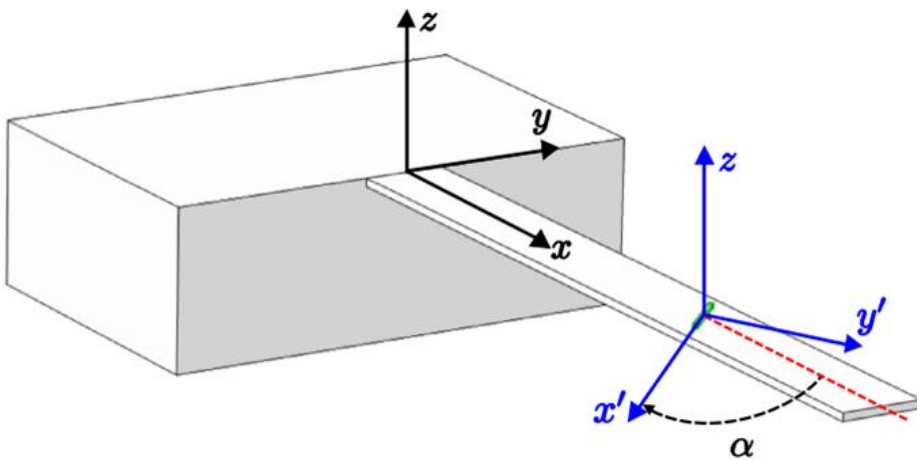
una anchura dada  $b_a = h_a$  y longitud  $L_a \gg h_a$ , este adsorbato se va a comportar como una capa fina con efectos de borde muy pequeños o despreciables. Por otra parte, un adsorbato con el mismo espesor  $h_a$  pero con longitud  $L_a = h_a$  y anchura  $b_a \gg h_a$  tendrá unos efectos de borde muy grandes y el cambio en frecuencia que producirá será muy pequeño o incluso despreciable. Es interesante resaltar que estos dos adsorbatos son exactamente iguales con la única diferencia de que uno está girado 90 grados con respecto al otro. Esta asimetría con respecto a un giro alrededor del eje  $z$  ilustrada en la figura 4.9 no se contemplaba en la teoría antigua porque es una consecuencia debida exclusivamente a los efectos de borde y sin embargo es de vital importancia. Como se puede ver en la figura 4.9 la distribución de la deformación en el interior del adsorbato cambia radicalmente dependiendo de si el adsorbato está longitudinal o transversalmente orientado.



**Figura 4.9.** Distribución de la deformación para un adsorbato cuya longitud es mucho mayor que su espesor y anchura colocado longitudinalmente a), y transversalmente b). Como puede verse en la figura, en el caso longitudinal el adsorbato sufre una deformación prácticamente igual a lo que predice la teoría antigua sin efectos de borde. Para el caso transversal la teoría antigua predice exactamente el mismo estado de deformación que el caso longitudinal y sin embargo vemos que en las simulaciones por elementos finitos el adsorbato apenas se deforma dando una importancia enorme a la orientación.

Si queremos resolver el problema en tres dimensiones debemos por lo tanto averiguar la dependencia con el ángulo de orientación del adsorbato.

Supongamos un adsorbato con forma de paralelepípedo de longitud, anchura y espesor dados respectivamente por  $L_a$ ,  $b_a$  y  $h_a$  y cuyo eje mayor está orientado un ángulo  $\alpha$  con respecto al eje  $x$ . Ahora, además de los dos parámetros fundamentales ( $\eta = \frac{h_a}{h_c}$  y  $\lambda_a = \frac{L_a}{h_a}$ ), tenemos otro parámetro que da cuenta de la anchura del adsorbato y que definimos como  $\mu_a = \frac{b_a}{h_a}$ . Por conveniencia para calcular la energía de deformación del adsorbato con una orientación arbitraria situamos nuestro sistema de referencia orientado con el adsorbato como muestra la figura 4.10.



**Figura 4.10.** Esquema del sistema palanca-adsorbato con el adsorbato girado un ángulo  $\alpha$  con respecto al eje  $x$  del sistema de coordenadas de la palanca. El sistema de referencia para calcular el estado de deformación del adsorbato está representado en azul y está girado un ángulo  $\alpha$  con respecto al sistema de coordenadas de la palanca que se ha estado usando hasta ahora y que se representa en color negro.

De esta manera todas las componentes de la deformación estarán presentes a excepción de la componente  $\varepsilon_{zz}$ . Puesto que se trata de una rotación alrededor del eje  $z$ , las coordenadas  $x$  e  $y$  cambiarán a  $x'$



e  $y'$  mientras que la coordenada  $z$  permanecerá igual. Los pasos a seguir son totalmente análogos a los del modelo 2D, nos fijamos solo en la parte de la deformación debida a los efectos de borde:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx}'^e &= \frac{\partial u_e}{\partial x'} & \varepsilon_{yy}'^e &= \frac{\partial v_e}{\partial y'} & \varepsilon_{zz}'^e &= \frac{\partial w_e}{\partial z} = 0 \\ \varepsilon_{xz}'^e &= \frac{1}{2} \frac{\partial u_e}{\partial z} & \varepsilon_{yz}'^e &= \frac{1}{2} \frac{\partial v_e}{\partial z} & \varepsilon_{xy}'^e &= \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_e}{\partial y'} + \frac{\partial v_e}{\partial x'} \right)\end{aligned}\quad (4.19)$$

Donde los desplazamientos  $u_e$  y  $v_e$  dependen de las tres variables espaciales  $(x', y', z)$  pero por mayor claridad se ha obviado esta dependencia. Las ecuaciones de equilibrio (1.13) correspondientes a los ejes  $x$  e  $y$  aplicadas a las deformaciones (4.19) con coeficiente de Poisson igual a cero vienen dadas por:

$$\begin{aligned}2 \frac{\partial^2 u_e}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u_e}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u_e}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 v_e}{\partial x' \partial y'} &= 0 \\ 2 \frac{\partial^2 v_e}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 v_e}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v_e}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u_e}{\partial x' \partial y'} &= 0\end{aligned}\quad (4.20)$$

Resolviendo el problema mediante simulaciones por elementos finitos se observa que las derivadas cruzadas son muy pequeñas con lo cual para resolver las ecuaciones (4.20) proponemos una solución separable en  $x$  e  $y$  de la forma  $u_e(x', y', z) = u_{ex}(x', z) + u_{ey}(y', z)$  y  $v_e(x', y', z) = v_{ex}(x', z) + v_{ey}(y', z)$  con lo que las ecuaciones (4.20) quedan finalmente como cuatro ecuaciones diferenciales independientes:

$$\begin{aligned}2 \frac{\partial^2 u_{ex}}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u_{ex}}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 u_{ey}}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 u_{ey}}{\partial z^2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 v_{ex}}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 v_{ex}}{\partial z^2} &= 0 \\ 2 \frac{\partial^2 v_{ey}}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2 v_{ey}}{\partial z^2} &= 0\end{aligned}\quad (4.21)$$

Las ecuaciones diferenciales (4.21) se pueden resolver por el método de separación de variables y su solución viene dada por:

$$\begin{aligned}
 u_{ex} &= \sinh\left(\frac{x'\kappa}{\sqrt{2}}\right) (A_1 \cos z\kappa + A_2 \sin z\kappa) \\
 u_{ey} &= \sinh(y'\kappa) (B_1 \cos z\kappa + B_2 \sin z\kappa) \\
 v_{ex} &= \sinh(x'\kappa) (C_1 \cos z\kappa + C_2 \sin z\kappa) \\
 v_{ey} &= \sinh\left(\frac{y'\kappa}{\sqrt{2}}\right) (D_1 \cos z\kappa + D_2 \sin z\kappa)
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Al igual que en el modelo 2D las primeras condiciones de contorno que imponemos son continuidad de las componentes en plano de la deformación  $(\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{xy})$  y cero componentes  $xz$  e  $yz$  en la superficie de arriba del adsorbato:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{xx}^{'e}(x', y', 0) &= \varepsilon_{yy}^{'e}(x', y', 0) = \varepsilon_{xy}^{'e}(x', y', 0) = 0 \\
 \varepsilon_{xz}^{'e}(x', y', h_a) &= \varepsilon_{yz}^{'e}(x', y', h_a) = 0
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Imponiendo las condiciones de contorno (4.23) obtenemos  $A_1 = B_1 = C_1 = D_1 = 0$  y  $\kappa = \frac{(2n+1)\pi}{2h_a}$ . Para calcular las constantes que nos quedan debemos minimizar las componentes de la deformación total en plano sobre las caras perpendiculares análogamente a como se hizo en el caso 2D: aplicamos una minimización de los siguientes funcionales:

$$\begin{aligned}
 &\int_0^{h_a} (\varepsilon_{xx}^{'b} + \varepsilon_{xx}^{'e})^2 dz \Big|_{x'=\pm\frac{L_a}{2}} \\
 &\int_0^{h_a} (\varepsilon_{yy}^{'b} + \varepsilon_{yy}^{'e})^2 dz \Big|_{y'=\pm\frac{b_a}{2}} \\
 &\int_0^{h_a} (\varepsilon_{xy}^{'b} + \varepsilon_{xy}^{'e})^2 dz \Big|_{x'=\pm\frac{L_a}{2}, y'=\pm\frac{b_a}{2}}
 \end{aligned} \tag{4.24}$$

Para minimizar los funcionales (4.24) debemos antes calcular las componentes de la deformación inducida por la deflexión de la palanca en el sistema de referencia del adsorbato. En el sistema de

referencia de la palanca el tensor deformación podemos expresarlo como:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Donde  $\varepsilon_{xx}^b$  viene dado por  $\varepsilon_{xx}^b = -\left(\frac{h_c}{2} + z\right)w''(x_0)^2$ .

Para expresar el tensor en el sistema de referencia del adsorbato, debemos aplicarle una rotación mediante la matriz

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ con lo cual obtenemos:}$$

$$\varepsilon' = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^b \cos^2 \alpha & \varepsilon_{xx}^b \frac{\sin 2\alpha}{2} & 0 \\ \varepsilon_{xx}^b \frac{\sin 2\alpha}{2} & \varepsilon_{xx}^b \sin^2 \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

Por tanto vemos que en el sistema de referencia del adsorbato las componentes  $yy$  y  $xy$  no son cero y la componente  $xx$  esta modificada:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{xx} &= \varepsilon_{xx}^b \cos^2 \alpha \\ \varepsilon'_{yy} &= \varepsilon_{xx}^b \sin^2 \alpha \\ \varepsilon'_{xy} &= \varepsilon_{xx}^b \frac{\sin 2\alpha}{2} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Si minimizamos los funcionales (4.24) utilizando las ecuaciones (4.27) obtenemos las siguientes expresiones para las constantes  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  y  $D_2$ :

$$\begin{aligned}
 A_2 &\approx \tau_n \operatorname{sech} \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4\sqrt{2}} \right) \cos^2 \alpha \\
 B_2 &\approx \frac{\tau_n \sqrt{2} \sinh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{8} \right)^2 \sin 2\alpha}{\left( \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4} \right) \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4} \right) - 1 \right)} \\
 C_2 &\approx \frac{\tau_n \sqrt{2} \sinh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{8} \right)^2 \sin 2\alpha}{\left( \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4} \right) \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4} \right) - 1 \right)} \\
 D_2 &\approx \tau_n \operatorname{sech} \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4\sqrt{2}} \right) \cos^2 \alpha
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

Donde  $\tau_n = \frac{4\sqrt{2}h_c^2\eta((2n+1)\pi+4(-1)^n\eta)w''(x_0)}{(2n+1)^3\pi^3}$  y  $n$  es un número entero mayor o igual que cero con lo cual podemos renombrar las constantes (4.28) como  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  y  $D_n$  para que hagan referencia a este número. Los desplazamientos  $u$  y  $v$  debidos a los efectos de borde vienen finalmente dados por:

$$\begin{aligned}
 u_e(x', y', z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( A_n \sinh \left( \frac{x'\kappa}{\sqrt{2}} \right) + B_n \sinh(y'\kappa) \right) \sin z\kappa \\
 v_e(x', y', z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left( D_n \sinh \left( \frac{y'\kappa}{\sqrt{2}} \right) + C_n \sinh(x'\kappa) \right) \sin z\kappa
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

Donde  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  y  $D_n$  vienen dadas por las ecuaciones (4.28) y  $\kappa = \frac{(2n+1)\pi}{2h_a}$ . A partir de (4.29) se pueden calcular las diferentes componentes de la deformación:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon'_{xx} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A_n(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}h_a} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi\vartheta}{2}\right) \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_x}{2\sqrt{2}}\right) \\
 \varepsilon'_{yy} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{D_n(2n+1)\pi}{2\sqrt{2}h_a} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi\vartheta}{2}\right) \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_y}{2\sqrt{2}}\right) \\
 \varepsilon'_{xy} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)\pi}{4h_a} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi\vartheta}{2}\right) \left( C_n \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_x}{2}\right) + B_n \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_y}{2}\right) \right) \\
 \varepsilon'_{xz} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)\pi}{4h_a} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi\vartheta}{2}\right) \left( A_n \sinh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_x}{2\sqrt{2}}\right) + B_n \sinh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_y}{2\sqrt{2}}\right) \right) \\
 \varepsilon'_{yz} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+1)\pi}{4h_a} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi\vartheta}{2}\right) \left( C_n \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_x}{2\sqrt{2}}\right) + D_n \cosh\left(\frac{(2n+1)\pi\chi_y}{2\sqrt{2}}\right) \right)
 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Donde se ha hecho el cambio de variable  $\chi_x = \frac{x'}{h_a}$ ,  $\chi_y = \frac{y'}{h_a}$  y  $\vartheta = \frac{z}{h_a}$ .

Al igual que en caso 2D podemos utilizar las propiedades de ortogonalidad de los términos en las sumatorias para simplificar la energía de deformación del adsorbato. Usando el mismo procedimiento de simplificación que en el modelo 2D podemos calcular la variación relativa de frecuencia que viene dada por (véase apéndice 1 para más detalle):

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta f}{f_0} &= \frac{K}{2} (p(\eta) - g(\lambda_a, \eta) \cos^4 \alpha \\
 &\quad - g(\mu_a, \eta) \sin^4 \alpha - g_{45}(\lambda_a, \mu_a, \eta) \sin^2 2\alpha)
 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Donde en este caso la constante  $K$  viene dada por  $K = \frac{E_a V_a L_c^4 \psi''(x_0)^2}{E_c V_c \beta_n^4}$

y la función  $g_{45}(\lambda_a, \mu_a, \eta)$  da cuenta de la componente cruzada de la energía de deformación y viene dada por:

$$\begin{aligned}
 g_{45}(\lambda_a, \mu_a, \eta) &= a_0(\lambda_a, \mu_a, \eta)(a_1(\lambda_a, \mu_a, \eta) + a_1(\mu_a, \lambda_a, \eta) \\
 &\quad + a_2(\lambda_a, \mu_a, \eta))
 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Donde  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  vienen dadas por:

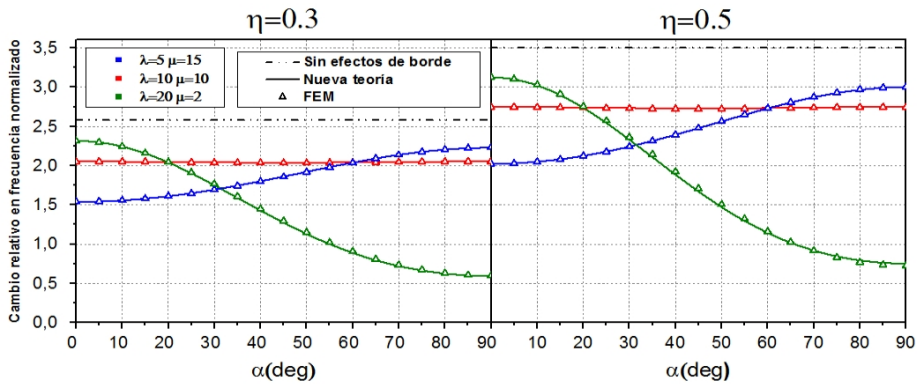
$$a_0(\lambda_a, \mu_a, \eta) = \frac{4p(\eta) \sinh\left(\frac{B_{45}(\eta)\lambda_a}{2}\right)^2 \sinh\left(\frac{B_{45}(\eta)\mu_a}{2}\right)^2}{B_{45}(\eta)^2 \lambda_a \mu_a (1 - \cosh(B_{45}(\eta)\lambda_a) \cosh(B_{45}(\eta)\mu_a))^2}$$

$$a_1(\lambda_a, \mu_a, \eta) = B_{45}(\eta) \lambda_a \coth\left(\frac{B_{45}(\eta)\mu_a}{2}\right) \left( \cosh(B_{45}(\eta)\mu_a) \cosh\left(\frac{B_{45}(\eta)\lambda_a}{2}\right)^2 - 1 \right) \quad (4.33)$$

$$a_2(\lambda_a, \mu_a, \eta) = -\sinh(B_{45}(\eta)\lambda_a) \sinh(B_{45}(\eta)\mu_a)$$

La función  $B_{45}(\eta)$  debe calcularse numéricamente y viene dada por:

$$B_{45}(\eta) \approx 0.90 - 0.34\eta + 0.16\eta^2 \quad (4.34)$$



**Figura 4.11.** Comparación del cambio relativo en frecuencia normalizado por la constante  $K$  en función del ángulo de orientación del adsorbato para distintos valores de  $\eta$ ,  $\lambda_a$  y  $\mu_a$  obtenido por simulaciones por elementos finitos (FEM) y por la nueva teoría.

Puede comprobarse que la fórmula para el cambio relativo en frecuencia (4.31) se reduce a la fórmula del caso 2D (4.18) para  $\alpha = 0$  y  $\alpha = \pi/2$ . Además, para los casos asintóticos de  $\lambda_a \gg 1, \mu_a \gg 1$  y  $\lambda_a = 0, \mu_a = 0$  la fórmula se reduce a la fórmula sin efectos de borde y a cero respectivamente. En la figura 4.11 se compara el cambio relativo en frecuencia normalizado por la constante  $K$  en función del ángulo de orientación del adsorbato para distintos valores de  $\eta$ ,  $\lambda_a$  y  $\mu_a$  obtenido por simulaciones por elementos finitos y por la nueva teoría donde claramente se ve un excelente acuerdo entre ambos. Como puede comprobarse en la figura, cuanto mayor sea la diferencia

entre  $\lambda_\alpha$  y  $\mu_\alpha$  mayor es la variación del cambio en frecuencia con el ángulo de orientación. Por ejemplo, para el caso de  $\lambda_\alpha = \mu_\alpha = 10$  (color rojo) apenas se observa cambio alguno con la orientación mientras que para el caso de  $\lambda_\alpha = 20$  y  $\mu_\alpha = 2$  la diferencia entre adsorción con  $\alpha = 0$  y  $\alpha = 90$  es enorme en términos relativos.

#### 4.4. Coeficiente de Poisson de la palanca y efectos de anclaje.

Anteriormente hemos visto que el efecto de rigidez de un adsorbato en la frecuencia de resonancia de la palanca se debe principalmente a una variación de la energía de deformación correspondiente a la componente  $\varepsilon_{xx}$ . Esto es debido a que los modos flexurales no tienen dependencia con la coordenada  $y$  cuando el coeficiente de Poisson de la palanca es igual a cero. Sin embargo, cuando el coeficiente de Poisson de la palanca no es cero, los modos flexurales tienen una ligera dependencia con la coordenada  $y$  introduciendo una componente  $\varepsilon_{yy}$  de deformación que puede transmitirse al adsorbato, o lo que es lo mismo, el adsorbato puede ejercer resistencia a este ligero movimiento transversal de la palanca cambiando así el efecto de rigidez. Aunque este efecto es pequeño, podría ser importante para palancas con un coeficiente de Poisson elevado y una anchura no mucho más pequeña que su longitud y por tanto es necesaria su cuantificación. Recordando el capítulo 1, la deflexión de una viga cuya anchura y espesor son mucho más pequeños que su longitud se caracteriza por que las componentes de la tensión  $\sigma_{zz}$  y  $\sigma_{yy}$  son despreciables frente a la componente  $\sigma_{xx}$ . Esto hace que las componentes de la deformación vengan dadas por las ecuaciones (1.17), es decir, la deformación  $\varepsilon_{yy}$  no es cero sino que viene dada por:

$$\varepsilon_{yy} = \nu z w_0''(x) \quad (4.35)$$

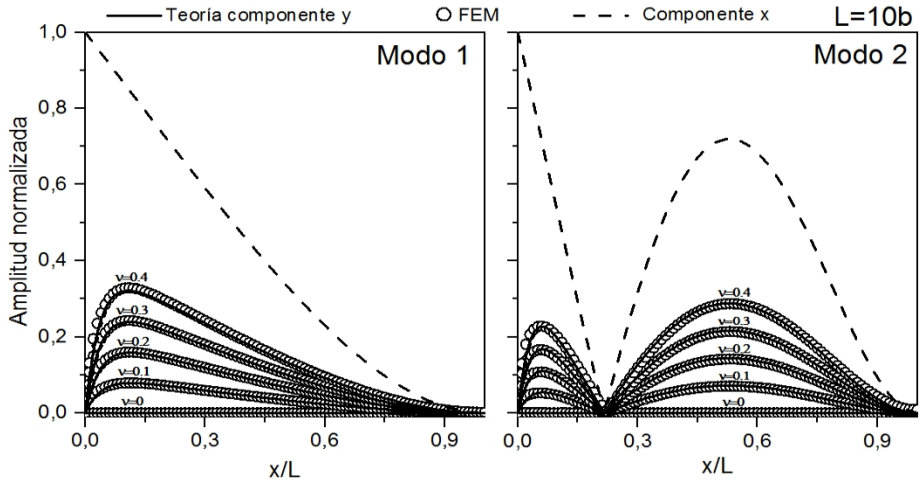
Este efecto es obviamente más importante cuanto mayor sea la anchura de la estructura. Cuando consideramos los modos flexurales

de una palanca ocurre exactamente lo mismo, es decir,  $\sigma_{zz}$  y  $\sigma_{yy}$  son despreciables frente a  $\sigma_{xx}$  y esto ocurre incluso para cuando la anchura de la palanca no es despreciable frente a su longitud y pasamos ya a tener una estructura tipo placa delgada rectangular. Es por esta razón por la que la frecuencia de resonancia de los modos flexurales de estas estructuras depende muy débilmente de la anchura y del coeficiente de Poisson. Por otra parte, la ecuación (4.35) no tiene en cuenta un aspecto muy importante de las palancas, y es que una palanca tiene el movimiento restringido en  $y$  debido al anclaje<sup>49, 54, 114</sup>. Puesto que la zona cerca del anclaje es una zona muy sensible para medir rigidez, debemos tener este efecto presente en nuestro modelo. La manera de corregir este efecto es introducir un factor de anclaje a partir de las ecuaciones obtenidas en el capítulo 2 de esta tesis. En las ecuaciones (2.22) vimos que el anclaje producía una corrección a la curvatura en  $y$  que viene dada por un factor  $\left(1 - e^{-\frac{x\alpha(v)}{b}}\right)$  donde  $\alpha(v)$  viene dada por la ecuación (2.18). Por tanto la deformación  $\varepsilon_{yy}$  incluyendo el efecto de anclaje vendrá finalmente dada por:

$$\varepsilon_{yy} = v z \left(1 - e^{-\frac{x\alpha(v)}{b}}\right) w_0''(x) \quad (4.36)$$

En la figura 4.12 podemos ver el cuadrado de la curvatura y normalizada e integrada a lo largo de la sección transversal de la palanca en función de la posición  $x$  calculado mediante simulaciones por elementos finitos y mediante la fórmula (4.36) con un acuerdo excelente. Se puede ver claramente la linealidad con el coeficiente de Poisson y la caída exponencial cerca del anclaje que prevé la fórmula (4.36).





**Figura 4.12.** Cuadrado de la curvatura y normalizada al valor del cuadrado de la curvatura  $x$  en el anclaje integrado a lo largo de la sección transversal de la palanca en función de  $x$  para los dos primeros modos flexurales y para distintos valores del coeficiente de Poisson. En la gráfica se comparan los valores obtenidos con la fórmula (4.36) (línea continua) y los valores obtenidos mediante simulaciones por elementos finitos (símbolos). El cuadrado de la curvatura  $x$  está representado por la línea discontinua.

Esta deformación en  $y$  se puede expresar en función de la deformación en  $x$  como  $\varepsilon_{yy} = -\theta_\nu \varepsilon_{xx}$  donde  $\theta_\nu = \nu \left(1 - e^{-\frac{x\alpha(\nu)}{b}}\right)$  de manera que el tensor de deformación debido a la deflexión de la palanca vendrá dado por:

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^b & 0 & 0 \\ 0 & -\theta_\nu \varepsilon_{xx}^b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

En el sistema de referencia del adsorbato este tensor se puede expresar como:

$$\hat{\varepsilon}' = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx}^b (\cos^2 \alpha - \theta_\nu \sin^2 \alpha) & \varepsilon_{xx}^b (1 + \theta_\nu) \frac{\sin 2\alpha}{2} & 0 \\ \varepsilon_{xx}^b (1 + \theta_\nu) \frac{\sin 2\alpha}{2} & \varepsilon_{xx}^b (\sin^2 \alpha - \theta_\nu \cos^2 \alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

Las ecuaciones (4.28) cambian de manera acorde al nuevo tensor de deformación (4.38):

$$\begin{aligned}
 A_n &\approx \tau_n \operatorname{sech} \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4\sqrt{2}} \right) (\cos^2 \alpha - \theta_v \sin^2 \alpha) \\
 B_n &\approx \frac{\tau_n \sqrt{2} \sinh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{8} \right)^2 (1 + \theta_v) \sin 2\alpha}{\left( \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4} \right) \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4} \right) - 1 \right)} \\
 C_n &\approx \frac{\tau_n \sqrt{2} \sinh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{8} \right)^2 (1 + \theta_v) \sin 2\alpha}{\left( \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\lambda_a}{4} \right) \cosh \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4} \right) - 1 \right)} \\
 D_n &\approx \tau_n \operatorname{sech} \left( \frac{(2n+1)\pi\mu_a}{4\sqrt{2}} \right) (\sin^2 \alpha - \theta_v \cos^2 \alpha)
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

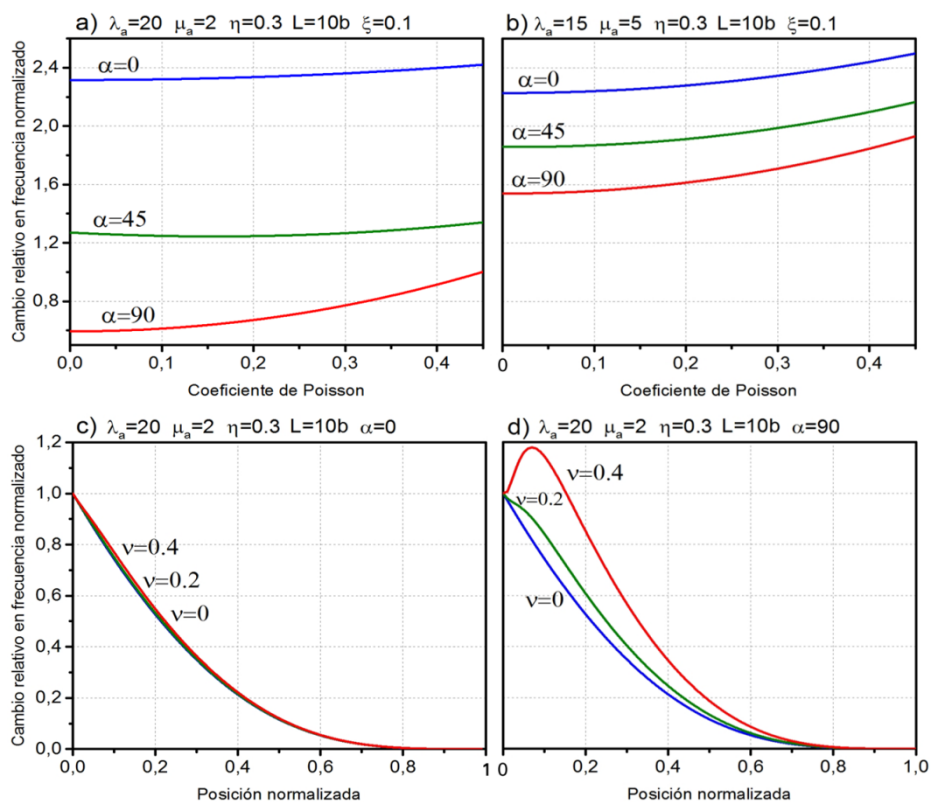
Igualmente el cambio relativo en frecuencia también cambiará acorde al nuevo tensor de deformación:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{K}{2} (p(\eta)(1 + \theta_v^2) - \Xi_0 \cos^4 \alpha - \Xi_{90} \sin^4 \alpha - \Xi_{45} \sin^2 2\alpha) \tag{4.40}$$

Donde  $\Xi_0 = g(\lambda_a, \eta) + \theta_v^2 g(\mu_a, \eta)$ ,  $\Xi_{90} = g(\mu_a, \eta) + \theta_v^2 g(\lambda_a, \eta)$  y  $\Xi_{45} = g_{45}(\lambda_a, \mu_a, \eta)(1 + \theta_v)^2 - \frac{1}{2}\theta_v(g(\mu_a, \eta) + g(\lambda_a, \eta))$ .

En la figura 4.13 se puede observar el efecto del coeficiente de Poisson de la palanca y el efecto de anclaje sobre el cambio relativo en frecuencia. Podemos observar claramente un aumento del cambio debido a la aparición de la componente  $y$  de la deformación que aumenta con el coeficiente de Poisson. Obviamente el efecto es de mayor relevancia para adsorbatos cuya longitud en el eje transversal es mucho mayor que en el eje longitudinal ( $\lambda_a \gg \mu_a$  y ángulo de adsorción de 90 grados) puesto que en ese caso la energía correspondiente a la componente  $y$  de la deformación será mayor en comparación a la energía correspondiente a la componente  $x$ . Este efecto se puede observar claramente en la figura 4.13c y 4.13d donde tenemos un adsorbato de  $\lambda_a = 20$  y  $\mu_a = 2$ . En el primer caso, al estar orientado a cero grados, la longitud a lo largo del eje transversal

es mucho menor que la longitud sobre el eje longitudinal y por tanto la componente  $y$  de la deformación es pequeña en comparación con la componente  $x$  haciendo que el efecto del coeficiente de Poisson y de anclaje sean pequeños. Sin embargo, cuando el adsorbato está orientado a 90 grados tenemos el caso contrario y la componente  $y$  de la deformación cobra mucha relevancia haciendo que el efecto se note mucho. Se puede observar también en la figura 4.13d la caída exponencial debida al anclaje para coeficientes de Poisson altos. En este caso la longitud de la palanca que se tomó fue de 10 veces la anchura. Para palancas más anchas este efecto de anclaje se hará cada vez más relevante.



**Figura 4.13.** Influencia del coeficiente de Poisson y el efecto de anclaje en el cambio relativo en frecuencia. En a) y b) se representa el cambio relativo en frecuencia normalizado por la constante  $K$  en función del coeficiente de Poisson para dos casos distintos de  $\lambda_a$  y  $\mu_a$  y para la posición  $\xi = \frac{x}{L} = 0.1$ . Se puede observar claramente el aumento del cambio relativo en frecuencia

*debido a la influencia de la componente  $\varepsilon_{yy}$ . En c) y en d) se representa el cambio relativo en frecuencia en función de la posición normalizada para  $\lambda_a = 20$  y  $\mu_a = 2$ , y para ángulos de adsorción de 0 y 90 grados. En estos casos el cambio está normalizado al valor obtenido en la posición  $x=0$  y para  $v = 0$  con  $\alpha = 0$  y  $\alpha = 90$  respectivamente.*

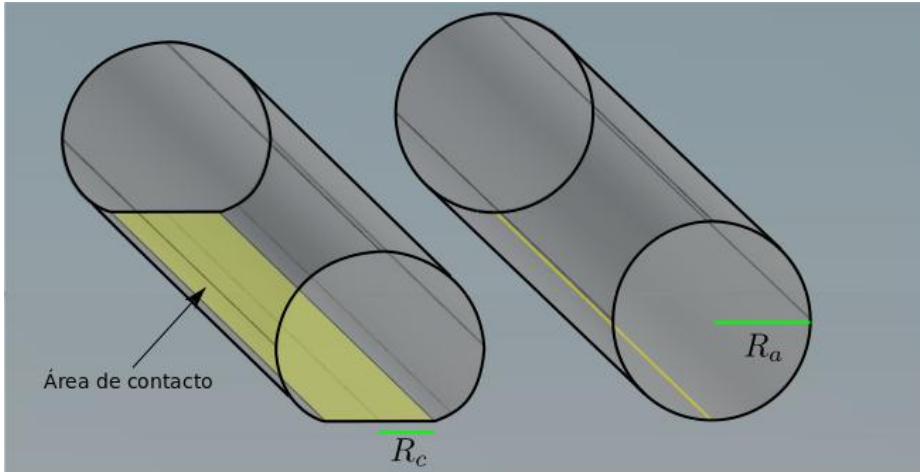
#### **4.5. Adsorbatos con forma cilíndrica y efecto del área de contacto.**

Hasta ahora hemos considerado el adsorbato como un paralelepípedo cuya área de contacto con la palanca es justo su cara inferior. Sin embargo, un adsorbato real no tiene, por lo general, forma de paralelepípedo y el área de contacto puede variar dependiendo de las fuerzas de interacción que existen entre la palanca y el propio adsorbato<sup>115</sup>. Aunque estos efectos son pequeños debido a que cualquier adsorbato que no tenga una forma altamente irregular siempre se puede aproximar por un paralelepípedo equivalente, cuando necesitamos una alta precisión en la medida de la rigidez debemos tener en cuenta el efecto de la forma y el área de contacto en la fórmula (4.40). Un parámetro especialmente relevante es la proyección del área de contacto a lo largo del eje de la palanca. Supongamos un adsorbato con forma cilíndrica que se adsorbe lateralmente sin sufrir ninguna deformación. En este caso el contacto entre el adsorbato y la palanca viene dado por una sola línea. Si el eje del cilindro está orientado a lo largo del eje  $y$ , la proyección a lo largo del eje  $x$  del contacto es un único punto y es imposible que el adsorbato ofrezca ninguna resistencia al movimiento y por tanto el efecto de rigidez será nulo. Si la fuerza de interacción es tal que el cilindro se deforma aumentando así la superficie de contacto, la proyección sobre el eje  $x$  ya no será un punto sino un segmento, con lo cual podrá ejercer resistencia y el efecto de rigidez no será nulo.

Como se ha mencionado anteriormente en este capítulo, la física del efecto de borde es la misma independientemente de la forma del adsorbato. La estructura funcional de la fórmula (4.40) se mantiene

intacta y lo único que cambian son las funciones  $p$  y  $B$  que ahora no solo dependerán del parámetro  $\eta$  sino también del área de contacto. Estas funciones serán distintas para cada tipo de adsorbato y se deben calcular numéricamente. En este apartado calcularemos estas funciones para el caso concreto de un adsorbato con forma cilíndrica con una deformación moderada debido a las fuerzas de interacción con la superficie. El hecho de considerar este caso es debido a que las entidades biológicas con forma cilíndrica son muy comunes. Algunos ejemplos son el virus del tabaco mosaico (TMV) o las bacterias de tipo bacilo como *E. coli*, *Salmonella*, *tuberculosis*, etc.

En primer lugar debemos redefinir los parámetros que aparecen en la teoría. Sea un cilindro de radio  $R_a$  y longitud  $L_a$ , redefinimos los parámetros  $\eta = \frac{2R_a}{h_c}$  y  $\lambda_a = \frac{L_a}{2R_a}$ . De esta forma el parámetro  $\lambda_a$  corresponde al eje longitudinal del cilindro y es independiente de la deformación debida a las fuerzas de interacción con la superficie de la palanca. Dicha deformación la cuantificamos mediante el radio de contacto entre la sección transversal del cilindro y la superficie de la palanca (Figura 4.14). Sea  $R_c$  dicho radio de contacto, definimos el parámetro  $\mu_a \equiv r = \frac{R_c}{R_a}$ . Esta definición de  $\mu_a$  está justificada por lo que se ha mencionado al principio de la sección, un cilindro sin ninguna deformación tiene un contacto con la palanca que es una línea, de manera que la proyección sobre el eje longitudinal de la palanca cuando está orientado transversalmente es un punto y por consiguiente el efecto de rigidez es nulo en este caso.



**Figura 4.14.** Dibujo esquemático de un cilindro sin deformar y un cilindro deformado debido a las fuerzas de interacción con la superficie de la palanca. La zona amarilla muestra el área de contacto con la superficie de la palanca donde podemos observar como para el cilindro sin deformar dicha área es en realidad una sola línea.

Un aspecto a tener en cuenta es que debido a la forma cilíndrica del adsorbato, la función  $B$  que aparece en la fórmula (4.16) y que está definida en la ecuación (4.17) será distinta para la orientación transversal que para la orientación longitudinal. Por consiguiente los coeficientes  $\Xi_0$ ,  $\Xi_{90}$  y  $\Xi_{45}$  que aparecen en la fórmula (4.40) podrán escribirse como:

$$\begin{aligned}\Xi_0 &= g_0(\lambda_a, r, \eta) + \theta_v^2 g_{90}(\lambda_a, r, \eta) \\ \Xi_{90} &= g_{90}(\lambda_a, r, \eta) + \theta_v^2 g_0(\lambda_a, r, \eta) \\ \Xi_{45} &= g_{45}(\lambda_a, r, \eta)(1 + \theta_v)^2 - \frac{\theta_v}{2}(g_0(\lambda_a, r, \eta) + g_{90}(\lambda_a, r, \eta))\end{aligned}\quad (4.41)$$

Donde las funciones  $g_0$  y  $g_{90}$  vienen dadas por la fórmula (4.16) con la única diferencia que la función  $p$  ahora dependerá también del parámetro  $r$  y la función  $B$  será distinta en cada caso. Igualmente, la función  $g_{45}$  que vendrá dada por la ecuación (4.32) tendrá la nueva función  $p$  y una nueva función  $B_{45}$  que no solo puede depender del parámetro  $\eta$  sino también del parámetro  $r$ . Por lo tanto el problema se reduce a encontrar la dependencia funcional de cuatro funciones con los parámetros  $\eta$  y  $r$ :  $p(\eta, r)$ ,  $B_0(\eta, r)$ ,  $B_{90}(\eta, r)$  y  $B_{45}(\eta, r)$ .

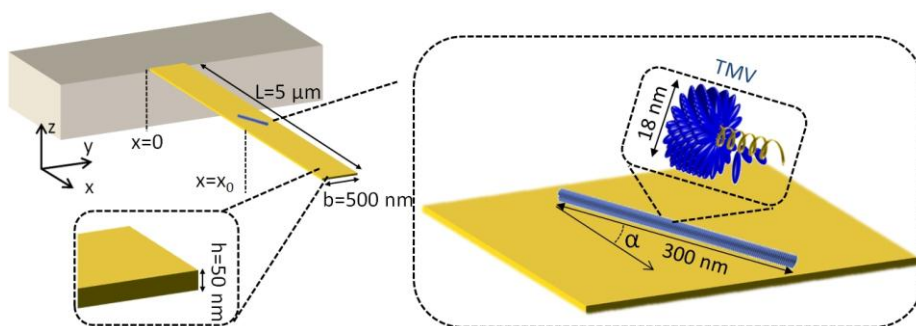
Para encontrar dichas funciones se realizaron simulaciones por elementos finitos utilizando el software comercial COMSOL Multiphysics con el módulo de *Structural Mechanics* en dos pasos: i) Simulación de contacto entre la superficie de la palanca y un cilindro aplicando una fuerza volumétrica en el cilindro. Mediante esta simulación se obtiene la geometría del cilindro deformado y el área de contacto entre el cilindro y la superficie. ii) Simulación para calcular la frecuencia de la estructura conjunta formada por la palanca y el cilindro deformado.

Se hicieron simulaciones variando tanto la fuerza de contacto aplicada como los parámetros  $\eta$  y  $\lambda_\alpha$  para tres ángulos de orientación diferentes:  $\alpha = 0$ ,  $\alpha = 45$  y  $\alpha = 90$ . Los datos obtenidos en las simulaciones fueron ajustados en función de  $\lambda_\alpha$  a la ecuación (4.40) dejando libres los parámetros  $p$ ,  $B_0$ ,  $B_{90}$  y  $B_{45}$  que dependen de  $\eta$  y de  $r$ . El coeficiente  $R^2$  en todos los ajustes fue al menos de 0.999 en un total de 1950 curvas. Las funciones que se obtuvieron fueron las siguientes:

$$\begin{aligned}
 p(\eta, r) &= 3 + 6\eta + 3.75\eta^2 - (2.54\eta + 1.27\eta^2)r \\
 &\quad - (0.94\eta + 1.31\eta^2)r^2 \\
 B_0(\eta, r) &= 9.33 + 25.18\eta + 10.83\eta^2 \\
 &\quad - (11.25 + 35.86\eta + 12.88\eta^2)r \\
 &\quad - (5.83 + 17.19\eta + 2.13\eta^2)r^2 \\
 B_{90}(\eta, r) &= 2.53 + 7.10\eta + 11.56\eta^2 - (0.42 + 3.5\eta + 10\eta^2)r \\
 B_{45}(\eta, r) &= 1.07 - 0.09\eta + 0.29\eta^2
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

Finalmente, para comprobar la teoría se hicieron simulaciones por elementos finitos del caso particular de la adsorción del virus del tabaco mosaico (TMV) en una palanca de nitruro de silicio de  $5 \mu m$  de largo por  $500 nm$  de anchura por  $50 nm$  de espesor para diferentes orientaciones del adsorbato y diferentes fuerzas de adhesión. La densidad y coeficiente de Poisson para la palanca son de  $3187 kg/m^3$  y  $0.23$  respectivamente<sup>58</sup>. Debido al reducido espesor de la palanca se sabe que el módulo de Young del nitruro de silicio desciende notablemente su valor<sup>116</sup> y en este caso se usó un valor de  $104 GPa$ . El TMV es un virus muy estudiado mediante diferentes técnicas y por

tanto su estructura, masa y propiedades mecánicas están bien establecidas en la literatura<sup>117-119</sup>. Se trata de un virus con forma cilíndrica formado por aproximadamente 2130 proteínas idénticas dispuestas en una estructura de hélice de 300 nm de largo con un diámetro de 18 nm. Se ha calculado una masa molecular de 40.5 MDa lo que le confiere una densidad promedio de 880 kg/m<sup>3</sup>. El módulo de Young se ha medido mediante experimentos de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) obteniéndose un valor del orden de 6 GPa. La figura 4.15 muestra un esquema de la palanca utilizada junto con el TMV.

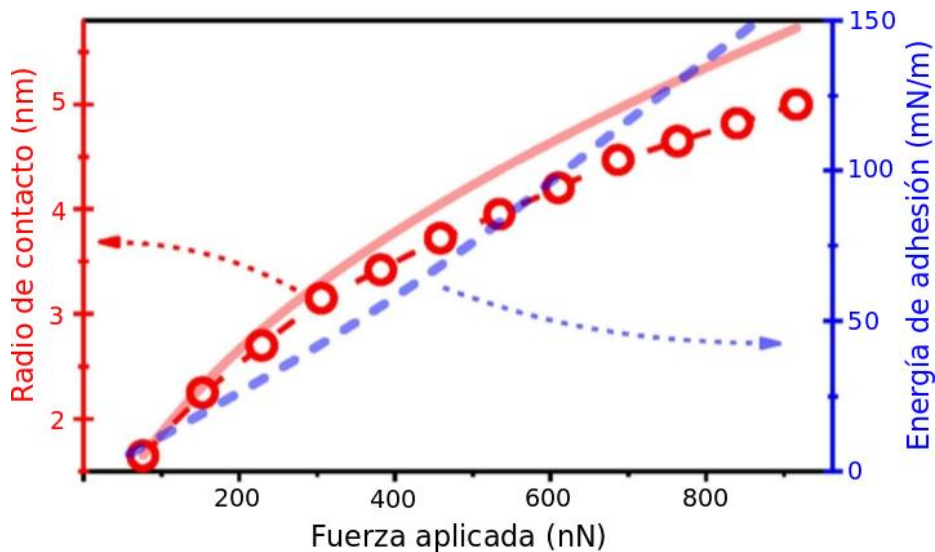


**Figura 4.15.** Dibujo esquemático de la palanca de nitruro de silicio utilizada en las simulaciones por elementos finitos junto con el TMV.

Para tener en cuenta el efecto de la deformación del TMV y el área de contacto con la superficie de la palanca se hicieron simulaciones por elementos finitos del contacto de la misma forma anteriormente mencionada utilizando diferentes fuerzas de adhesión desde 75 hasta 920 nN que son valores comunes en la literatura<sup>115, 120</sup>. En la figura 4.16 se puede ver el radio de contacto obtenido mediante las simulaciones en función de la fuerza aplicada. También se muestran los valores que predice el modelo de contacto de Hertz<sup>121</sup> y la energía de adhesión calculada mediante el modelo de Barquins para el contacto entre un cilindro deformable y una superficie plana<sup>122, 123</sup>. Los valores obtenidos para la energía de adhesión están en un rango entre 5 a 150 mN/m los cuales se corresponden con valores típicos



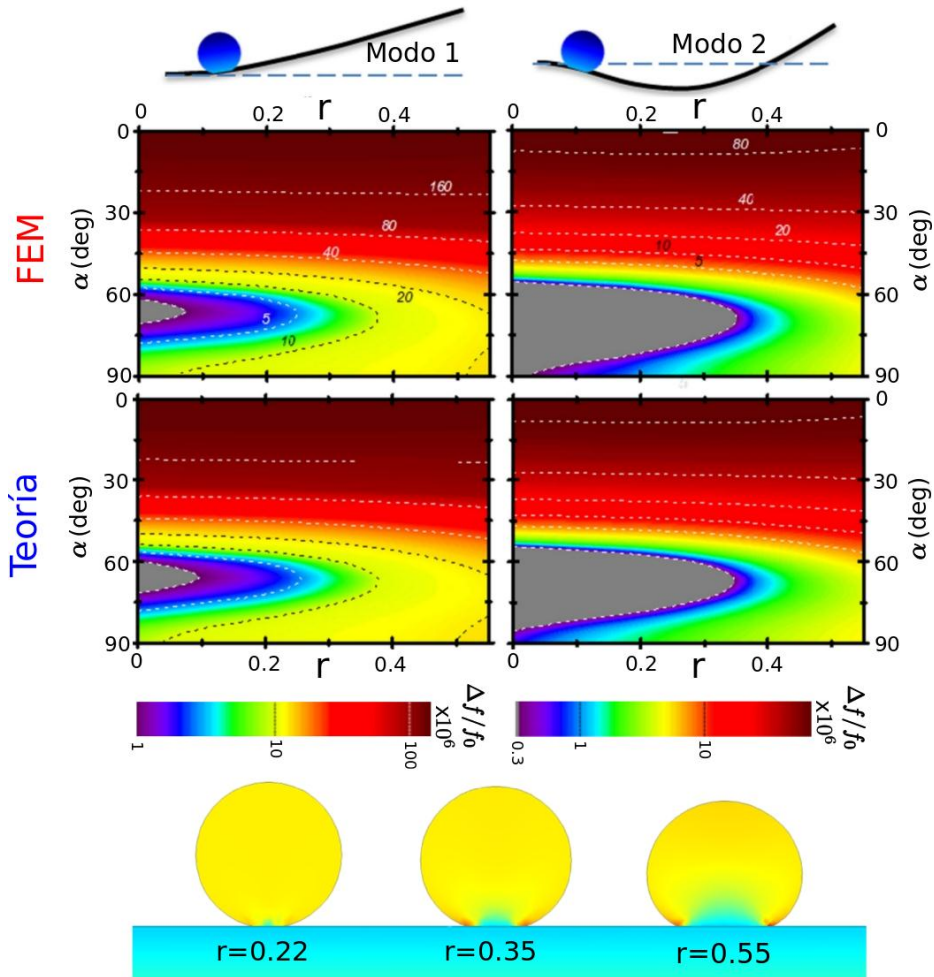
encontrados cuando la interacción entre el virus y la palanca está dominada por fuerzas de van der Waals<sup>115</sup>.



**Figura 4.16.** Radio de contacto entre la palanca y el TMV calculado mediante simulaciones por elementos finitos (símbolos rojos) y mediante el modelo de contacto de Hertz (línea continua) en función de la fuerza aplicada. En el eje de la derecha se representa la energía de adhesión que predice el modelo de Barquins para el contacto entre un cilindro deformable y una superficie plana (línea azul discontinua).

Finalmente se hicieron simulaciones para calcular el cambio en frecuencia relativo de los dos primeros modos flexurales de la palanca para distintas orientaciones y distintas fuerzas de adhesión. El TMV se situó a 500 nm del extremo anclado de la palanca. Se eligió esta posición debido a que está cerca del extremo anclado y por tanto el efecto de rigidez es mayor. La figura 4.17 muestra la comparación entre los resultados obtenidos mediante las simulaciones y los resultados obtenidos mediante el modelo teórico. Se puede observar como la influencia del radio de contacto es muy pequeña para el caso en el que el TMV está orientado longitudinalmente. Conforme el ángulo de orientación va acercándose a 90, la influencia del radio de contacto es cada vez mayor. Una característica importante a tener en cuenta es que el mínimo cambio relativo se produce para un ángulo algo más pequeño que 90 grados. La razón es que debido al

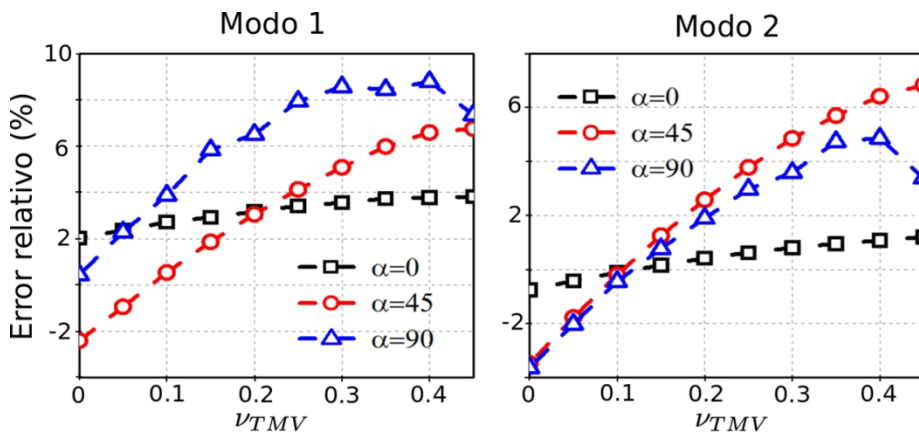
coeficiente de Poisson de la palanca la deformación transversal en el interior del virus está jugando un papel importante, si el coeficiente de Poisson de la palanca fuera cero el mínimo estaría siempre en 90 grados.



**Figura 4.17.** Cambio relativo en frecuencia para los dos primeros modos flexurales en función del parámetro  $r = \frac{R_c}{R_a}$  y del ángulo de orientación  $\alpha$  calculado mediante simulaciones por elementos finitos y mediante la nueva fórmula teórica. En la parte inferior de la figura se muestra la sección transversal del virus para tres deformaciones distintas.

Es importante remarcar el buen acuerdo que se puede observar en la figura 4.17 entre el cambio relativo en frecuencia calculado mediante

simulaciones por elementos finitos y el cambio relativo en frecuencia que predice la nueva teoría donde en ningún caso el error relativo promedio supera el 3%. Estos cálculos están hechos considerando un coeficiente de Poisson del TMV igual a cero debido a que en todo el desarrollo teórico se ha asumido que el coeficiente de Poisson del adsorbato es cero simplificando enormemente los cálculos. Esto fue posible debido a que la dependencia que se observó con el coeficiente de Poisson del adsorbato, aunque existe, es muy débil en comparación con otros parámetros como el ángulo de orientación o la superficie de contacto. La extensión de la teoría para adsorbatos con cualquier coeficiente de Poisson es muy interesante ya que podría servir para obtener información de dicho coeficiente a partir de los cambios en frecuencia relativos. Esta extensión es posible partiendo de esta teoría como base, sin embargo queda fuera de los objetivos de esta tesis doctoral. Para ver el error que se comete para adsorbatos con coeficiente de Poisson distinto de cero se hicieron simulaciones por elementos finitos de la adsorción del TMV variando el coeficiente de Poisson del virus entre 0 y 0.45 y se calculó el error relativo cometido por la teoría en cada caso (Figura 4.18).



**Figura 4.18.** Error relativo del cambio relativo en frecuencia que predice la teoría para los dos primeros modos flexurales en función del coeficiente de Poisson del TMV para tres ángulos de orientación distintos.

Como puede observarse en la figura 4.18 la influencia del coeficiente de Poisson del TMV es más importante para las orientaciones de 45 y

90 grados pero en ningún caso se sobrepasa el 9% de error. Para una orientación de  $\alpha = 0$  la dependencia es muy pequeña y tenemos un máximo error relativo por debajo del 4%.

## 4.6. Conclusiones.

En este capítulo se ha presentado un estudio teórico detallado para calcular el cambio relativo en las frecuencias de resonancia de una palanca inducido por el efecto de rigidez de un adsorbato. El modelo tiene en cuenta el hecho de que los bordes del adsorbato están libres y pueden relajar la tensión inducida por la deflexión de la palanca disminuyendo así la energía de deformación en el interior del adsorbato. Este fenómeno tiene importantes consecuencias, como por ejemplo la dependencia con el ángulo de orientación del adsorbato o con la energía de adhesión entre el adsorbato y la superficie de la palanca, parámetros que hasta ahora no jugaban ningún papel en el cambio en frecuencia de la palanca. Existen dos límites fundamentales en cuanto al tipo de adsorbato: i) adsorbatos tipo “capa fina” cuya extensión es muy grande en comparación a su espesor y por tanto los efectos de borde son despreciables y ii) adsorbatos tipo “partícula esférica” los cuales tienen un espesor del orden de su extensión superficial y un área de contacto con la palanca muy pequeña con lo cual los efectos de borde serán muy grandes y el efecto de rigidez sobre la frecuencia de resonancia de la palanca será despreciable. La mayoría de las entidades biológicas individuales están entre estos dos límites y por tanto la teoría desarrollada en este capítulo cobra enorme importancia. Se ha desarrollado un modelo concreto para adsorbatos con forma cilíndrica deformados debido a las fuerzas de interacción entre la palanca y el adsorbato. El modelo se ha probado con simulaciones por elementos finitos para el caso concreto del virus del tabaco mosaico sobre una palanca de nitruro de silicio mostrando un acuerdo excelente. El marco teórico desarrollado abre la puerta a un nuevo paradigma tanto para la espectrometría de sistemas biológicos como para la medición de su módulo de Young con mínimas deformaciones.

## Capítulo 5.

### **Desacoplo de posición, masa y rigidez del adsorbato a partir de la medida de varios modos de vibración.**

Hasta ahora hemos estudiado cómo afecta la adsorción de una partícula a la frecuencia de resonancia de una palanca. Dadas las características de la palanca y del adsorbato somos capaces de predecir perfectamente cuáles serán los cambios que se producirán en las frecuencias de resonancia de la palanca. Sin embargo, a efectos prácticos el caso más interesante no es este sino el contrario, es decir, conociendo las características de la palanca y los cambios que se producen en las frecuencias de resonancia, poder predecir con exactitud las características del adsorbato. El problema es que cuando medimos un cambio en la frecuencia de resonancia de la palanca debido a una adsorción, existen infinitos valores posibles de posición, masa y rigidez que dan como resultado el mismo cambio en frecuencia. Una manera de sortear este problema es mediante la adsorción localizada<sup>66, 124, 125</sup>. Como sabemos, la contribución en masa al cambio relativo en frecuencia es proporcional al cuadrado de la amplitud del modo de vibración mientras que la rigidez es proporcional al cuadrado de la curvatura. Por tanto, localizando la adsorción a determinadas zonas podemos conseguir anular uno de los dos efectos y de esta forma medir solamente el otro puesto que al estar localizada la adsorción ya no nos tendremos que preocupar de la

posición. El problema de este método es que al localizar la zona de adsorción reducimos el área efectiva de medición y por tanto necesitaremos equipos y técnicas más depuradas para conseguir que las partículas lleguen hasta estas zonas. Otro inconveniente importante de esto es el rango dinámico, que se reduciría debido a que en el caso de conseguir focalizar bien la muestra en las zonas de adsorción, se llegaría a la saturación mucho antes.

Otra técnica para separar posición, masa y rigidez en una adsorción se basa en la medida simultánea de los cambios en frecuencia de varios modos de vibración<sup>14, 15, 20, 70, 106</sup>. Cada modo tiene una forma y una curvatura distinta al resto y por tanto las contribuciones en masa y en rigidez al cambio relativo serán distintas para cada modo de forma que ahora los valores de masa, posición y rigidez que dan simultáneamente esos cambios en frecuencia ya no son infinitos. El problema de encontrar las propiedades del adsorbato a partir de las medidas simultáneas de los cambios en frecuencia de varios modos de vibración se conoce con el nombre de problema inverso y su resolución es la base para la espectrometría de masa y rigidez basada en resonadores nanomecánicos. Los espectrómetros de masa convencionales miden la relación carga masa de especies moleculares con masas variando entre 100 Da hasta 100 kDa. Sin embargo, la eficiencia de estos espectrómetros se ve degradada considerablemente para compuestos más pesados como nanoestructuras o complejos biológicos. Los resonadores nanomecánicos no tienen este problema<sup>16, 69, 126</sup> y es por esto que el desarrollo y estudio de la nueva idea de espectrometría basada en resonadores nanomecánicos cobra tanta importancia. En este capítulo vamos a estudiar a fondo la resolución del problema inverso con especial énfasis en el caso aun ausente en la literatura de separación de posición, masa y rigidez.

## 5.1. El problema inverso.

Supongamos que estamos midiendo  $N$  modos flexurales simultáneamente. Cuando un adsorbato se adhiere a la superficie de

una palanca en una posición determinada  $\xi_0 = x_0/L$  producirá un cambio distinto en la frecuencia de resonancia de cada modo de vibración. El cambio relativo en frecuencia  $\Omega_n$  para cada modo viene dado por<sup>22, 51</sup>:

$$\Omega_n = -\Delta_m \psi_n(\xi_0)^2 + \Delta_s \frac{1}{\beta_n^4} \left( \frac{d^2 \psi_n(\xi_0)}{d\xi^2} \right)^2 \quad (5.1)$$

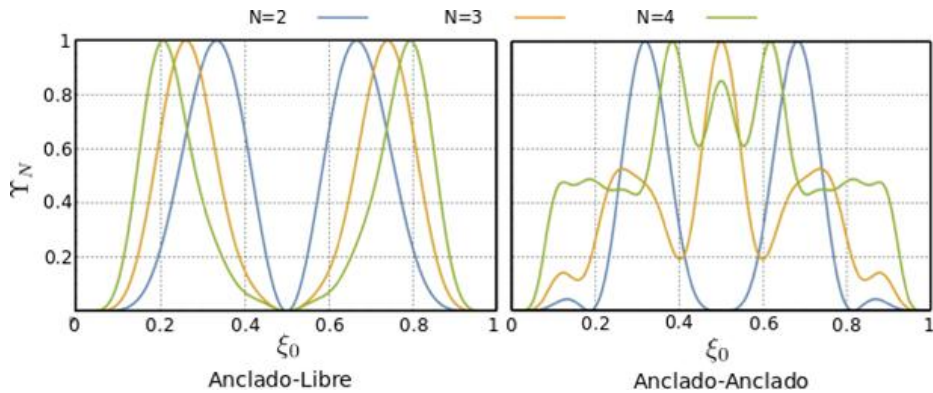
donde  $\Delta_m$  es el término de masa dado por  $\Delta_m = \frac{1}{2} \frac{m_a}{m_c}$  y  $\Delta_s$  es el término de rigidez dado por  $\Delta_s = \frac{1}{2} \frac{V_a E_a}{V_c E_c} \Gamma_e$  donde el parámetro  $\Gamma_e$  da cuenta de la forma del adsorbato y de los efectos de borde estudiados en el capítulo 4. Por conveniencia se ha introducido en la ecuación (5.1) la posición normalizada a la longitud total de la palanca  $\xi = x/L$ . La forma del n-ésimo modo flexural de la palanca viene dada por  $\psi_n$  y  $\beta_n$  es su autovalor correspondiente como bien se explicó en el apartado 1.5. Las ecuaciones (5.1) para N modos de vibración distintos pueden considerarse como un sistema de ecuaciones con tres incógnitas:  $\Delta_m$ ,  $\Delta_s$  y  $\xi_0$ . Un aspecto importante a destacar de las ecuaciones (5.1) es el tipo de dependencia con las tres incógnitas. La dependencia con  $\Delta_m$  y  $\Delta_s$  es lineal mientras que la dependencia con la posición  $\xi_0$  es no lineal. Esto significa que conociendo la posición podremos obtener los términos de masa y rigidez unívocamente a partir de dos ecuaciones siempre y cuando sean linealmente independientes. Sin embargo, si conocemos por ejemplo el término de masa pero desconocemos la posición y el término de rigidez no es seguro que podamos calcular estos términos unívocamente con solo dos ecuaciones debido a que la dependencia no lineal de la posición podría dar más de una posible solución.

Consideremos por ahora la posición como un parámetro conocido para estudiar en detalle la posibilidad de separar los términos de masa y rigidez en función de la posición. Un sistema de ecuaciones lineales bien definido tiene solución única siempre y cuando las ecuaciones sean linealmente independientes, o lo que es lo mismo, que el determinante de la matriz del sistema sea distinto de cero. De hecho,

cuando tratamos con errores, cuanto mayor sea el valor absoluto del determinante del sistema, mayor será la precisión de la solución<sup>127</sup>. Supongamos que medimos los modos  $i$  y  $j$ , el determinante de la matriz del sistema vendrá dado por:

$$Det_{ij}(\xi_0) = \psi_j(\xi_0)^2 \frac{1}{\beta_i^4} \left( \frac{d^2 \psi_i(\xi_0)}{d\xi^2} \right)^2 - \psi_i(\xi_0)^2 \frac{1}{\beta_j^4} \left( \frac{d^2 \psi_j(\xi_0)}{d\xi^2} \right)^2 \quad (5.2)$$

Considerando que se miden simultáneamente  $N$  modos en total, cualquier pareja de estos  $N$  modos puede ser perfectamente válida para obtener los términos de masa y rigidez. Por lo tanto definimos el parámetro  $Y_N(\xi_0) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Det_{ij}(\xi_0)^2$  ( $i \neq j$ ) que nos indica aquellas posiciones en las que la determinación de los términos de masa y rigidez no es posible. En la figura 5.1 representamos  $Y_N(\xi_0)$  normalizada para  $N=2,3$  y 4 para los casos de una palanca de Euler Bernoulli y para un puente cuyos modos de vibración vienen dados por las ecuaciones (1.32) y (1.35) respectivamente.



**Figura 5.1.** Representación gráfica de la función  $Y_N(\xi_0)$  normalizada para los casos de una palanca de Euler Bernoulli (anclado-libre) y de un puente (anclado-anclado). Puede comprobarse como para el caso de la palanca el punto central  $\xi_0 = 0.5$  es un punto crítico mientras que el caso de los puentes no presenta tal singularidad.

Para el caso de una palanca (Figura 5.1 izquierda) podemos observar tres puntos particulares en los que la función  $Y_N(\xi_0) = 0$  independientemente del número de modos de vibración. El primero es el punto  $\xi_0 = 0$ . En este punto no podemos obtener el término de



masa puesto que la amplitud de cualquier modo de vibración es cero en este punto. Sin embargo, el término de rigidez es perfectamente medible puesto que las curvaturas de los modos de vibración son máximas. Por otro lado tenemos el caso opuesto, la posición  $\xi_0 = 1$  en la que no podemos medir el término de rigidez pero sí el término de masa. Por último tenemos el punto particular de posición  $\xi_0 = 0.5$  en el cual todos los determinantes  $Det_{ij}$  son cero. Esta es una propiedad intrínseca de los modos flexurales de Euler Bernoulli en una palanca y hace que en este punto no sea posible separar los términos de masa y rigidez. Este punto es un punto crítico ya que mientras más se acerque la posición de la adsorción a este punto menos precisión tendremos en el cálculo de los términos de masa y rigidez.

En el caso de los puentes (figura 5.1 derecha) los dos extremos están anclados y por tanto serán como el caso de  $\xi_0 = 0$  para las palancas. Sin embargo, a diferencia de las palancas, los puentes no tienen puntos críticos puesto que midiendo al menos 3 modos ya no existen puntos en los que  $Y_N(\xi_0) = 0$  aparte de los extremos anclados. Esta es una gran ventaja de los puentes con respecto a las palancas cuando se utilizan para espectrometría de masa y rigidez. Sin embargo, los puentes presentan algunas desventajas con respecto a las palancas. Generalmente, debido al proceso de fabricación, los puentes tienen una fuerte tensión interna que los hace muy rígidos llevando sus frecuencias de resonancia a valores muy altos. Esta rigidez hace también que el efecto de la rigidez de un adsorbato sobre un puente sea muy pequeño.

La figura 5.1 muestra las zonas óptimas de adsorción (máximos de  $Y_N(\xi_0)$ ) para medir al mismo tiempo tanto el término de masa como el término de rigidez en función del número de modos de vibración que estemos utilizando, una información que puede ser muy útil para hacer ingeniería para espectrometría de masa y rigidez.

Aparte de estas zonas intrínsecas en la teoría de Euler Bernoulli, el ruido en frecuencia es otro factor muy importante a la hora de obtener una solución correcta del problema inverso<sup>20, 70</sup>.

Generalmente el ruido en frecuencia puede asumirse gaussiano<sup>128</sup> de tal forma que la función de densidad de probabilidad de los cambios relativos  $\Omega_n$  puede expresarse como:

$$PDF(\Omega_n) = \frac{e^{-\frac{(\Omega_n - \mu_n)^2}{2\sigma_n^2}}}{\sigma_n \sqrt{2\pi}} \quad (5.3)$$

donde  $\mu_n$  y  $\sigma_n$  son el valor medio y la desviación estándar del cambio relativo en frecuencia correspondiente al modo  $n$ . Como estamos midiendo  $N$  modos simultáneamente debemos encontrar una función de probabilidad conjunta y como en este caso todas las funciones de densidad de probabilidad individuales son normales, la función conjunta será una función de distribución multinormal<sup>129</sup> que viene dada por:

$$JPDF(\hat{\Omega}) = \frac{e^{-\frac{(\hat{\Omega} - M)\Sigma^{-1}(\hat{\Omega} - M)^T}{2}}}{(2\pi)^{N/2} \sqrt{|\Sigma|}} \quad (5.4)$$

donde  $\hat{\Omega} \equiv (\Omega_1, \Omega_2, \dots, \Omega_N)$ ,  $M$  y  $\Sigma$  son el vector de valores medios y la matriz de covarianza que vienen dados por:

$$M = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_N) \quad (5.5a)$$

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & \sigma_1\sigma_2\rho_{12} & \dots & \sigma_1\sigma_N\rho_{1N} \\ \sigma_1\sigma_2\rho_{12} & \sigma_2^2 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_1\sigma_N\rho_{1N} & \dots & \dots & \sigma_N^2 \end{pmatrix} \quad (5.5b)$$

donde  $\rho_{ij}$  es la correlación entre los modos  $i$  y  $j$ . La función de densidad de probabilidad (5.4) es función de los cambios en frecuencia relativos  $\Omega_n$ . Sin embargo, nos interesa expresarla en función de las tres variables incógnitas que son  $\Delta_m$ ,  $\Delta_s$  y  $\xi_0$  lo cual podemos hacerlo utilizando la ecuación (5.1) en la ecuación (5.4). De esta forma tenemos finalmente una función de densidad de probabilidad conjunta que depende solamente de  $\Delta_m$ ,  $\Delta_s$  y  $\xi_0$ :  $JPDF(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0)$ . Por tanto la resolución del problema inverso queda reducida a

encontrar el trio  $(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0)$  que maximiza dicha función de densidad de probabilidad. Debido a que computacionalmente encontrar el máximo de una función de este estilo es muy costoso, habitualmente se utiliza el logaritmo de la función ya que tiene una variación más suave. En este caso, debido a la dependencia exponencial de la ecuación (5.4) el problema de encontrar el trio  $(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0)$  que hace máxima la función  $\log(JPDF(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0))$  es equivalente a minimizar el siguiente funcional:

$$F = (\widehat{\Omega}(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0) - M)\Sigma^{-1}(\widehat{\Omega}(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0) - M)^T \quad (5.6)$$

A diferencia de la función de densidad de probabilidad (5.4) que tiene un único máximo en el punto  $M$ , el funcional (5.6) puede tener varios mínimos o incluso infinidad de ellos dependiendo de la posición de la adsorción. Por ejemplo, para una palanca, si la posición de adsorción es  $\xi_0 = 0$ , cualquier valor de  $\Delta_m$  nos dará un mínimo de  $F$  lo cual significa que no podemos medir la masa. Si  $\xi_0 = 1$  entonces cualquier valor de  $\Delta_s$  nos dará un mínimo de  $F$  lo cual significa que no podemos medir la rigidez. Finalmente, si la posición es un punto crítico habrá infinitas parejas  $(\Delta_m, \Delta_s)$  que nos den un mínimo de  $F$ . En este caso dichas parejas deberán cumplir que  $\Delta_s - \Delta_m = const$  lo cual significa que en este punto solo podremos medir la posición y diferencia entre los términos de masa y rigidez. A parte de estos puntos característicos en los que el número de mínimos del funcional  $F$  es infinito, por lo general, aunque existan varios mínimos relativos, solo tendremos un mínimo absoluto. Es importante aclarar que el funcional  $F$  debe usarse tan solo para encontrar el trio de valores  $(\Delta_m, \Delta_s, \xi_0)$  que maximiza la función de densidad de probabilidad conjunta (5.4). Sin embargo, para obtener el grado de precisión de la medida debemos recurrir justamente a la función de densidad de probabilidad (5.4). Esta función tendrá un pico de probabilidad justo en el trio de valores que minimizan el funcional  $F$ , de forma que la precisión de esta medida vendrá dada por el ancho de este pico.

## 5.2. Reducción del número de incógnitas.

Aunque el problema inverso queda resuelto una vez que se encuentra el trío de valores que minimizan el funcional (5.6), a menudo es conveniente (siempre que se pueda) encontrar funcionales que dependan de menos variables ya que la reducción, aunque sea en una sola variable, de la dependencia del funcional a minimizar tiene importantes ventajas computacionales. En este sentido, se definen los coeficientes  $C_n$  como:

$$C_n = \frac{\Omega_n}{\sqrt{\sum_{m=1}^N \Omega_m^2}} \quad (5.7)$$

Utilizando la ecuación (5.1) estos coeficientes se pueden expresar como:

$$C_n = \frac{-\psi_n(\xi_0)^2 + \frac{\epsilon}{\beta_n^4} \left( \frac{d^2 \psi_n(\xi_0)}{d\xi^2} \right)^2}{\sqrt{\sum_{m=1}^N \left( -\psi_m(\xi_0)^2 + \frac{\epsilon}{\beta_m^4} \left( \frac{d^2 \psi_m(\xi_0)}{d\xi^2} \right)^2 \right)^2}} \quad (5.8)$$

Donde  $\epsilon = \frac{\Delta_s}{\Delta_m} = \frac{\rho_c E_a}{\rho_a E_c} \Gamma_e$  es la relación entre coeficientes de rigidez y masa del adsorbato. Como se puede observar en la ecuación (5.8), los coeficientes  $C_n$  dependen solamente de dos variables:  $\xi_0$  y  $\epsilon$ .

A partir de estos coeficientes podemos formar un nuevo funcional dado por:

$$G(\xi_0, \epsilon) = \sum_{n=1}^N \left( C_n(\xi_0, \epsilon) - \frac{\mu_n}{\sqrt{\sum_{m=1}^N \mu_m^2}} \right)^2 \quad (5.9)$$

Minimizando el funcional (5.9) encontramos los valores de  $\xi_0$  y  $\epsilon$  los cuales pueden ser sustituidos en el funcional (5.6) de tal forma que únicamente tendremos que minimizarlo para una sola variable. El uso del funcional (5.9) no solo mejora el rendimiento computacional sino

que también mejora la precisión a la hora de calcular la posición y los términos de masa y rigidez. Con el fin de comprobar dicha mejoría se han generado computacionalmente 10k adsorciones de partículas con posiciones aleatorias para el caso anclado-libre y para el caso anclado-anclado utilizando la ecuación (5.1) y usando los modos correspondientes en cada caso. Con el fin de asimilar el estudio lo más posible a un caso real, se tomó como ejemplo el caso de una muestra típica de nanopartículas de oro de aproximadamente  $100\text{ nm}$  de diámetro de media que se adsorben sobre una palanca de nitruro de silicio de  $(50 \times 15 \times 0.1)\mu\text{m}$  (este caso se estudia experimentalmente más adelante en este mismo capítulo). El término de masa  $\Delta_m$  sigue una distribución normal de media  $2 \times 10^{-5}$  y desviación estándar  $3.6 \times 10^{-6}$ . El término  $\epsilon$  se toma aleatoriamente entre 0 y 0.1. Cada salto en frecuencia se calcula a partir del trío de valores generado  $(\xi_0, \Delta_m, \epsilon)$  utilizando la ecuación (5.1). Como error debido a la estabilidad en frecuencia se han tomado unos valores típicos medidos en el laboratorio que son  $6.678 \times 10^{-6}$ ,  $3.572 \times 10^{-6}$ ,  $2.138 \times 10^{-6}$  y  $1.137 \times 10^{-6}$  para los primeros cuatro modos de vibración. En las tablas 5.1 y 5.2 se puede ver el porcentaje de adsorciones cuyas posiciones, términos de masa y términos de rigidez fueron calculadas con un error menor del 1% utilizando 3 y 4 modos y utilizando la reducción de variables o solamente el funcional (5.6) para palancas y puentes respectivamente.

A-L	3 modos sin reducción	3 modos con reducción	4 modos sin reducción	4 modos con reducción
$\xi_0$	95.18%	96.11%	99.87%	100%
$\Delta_m$	88.88%	95.52%	92.71%	99.66%
$\Delta_s$	86.65%	95.29%	85.64%	97.06%

**Tabla 5.1.** Porcentajes de partículas cuyo término de masa, término de rigidez y posición de adsorción calculados a partir de la resolución del problema inverso difieren en menos de un 1% del valor real para el caso anclado-libre. En total se generaron 10000 adsorciones. Podemos ver como

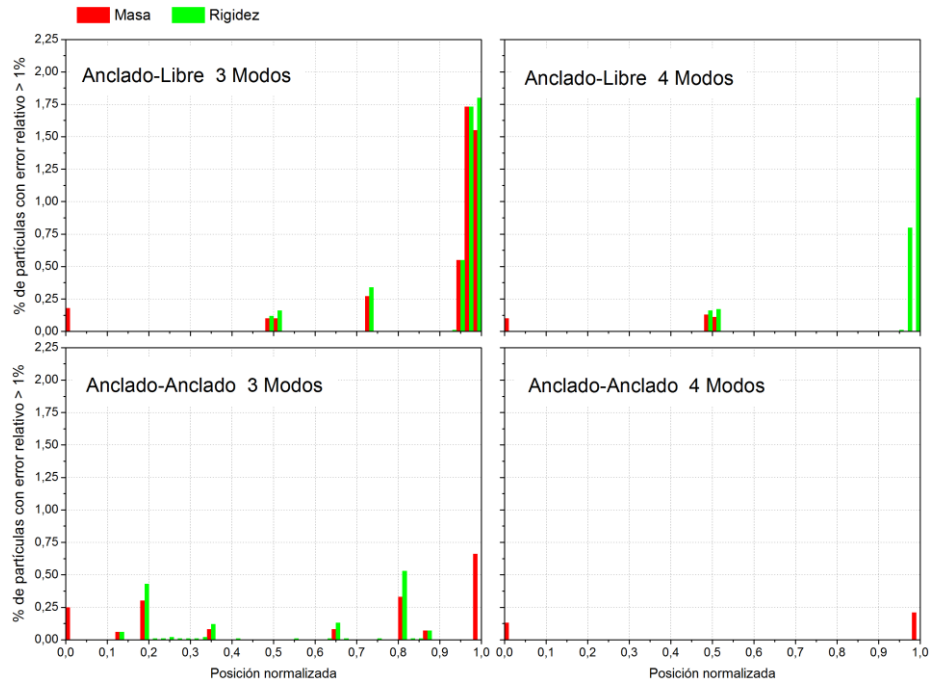
existe una mejora muy notable cuando se utiliza la reducción de variables y por tanto el funcional (5.9) con respecto a la minimización únicamente del funcional (5.6).

Es interesante comentar que en el caso de los puentes se observa una mejora en general de los porcentajes de acierto con respecto a las palancas. Esto es debido a que para los puentes no existen puntos críticos. En la figura 5.2 podemos ver los histogramas de las partículas para las cuales los términos de masa y rigidez calculados superan el 1% de error relativo.

A-A	3 modos sin reducción	3 modos con reducción	4 modos sin reducción	4 modos con reducción
$\xi_0$	99.99%	99.91%	99.99%	100%
$\Delta_m$	89.68%	98.17%	92.60%	99.66%
$\Delta_s$	90.93%	98.5%	92.41%	100%

**Tabla 5.2.** Porcentajes de partículas cuyo término de masa, término de rigidez y posición de adsorción calculados a partir de la resolución del problema inverso difieren en menos de un 1% del valor real para el caso anclado-anclado. Al igual que en el caso anclado libre se generaron 10000 adsorciones donde de nuevo se observa una clara mejora cuando se utiliza la reducción de variables.

Para explicar en detalle lo que se observa en las gráficas de la figura 5.2 debemos volver a la función  $Y_N(\xi_0)$ . Recordemos que en el caso de las palancas tenemos tres puntos en los que la función  $Y_N(\xi_0)$  es cero. El primero es el extremo anclado, donde no podemos medir el término de masa. Cerca de este punto por lo tanto es de esperar que el error al calcular el término de masa sea grande. En segundo lugar tenemos el extremo libre donde no podemos medir el término de rigidez y por tanto cerca de este punto el error en el término de rigidez será grande. Por último tenemos el punto crítico  $\xi_0 = 0.5$  donde no podemos medir ninguno de los dos términos.



**Figura 5.2.** Histogramas de partículas cuyo término de masa y término de rigidez calculados a partir de la resolución del problema inverso difieren en más de un 1% del valor real para el caso anclado-libre (arriba) y para el caso anclado-anclado (abajo) utilizando la reducción de variables.

Por otro lado, en el caso de los puentes solo existen dos puntos donde  $Y_N(\xi_0)$  se hace cero. Estos puntos son los dos extremos anclados donde no podemos medir el término de masa. Esto es justamente lo que se observa en la figura 5.2 cuando usamos 4 modos de vibración (derecha-arriba y derecha-abajo). Sin embargo, cuando usamos 3 modos (izquierda-arriba e izquierda-abajo) aparecen otras zonas con partículas cuyos términos de masa y rigidez tienen más error. La explicación para esto hay que buscarla en el tipo de dependencia de las tres variables  $\Delta_m$ ,  $\Delta_s$  y  $\xi_0$  en las ecuaciones (5.1). En primer lugar vemos que la dependencia de  $\Delta_m$  y  $\Delta_s$  es lineal. Esto significa que para un valor determinado de  $\xi_0$  existe una única solución para  $\Delta_m$  y  $\Delta_s$ . Sin embargo, la dependencia de  $\xi_0$  es no lineal y por tanto para unos valores determinados de  $\Delta_m$  y  $\Delta_s$  pueden existir varias soluciones posibles para  $\xi_0$ . En el caso de usar 3 modos de vibración pueden existir varias soluciones de tal forma que el error numérico puede

hacer que la posición final calculada sea errónea con el consiguiente error en el cálculo de los términos de masa y rigidez. Cuando usamos 4 modos de vibración esta indeterminación desaparece y los errores en términos de masa y rigidez se deben exclusivamente a los ceros de la función  $Y_N(\xi_0)$ . Con este resultado podemos decir que el número de modos óptimo para medir masa y rigidez es 4 ya que matemáticamente medir más de 4 modos no aporta información extra. Igualmente podemos decir que la estructura de puente en el caso ideal es substancialmente más ventajosa que la estructura de palanca para espectrometría de masa y rigidez.

### **5.3. Espectrometría de masa y rigidez de nanopartículas de oro.**

En este apartado pondremos en práctica la resolución del problema inverso para determinar la masa y la rigidez de nanopartículas de oro (GNPs) utilizando una palanca de nitruro de silicio. Los experimentos fueron realizados por O. Malvar con un sistema experimental que consta básicamente de tres partes claramente diferenciadas. En una primera etapa se usa un sistema de ionización por electro spray (ESI) para generar un flujo de nanopartículas de oro cargadas y a presión atmosférica. Las partículas cargadas se ven atraídas hacia la segunda etapa que está a una presión de 10 torr y que contiene un capilar a 200°C. La elevada temperatura ayuda a evaporar las gotas de líquido y previene que las nanopartículas se queden adheridas a la superficie interna del capilar. Al salir del capilar, las nanopartículas son atraídas hacia un orificio que conecta con la tercera cámara que se encuentra a una presión de 0.1 torr y es donde se encuentra la palanca. La palanca se excita mediante un material piezoeléctrico y la vibración es detectada mediante la técnica óptica de deflexión del haz<sup>97, 98</sup>. Las frecuencias correspondientes a los tres primeros modos de vibración flexurales son monitorizadas simultáneamente con el objetivo de captar los posibles saltos en frecuencia producidos por la adsorción de nanopartículas de oro. Las nanopartículas utilizadas son de 100 nm de diámetro adquiridas en la empresa Sigma Aldrich (USA). Para el



experimento de espectrometría las nanopartículas (en una solución buffer de citrato) fueron lavadas previamente para evitar saltos en la frecuencia debidos a cristales de sal. 1 mL de solución de nanopartículas de oro se centrifugó (8000 rpm, 10 minutos, 25 ° C), se eliminaron 950  $\mu\text{L}$  de sobrenadante y se añadieron 950  $\mu\text{L}$  de agua Milli-Q®. Las nanopartículas de oro se suspendieron de nuevo y se volvieron a centrifugar. Este proceso se repitió tres veces. Después de la tercera y última etapa de lavado las nanopartículas de oro se volvieron a suspender en agua Milli-Q® con 0.5% de Tween® 20. La concentración de la solución en agua Milli-Q® con 0.5% Tween® 20 se midió mediante el uso de un Biospectrofotómetro de Eppendorf (Alemania) y siguiendo el procedimiento descrito por Haiss<sup>130</sup>. La concentración de la solución de nanopartículas utilizada en los experimentos fue de  $3 \cdot 10^9 \text{ GNPs/mL}$ .

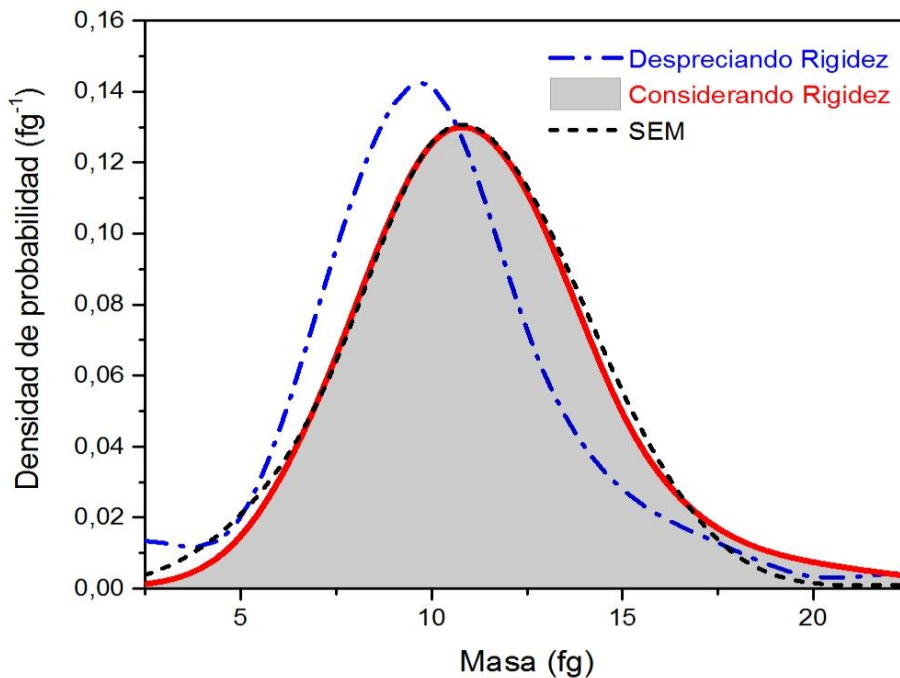
Las dimensiones de las palancas utilizadas fueron medidas con un SEM de alta resolución obteniéndose unos valores de longitud, anchura y espesor dados por  $50.60 \pm 0.17 \mu\text{m}$ ,  $14.68 \pm 0.06 \mu\text{m}$  y  $99.6 \pm 2.8 \text{ nm}$  respectivamente. Utilizando estos valores se usaron los efectos hidrodinámicos descritos por la teoría de Sader<sup>104, 131</sup> para calibrar la densidad y el módulo de Young de las palancas a partir de una medida de la frecuencia y factor de calidad provenientes de un espectro de ruido térmico. Los valores obtenidos son de  $3374 \pm 94 \text{ kg/m}^3$  y  $241 \pm 22 \text{ GPa}$  para la densidad y módulo de Young respectivamente.

Un total de 120 saltos en frecuencia se analizaron utilizando el problema inverso. Es importante notar que durante el experimento podrían producirse adsorciones no individuales, es decir, podrían producirse agrupaciones de nanopartículas o adsorciones de nanopartículas sobre otras previamente depositadas dando valores para la rigidez que no corresponden a la de una adsorción individual. Sin embargo, teniendo en cuenta la extensión de las palancas utilizadas, la probabilidad de una adsorción no individual con 120 adsorciones es menor del 0.5%.

Para poder corroborar el resultado, las nanopartículas fueron también calibradas mediante dos técnicas diferentes: un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM, FEI VERIOS 460, USA) y un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, Nanoscope IV Multimode AFM, Bruker, USA). Para estas calibraciones una oblea de silicio se cortó en piezas de 0.5 x 0.5 mm, fue limpiada con solución Piranha ( $H_2SO_4:H_2O_2$ , 3:1) durante 15 minutos, enjuagada tres veces con agua Milli-Q<sup>®</sup> y se secó bajo una corriente de  $N_2$ . Las superficies de silicio se sumergieron en una solución de 0,001% w/v de poli-lisyne (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) en agua Milli-Q<sup>®</sup> durante 1 hora y a 25 °C bajo agitación. Las muestras se lavaron dos veces con agua Milli-Q<sup>®</sup> y se secaron con  $N_2$ . Inmediatamente después, las superficies se sumergieron en una solución de  $1 \cdot 10^8$  *GNPs/mL* en agua Milli-Q<sup>®</sup> durante 1 hora y 25 °C bajo agitación. Las superficies de silicio se retiraron de la solución de nanopartículas de oro, se aclararon vigorosamente con agua Milli-Q<sup>®</sup> y se secó bajo una corriente de  $N_2$ . Un total de 260 nanopartículas depositadas en las superficies de silicio fueron analizadas por SEM mientras que 215 fueron analizadas por AFM.

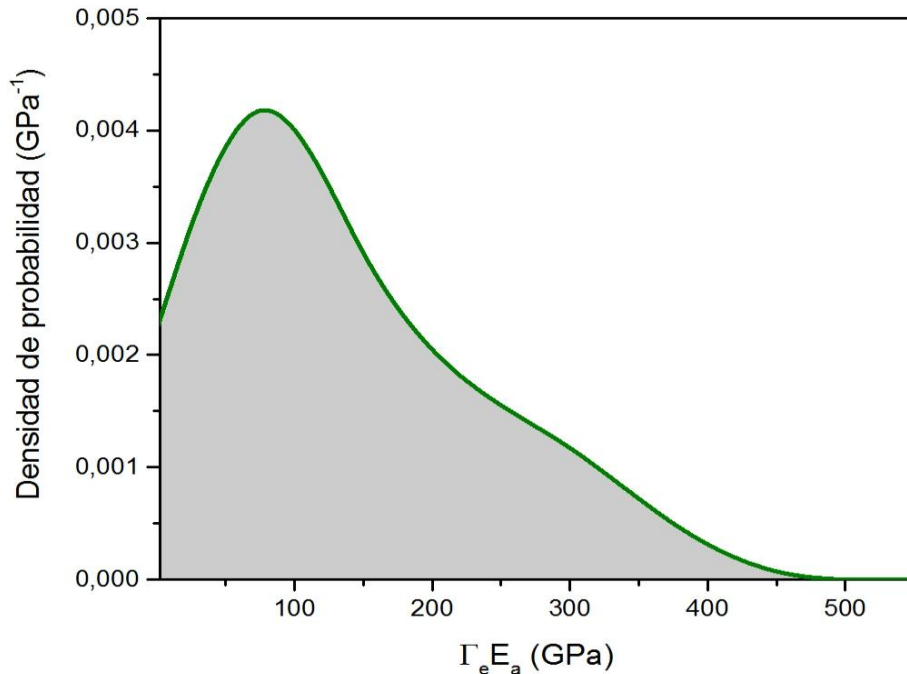
Los resultados obtenidos al aplicar el problema inverso se muestran en las figuras 5.3 y 5.4. En la figura 5.3 se muestra la densidad de probabilidad en masa obtenida a partir de aplicar el problema inverso a los cambios en frecuencia obtenidos en el experimento. Los cálculos se realizaron tanto considerando como despreciando rigidez. También se muestra la densidad de probabilidad en masa obtenida por SEM (línea negra discontinua). Como puede observarse en la figura 5.3 la distribución de masa obtenida considerando rigidez está en muy buen acuerdo con la distribución obtenida por SEM. Sin embargo, si despreciamos la rigidez a la hora de aplicar el problema inverso se produce una clara disminución en la distribución de masa de las nanopartículas. Utilizando el problema inverso y teniendo en cuenta la rigidez, obtenemos una masa para las nanopartículas de  $11.2 \pm 2.9$  fg. Si despreciamos rigidez obtenemos una disminución del 10% obteniendo una masa de  $10.1 \pm 3.1$  fg. Las medidas de SEM dan una masa para las nanopartículas de  $11.0 \pm 2.7$  fg mientras que las medidas de AFM dan

una masa de  $11.4 \pm 2.8$  fg lo cual está en muy buen acuerdo con el valor obtenido considerando rigidez.



**Figura 5.3.** Distribuciones en masa de las nanopartículas de oro aplicando el problema inverso considerando rigidez (área sombreada y línea roja) y despreciando rigidez (línea azul discontinua) a los 120 saltos en frecuencia obtenidos experimentalmente. La línea negra discontinua representa las medidas de SEM de 260 nanopartículas.

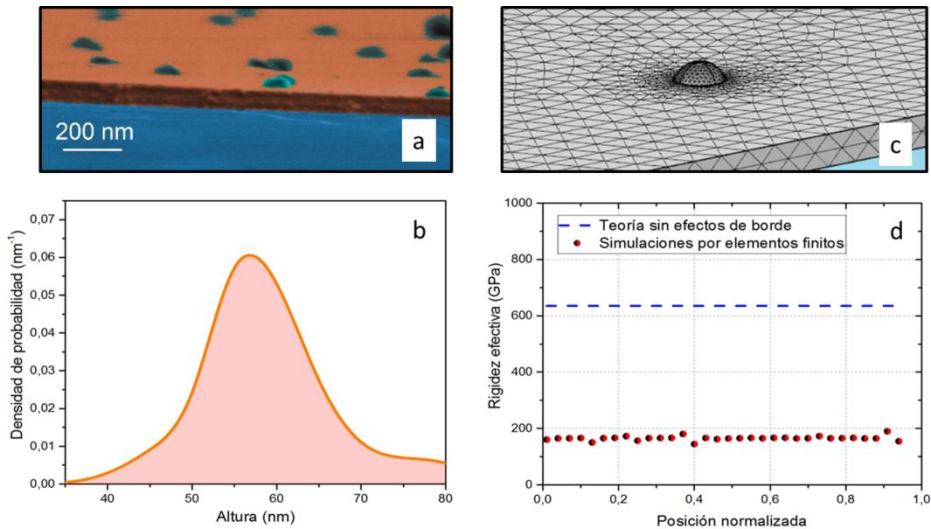
En la figura 5.4 se muestra la distribución de la rigidez efectiva  $E_a \Gamma_e$  de las 120 nanopartículas obteniéndose un valor medio de  $130 \pm 96$  GPa. El valor de la rigidez efectiva para una nanopartícula de 100 nm de diámetro en esta palanca es del orden de 1000 GPa si no consideramos efectos de borde. Sin embargo, como vimos en el capítulo 4, los efectos de borde hacen que el efecto de rigidez sea mucho menor que el esperado. De hecho, el efecto de rigidez de una nanopartícula depositada en la superficie de la palanca se esperaría que fuese despreciable debido a los enormes efectos de borde y sin embargo no es lo que observamos.



**Figura 5.4.** Distribuciones en rigidez efectiva de las nanopartículas de oro aplicando el problema inverso a los 120 saltos en frecuencia obtenidos experimentalmente.

Para explicar esto se inspeccionaron las nanopartículas en la superficie de la palanca después del experimento mediante SEM y AFM. Las imágenes revelan claramente que las nanopartículas están aplastadas contra la superficie disminuyendo su altura pero aumentando considerablemente el área de contacto con la superficie de la palanca (Figura 5.5a). Las medidas por AFM arrojan un valor promedio de alturas de  $59.0 \pm 7.8$  nm lo cual es un 59% de la altura nominal original (Figura 5.5b). Basándonos en la forma aplastada de las nanopartículas observadas en las imágenes de SEM, diseñamos una simulación por elementos finitos para tener una estimación de la rigidez efectiva que este tipo de adsorbato puede tener. Consideramos las nanopartículas como casquetes esféricos de altura 60 nm y volumen de  $5.24 \times 10^5$  nm<sup>3</sup> correspondiente a una nanopartícula de 100 nm de diámetro (Figura 5.5c). Variamos la posición de adsorción a lo largo de la palanca y calculamos los cambios relativos en frecuencia para los tres primeros modos flexurales. Aplicando el problema inverso a estos cambios en

frecuencia se obtuvo una rigidez efectiva promedio de 165 GPa (Figura 5.5d) en clara consistencia con los resultados experimentales obtenidos.



**Figura 5.5.** a) Imagen SEM en falso color de las nanopartículas sobre la superficie de la palanca después del experimento. b) Distribución de alturas de las nanopartículas medidas por AFM después del experimento. c) Modelo FEM de la nanopartícula aplastada contra la superficie de la palanca. d) Rigidez relativa para diferentes posiciones de adsorción calculada mediante simulaciones por elementos finitos de la nanopartícula aplastada (símbolos). La línea azul discontinua representa la rigidez efectiva esperada para este tipo de estructuras sin tener en cuenta los efectos de borde.

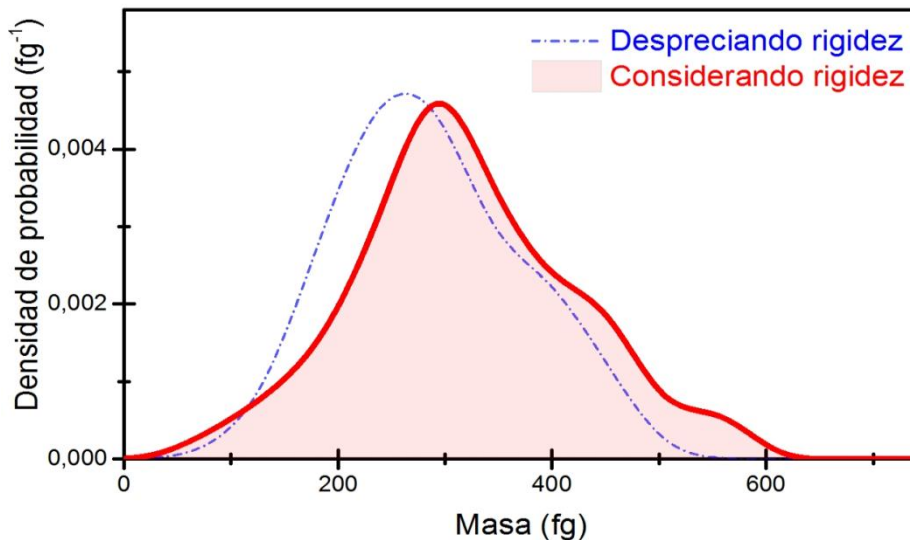
El amplio rango de la distribución de rigidez efectiva obtenida experimentalmente se debe a la gran heterogeneidad en la adsorción de las nanopartículas debido a que, por supuesto, no todas se adhieren a la superficie igual ni acaban con la misma forma y por tanto los efectos de borde pueden ser muy diferentes en cada uno de los casos.

## 5.4. Espectrometría de masa y rigidez de bacterias *E. coli*.

Por último se realizaron experimentos biológicos con el mismo sistema experimental usado con las nanopartículas de oro para medir masa y rigidez de bacterias *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  (*E. coli*). Para la preparación de la muestra 10 mL de caldo Luria-Bertani (LB) (Sigma-Aldrich, EE.UU.) se inoculó con 50  $\mu$ L de un cultivo en fase estacionaria y se cultivaron bacterias *E. coli* durante la noche a 37 °C con agitación. Para evitar la formación de todos los residuos del medio de cultivo, las bacterias se recogieron por centrifugación a 4400 rpm durante 25 min a 20 °C (Centrifugadora 5702 RH, Eppendorf, Alemania). Finalmente, las bacterias se suspendieron de nuevo en 50% de alcohol isopropilo/agua Milli-Q®, siguiendo el procedimiento descrito por Goodacre<sup>132</sup>. La concentración de la muestra se ajustó a 10<sup>9</sup> bacterias/mL.

Las palancas utilizadas son de nitruro de silicio con una capa de Ti/Au de 45 nm (Bruker, USA (MLCT-O10)). Las dimensiones exactas fueron medidas en SEM obteniéndose unos valores de longitud, anchura y espesor total de 201.27 $\pm$ 0.76  $\mu$ m, 23.42 $\pm$ 0.38  $\mu$ m y 556 $\pm$ 10 nm respectivamente. Utilizando estos valores se calibraron las palancas por el método de Sader<sup>104, 131</sup> a partir de la frecuencia y factor de calidad provenientes del espectro de ruido térmico y se obtuvo una densidad y módulo de Young de 4127 $\pm$ 103 kg/m<sup>3</sup> y 171 $\pm$ 13 GPa respectivamente. En este caso se midieron cambios en los cuatro primeros modos flexurales obteniéndose un total de 189 saltos. En este caso la probabilidad de una adsorción no individual es menor del 1%. La figura 5.6 muestra las distribuciones en masa obtenidas aplicando el problema inverso a cada uno de los saltos considerando rigidez y despreciando rigidez. El valor medio obtenido para la masa es de 318 $\pm$ 95 fg el cual está de acuerdo con valores estimados para bacterias secas mediante otras técnicas como microscopio de transmisión de electrones o resonadores con micro canales integrados<sup>133, 134</sup>. Si no se considera rigidez, este valor disminuye en

aproximadamente un 10% lo cual demuestra que incluso para sistemas biológicos la rigidez puede jugar un papel muy importante a la hora de calcular la masa.



**Figura 5.6.** Distribuciones en masa de las bacterias *E. coli* aplicando el problema inverso considerando rigidez (área sombreada y línea roja) y despreciando rigidez (línea azul discontinua) a los 189 saltos en frecuencia obtenidos experimentalmente.

De acuerdo con la definición del parámetro  $\epsilon = \frac{\rho_c}{\rho_a E_c} E_a \Gamma_e$ , que es el observable que medimos, para calcular la rigidez efectiva  $E_a \Gamma_e$  de las bacterias es necesario conocer previamente su densidad. Para estimar la densidad se han realizado medidas de las dimensiones promedio de las bacterias mediante imágenes SEM de alta resolución y medidas de AFM. Se obtuvieron una longitud y diámetro promedio de  $1.87 \pm 0.52 \mu\text{m}$  y  $0.49 \pm 0.05 \mu\text{m}$  respectivamente. Correlacionando la distribución de masa obtenida mediante la resolución del problema inverso con estos valores obtenemos una estimación de la densidad de las bacterias de  $900 \pm 120 \text{ kg/m}^3$ .

Debido a que las bacterias tienen forma cilíndrica, podemos ir más allá y utilizar el modelo desarrollado en el capítulo 4 para la función  $\Gamma_e$  para adsorbatos con forma cilíndrica:

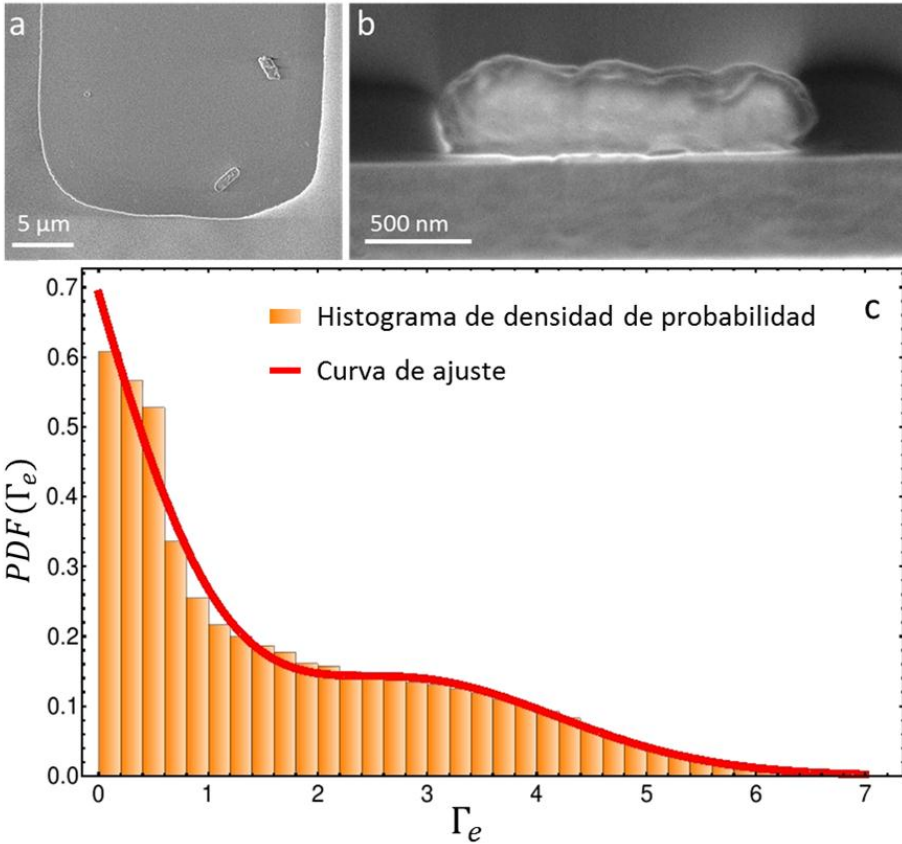
$$\Gamma_e(\alpha, \lambda_a, r, \eta) = p(\lambda_a, \eta) - g_0(\lambda_a, r, \eta) \cos^4 \alpha - g_{90}(r, \eta) \sin^4 \alpha - g_{45}(\lambda_a, r, \eta) \sin^2 2\alpha \quad (5.10)$$

La pregunta que surge ahora es saber cuál es la función de densidad de probabilidad de la función  $\Gamma_e$  que esperamos obtener. Para ello generamos 100k valores para  $\Gamma_e$  utilizando la ecuación 5.10 y variando los parámetros basándonos en las imágenes de SEM de alta resolución (Figura 5.7a y 5.7b). El parámetro  $\lambda_a$  se varió siguiendo una distribución normal de media 3.81 y desviación estándar de 1.06,  $\eta$  siguiendo una distribución normal de media 0.88 y desviación estándar de 0.07, el ángulo de orientación  $\alpha$  se varió aleatoriamente entre 0 y 90 grados, y el parámetro de contacto  $r$  se varió aleatoriamente entre 0.1 y 0.6. La función de distribución obtenida se ajustó a la siguiente función analítica:

$$PDF(\Gamma_e) = (a_0 + a_1\Gamma_e + a_2\Gamma_e^2)e^{-c\Gamma_e^2} \quad (5.11)$$

Se obtuvo un valor para los coeficientes de  $a_0 = 0.695$ ,  $a_1 = -0.556$ ,  $a_2 = 0.175$  y  $c = 0.162$ . En la figura 5.7c se representa dicha distribución junto con el ajuste a la función analítica con un coeficiente de correlación de 0.992. Esta forma peculiar de la función de distribución de  $\Gamma_e$  tiene su explicación en la diferente relajación de la tensión en el interior del adsorbato para diferentes ángulos de adsorción. Cuando el adsorbato se adsorbe transversalmente los efectos de borde hacen que gran parte de la tensión en el interior del adsorbato se libere y por tanto la rigidez efectiva será pequeña. Sin embargo, cuando la adsorción es longitudinal los efectos de borde no son tan grandes y la rigidez efectiva aumenta. Sin embargo, esta dependencia no es lineal con el ángulo de adsorción como ya se vio en el capítulo 4 y como muestra la fórmula 5.10 y es por eso por lo que la función de distribución de  $\Gamma_e$  no es uniforme aun a pesar de que el ángulo de orientación varia de manera aleatoria. Básicamente existen muchos más ángulos de orientación que dan una rigidez efectiva pequeña que ángulos que den rigidez efectiva cercana a la correspondiente a adsorciones longitudinales.



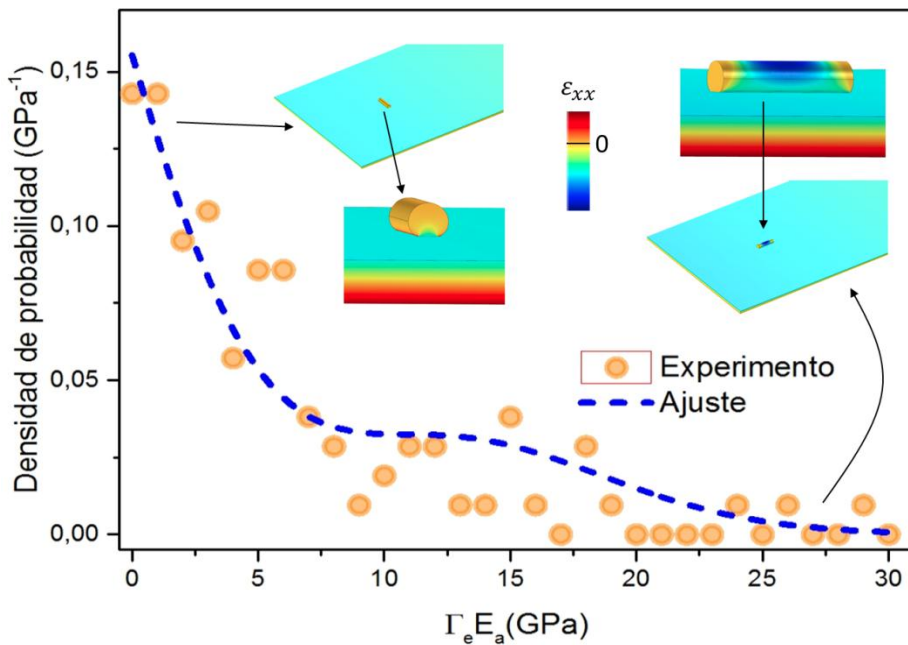


**Figura 5.7.** a) Imagen SEM de la punta de una de las palancas utilizadas en los experimentos con bacterias *E. coli*. En la imagen se pueden ver dos bacterias orientadas de manera diferente con respecto al eje central de la palanca. b) Imagen SEM de una bacteria *E. coli* de perfil adsorbida en la superficie de una palanca. Se puede observar el estado intacto de la bacteria y la buena adhesión con la superficie de la palanca. c) Histograma de densidad de probabilidad para la función  $\Gamma_e$  obtenido a partir de 100k valores. Los parámetros fueron variados acorde a lo observado en las imágenes de SEM. La línea roja representa el ajuste a la función analítica 5.11.

La ecuación 5.11 podemos usarla para estimar el módulo de Young de las bacterias. La cantidad que se obtiene de las medidas experimentales es  $\Theta = \Gamma_e E_\alpha$  por tanto la función analítica de ajuste pasa a ser:

$$PDF(\Theta) = \frac{1}{E_a} \left( a_0 + \frac{a_1 \Theta}{E_a} + \frac{a_2 \Theta^2}{E_a^2} \right) e^{-\frac{c \Theta^2}{E_a^2}} \quad (5.12)$$

En la ecuación (5.12) el único parámetro libre es el módulo de Young de las bacterias, por tanto ajustando los datos experimentales a esta función podemos obtener  $E_a$ . En la figura 5.8 se muestran los datos experimentales junto con su ajuste a la función 5.12.



**Figura 5.8.** Distribución en rigidez efectiva de las bacterias *E. coli* aplicando el problema inverso a los saltos en frecuencia obtenidos experimentalmente. Un ajuste a la ecuación 5.12 da un valor de  $E_a = (4.2 \pm 1) \text{GPa}$ . Los valores que dan una rigidez efectiva baja corresponden a adsorciones de bacterias con ángulo de orientación transversal mientras que los valores altos de rigidez efectiva corresponden a adsorciones con ángulo de orientación longitudinal.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación 5.12 da un valor para el módulo de Young de las bacterias de  $E_a = (4.2 \pm 1) \text{GPa}$ . Este valor, aunque pueda parecer un poco alto, podría tener sentido ya que los experimentos se hacen en vacío y las bacterias están secas cuando llegan a la superficie de la palanca. Para corroborar este valor obtenido de módulo de Young de las bacterias se realizaron medidas

del módulo de Young de las mismas bacterias mediante indentación por AFM utilizando el modelo de indentación DMT (Derjagin, Muller, Toropov). El AFM utilizado fue un *Nanoscope IV Multimode* (Bruker) en modo *PeakForce Tapping* con palancas de constante elástica de 200 N/m (TAP525, Bruker, USA). Las puntas de las palancas fueron examinadas mediante SEM obteniéndose radios de entre 200 y 300 nm. Los valores obtenidos para el módulo de Young de las bacterias están en un rango de entre 3 y 5 GPa para diferentes bacterias lo cual está en muy buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante nuestra técnica de espectrometría de masa y rigidez.

## 5.5. Conclusiones.

En este capítulo se ha estudiado y desarrollado un método para obtener la masa, rigidez y posición de adsorción de adsorbatos en resonadores mecánicos a partir de los cambios en frecuencia relativos de varios modos de vibración flexurales. El método se basa en encontrar los valores de masa, rigidez y posición que maximizan la función de densidad de probabilidad conjunta para los modos de vibración medidos. Se ha realizado un riguroso estudio por simulaciones numéricas tanto con palancas como con puentes demostrando que utilizando 4 modos casi el 100% de las adsorciones dan lugar a valores de masa, rigidez y posición con un error menor del 1%. El método se ha probado experimentalmente con nanopartículas de oro de 100 nm de diámetro y con bacterias *E. coli* con resultados excelentes. Este tipo de adsorbatos están más allá de las capacidades de los espectrómetros de masa convencionales y por tanto este trabajo demuestra la gran utilidad que pueden tener los espectrómetros de masa y rigidez basados en resonadores nanomecánicos para la clasificación e identificación de grandes complejos biológicos individuales a través de dos parámetros como son la masa y la rigidez, lo cual proporciona valiosa información sobre cómo la estructura, propiedades patológicas y propiedades mecánicas están relacionadas entre sí en estas estructuras<sup>135</sup>. Se ha demostrado también que la rigidez juega un papel importante a la hora de calcular

la masa de adsorbatos, sobre todo cuando se usan resonadores ultrafinos, los cuales tienen claras ventajas de sensibilidad y eficiencia de captura<sup>26, 136-140</sup>. También se ha probado experimentalmente los efectos de borde estudiados en el capítulo 4, tanto en nanopartículas de oro como en adsorbatos cilíndricos (como las bacterias *E. coli*), y se han usado las fórmulas obtenidas para obtener una estimación del módulo de Young de las bacterias resultando en excelente acuerdo con medidas realizadas mediante indentación por AFM.

## Apéndice 1.

### Cálculo del cambio relativo en frecuencia con efectos de borde para el modelo 3D.

El cambio relativo en frecuencia debido a la rigidez para cambios pequeños puede expresarse en función de los cambios relativos en la energía de deformación (ecuación (3.6)):

$$\frac{\Delta f_n}{f_{n0}} \approx \frac{1}{2} \frac{\Delta U}{U_0} \quad (\text{A.1})$$

Como estamos suponiendo que la energía de deformación en el interior de la palanca no se ve perturbada por el adsorbato, este cambio se puede expresar en función de la energía de deformación en el interior del adsorbato  $U_a$  y la energía de deformación de la propia palanca  $U_0$ :

$$\frac{\Delta f_n}{f_{n0}} \approx \frac{1}{2} \frac{U_a}{U_0} \quad (\text{A.2})$$

Donde  $U_0 = \frac{1}{24} E_c V_c h_c^2 A_n^2 \left(\frac{\beta_n}{L_c}\right)^4$  y  $U_a$  puede expresarse en función de la deformación (consideramos  $\nu_a = 0$ ) en el sistema de referencia del adsorbato como:

$$U_a = \frac{1}{2} \int_0^{h_a} \int_{-L_a/2}^{L_a/2} \int_{-b_a/2}^{b_a/2} E_a \left( \varepsilon'_{xx}{}^2 + \varepsilon'_{yy}{}^2 + \varepsilon'_{zz}{}^2 + 2(\varepsilon'_{xz}{}^2 + \varepsilon'_{yz}{}^2 + \varepsilon'_{xy}{}^2) \right) dy' dx' dz \quad (\text{A.3})$$

Sabemos que cada componente de la deformación en la ecuación (A.3) puede expresarse como la suma de un término debido a la deflexión de la palanca  $\varepsilon^b$  y otro debido a los efectos de borde  $\varepsilon^e$ . La componente debida a la deflexión de la palanca se describe mediante la teoría de Euler-Bernoulli y por lo tanto a primer orden en  $z$  las

únicas componentes distintas de cero son las que aparecen en la ecuación (4.27) donde en este caso  $\varepsilon_{xx}^b = -(z + \frac{h_c}{2})w''(x_0)$  debido a que el origen de coordenadas está situado en la superficie superior de la palanca. En cambio, la parte correspondiente a los efectos de borde contiene todas las componentes que aparecen en (4.30), por tanto la energía de deformación en el interior del adsorbato queda finalmente como:

$$U_a = \frac{E_a}{2} \int_0^{h_a} \int_{-L_a/2}^{L_a/2} \int_{-b_a/2}^{b_a/2} \left( (\varepsilon'_{xx}{}^b + \varepsilon'_{xx}{}^e)^2 + (\varepsilon'_{yy}{}^b + \varepsilon'_{yy}{}^e)^2 + 2 \left( (\varepsilon'_{xy}{}^b + \varepsilon'_{xy}{}^e)^2 + \varepsilon'_{xz}{}^2 + \varepsilon'_{yz}{}^2 \right) \right) dy' dx' dz \quad (\text{A.4})$$

Con el objetivo obtener una mayor claridad desarrollaremos cada una de las componentes de la energía (A.4) por separado. Utilizando las ecuaciones (4.27), (4.28), (4.30), haciendo el cambio de variable  $\chi_x = \frac{x'}{h_a}$ ,  $\chi_y = \frac{y'}{h_a}$  y  $\vartheta = \frac{z}{h_a}$  y utilizando las propiedades de ortogonalidad (4.11) obtenemos:

$$U_{axx} = \frac{E_a h_a^3}{2} \int_0^1 \int_{-\frac{\lambda_a}{2}}^{\frac{\lambda_a}{2}} \int_{-\frac{\mu_a}{2}}^{\frac{\mu_a}{2}} (\varepsilon'_{xx}{}^b + \varepsilon'_{xx}{}^e)^2 d\chi_y d\chi_x d\vartheta = \frac{1}{2} E_a V_a h_c^2 \cos^4 \alpha w''(x_0)^2 \left( \frac{1}{12} (3 + 6\eta + 4\eta^2) + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{(4\eta(-1)^n + 2\pi n + \pi)^2}{(2\pi n + \pi)^4 \lambda_{an}} \left( \lambda_{an} - 6\sqrt{2} \sinh\left(\frac{\lambda_{an}}{2\sqrt{2}}\right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\lambda_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \right) \right) \right) \quad (\text{A.5})$$

Donde  $\lambda_{an} = \lambda_a \pi (2n + 1)$ . De igual manera las demás componentes quedan como:

$$\begin{aligned}
 & U_{axz} \\
 &= E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\pi(2n+1)}{4(2\pi n + \pi)^5} \left( \frac{1}{\lambda_{an}} \cos^4(\alpha) (4\eta(-1)^n \right. \right. \\
 &+ 2\pi n + \pi)^2 \left( 2\sqrt{2} \sinh\left(\frac{\lambda_{an}}{2\sqrt{2}}\right) \lambda_{an} \right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\lambda_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \\
 &- \left( 2\sin^2(2\alpha) (4\eta + \pi(-1)^n (2n+1))^2 \sinh^4\left(\frac{\lambda_{an}}{8}\right) \left( \mu_{an} \right. \right. \\
 &- 2 \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{2}\right) \left. \right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \left. \right) \\
 &/ \left( \mu_{an} \left( \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) - \operatorname{sech}\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \right)^2 \right) \left. \right) \quad (\text{A.7})
 \end{aligned}$$

Donde  $\mu_{an} = \mu_a \pi(2n+1)$ .

$$\begin{aligned}
 & U_{ayz} \\
 &= E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\pi(2n+1)}{4(2\pi n + \pi)^5} \left( \frac{1}{\mu_{an}} \sin^4(\alpha) (4\eta(-1)^n \right. \right. \\
 &+ 2\pi n + \pi)^2 \left( 2\sqrt{2} \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{2\sqrt{2}}\right) \mu_{an} \right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \\
 &- \left( 2\sin^2(2\alpha) (4\eta + \pi(-1)^n (2n+1))^2 \sinh^4\left(\frac{\mu_{an}}{8}\right) \left( \lambda_{an} \right. \right. \\
 &- 2 \sinh\left(\frac{\lambda_{an}}{2}\right) \left. \right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) \left. \right) \\
 &/ \left( \lambda_{an} \left( \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) - \operatorname{sech}\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) \right)^2 \right) \left. \right) \quad (\text{A.8})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_{ayy} &= \frac{1}{2} E_a V_a h_c^2 \sin^4 \alpha w''(x_0)^2 \left( \frac{1}{12} (3 + 6\eta + 4\eta^2) \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{(4\eta(-1)^n + 2\pi n + \pi)^2}{(2\pi n + \pi)^4 \mu_{an}} \left( \mu_{an} \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. - 6\sqrt{2} \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{2\sqrt{2}}\right) \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \right) \right) \right) \quad (\text{A.6})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_{axy} &= \frac{1}{16} E_a V_a h_c^2 \sin^2 2\alpha w''(x_0)^2 \left( \frac{1}{6} (3 + 6\eta + 4\eta^2) \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \left( (4\eta + \pi(-1)^n (2n \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. + 1) \right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \left( \lambda_{an} \left( \mu_{an} (-4 \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) + \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{2}\right) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. - 4 \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) + \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{2}\right) + 6 \right) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. - 16 \sinh^2\left(\frac{\lambda_{an}}{8}\right) \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \left( (3 \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) + 1) \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) - 4 \right) \right) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. - 8 \sinh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) \sinh^2\left(\frac{\mu_{an}}{8}\right) \left( 2\mu_{an} \left( \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) (3 \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) + 1) - 4 \right) \right. \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \left. - 64 \sinh^2\left(\frac{\lambda_{an}}{8}\right) \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \right) \right) \right) \right) \\
 &\quad \left. \left. \left. / \left( (2\pi n + \pi)^4 \lambda_{an} \mu_{an} \left( \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) - \operatorname{sech}\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \right)^2 \right) \right) \right) \right) \quad (\text{A.9})
 \end{aligned}$$



La suma todas las componentes de la energía se pueden agrupar en función de su dependencia con el ángulo de orientación  $\alpha$  en cuatro términos: un término constante debido a la deformación por deflexión, un término proporcional a  $\cos^4 \alpha$ , un término proporcional a  $\sin^4 \alpha$  y otro proporcional a  $\sin^2 2\alpha$ .

$$U_a^b = \frac{1}{24} E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 (3 + 6\eta + 4\eta^2) \quad (\text{A.10})$$

$$U_a^x = -E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 \cos^4 \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2\pi n + \pi)^4 \lambda_{an}} (4\eta(-1)^n + 2\pi n + \pi)^2 4\sqrt{2} \tanh\left(\frac{\lambda_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \quad (\text{A.11})$$

$$U_a^y = -E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 \sin^4 \alpha \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2\pi n + \pi)^4 \mu_{an}} (4\eta(-1)^n + 2\pi n + \pi)^2 4\sqrt{2} \tanh\left(\frac{\mu_{an}}{4\sqrt{2}}\right) \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{aligned} U_a^{xy} &= -E_a V_a h_c^2 w''(x_0)^2 \sin^2 2\alpha \sum_{n=0}^{\infty} \left( \left( 4(4\eta + \pi(-1)^n (2n + 1))^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) \left( \lambda_{an} \sinh^2\left(\frac{\lambda_{an}}{8}\right) \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) \left( \cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) + 1 \right) \cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) - 2 \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sinh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) \sinh^2\left(\frac{\mu_{an}}{8}\right) (\mu_{an} (\cosh\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right) (\cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) + 1) - 2) - 16 \sinh^2\left(\frac{\lambda_{an}}{8}\right) \sinh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right)) \right) \right) \\ &\quad \left. / \left( (2\pi n + \pi)^4 \lambda_{an} \mu_{an} (\cosh\left(\frac{\mu_{an}}{4}\right) - \operatorname{sech}\left(\frac{\lambda_{an}}{4}\right))^2 \right) \right) \quad (\text{A.13}) \end{aligned}$$

A partir de la suma de (A.10), (A.11), (A.12) y (A.13) utilizando (A.2) obtenemos el cambio relativo en frecuencia debido a la rigidez del adsorbato. Las funciones  $g(\lambda_a, \eta)$ ,  $g(\mu_a, \eta)$  y  $g_{45}(\lambda_a, \mu_a, \eta)$  que aparecen en la ecuación (4.31) son las funciones de convergencia de las sumas infinitas que aparecen en (A.11), (A.12) y (A.13) respectivamente.

## REFERENCIAS

1. Barnes, J.R. et al. A femtojoule calorimeter using micromechanical sensors. *Review of Scientific Instruments* **65**, 3793-3798 (1994).
2. Wachter, E.A. et al. Remote optical detection using microcantilevers. *Review of Scientific Instruments* **67**, 3434-3439 (1996).
3. Bargatin, I. et al. Large-Scale Integration of Nanoelectromechanical Systems for Gas Sensing Applications. *Nano Letters* **12**, 1269-1274 (2012).
4. Lang, H.P. et al. A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors. *Applied Physics A* **66**, S61-S64 (1998).
5. McCaig, H.C., Myers, E., Lewis, N.S. & Roukes, M.L. Vapor Sensing Characteristics of Nanoelectromechanical Chemical Sensors Functionalized Using Surface-Initiated Polymerization. *Nano Letters* **14**, 3728-3732 (2014).
6. Rahimi, M., Chae, I., Hawk, J.E., Mitra, S.K. & Thundat, T. Methane sensing at room temperature using photothermal cantilever deflection spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical* **221**, 564-569 (2015).
7. Waggoner, P.S. & Craighead, H.G. Micro- and nanomechanical sensors for environmental, chemical, and biological detection. *Lab on a Chip* **7**, 1238-1255 (2007).
8. Stephan, A.C. et al. Microcantilever charged-particle flux detector. *Review of Scientific Instruments* **73**, 36-41 (2002).
9. Passian, A., Evans, P.G., Varma, V.K., Ferrell, T.L. & Thundat, T. Piezoresistive detection of acoustic waves. *Review of Scientific Instruments* **74**, 1031-1035 (2003).
10. Arcamone, J. et al. Nanomechanical Mass Sensor for Spatially Resolved Ultrasensitive Monitoring of Deposition Rates in Stencil Lithography. *Small* **5**, 176-180 (2009).

11. Arlett, J.L., Myers, E.B. & Roukes, M.L. Comparative advantages of mechanical biosensors. *Nat Nano* **6**, 203-215 (2011).
12. Braun, T. et al. Quantitative time-resolved measurement of membrane protein-ligand interactions using microcantilever array sensors. *Nat Nano* **4**, 179-185 (2009).
13. Burg, T.P. et al. Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid. *Nature* **446**, 1066-1069 (2007).
14. Dohn, S., Svendsen, W., Boisen, A. & Hansen, O. Mass and position determination of attached particles on cantilever based mass sensors. *Review of Scientific Instruments* **78**, 103303 (2007).
15. Gil-Santos, E. et al. Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires. *Nat Nano* **5**, 641-645 (2010).
16. Ilic, B., Yang, Y. & Craighead, H.G. Virus detection using nanoelectromechanical devices. *Applied Physics Letters* **85**, 2604-2606 (2004).
17. Jensen, K., Kim, K. & Zettl, A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nat Nano* **3**, 533-537 (2008).
18. Kosaka, P.M. et al. Detection of cancer biomarkers in serum using a hybrid mechanical and optoplasmonic nanosensor. *Nat Nano* **9**, 1047-1053 (2014).
19. Lassagne, B., Garcia-Sanchez, D., Aguasca, A. & Bachtold, A. Ultrasensitive Mass Sensing with a Nanotube Electromechanical Resonator. *Nano Letters* **8**, 3735-3738 (2008).
20. Naik, A.K., Hanay, M.S., Hiebert, W.K., Feng, X.L. & Roukes, M.L. Towards single-molecule nanomechanical mass spectrometry. *Nat Nano* **4**, 445-450 (2009).
21. Raiteri, R., Grattarola, M., Butt, H.-J. & Skládal, P. Micromechanical cantilever-based biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **79**, 115-126 (2001).
22. Tamayo, J., Kosaka, P.M., Ruz, J.J., San Paulo, A. & Calleja, M. Biosensors based on nanomechanical systems. *Chemical Society Reviews* **42**, 1287-1311 (2013).

23. Adiga, V.P. et al. Approaching intrinsic performance in ultrathin silicon nitride drum resonators. *Journal of Applied Physics* **112**, 064323 (2012).
24. Chakram, S., Patil, Y.S., Chang, L. & Vengalattore, M. Dissipation in Ultrahigh Quality Factor SiN Membrane Resonators. *Physical Review Letters* **112**, 127201 (2014).
25. Yuan, M., Cohen, M.A. & Steele, G.A. Silicon nitride membrane resonators at millikelvin temperatures with quality factors exceeding 108. *Applied Physics Letters* **107**, 263501 (2015).
26. Zhang, X. et al. Vibrational modes of ultrathin carbon nanomembrane mechanical resonators. *Applied Physics Letters* **106**, 063107 (2015).
27. Biswas, T.S. et al. Time-Resolved Mass Sensing of a Molecular Adsorbate Nonuniformly Distributed Along a Nanomechanical String. *Physical Review Applied* **3**, 064002 (2015).
28. Larsen, T. et al. Ultrasensitive string-based temperature sensors. *Applied Physics Letters* **98**, 121901 (2011).
29. Schmid, S., Wu, K., Larsen, P.E., Rindzevicius, T. & Boisen, A. Low-Power Photothermal Probing of Single Plasmonic Nanostructures with Nanomechanical String Resonators. *Nano Letters* **14**, 2318-2321 (2014).
30. Yamada, S., Schmid, S., Larsen, T., Hansen, O. & Boisen, A. Photothermal Infrared Spectroscopy of Airborne Samples with Mechanical String Resonators. *Analytical Chemistry* **85**, 10531-10535 (2013).
31. Domínguez, C.M. et al. Hydration Induced Stress on DNA Monolayers Grafted on Microcantilevers. *Langmuir* **30**, 10962-10969 (2014).
32. Patil, S.B. et al. Decoupling competing surface binding kinetics and reconfiguration of receptor footprint for ultrasensitive stress assays. *Nat Nano* **10**, 899-907 (2015).
33. Ilic, B. et al. Mechanical resonant immunospecific biological detector. *Applied Physics Letters* **77**, 450-452 (2000).

34. Alvarez, M. et al. Development of nanomechanical biosensors for detection of the pesticide DDT. *Biosensors and Bioelectronics* **18**, 649-653 (2003).
35. Arntz, Y. et al. Label-free protein assay based on a nanomechanical cantilever array. *Nanotechnology* **14**, 86 (2003).
36. Gruber, K. et al. Cantilever Array Sensors Detect Specific Carbohydrate-Protein Interactions with Picomolar Sensitivity. *ACS Nano* **5**, 3670-3678 (2011).
37. Ibach, H. Adsorbate-induced surface stress. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **12**, 2240-2245 (1994).
38. Mader, A. et al. Discrimination of Escherichia coli Strains using Glycan Cantilever Array Sensors. *Nano Letters* **12**, 420-423 (2012).
39. McKendry, R. et al. Multiple Label-Free Biodetection and Quantitative DNA-Binding Assays on a Nanomechanical Cantilever Array. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **99**, 9783-9788 (2002).
40. Mertens, J., Daudén, M.I., Carrascosa, J.L. & Tamayo, J. Interaction of viral ATPases with nucleotides measured with a microcantilever. *Sensors and Actuators B: Chemical* **171-172**, 263-270 (2012).
41. Mertens, J. et al. Label-free detection of DNA hybridization based on hydration-induced tension in nucleic acid films. *Nat Nano* **3**, 301-307 (2008).
42. Michel, G. et al. Cantilever-based sensing: the origin of surface stress and optimization strategies. *Nanotechnology* **21**, 075501 (2010).
43. Zhang J et al. Rapid and label-free nanomechanical detection of biomarker transcripts in human RNA. *Nat Nano* **1**, 214-220 (2006).
44. Anja, B., Søren, D., Stephan Sylvest, K., Silvan, S. & Maria, T. Cantilever-like micromechanical sensors. *Reports on Progress in Physics* **74**, 036101 (2011).

45. Boisen, A. & Thundat, T. Design & fabrication of cantilever array biosensors. *Materials Today* **12**, 32-38 (2009).
46. Datar, R. et al. Cantilever Sensors: Nanomechanical Tools for Diagnostics. *MRS Bulletin* **34**, 449-454 (2009).
47. Fritz, J. Cantilever biosensors. *The Analyst* **133**, 855-863 (2008).
48. Stoney, G.G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **82**, 172-175 (1909).
49. Lachut, M.J. & Sader, J.E. Effect of surface stress on the stiffness of thin elastic plates and beams. *Physical Review B* **85**, 085440 (2012).
50. Pini, V. et al. How two-dimensional bending can extraordinarily stiffen thin sheets. *Scientific reports* **6**, 29627 (2016).
51. Ruz, J.J., Tamayo, J., Pini, V., Kosaka, P.M. & Calleja, M. Physics of Nanomechanical Spectrometry of Viruses. *Scientific reports* **4**, 6051 (2014).
52. Chen, G.Y., Thundat, T., Wachter, E.A. & Warmack, R.J. Adsorption-induced surface stress and its effects on resonance frequency of microcantilevers. *Journal of Applied Physics* **77**, 3618-3622 (1995).
53. Gurtin, M.E., Markenscoff, X. & Thurston, R.N. Effect of surface stress on the natural frequency of thin crystals. *Applied Physics Letters* **29**, 529-530 (1976).
54. Karabalin, R.B., Villanueva, L.G., Matheny, M.H., Sader, J.E. & Roukes, M.L. Stress-Induced Variations in the Stiffness of Micro- and Nanocantilever Beams. *Physical Review Letters* **108**, 236101 (2012).
55. Lachut, M.J. & Sader, J.E. Effect of Surface Stress on the Stiffness of Cantilever Plates. *Physical Review Letters* **99**, 206102 (2007).
56. Lagowski, J., Gatos, H.C. & Sproles, E.S. Surface stress and the normal mode of vibration of thin crystals :GaAs. *Applied Physics Letters* **26**, 493-495 (1975).

57. Lu, P., Lee, H.P., Lu, C. & O'Shea, S.J. Surface stress effects on the resonance properties of cantilever sensors. *Physical Review B* **72**, 085405 (2005).
58. Pini, V. et al. Shedding Light on Axial Stress Effect on Resonance Frequencies of Nanocantilevers. *ACS Nano* **5**, 4269-4275 (2011).
59. ChasteJ et al. A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nat Nano* **7**, 301-304 (2012).
60. Chiu, H.-Y., Hung, P., Postma, H.W.C. & Bockrath, M. Atomic-Scale Mass Sensing Using Carbon Nanotube Resonators. *Nano Letters* **8**, 4342-4346 (2008).
61. Ekinici, K.L., Huang, X.M.H. & Roukes, M.L. Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection. *Applied Physics Letters* **84**, 4469-4471 (2004).
62. Ilic, B. et al. Attogram detection using nanoelectromechanical oscillators. *Journal of Applied Physics* **95**, 3694-3703 (2004).
63. Yang, Y., Callegari, C., Feng, X., Ekinici, K. & Roukes, M. Zeptogram-scale nanomechanical mass sensing. *Nano letters* **6**, 583-586 (2006).
64. Craighead, H. Nanomechanical systems: Measuring more than mass. *Nat Nano* **2**, 18-19 (2007).
65. Ramos, D. et al. Detection of bacteria based on the thermomechanical noise of a nanomechanical resonator: origin of the response and detection limits. *Nanotechnology* **19**, 035503 (2008).
66. Ramos, D., Tamayo, J., Mertens, J., Calleja, M. & Zaballos, A. Origin of the response of nanomechanical resonators to bacteria adsorption. *Journal of Applied Physics* **100**, 106105 (2006).
67. Tamayo, J., Ramos, D., Mertens, J. & Calleja, M. Effect of the adsorbate stiffness on the resonance response of microcantilever sensors. *Applied Physics Letters* **89**, 224104 (2006).
68. Sage, E. et al. Neutral particle mass spectrometry with nanomechanical systems. *Nat Commun* **6** (2015).



69. Schmid, S., Kurek, M., Adolphsen, J.Q. & Boisen, A. Real-time single airborne nanoparticle detection with nanomechanical resonant filter-fiber. *Scientific reports* **3**, 1288 (2013).
70. Hanay, M.S. et al. Single-protein nanomechanical mass spectrometry in real time. *Nat Nano* **7**, 602-608 (2012).
71. Aebersold, R. & Mann, M. Mass spectrometry-based proteomics. *Nature* **422**, 198-207 (2003).
72. Angel, T.E. et al. Mass spectrometry-based proteomics: existing capabilities and future directions. *Chem Soc Rev* **41**, 3912-3928 (2012).
73. Plodinec, M. et al. The nanomechanical signature of breast cancer. *Nat Nano* **7**, 757-765 (2012).
74. Wirtz, D., Konstantopoulos, K. & Searson, P.C. The physics of cancer: the role of physical interactions and mechanical forces in metastasis. *Nat Rev Cancer* **11**, 512-522 (2011).
75. Mateu, M.G. Mechanical properties of viruses analyzed by atomic force microscopy: A virological perspective. *Virus Research* **168**, 1-22 (2012).
76. Kol, N. et al. A Stiffness Switch in Human Immunodeficiency Virus. *Biophysical Journal* **92**, 1777-1783 (2007).
77. Timoshenko, S. & Goodier, J.N. Theory of elasticity. (McGraw-Hill, 1969).
78. Einstein, A. The foundation of the generalised theory of relativity. *On a Heuristic Point of View about the Creation and Conversion of Light* **1** *On the Electrodynamics of Moving Bodies* **10** *The Development of Our Views on the Composition and Essence of Radiation* **11** *The Field Equations of Gravitation* **19** *The Foundation of the Generalised Theory of Relativity* **22**, **22** (1916).
79. Gauss, C.F. in *Werke* 243-276 (Springer, 1877).
80. TIMOSHENKO, S.P. (Dover, New York, 1983).
81. Lagrange, J.L. *Mécanique analytique*, Vol. 1. (Mallet-Bachelier, 1853).

82. Sader, J.E. Flexural resonant frequencies of thin rectangular cantilever plates. *Journal of Applied Mechanics* **75**, 011007-011001 (2008).
83. Barnes, J.R., Stephenson, R.J., Welland, M.E., Gerber, C. & Gimzewski, J.K. Photothermal spectroscopy with femtojoule sensitivity using a micromechanical device. *Nature* **372**, 79-81 (1994).
84. Gimzewski, J.K., Gerber, C., Meyer, E. & Schlittler, R.R. Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor. *Chemical Physics Letters* **217**, 589-594 (1994).
85. Berger, R., Gerber, C., Lang, H.P. & Gimzewski, J.K. Micro- and Nano- Engineering 96Micromechanics: A toolbox for femtoscale science: "Towards a laboratory on a tip". *Microelectronic Engineering* **35**, 373-379 (1997).
86. Berger, R. et al. Micromechanical thermogravimetry. *Chemical Physics Letters* **294**, 363-369 (1998).
87. Bergese, P., Oliviero, G., Colombo, I. & Depero, L.E. Molecular Recognition by Contact Angle: Proof of Concept with DNA Hybridization. *Langmuir* **25**, 4271-4273 (2009).
88. Wu, G. et al. Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers. *Nature biotechnology* **19**, 856-860 (2001).
89. Fritz, J. et al. Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics. *Science* **288**, 316-318 (2000).
90. Haiss, W. Surface stress of clean and adsorbate-covered solids. *Reports on Progress in Physics* **64**, 591 (2001).
91. Ibach, H. The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures. *Surface science reports* **29**, 195-263 (1997).
92. Freund, L., Floro, J. & Chason, E. Extensions of the Stoney formula for substrate curvature to configurations with thin substrates or large deformations. *Applied Physics Letters* **74**, 1987-1989 (1999).
93. Freund, L.B. & Suresh, S. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. (Cambridge University Press, 2004).

94. Hsueh, C.-H. Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending. *Journal of Applied physics* **91**, 9652-9656 (2002).
95. Zeng, X., Deng, J. & Luo, X. Deflection of a cantilever rectangular plate induced by surface stress with applications to surface stress measurement. *Journal of Applied Physics* **111**, 083531 (2012).
96. Sader, J.E. Surface stress induced deflections of cantilever plates with applications to the atomic force microscope: Rectangular plates. *Journal of Applied Physics* **89**, 2911-2921 (2001).
97. Martínez, N.F. et al. High throughput optical readout of dense arrays of nanomechanical systems for sensing applications. *Review of Scientific Instruments* **81**, 125109 (2010).
98. Javier, T. et al. Imaging the surface stress and vibration modes of a microcantilever by laser beam deflection microscopy. *Nanotechnology* **23**, 315501 (2012).
99. Hopcroft, M.A., Nix, W.D. & Kenny, T.W. What is the Young's Modulus of Silicon? *Journal of microelectromechanical systems* **19**, 229-238 (2010).
100. Sader, J.E. Surface stress induced deflections of cantilever plates with applications to the atomic force microscope: V-shaped plates. *Journal of applied physics* **91**, 9354-9361 (2002).
101. Meleshko, V.V. Biharmonic Problem in a Rectangle. *Applied Scientific Research* **58**, 217-249 (1997).
102. Green, C.P. & Sader, J.E. Torsional frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics* **92**, 6262-6274 (2002).
103. Van Eysden, C.A. & Sader, J.E. Resonant frequencies of a rectangular cantilever beam immersed in a fluid. *Journal of applied physics* **100**, 114916 (2006).
104. Van Eysden, C.A. & Sader, J.E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the

- atomic force microscope: Arbitrary mode order. *Journal of applied physics* **101**, 044908 (2007).
105. Calleja, M. et al. Highly sensitive polymer-based cantilever-sensors for DNA detection. *Ultramicroscopy* **105**, 215-222 (2005).
  106. Dohn, S., Schmid, S., Amiot, F. & Boisen, A. Position and mass determination of multiple particles using cantilever based mass sensors. *Applied Physics Letters* **97**, 044103 (2010).
  107. Ritz, W. Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik. *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **135**, 1-61 (1909).
  108. Reddy, J.N. An introduction to the finite element method, Vol. 2. (McGraw-Hill New York, 1993).
  109. Hughes, T.J. The finite element method: linear static and dynamic finite element analysis. (Courier Corporation, 2012).
  110. Heyliger, P. & Reddy, J. A higher order beam finite element for bending and vibration problems. *Journal of sound and vibration* **126**, 309-326 (1988).
  111. Myint-U, T. & Debnath, L. Linear partial differential equations for scientists and engineers. (Springer Science & Business Media, 2007).
  112. Polyanin, A.D. & Nazaikinskii, V.E. Handbook of linear partial differential equations for engineers and scientists. (CRC press, 2015).
  113. Teschl, G. Ordinary differential equations and dynamical systems, Vol. 140. (American Mathematical Society Providence, RI, 2012).
  114. Tamayo, J., Ruz, J.J., Pini, V., Kosaka, P. & Calleja, M. Quantification of the surface stress in microcantilever biosensors: revisiting Stoney's equation. *Nanotechnology* **23**, 475702 (2012).
  115. Israelachvili, J.N. Intermolecular and surface forces: revised third edition. (Academic press, 2011).
  116. Gavan, K.B., Westra, H.J., van der Drift, E.W., Venstra, W.J. & van der Zant, H.S. Size-dependent effective Young's modulus of

- silicon nitride cantilevers. *Applied Physics Letters* **94**, 233108 (2009).
117. Knez, M. et al. Binding the tobacco mosaic virus to inorganic surfaces. *Langmuir* **20**, 441-447 (2004).
  118. Schmatulla, A., Maghelli, N. & Marti, O. Micromechanical properties of tobacco mosaic viruses. *Journal of microscopy* **225**, 264-268 (2007).
  119. Zhao, Y., Ge, Z. & Fang, J. Elastic modulus of viral nanotubes. *Physical Review E* **78**, 031914 (2008).
  120. Bhushan, B. Modern tribology handbook, two volume set. (CRC press, 2000).
  121. Hertz, H.R. Über die Berührung fester elastischer Körper und über die Härte. (1882).
  122. Barquins, M. Adherence and rolling kinetics of a rigid cylinder in contact with a natural rubber surface. *The Journal of Adhesion* **26**, 1-12 (1988).
  123. Chaudhury, M.K., Weaver, T., Hui, C. & Kramer, E. Adhesive contact of cylindrical lens and a flat sheet. *Journal of Applied Physics* **80**, 30-37 (1996).
  124. Ramos, D. et al. Arrays of dual nanomechanical resonators for selective biological detection. *Analytical chemistry* **81**, 2274-2279 (2009).
  125. Calleja, M., Kosaka, P.M., San Paulo, A. & Tamayo, J. Challenges for nanomechanical sensors in biological detection. *Nanoscale* **4**, 4925-4938 (2012).
  126. Chan, B.-D., Icoz, K., Huang, W., Chang, C.-L. & Savran, C.A. On-demand weighing of single dry biological particles over a 5-order-of-magnitude dynamic range. *Lab on a Chip* **14**, 4188-4196 (2014).
  127. Trefethen, L.N. & Bau III, D. Numerical linear algebra, Vol. 50. (Siam, 1997).
  128. Sansa, M. et al. Frequency fluctuations in silicon nanoresonators. *Nature nanotechnology* **11**, 552-558 (2016).

129. Roe, B.P. Probability and statistics in experimental physics. (Springer Science & Business Media, 2012).
130. Haiss, W., Thanh, N.T., Aveyard, J. & Fernig, D.G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. *Analytical chemistry* **79**, 4215-4221 (2007).
131. Sader, J.E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics* **84**, 64-76 (1998).
132. Goodacre, R., Heald, J.K. & Kell, D.B. Characterisation of intact microorganisms using electrospray ionisation mass spectrometry. *FEMS Microbiology Letters* **176**, 17-24 (1999).
133. Delgado, F.F. et al. Intracellular water exchange for measuring the dry mass, water mass and changes in chemical composition of living cells. *PLoS one* **8**, e67590 (2013).
134. Loferer-Krößbacher, M., Klima, J. & Psenner, R. Determination of bacterial cell dry mass by transmission electron microscopy and densitometric image analysis. *Applied and Environmental Microbiology* **64**, 688-694 (1998).
135. Longo, G. et al. Antibiotic-induced modifications of the stiffness of bacterial membranes. *Journal of Microbiological Methods* **93**, 80-84 (2013).
136. Wang, Z. et al. Black phosphorus nanoelectromechanical resonators vibrating at very high frequencies. *Nanoscale* **7**, 877-884 (2015).
137. Wang, Z., Lee, J. & Feng, P.X.-L. Spatial mapping of multimode Brownian motions in high-frequency silicon carbide microdisk resonators. *Nature communications* **5** (2014).
138. Castellanos-Gomez, A., Singh, V., van der Zant, H.S. & Steele, G.A. Mechanics of freely-suspended ultrathin layered materials. *Annalen der Physik* **527**, 27-44 (2015).
139. Davami, K. et al. Ultralight shape-recovering plate mechanical metamaterials. *Nature communications* **6** (2015).
140. Kanjanaboos, P. et al. Self-assembled nanoparticle drumhead resonators. *Nano letters* **13**, 2158-2162 (2013).

## Lista de publicaciones

1. **Ruz, J.J.**, Tamayo, J., Pini, V., Kosaka, P. & Calleja, M. Quantification of the surface stress in microcantilever biosensors: revisiting Stoney's equation. *Nanotechnology* **23**, 475702 (2012).
2. **Ruz, J.J.**, Tamayo, J., Pini, V., Kosaka, P.M. & Calleja, M. Physics of Nanomechanical Spectrometry of Viruses. *Scientific reports* **4**, 6051 (2014).
3. **Ruz, J.J.**, Pini, V., P. M. Kosaka, O. Malvar, M. Calleja & J. Tamayo. How two-dimensional bending can extraordinarily stiffen thin sheets. *Scientific reports* **6**, 29627 (2016).
4. **Ruz, J.J.**, Malvar, O., Kosaka, P.M., Domínguez, C.M., Gil-Santos, E., Calleja, M. & Tamayo, J. Mass and stiffness spectrometry of nanoparticles and whole intact bacteria by multimode nanomechanical resonators. *Nature Communications* (Accepted). (2016).
5. Tamayo, J., Kosaka, P.M., **Ruz, J.J.**, San Paulo, A. & Calleja, M. Biosensors based on nanomechanical systems. *Chemical Society Reviews* **42**, 1287-1311 (2013).
6. Kosaka, P.M., Pini, V., **Ruz, J.J.**, da Silva, R.A., González, M.U., Ramos, D., Calleja, M. & Tamayo, J. Detection of cancer biomarkers in serum using a hybrid mechanical and optoplasmonic nanosensor. *Nature Nanotechnology* **9**, 1047-1053 (2014).
7. Kosaka, P.M., Tamayo, J., **Ruz, J.J.**, Puertas, S., Polo, E., Grazu, V., de la Fuente, J.M. & Calleja, M. Tackling reproducibility in

microcantilever biosensors: a statistical approach for sensitive and specific end-point detection of immunoreactions. *Analyst* **138**, 3, 863-872 (2013).

8. Malvar, O., Gil-Santos, E., **Ruz, J.J.**, Ramos, D., Pini, V., Fernández-Regúlez, M., Calleja, M., Tamayo, J. & San Paulo, A. Tapered silicon nanowires for enhanced nanomechanical sensing. *Applied Physics Letters* **103**, 3, 033101 (2013).
9. Pini, V., Kosaka, P.M., **Ruz, J.J.**, Malvar, O., Encinar, M., Tamayo, J. & Calleja, M. Spatially multiplexed dark-field microspectrophotometry for nanoplasmonics. *Scientific reports* **6** (2016).
10. Pini, V., Kosaka, P.M., **Ruz, J.J.**, Malvar, O., Encinar, M., Tamayo, J. & Calleja, M. Spatially Multiplexed Micro-Spectrophotometry in Bright Field Mode for Thin Film Characterization. *Sensors* **16**, 6, 926 (2016).



## Patentes

1. **Ruz, J.J.**, Malvar, O., Kosaka, P.M., Calleja, M. & Tamayo, J. Mass and stiffness nanomechanical spectrometry, *Ref. 201630443* (2016), patente solicitada.
2. Kosaka, P.M., Pini, P., Tamayo, J., Calleja, M., **Ruz, J.J.**, Ramos, D. & González, M.U. A System biosensor and method for biosensing applications, *PCT/ES2015/070434* (2015), licencia a *Mecwins S.L.* Concedida en España.
3. Pini, P., Kosaka, P.M., Tamayo, J., Calleja, M., Ramos, D., Malvar, O., **Ruz, J.J.** & Encinar, M. High-Resolution Spatially Multiplexed Spectral Analysis of Surfaces, *PCT/ES2015/070732* (2015), licencia a *Mecwins S.L.*