

1 de septiembre de 2015 | Vol. 16 | Núm. 9 | ISSN 1607 - 6079

ARTÍCULO

PLASMÓNICA EN EL RÉGIMEN SUBNANOMÉTRICO

<http://www.revista.unam.mx/vol.16/num9/art72/>

*Ángela Camacho Beltrán (Profesora titular
Universidad de los Andes, Bogotá-Colombia)*

*Mario Zapata Herrera (Candidato a Doctor en
Ciencias Físicas)*

PLASMÓNICA EN EL RÉGIMEN SUBNANOMÉTRICO

Resumen

La interacción de luz con nanopartículas metálicas puede incrementarse dramáticamente si la onda electromagnética incidente está en resonancia con la excitación electrónica colectiva, conocida como plasmón. El campo de investigación emergente, denominado plasmónica, sugiere un sinnúmero de aplicaciones en campos como la nanofotónica, la óptica cuántica y el diseño de nanodispositivos, lo cual hace de esta área de la ciencia, un campo floreciente en investigación teórica y aplicada. En este texto se mostrará cómo utilizar el gran aumento del campo cercano en varias nanoestructuras en las cuales se forman nanocavidades plasmónicas, dímeros de nanopartículas con distancias subnanométricas entre ellas y en sistemas core-shell con separaciones decrecientes hasta menos de 1 nm. Estas separaciones ya no se pueden describir ni el campo cercano ni el campo lejano por modelos clásicos, por lo que se requiere introducir efectos cuánticos, como el tunelamiento, a través de las pequeñas separaciones. Varios estudios experimentales y teóricos han revelado que puede ocurrir tunelamiento por medio de la separación alterando la respuesta de campo lejano y el confinamiento y aumento del campo cercano. El modelo cuántico corregido (QCM, que describe la interfase dieléctrica como en medio efectivo que se convierte en conductor para brechas muy pequeñas) (ESTEBAN *et al.*, 2012) proporciona una descripción adecuada de este efecto y permite allanar el camino para el desarrollo de nuevos dispositivos y sustratos aplicables en espectroscopía Raman.

Palabras clave: Plasmónica en el régimen subnanométrico

SUBNANOMETRIC PLASMONICS

Abstract

Interaction of light with metallic nanoparticles can be greatly enhanced if the incident electromagnetic wave is at resonance with collective electron excitations, which are called plasmons. Undoubtedly driven by the wide range of potential applications, plasmonics now is a flourishing field of fundamental and applied research. In particular, the possibility of actively controlling the plasmonic response at very short time scales. In this paper it is shown how to use the great near field enhancement in several nanostructures in which plasmonic nanocavities are formed, dimers with subnanometric distances between them and core-shell systems (nanomatryushkas) with decreasing separations up to less than 1 nm. At these distances we cannot describe neither the near field nor the far field classically and need to introduce quantum mechanics to explain tunneling through the narrow gaps as has been reported. The quantum corrected model (QCM, that describes the dielectric interface as an effective medium which turns out conductive as the gaps become too small) (ESTEBAN et al., 2012) offers an accurate description of this effect and allows us to open a new development of devices that can be applied in Raman Spectroscopy.

Keywords: *plasmons, metallic nanoparticles, nanocavities, nanotweezers, tunneling in nanosystems.*

PLASMÓNICA EN EL RÉGIMEN SUBNANOMÉTRICO

Introducción

El objetivo de este artículo es mostrar cómo la carrera por la miniaturización, que comenzó seriamente a mediados del siglo pasado, ha permitido el fantástico desarrollo tecnológico de la electrónica, la microelectrónica y la nanoelectrónica. A pesar de que los sistemas se van haciendo más y más pequeños, entender y explicar los procesos básicos se vuelve cada vez más complejo. Se dice que no hay nada nuevo o que ya está todo inventado, y se siguen usando los mismos principios físicos. Sin embargo, el cambio de las propiedades de la materia con el tamaño que tanto nos impacta, sí trae muchos retos desde el punto de vista teórico.

Desde la termodinámica y la electrodinámica es posible explicar los cambios de las propiedades de la materia con el tamaño viniendo de arriba hacia abajo, mientras que en sentido contrario (de abajo hacia arriba) se pueden describir muy bien los sistemas atómicos usando las leyes de la mecánica cuántica. Sin embargo, existe una frontera en la cual se deben utilizar ambas teorías, misma que se ubica entre la escala nanométrica y la atómica, donde desaparecen los efectos clásicos y los cálculos cuánticos de una partícula no son suficientes (SCHULLER *et al.*, 2010; ALVAREZ-PUEBLA *et al.*, 2010; ARIAS y CAMACHO, 2011; ZUOLAGA *et al.*, 2009).

Un ejemplo que, sin ninguna duda, tendrá grandes repercusiones tecnológicas en este siglo es el uso de los plasmones. La plasmónica está llamada a reemplazar la electrónica convencional en las principales aplicaciones a un futuro inmediato. Por esta razón es importante reflexionar sobre la importancia de estudiar un régimen de tamaños que está por debajo de los nanómetros y que toca el régimen atómico.

El orden de este trabajo es el siguiente: primero se presentará el caso de la teoría del plasmón de una sola partícula y los experimentos que la sustentan, para pasar a la descripción del caso de dos partículas desde el punto de vista del acoplamiento plasmónico que da lugar a un nuevo tipo de moléculas, denominadas comúnmente moléculas plasmónicas, además de desarrollar en estos sistemas las cavidades plasmónicas que se pueden usar como pinzas ópticas y estudiar el efecto del tamaño de estas cavidades sobre los plasmones. Finalmente se discutirán algunos resultados obtenidos en sistemas plasmónicos de tipo multicapas concéntricas o nanomatrioskas como una aplicación en dispositivos cuánticos basados en el tunelamiento de electrones cuando las nano-superficies metálicas están a distancias del orden de 0,5 nm (nanómetros).

Plasmónica

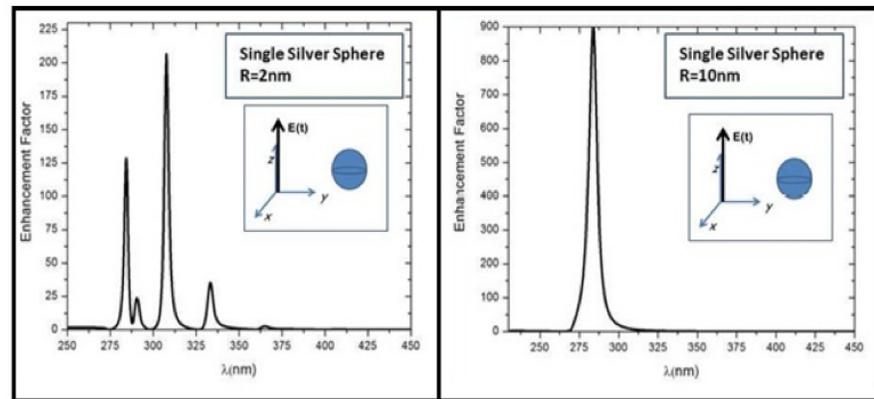
La descripción matemática de una onda electromagnética (fotónica) es similar a la de una onda electrónica: en el primer caso, es el campo eléctrico el que oscila y en el segundo es la función de onda. Ambas interactúan con su entorno y su propagación se ve afectada por éste, la primera a través del índice de refracción y la segunda por la interacción de Coulomb.

Cuando la luz incide sobre una superficie metálica, los dos tipos de onda interactúan, la nube electrónica que rodea el metal se acopla con los fotones, y de este acoplamiento surge una nueva cuasi-partícula: un plasmón, que no es otra cosa que una oscilación colectiva de la nube electrónica en resonancia con la luz incidente. Esta nueva onda se propaga a lo largo de la interface dieléctrico-metal, llamada comúnmente una *onda evanescente*. Cuando el metal es de tamaño nanométrico, la oscilación de la nube electrónica produce un aumento dramático del valor del campo cercano y, como consecuencia, se crea un plasmón localizado que se comporta como una nano-antena, la cual también se manifiesta como un pico de absorción en el espectro (SCHULLER *et al.*, 2010; ALVAREZ-PUEBLA *et al.*, 2010). Es interesante que la forma y el tamaño de la nanopartícula metálica definan la frecuencia de resonancia (ARIAS y CAMACHO, 2011). El factor de aumento de campo es una medición que facilita la observación campo cercano, y permite no sólo ver las nanopartículas sino también usar ese campo tan intenso, 1,000 veces mayor que el campo incidente, para medir las frecuencias de vibración de las moléculas naturales por medio de la técnica SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), abriendo la posibilidad de obtener las señales químicas de moléculas únicas, de estudiar trayectorias bioquímicas e incluso de la dinámica de química supramolecular dentro de células vivas.

Este nano-enfoque de plasmones ha demostrado aumentos espectaculares en la magnitud del campo local y a la vez un confinamiento extraordinario, lo cual ofrece diseños de nuevas generaciones de sensores, detectores y técnicas de nano-imagen.

En la Figura 1 se muestran espectros de aumento de campo cercano en nanopartículas de plata, donde se observa claramente el efecto del tamaño de la partícula en el espectro y los procesos de transiciones cuánticas debidas al extremo confinamiento de los electrones.

Figura 1. A la derecha se observa la resonancia del plasmón de una nanopartícula de 10 nm de radio y a la izquierda para una partícula de 2nm de radio. Este último espectro muestra efectos de transiciones electrónicas entre niveles de energía cuantizados debidos al fuerte confinamiento de la nube electrónica.



Nanoantenas plasmónicas

El sistema más simple que ilustra el comportamiento de una nano antena está compuesto por un par de nanopartículas colocadas a distancias mucho más pequeñas que sus radios. Cuando dos de éstas se encuentran muy cerca y sobre ellas incide radiación electromagnética, los plasmones superficiales de cada una se acoplan y se forman los es-

tados enlace y antienlace típicos de la formación de moléculas entre átomos (ZUOLAGA *et al.*, 2009; MARINICA *et al.*, 2012).

La polarización de la luz incidente permite analizar el comportamiento del acoplamiento dependiendo de la distancia entre las nanopartículas.

En las Figuras 2 (a) y (b) se observa el aumento de campo cercano como función de la distancia entre partículas para el dímero de radio 10 nm. Este aumento es mayor de cien veces cuando la distancia entre partículas es de 10 nm, pero al acercarlas llega ser de más de mil veces. Lo más interesante es que, al seguir acercándolas, aparecen dos picos indicativos del acoplamiento que corresponden a las energías de enlace y antienlace.

Figura 2 (a). Factor de aumento como función de la distancia entre partículas.

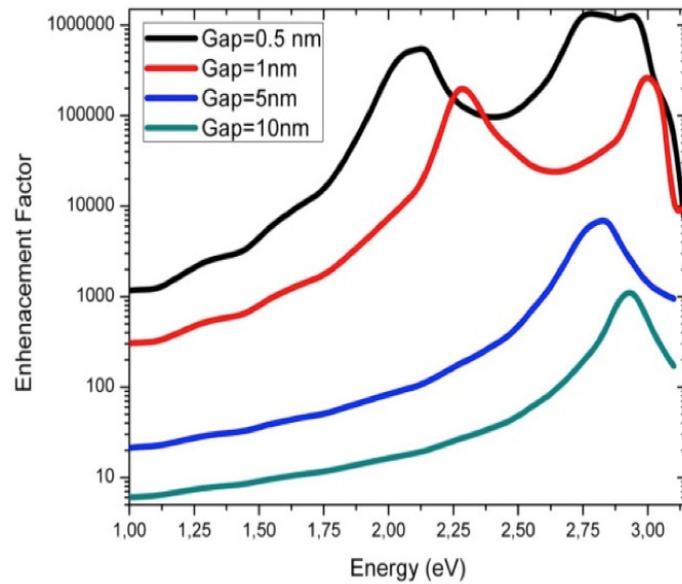
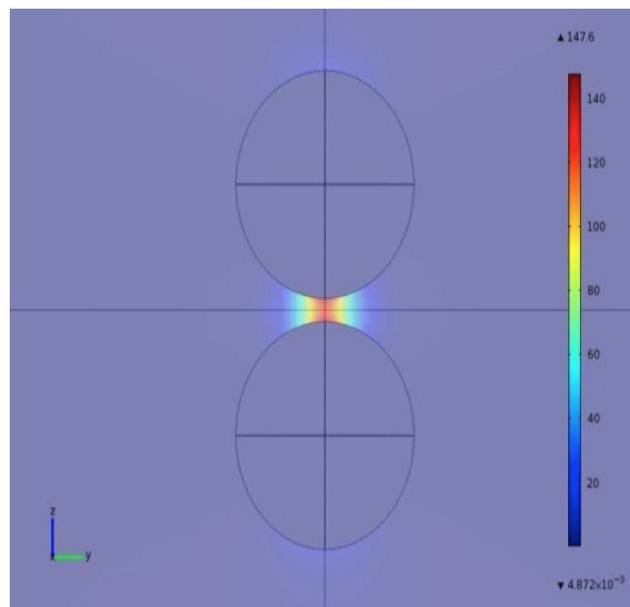


Figura 2 (b). Esquema del sistema y magnitud del campo.

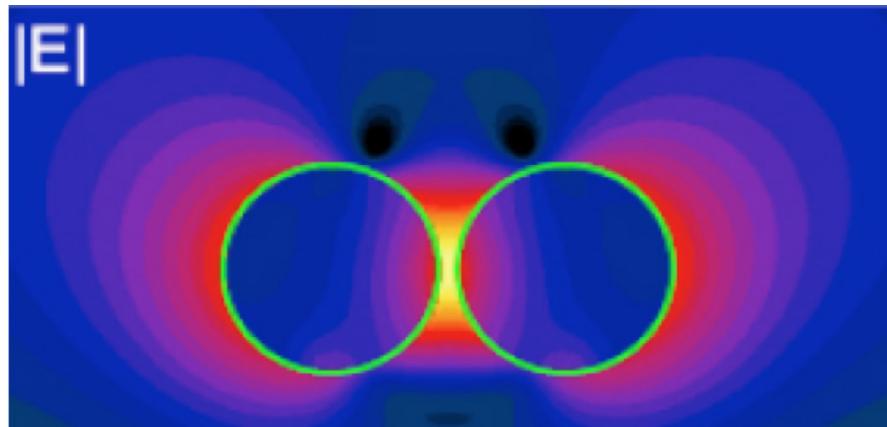


Cavidades plasmónicas

Las nanoestructuras plasmónicas se pueden diseñar para acoplarse eficientemente a la luz y concentrarla en regiones altamente localizadas de campos ópticos muy intensos o puntos calientes. Este extraordinario aumento del campo en regiones muy localizadas se puede entender como un pozo muy profundo, lo que ha llevado a proponer la plasmónica como una técnica de atrapamiento óptico en escala nano. Antenas de brecha consisten de dos partículas metálicas separadas por una brecha de dieléctrico. Cuando incide un haz polarizado en la línea que las une se crea un *hot spot* o punto caliente en la región de la brecha. La capacidad de las antenas de brecha para concentrar la luz láser en los puntos localizados muy calientes e intensos las hace particularmente atractivas para la creación de trampas ópticas de varios órdenes de magnitud más pequeñas que las alcanzables hasta ahora, lo cual simplemente significa la captura del plasmón de superficie que se extiende a la escala nanométrica. Este fenómeno se ilustra en la Figura 3, donde se muestra en detalle la magnitud del campo cercano en una nanoantena formada por dos nanopartículas.

Confinar objetos de tamaño micro, es decir, objetos un millón de veces más pequeños que un balón de fútbol y aun objetos de tamaño nano que son mil millones de veces más pequeños que un balón, como los virus, bacterias o células, es una tarea fascinante que se puede desarrollar con este tipo de pinzas ópticas.

Figura 3. Distribución e intensidad del campo cercano de un par de nanopartículas o antena de brecha.



Las pinzas ópticas son instrumentos muy sensibles, capaces de manipular y detectar desplazamientos y rotaciones subnanométricos en objetos de 100 nm a 10 μm (incluye desde nanopartículas y agregados moleculares hasta orgánulos celulares y células completas). Esta técnica resulta muy atractiva para atrapar y mover, por ejemplo, una nanopartícula que se ha unido a una biomolécula individual de interés (BERTHELOT *et al.*, 2014).

Por otro lado, se pueden medir fuerzas tan pequeñas como un femtonewton (10^{-15}N), mil millones de billones de veces más pequeñas que las que experimentamos en la vida diaria.

Los cálculos numéricos predicen que los puntos calientes en las brechas de los dímeros metálicos podrían aumentar el tiempo de residencia de las moléculas individua-

les y que, por lo tanto, son de mucha utilidad en experimentos tendientes a examinar los movimientos vibracionales de las moléculas con Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) (KRAVETS *et al.*, 2013).

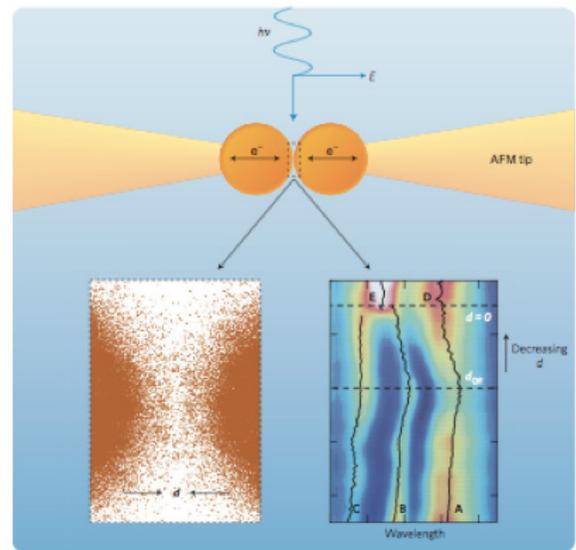
Atrapamiento SIBA

Esta técnica se basa en usar las nano-aberturas y la alta sensibilidad de transmisión a su vecindad dieléctrica. Extender el atrapamiento óptico hacia el régimen nanométrico exige nuevos mecanismos de atrapamiento (MATHIEU *et al.*, 2011). Usualmente se emplea el atrapamiento estático, en el cual se optimiza el pozo de potencial para un objeto dado y éste permanece constante todo el experimento sin modificaciones para controlar el **aspecto estocástico** por el **movimiento browniano**. Aunque el promedio de energía cinética es kT (k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del objeto), dentro de la trampa la velocidad instantánea sigue la distribución de Maxwell y el objeto puede exceder su energía promedio en algún momento y de manera significativa. Por esta razón se usan típicamente profundidades de captura (pozos) de 10 kT.

A la inversa, un enfoque dinámico, en el que el potencial de captura se reconfigura dinámicamente para compensar la alta energía, es muy prometedor y corresponde a técnicas externas de retroalimentación en tiempo real que se han aplicado a las pinzas ópticas convencionales para corregir el atrapamiento potencial, ya sea mediante el ajuste de la intensidad del láser o la trampa.

La presencia de un objeto dentro de la abertura donde se ha confinado el modo óptico, cambia el índice de refracción mostrando un corrimiento al rojo del espectro de transmisión. Al emplear un láser rojo desintonizado, tal que el aumento de campo local en la abertura sea mucho mayor cuando el objeto es atrapado, se da lugar a una retro-acción positiva. El *momentum* de los fotones que interactúan con el objeto experimenta cambios significativos cuando el objeto se mueve dentro y fuera de la trampa. Debido a la conservación del momento, estos cambios crean un campo de fuerza dinámico adicional que se sintoniza de forma automática con la dinámica del objeto. Esto se conoce como *self induced back ac-*

Figura 4. Esquema de las dos puntas de microscopios AFM sometidas a luz polarizada a lo largo del eje de la antena. A la izquierda se ve una imagen de microscopio y a la derecha se pueden observar los modos plasmónicos clásicos A, B y C que colapsan cuando la distancia disminuye debido a que el sistema entra en el régimen cuántico. A cambio aparecen dos modos D y E cuando la distancia se hace cero.



Aspecto estocástico

Es aquel aspecto cuyo comportamiento es no determinista, en la medida que el subsiguiente estado del sistema está determinado tanto por las acciones predecibles del proceso como por elementos aleatorios.

Movimiento Browniano

El movimiento browniano es el movimiento aleatorio que se observa en algunas partículas microscópicas que se hallan en un medio fluido (por ejemplo, polen en una gota de agua).

tion (SIBA). Debido a su baja intensidad, el atrapamiento óptico SIBA permite capturar especímenes biológicos, como los virus, para hacer un diagnóstico óptico en el mismo chip (MATHIEU *et al.*, 2011; CAMACHO, 2015).

La medición de las fuerzas extremadamente pequeñas se puede observar en las células, en las cuales el ADN está constantemente torciéndose, doblándose o estirándose por las numerosas proteínas del genoma. Para entender estos procesos biológicos esenciales se exige un conocimiento detallado de cómo se comporta el ADN bajo *stress*, y se proponen, por otra parte, mediciones de tipo fuerza-extensión con un modelo nuevo de elasticidad, ya que el ADN es considerado como una **entidad helicoidal** y elástica que se ajusta a la tensión mediante la ampliación y torsión. Se ha reportado un movimiento de pegado-despegado durante el sobre-estiramiento a una fuerza de 65 pN (10^{-12} N) causado por la pérdida de interacciones de apareamiento de las bases. Estas mediciones ultrasensibles ofrecen datos cuantitativos de las propiedades físicas del ADN y presentan un nuevo estándar de la descripción de la mecánica del mismo.

Efecto cuántico de tunelamiento

Por otro lado, cuando las partículas se aproximan mucho, el **tunelamiento cuántico** juega el papel más importante. Los cálculos demuestran que el tunelamiento de electrones aumenta la conductancia eléctrica y cambia la naturaleza del plasmón. Estas propiedades se pueden explotar para desarrollar nuevos dispositivos como antenas óptica sintonizables, rectificadores ópticos o microscopios ópticos de escaneo por tunelamiento (SCHOLL *et al.*, 2013; SAVAGE *et al.*, 2012).

Niek Hulst (2012) muestra cómo varía el campo en la cavidad entre dos puntas esféricas que se acercan (ver Figura 4). Este experimento permite observar la transición del régimen clásico al régimen cuántico.

Matryoskas

El tunelamiento electrónico a través de aberturas muy delgadas entre nanopartículas metálicas puede afectar fuertemente la respuesta plasmónica de estas estructuras.

Para describir este efecto se debe usar la mecánica cuántica; sin embargo, también se puede aproximar adecuadamente empleando las ecuaciones de Maxwell y el Modelo Cuántico Corregido (QCM) (SAVAGE *et al.*, 2012). Varios estudios se han publicado sobre sistemas esféricos y en nanocilindros diméricos, en los cuales la corriente de tunelamiento ocurre en regiones extremadamente localizadas (KULKARNI *et al.*, 2013; ZAPATA *et al.*, 2015). Cálculos de la respuesta plasmónica de nanomatryushkas de nanopartículas *core-shell* cilíndricas han sido recientemente reportadas usando teoría cuántica de funcional de densidad dependiente del tiempo (TDDFT) para separaciones tan pequeñas como 0,5 nm Figura

<p>Entidad helicoidal</p> <p>Objeto con forma de hélice.</p>
<p>Tunelamiento cuántico</p> <p>Es un fenómeno nanoscópico por el que una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial o impedancia mayor que la energía cinética de la propia partícula.</p>
<p>Resonancia espúrea</p> <p>Resonancia falsa.</p>

5 (b). Aumento de campo cercano en esos puntos usando el modelo completamente clásico de Drude. con la adición al modelo clásico del modelo cuántico corregido, el cual reproduce completamente los resultados cuánticos (ZAPATA *et al.*, 2015) y abre la posibilidad de la aplicación del modelo QCM a una gran cantidad de geometrías con aberturas de tunelamiento.

Este modelo permite observar otro tipo de confinamiento plasmónico en el cual las nanopartículas son crecidas en forma de capas con una capa dieléctrica entre ellas (*core-shell*), que posibilita el tunelamiento a lo largo de todo el dispositivo.

El esquema de una nanomatrushka esférica y el aumento de campo cercano se muestran en las Figuras 5 (a) y (b) usando el modelo completamente clásico de Drude. El factor de aumento de campo es fuertemente dependiente de los radios pero la frecuencia de resonancia no cambia. Cálculos en curso han mostrado que el modelo QCM reproduce mucho mejor los resultados experimentales, suprimiendo efectos que se predicen clásicamente pero que, hasta ahora, no se han encontrado en el laboratorio (ZAPATA *et al.*, 2015).

Figura 5 (a). Esquema de la nano-matrushka esférica de radios r_1 , r_2 y r_3 (40, 60 y 80) nm.

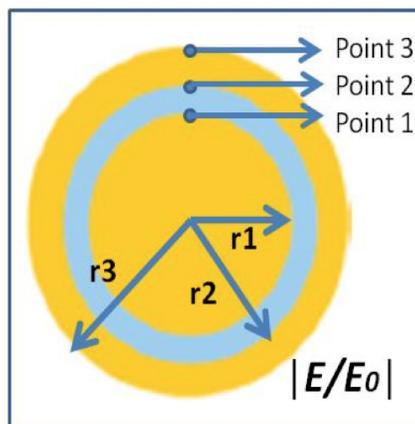
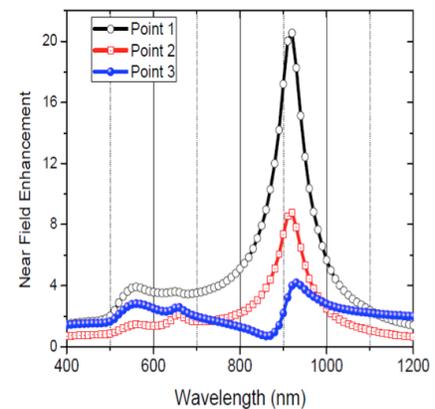


Figura 5 (b). Aumento de campo cercano en esos puntos usando el modelo completamente clásico de Drude.



Conclusiones

Al disminuir el tamaño de las nanopartículas, la interacción con la luz muestra una resonancia a energías cada vez más altas con campos cercanos tan altos como para examinar los estados vibracionales de moléculas.

Cuando dos nanopartículas de tamaño cada vez menor se acercan, se ve un acoplamiento tipo molecular con enlaces plasmónicos que evoluciona con la distancia entre ellas, permitiendo el tunelamiento y la consecuente desaparición de la molécula plasmónica, lo cual puede usarse para controlar el comportamiento plasmónico.

Por otra parte, el uso de las pinzas plasmónicas abre un enorme abanico a nuevas direcciones en investigación que requieren de técnicas de manipulación no invasivas de objetos extremadamente pequeños, como podrían ser moléculas o virus. Esto es potencialmente atractivo para el campo de la medicina como una herramienta para comprender mejor los mecanismos biológicos detrás de la formación de enfermedades. Además, es una técnica prometedora para el ensamble de futuros dispositivos en miniatura.

Otro tipo de acoplamiento en sistemas nanométricos emplea el modelo de matryushkas, que permite observar efectos de campo cercano en *gaps* esféricos y acopla plasmones superficiales de manera extendida.

Finalmente, la observación de tunelamiento cuántico implica la posibilidad de ensamblaje y análisis *in situ* de nuevos dispositivos plasmónicos.

La habilidad para manipular de manera controlada y fabricar juntas de tamaño atómico abre nuevos caminos para explorar en campos desde la óptica cuántica hasta la electrónica molecular.

En los sistemas tipo nano-matryushkas, la región de tunelamiento de contacto es extendida entre dos superficies metálicas y permite así una región de tunelamiento más amplia. Cuando la abertura entre capas (*core-shell*) se reduce a 0,5 nm, la respuesta óptica se determina por tunelamiento cuántico de los electrones de conducción a través de la barrera que separa las superficies metálicas. Estos resultados están de acuerdo con cálculos de estructuras plasmónicas diméricas. En particular, cuando la separación de una junta decrece, da lugar a la desaparición del modo plasmónico hibridizado de energía más baja y a un apagamiento del aumento de campo cercano a esa frecuencia, lo que significa la inhibición del plasmón localizado. ❁

Bibliografía

- [1] ALVAREZ-PUEBLA, R., L. M. Liz-Marzán, F. J. García De Abajo, "Light concentration at the nanometer scale", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, Núm. 1, pp. 2428.
- [2] ARIAS J.C. y A. Camacho, "Surface plasmon resonances of a few particle linear array", *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications*, 2011, Vol. 3, Núm. 11, pp. 458.
- [3] BERTHELOT J., S. *et al.*, "Three-dimensional manipulation with scanning near-field optical nanotweezers", *Nature Nanotechnology*, 2014, Núm. 4, pp. 295-299.
- [4] CAMACHO B., Angela S., "Atrapando plasmones", *MOMENTO, Revista de Física*, 2015, (ISSN: 0121-4470), Núm. 49E, pp. 75-85.
- [5] ESTEBAN, R., A. G. Borisov, P. Nordlander, J. Aizpurua, "Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model", *Nat. Commun.*, 2012, Núm. 3, p. 825.
- [6] HULST, Niek F., "Nanophotonics: Plasmon quantum limit exposed", *Nature Nanotech.*, 2012, Núm. 7, pp. 775.
- [7] JUAN, Mathieu L., Maurizio Righini and Roman Quidant, "Plasmon nano-optical tweezers", *Nature Photonics*, June 2011, Núm. 5, pp. 349.
- [8] KRAVETS, V. G. *et al.*, "Singular phase nano-optics in plasmonic metamaterials for label-free single-molecule detection", *Nat. Mater.*, 2013, Vol. 12, Núm. 4, pp. 304-309.
- [9] KULKARNI, V. *et al.*, "Quantum plasmonics: optical properties of nanomatryushkas", *Nano Lett.*, 2013, Núm. 13, pp. 5873.
- [10] MARINICA, D. C., A. K. Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua, and A. G. Borisov, "Quantum Plasmonics: Nonlinear Effects in the Field Enhancement of a Plasmonic Nanoparticle Dimer", *Nano Lett.*, 2012, Núm. 12, pp. 1333.
- [11] SAVAGE, K. J. *et al.*, J. J., "Revealing the quantum regime in tunnelling plasmonics", *Nature*, 2012, Vol. 491, núm. 7425, pp. 574-577.
- [12] SCHULLER J. A., *et al.*, "Plasmonic for extreme light concentration and manipulation", *Nature Materials*, 2010, núm. 9, pp. 193204.
- [13] SCHOLL, J. A., A. García-Etxarri, A.L. Koh, J. A. Dionne, "Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles", *Nano Lett.*, 2013, Vol. 13, núm. 2, pp. 564-569.

- [14] ZAPATA, Mario, Ángela S. Camacho Beltrán, Andrei G. Borisov, Javier Aizpurua, "Quantum effects in the optical response of extended plasmonic gaps: validation of the quantum corrected model in core-shell nanomatryushkas", *Optics Express*, 2015, Vol. 23, Núm. 6, pp. 8134-8149.
- [15] ZUOLAGA J., E. Prodan y P. Nordlander, "Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer", *Nano Lett.*, 2009, Núm. 9, p. 887.