

Nanoplasmonica basada en Química Coloidal

Andrés Guerrero Martínez, Ramón A. Álvarez Puebla, Luis M. Liz Marzán

Resumen: La nanoplasmonica se define como la ciencia que estudia la excitación de resonancias plasmónicas superficiales localizadas en nanoestructuras metálicas y sus posibles aplicaciones tecnológicas. Dichos plasmones superficiales localizados surgen de la interacción de la luz con los electrones de conducción confinados en una nanoestructura de metal, originando colores brillantes en nanopartículas metálicas dispersas. El color obtenido puede ser modificado a través de cambios en el tamaño, la forma o la composición de las partículas, así como de la naturaleza dieléctrica de su entorno. En el caso de partículas anisótropas, la respuesta óptica depende directamente de la polarización de la luz incidente, lo cual permite un grado adicional de manipulación. Dichos plasmones superficiales originan campos eléctricos de gran intensidad en la superficie metálica, que pueden ser controlados y amplificados a través de ensamblajes coloidales. Todos estos efectos abren un gran abanico de posibilidades para diseñar dispositivos con aplicaciones en campos muy diversos.

Palabras clave: Nanoplasmonica, resonancia de plasmón superficial localizado, nanoesfera, nanocilindro, polarización, autoensamblaje.

Abstract: Nanoplasmonics can be defined as the science that studies the excitation of surface plasmon resonances on metal nanostructures, and their potential technological applications. Such localized surface plasmons arise from the interaction between light and the conduction electrons in nanostructured metals, yielding bright colors in disperse metal nanoparticles. These colors can be tuned by changing different parameters such as the size, shape, and composition of the particles, but also the dielectric nature of the surroundings. In the case of anisotropic particles, the optical response directly depends on the polarization of the incident light, which allows an additional degree of manipulation. Moreover, these localized surface plasmons give rise to high electric fields at the metallic surface, which can be controlled and amplified from colloidal self-assembly. All these effects open new perspectives for designing new devices with applications in a wide variety of fields.

Keywords: Nanoplasmonics, localized surface plasmon resonance, nanosphere, nanorod, polarization, self-assembly.

Introducción

La *nanoplasmonica* es un campo de investigación que ha sido impulsado con fuerza durante la última década, a raíz de la predicción de numerosas aplicaciones en una gran variedad de campos tecnológicos.¹ Este campo se ha enmarcado dentro de la *nanofotónica*, que se define como el estudio de la interacción y propagación de la luz en nanoestructuras. En el caso de la nanoplasmonica, el tipo de material se limita a los metales, en los que dicha interacción está directamente relacionada con la oscilación colectiva de los electrones de conducción (*plasmón*). Estas interacciones presentan grandes ventajas, como por ejemplo la capacidad para enfocar y guiar la luz en escalas inferiores a su longitud de onda, o la aparición de campos eléctricos intensos en la superficie de la nanoestructura, que pueden afectar dramáticamente a pro-

cesos físicos y químicos que tengan lugar en la interfase. El término *nano* se incluye porque estas propiedades están limitadas a metales con dimensiones del orden de los nanómetros, lo cual provoca que sus electrones estén confinados.

A pesar de la novedad de estos estudios, los cambios en las propiedades ópticas del oro, la plata y otros metales cuando se dividen en partículas de muy pequeñas dimensiones, fueron ya estudiados desde mucho antes de que surgiese la Nanotecnología, o incluso la Ciencia de Superficies y Coloides como tales. Probablemente, el primer estudio científico moderno sobre el tema sea el famoso tratado *Relaciones Experimentales del Oro (y otros Metales) con la Luz*, publicado por Michael Faraday en 1857.² Este tratado es, desde luego, de lectura obligada para aquellos que se interesen por el tema e incluso para cualquier químico o físico que quiera disfrutar con la descripción de fenómenos con carácter visionario. Sin embargo, incluso en épocas muy anteriores a Faraday, dichos fenómenos ópticos eran ya conocidos y habían sido explotados con la finalidad de proporcionar coloración en vidrios, por ejemplo en las vidrieras de iglesias y catedrales (Figura 1).³ Sin embargo, estos estudios y aplicaciones tan antiguos tenían un carácter eminentemente empírico. Hoy en día, el nivel de comprensión es tal que permite seleccionar de forma sistemática la respuesta óptica de sistemas análogos a través de minúsculas variaciones en el tamaño y la morfología de las nanopartículas metálicas y su organización. Así, es posible predecir efectos que den lugar a aplicaciones tecnológicas. Esta es la gran diferencia que hace que la nanoplasmonica se haya desarrollado como campo de investigación en sí mismo. En este artículo se pretende presentar, de una forma intuitiva, las bases del fenómeno de la resonancia plasmónica, describir algunos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas y sus procesos de organización, y discutir algunas de sus aplicaciones más relevantes.



L. M. Liz Marzán



R. A. Álvarez Puebla



A. Guerrero Martínez

Grupo de Química Coloidal.
Departamento de Química Física y Unidad Asociada CSIC –
Universidade de Vigo, E-36310, Vigo, España.
Teléfono: +34 986812298; Fax: +34 986812556.
C-e: lmazaran@uvigo.es; <http://webs.uvigo.es/coloides/nano/>

Recibido: 06/10/10. Aceptado: 14/01/2011.

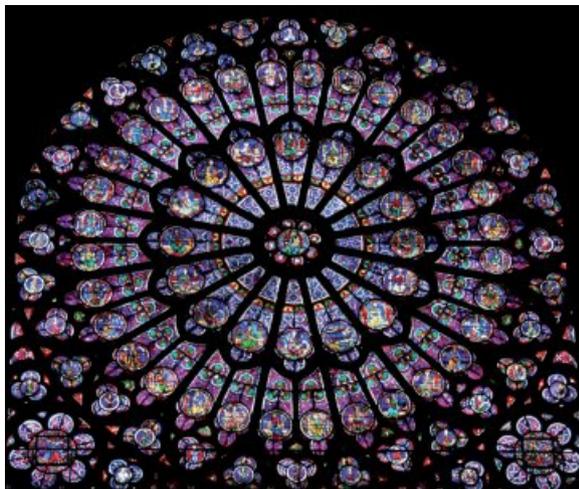


Figura 1. Vidriera de la catedral de Notre Dame en París.

Nanopartículas metálicas y plasmones superficiales

Los coloides de algunos metales como oro, plata y cobre presentan colores muy característicos, que difieren enormemente del color de los mismos metales en estado macroscópico (color dorado o plateado, por ejemplo). Se suele decir que los coloides de oro tienen un color rojo rubí intenso, mientras que los de plata son amarillos y los de cobre presentan un tono rojo más oscuro; sin embargo, más adelante veremos que el color específico depende fuertemente de la morfología de cada nanopartícula. Esta respuesta óptica tan característica se encuentra directamente relacionada con las denominadas *resonancias plasmónicas* que experimentan los metales y que se corresponden con modos de oscilación coherente de los electrones de conducción acoplados a campos electromagnéticos incidentes.⁴ En otras palabras, la radiación induce la formación de ondas de carga que se desplazan por el metal. Cuando las dimensiones de dicho metal se reducen hasta formar una lámina de grosor nanométrico, las ondas de carga se encuentran necesariamente confinadas en la interfase entre el metal y el dieléctrico que esté en contacto con él. Estas oscilaciones confinadas de carga no radiativa se denominan *plasmones superficiales* y pueden abarcar un amplio intervalo de frecuencias. En el caso extremo en el que las tres dimensiones del metal se reducen a la escala nanométrica, los efectos de confinamiento se hacen muy importantes, y los electrones de conducción solo pueden crear dipolos, que serán los que oscilen de forma colectiva, en resonancia con la radiación electromagnética incidente.⁵ Dado que el término *plasmón* se suele asociar con ondas de densidad de carga que se desplazan por materiales o interfases metálicas, se ha acuñado el término *resonancia de plasmón superficial localizado* para designar el fenómeno físico radiativo que se produce en nanopartículas metálicas.

Los plasmones localizados se caracterizan por generar un gran incremento del campo eléctrico cercano en la interfase metálica, que decae exponencialmente con la distancia. Este efecto desaparece aproximadamente a una distancia de la superficie equivalente al radio de la nanopartícula.⁶ En

términos sencillos, la formación de un plasmón localizado se puede visualizar de la siguiente manera: el campo eléctrico de la radiación incidente induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, originando asimismo una fuerza que tiende a compensarlo y recuperar la situación de equilibrio, de tal forma que solamente existe una única frecuencia de resonancia (para partículas esféricas). Para nanopartículas de algunos metales (Au, Ag, Cu, y los metales alcalinos), dicha frecuencia de resonancia tiene lugar en la región visible del espectro electromagnético, dando así lugar a colores muy intensos, como son los que podemos contemplar en las hermosas vidrieras de numerosas iglesias y catedrales. La propiedad más importante a la hora de definir la frecuencia de resonancia es la función dieléctrica del metal, siendo necesario que sus partes real e imaginaria tengan valores de signo opuesto en la región de energías de interés.⁷

La respuesta óptica de estas nanopartículas también está fuertemente determinada por el tamaño y la forma de las mismas, sus interacciones mutuas (distancia de separación) e incluso su orientación relativa en el caso de partículas anisótropas. A su vez, aunque en menor medida, estas propiedades se ven afectadas por la naturaleza (constante dieléctrica) de su entorno inmediato. La síntesis de nanopartículas exige por tanto, un grado de control exquisito, ya que incluso pequeños grados de dispersión en la forma o el tamaño pueden dar lugar a ensanchamientos significativos de las bandas experimentales. A pesar de que existen otros métodos (por ejemplo métodos litográficos), el gran desarrollo que ha experimentado la Química de Coloides en los últimos años ha catapultado las capacidades sintéticas de los químicos para llevar a cabo la preparación de nanopartículas metálicas.⁸ Como consecuencia de dicha capacidad sintética, se han publicado gran cantidad de artículos científicos y patentes acerca de la preparación de coloides metálicos con diversos tamaños y morfologías. Así, los efectos de los diferentes parámetros sobre las propiedades ópticas se pueden estudiar de forma independiente.⁹ De especial relevancia pueden considerarse los métodos de síntesis basados en el crecimiento de nanopartículas a partir de semillas metálicas preparadas previamente. Esta estrategia permite separar los procesos de nucleación y crecimiento, reduciendo de forma significativa la dispersión de tamaños y permitiendo racionalizar la selección de la geometría final.¹⁰ Estos procesos se basan en la reducción controlada de un precursor metálico (habitualmente en medio acuoso) sobre las semillas (puntos de nucleación), en presencia de un surfactante que actúa como agente estabilizante y/o director de la morfología del nanocristal.¹¹ Un aspecto clave es el papel catalizador de las semillas, de forma que la reducción solamente puede tener lugar en su superficie. Por otra parte, tanto la morfología final como la velocidad de crecimiento pueden ser controladas a través del uso de otros catalizadores y agentes dopantes.¹²

La influencia de la forma y el tamaño de las nanopartículas metálicas sobre sus respuestas ópticas puede observarse claramente en los espectros UV-visible de nanopartículas de oro con geometría esférica y (aproximadamente) cilíndrica de distintas dimensiones (Figura 2). Antes de abordar los distintos efectos, debemos tener presente que las bandas plasmónicas observadas surgen de la interacción de la luz con los electrones superficiales del metal, tanto en forma

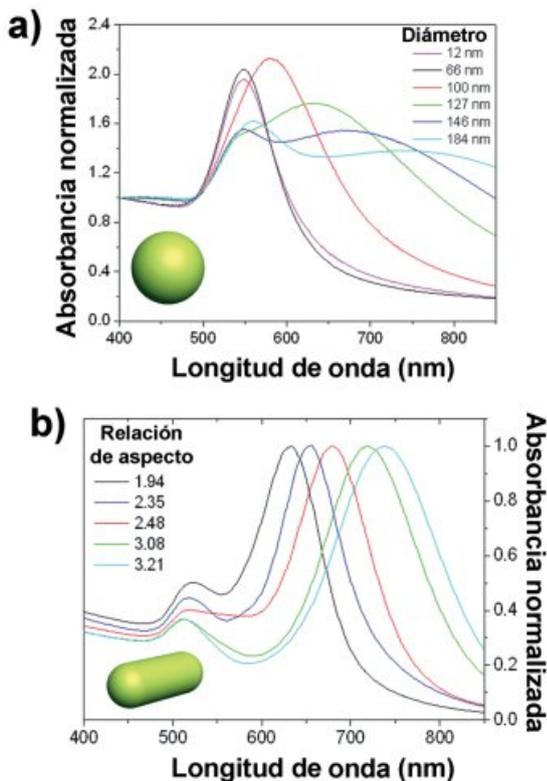


Figura 2. Espectros UV-visible de hidrosoles que contienen nanoesferas de oro de diversos tamaños (a) y nanocilindros de distintas relaciones de aspecto (b).

de absorción como de dispersión de luz, y son por tanto bandas plasmónicas de extinción.¹³ Cuando las partículas metálicas son esféricas¹⁴ y muy pequeñas en comparación con la longitud de onda de la radiación incidente, sólo es posible que se produzca una resonancia dipolar (espectro de color negro en la Figura 2a). Por tanto, para tamaños que oscilan entre 5 y 50 nm, la frecuencia de la resonancia plasmónica superficial de nanoesferas de oro es prácticamente constante (por debajo de 5 nm, surgen cambios debidos a la aparición de efectos cuánticos).¹⁵ Sin embargo, las esferas de mayor tamaño presentan pérdidas, como consecuencia de un incremento del efecto de dispersión de luz superficial. Dichas pérdidas provocan una disminución en la eficiencia de la resonancia y, por tanto, un ensanchamiento y desplazamiento de la banda plasmónica hacia energías menores. A partir de un cierto tamaño, aproximadamente por encima de 100 nm, las partículas son capaces de acomodar resonancias plasmónicas cuadrupolares, que originan una segunda banda de extinción a mayores frecuencias, tal y como se puede apreciar en la Figura 2a.

El caso de nanopartículas no esféricas, por ejemplo cilindros de oro (Figura 2b),¹⁶ es más interesante, ya que los efectos derivados de la anisotropía del material cobran especial relevancia. Los espectros de nanocilindros de oro en dispersiones coloidales presentan dos bandas bien definidas debido a que son posibles dos modos de oscilación, dirigidos a lo largo y a lo ancho de los cilindros, que requieren distintas energías de excitación. Ambas bandas están presen-

tes en los espectros de dichos sistemas coloidales, debido a su orientación aleatoria derivada del movimiento browniano inherente a los coloides. Cuando se varía ligeramente la relación de aspecto (longitud dividida por anchura) de los nanocilindros, la banda plasmónica *longitudinal* (situada a longitudes de onda más altas) experimenta desplazamientos notables (Figura 2b), llegando hasta la zona del infrarrojo cercano (NIR). Sin embargo, la banda plasmónica *transversal* (situada a longitudes de onda más bajas) apenas se ve afectada. Mediante el ajuste fino de la morfología de las nanopartículas, es posible obtener prácticamente cualquier frecuencia de resonancia y, dado que la respuesta óptica depende de su orientación, se puede imaginar un amplio abanico de aplicaciones prácticas para estos sistemas.

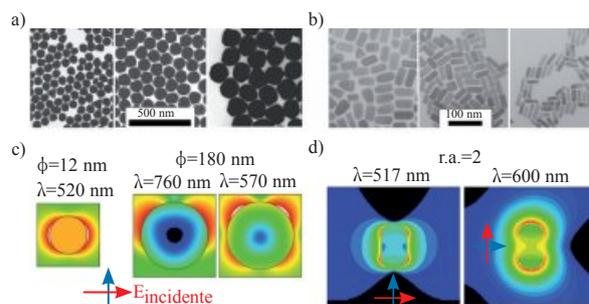


Figura 3. Microfotografías electrónicas de transmisión de nanoesferas (a) y nanocilindros (b) de oro. Simulación de mapas del aumento del campo cercano para nanoesferas de oro (c) de distintos tamaños (12 y 180 nm de diámetro), y para nanocilindros de oro con relación de aspecto igual a 2 (d). Las flechas roja y azul indican la dirección de la luz incidente y la polarización en su dirección perpendicular, respectivamente. Se ha indicado la longitud de onda de la radiación incidente en cada simulación.

Ejemplos reales del control sobre la morfología y la dispersión de tamaños de nanoesferas y nanocilindros de oro se muestran en la Figura 3. En el caso de esferas, se pueden llegar a obtener coloides monodispersos con tamaños de partícula relativamente grandes (superiores a 200 nm).¹⁷ Además del control de tamaño y monodispersidad, en el caso de los cilindros se pueden sintetizar nanocristales dentro de un amplio intervalo de relaciones de aspecto sin que esto implique aumentos significativos en el volumen de las partículas. En la misma figura se muestran mapas, obtenidos por simulación numérica, del aumento del campo cercano en torno a las nanopartículas, cuando éstas son iluminadas a cada frecuencia de resonancia.⁷ La dirección de la radiación incidente viene indicada por las flechas azules, mientras que su polarización está representada por las flechas rojas. Obviamente, cuando la simetría es esférica, la frecuencia y simetría del modo de oscilación es independiente de la dirección de incidencia (Figura 3c), mientras que para cilindros se pueden identificar dos modos bien diferenciados (Figura 3d), que definen cada una de las bandas de extinción. Asimismo, podemos ver que para esferas se pueden obtener modos de oscilación tanto dipolar como cuadrupolar, cuando el tamaño es suficientemente grande (esto puede suceder también en cilindros, pero no es habitual por los tamaños que se suelen manejar). Estos mapas se pueden ver como representaciones de las superficies de las

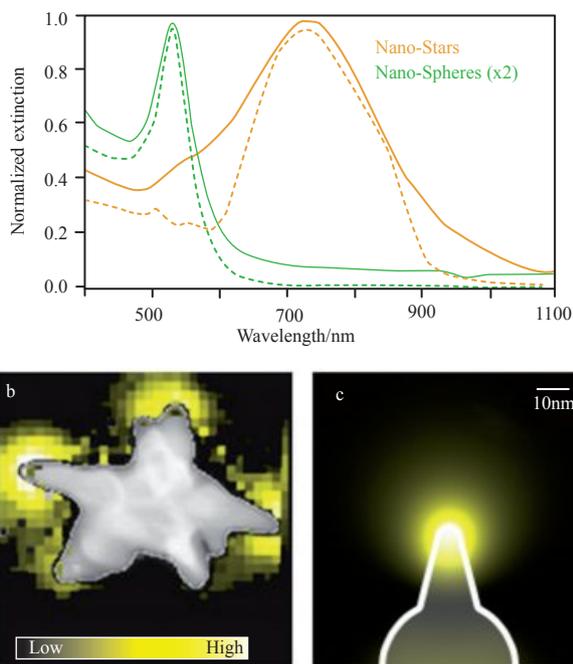


Figura 4. (a) Espectros de extinción experimentales (líneas continuas) y calculados (líneas de trazos) para coloides de oro esféricos (46 nm) y con forma de estrella (41 nm). (b) Imagen STEM en campo oscuro de una nanoestrella de oro con el mapa de intensidad de EELS superpuesto. (c) Mapa de intensidad de EELS calculado para la resonancia plasmónica en una punta. Ambos mapas muestran la alta localización en el vértice.

nanopartículas en las que se ve fuertemente aumentado el tamaño debido a las oscilaciones plasmónicas

En este sentido, se ha predicho (y observado) que las geometrías con aristas y vértices agudos dan lugar a la concentración de campo eléctrico en determinadas áreas de su superficie.¹⁸⁻²⁰ En este sentido, algunos grupos de investigación, incluyendo el nuestro, han dirigido su atención hacia nanopartículas que contienen gran cantidad de puntas afiladas, a las que se ha denominado “nanoestrellas”.²¹ En la Figura 4 se muestra un ejemplo de las propiedades de nanoestrellas sintetizadas por reducción de HAuCl_4 en dimetilformamida (DMF), en presencia de una concentración elevada del polímero poli(N-vinilpirrolidona) (PVP).²² La alta intensidad del campo electromagnético generado en las puntas de dichas nanoestrellas se ha demostrado a través de medidas de espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) en un microscopio electrónico de transmisión y barrido (STEM). La intensidad de EELS se correlaciona directamente con la generación de modos plasmónicos²³ y permite identificar la concentración de campo eléctrico justo en las puntas de las nanoestrellas, de acuerdo con las predicciones teóricas realizadas para el mismo sistema.²⁰ Un análisis detallado de dicho sistema demuestra que el incremento es varios órdenes de magnitud mayor que el que se obtendría con esferas de tamaño equivalente. En la figura se puede observar asimismo que la presencia de puntas en las nanoestrellas provoca la aparición de una nueva frecuencia de resonancia, desplazada hacia el rojo en comparación con esferas de oro del mismo tamaño.

Sensibilidad al entorno y efectos de orientación

La condición de resonancia plasmónica superficial es muy sensible a pequeños cambios en las propiedades dieléctricas del medio que rodea a las partículas. Para dispersiones coloidales diluidas, la influencia del entorno se encuentra directamente relacionada con su índice de refracción,²⁴ de forma que pequeñas variaciones en el mismo provocan desplazamientos de la resonancia plasmónica. Un ejemplo claro de la sensibilidad a cambios en el índice de refracción del entorno se muestra en la Figura 5 para el caso concreto de nanodecaedros de oro.²⁵ Dichos decaedros son interesantes en este sentido porque contienen numerosos vértices y aristas bien definidos, tal como se muestra en la imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM, Figura 5a). Cuando estas partículas se depositan sobre un sustrato de vidrio, el proceso de evaporación del disolvente se refleja en un cambio de color (de azul a rojo), mientras que el color azul se recupera cuando se mojan de nuevo con un líquido (Figura 5).²⁶ Este cambio es debido a que el índice de refracción local en torno a las partículas aumenta considerablemente en presencia del líquido. Esta propiedad ha abierto excitantes oportunidades de cara al diseño de nuevos biosensores,²⁷ ya que la adsorción de (bio)moléculas dirigida por bioreceptores anclados en la superficie metálica se puede detectar de forma análoga a través del cambio de color debido al desplazamiento de la frecuencia de la resonancia plasmónica.

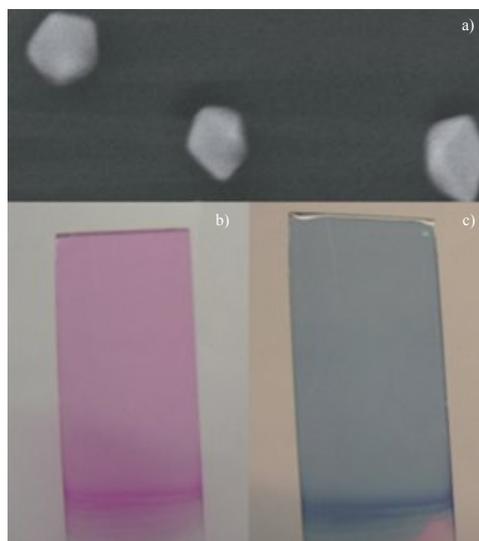


Figura 5. Imagen de SEM de decaedros de Au (~70 nm de lado) sobre un sustrato de vidrio (a), y fotografías del mismo sustrato en aire (b) y tras sumergirlo en isopropanol (c).

La variación de la respuesta plasmónica es especialmente notoria cuando varias nanopartículas se encuentran próximas entre sí, dado que esto provoca el acoplamiento entre sus respectivos campos cercanos, generando un nuevo modo plasmónico.^{18,28} Esta propiedad se ha explotado desde hace más de una década para la detección de ADN mediante una sencilla técnica basada en la agregación de nanopartículas de oro unidas a cadenas de ADN complementarias a la que se intenta reconocer.²⁹ Este proceso origina un cambio de color fácilmente identificable (de rojo a azul) debido al acoplamiento

mutuo de los modos plasmónicos de las nanopartículas situadas a distancias muy cortas en el interior del agregado, que se usa como indicador de la presencia de una secuencia específica.

Regresemos ahora a la respuesta óptica anisótropa de los nanocilindros de oro. Dicha anisotropía supone que, si fuésemos capaces de fabricar materiales que contengan nanocilindros alineados en una dirección determinada sobre distancias macroscópicas, deberíamos observar colores diferentes al cambiar la polarización de la luz incidente. Esto efectivamente sucede, tal como se muestra en la Figura 6. La imagen de la Figura 6a corresponde a dos películas poliméricas transparentes que contienen nanocilindros de oro que se han alineado al estirar el polímero y se ha obtenido iluminando con luz polarizada en la dirección paralela a la película de color azul (excitando el modo plasmónico longitudinal de los nanocilindros) y perpendicular a la película de color rojo (excitando el modo transversal).³⁰ Los espectros de extinción correspondientes a ambas situaciones confirman la correlación entre cada banda de extinción de los nanocilindros y el respectivo modo de oscilación de los electrones (Figura 6b).

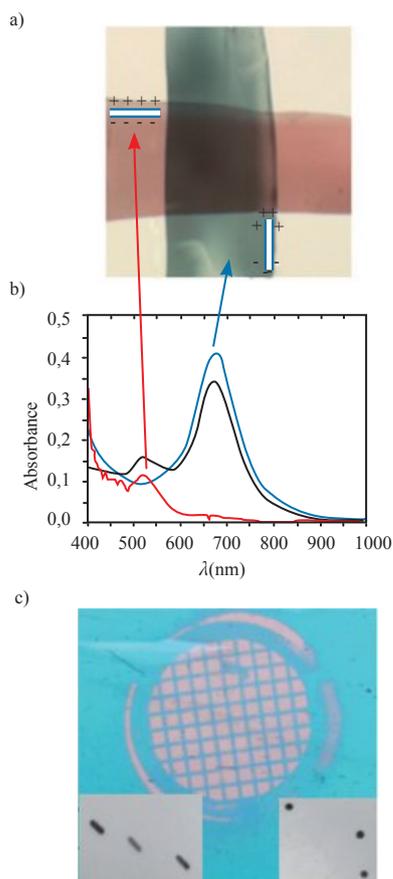


Figura 6. Fotografía (a) y espectros de absorbancia (b) de películas poliméricas que contienen nanocilindros orientados en la misma dirección, iluminadas sin polarización (línea negra), y con polarización paralela (azul) y perpendicular (roja). (c) Imagen óptica de una película polimérica que contiene nanocilindros orientados, tras irradiación con un láser de nanosegundos, utilizando una rejilla de cobre como máscara. Las imágenes de TEM muestran la diferente morfología de las partículas en las zonas que no han sido irradiadas (cilindros) y en las zonas irradiadas (esferas).

Otra propiedad interesante de los nanocilindros de oro se encuentra relacionada con su deformación a temperaturas moderadas.³¹ Aunque la disminución del punto de fusión del oro (1064 °C) con el tamaño de partícula fue uno de los primeros ejemplos del cambio de las propiedades físicas de los materiales en la escala nanométrica, dicha variación solo se ha observado para tamaños inferiores a 10 nm. Sin embargo, los nanocilindros pueden transformarse en esferas a temperaturas incluso por debajo de 200 °C. Esta deformación térmica parece estar relacionada con una mayor estabilidad termodinámica de la geometría esférica en comparación con la cilíndrica, probablemente debido a la existencia de altos índices cristalográficos en las caras laterales del nanocrystal.³² Dado que los coeficientes de extinción relacionados con los modos plasmónicos son extremadamente altos, la deformación térmica se puede producir también como consecuencia del calentamiento localizado de los nanocilindros mediante su irradiación con láseres de alta intensidad.³⁰ En la Figura 6c se muestra el efecto de irradiar una película polimérica que contenía nanocilindros alineados, con un único pulso de un láser de nanosegundos de muy alta intensidad, usando una rejilla de cobre (soporte habitual para TEM) como máscara. Como se puede observar, la transformación de cilindros en esferas ocurre únicamente en aquellas zonas que han sido alcanzadas por el láser (a través de los huecos de la rejilla), de forma que la imagen de la rejilla se reproduce perfectamente sobre el polímero, con un contraste de colores debido a la diferente respuesta óptica de los cilindros y las esferas. Además, dado que la frecuencia del plasmón transversal de los cilindros coincide aproximadamente con el único modo de las esferas (independiente de la dirección de polarización), simplemente variando la polarización de la luz incidente, el contraste entre zonas irradiadas y no irradiadas puede variarse drásticamente. Recientemente se ha demostrado que este efecto puede tener aplicación en tecnologías de almacenamiento de información o en técnicas de codificación.³³

Autoensamblaje de nanopartículas metálicas

La fabricación de ensamblajes ordenados de nanopartículas mediante el control de sus propiedades coloidales es una de las etapas fundamentales para que la Nanotecnología pueda aprovechar los avances en la síntesis de nanopartículas. Solamente cuando el ensamblaje sea realmente controlado y se pueda dirigir la organización de las nanopartículas hacia supracristales con dimensiones suficientes, podrán fabricarse dispositivos que lleguen a la sociedad. En este sentido, existen ya ejemplos en los que el autoensamblaje se ha utilizado, por ejemplo, para la preparación de materiales nanoestructurados con índices de refracción negativos, o para aumentar la densidad de información en sistemas de almacenamiento magnético u óptico.³⁴ Para el caso concreto de nanopartículas metálicas, se ha estudiado fundamentalmente la organización de nanoesferas debido al carácter isotrópico de sus interacciones coloidales, lo cual ha permitido obtener ensamblajes con una amplia gama de topologías, y propiedades ópticas y eléctricas de interés.³⁵ A pesar de ello, el uso de nanopartículas esféricas limita enormemente las aplicaciones potenciales de dichos sistemas, que podrían mejorarse a través del autoensamblaje de nanopartículas anisótropas con propiedades ópticas direccionales, tales como los nanocilindros de oro. Una de las principales

estrategias en esta dirección se basa en el uso de agentes estabilizantes en la superficie de los nanocilindros que presenten tendencia a formar asociaciones con fuerzas de atracción intensas de carácter no covalente.³⁶ Un ejemplo reciente de estos autoensamblajes consiste en el uso de surfactantes diméricos o tipo *geminis*, como estabilizantes de nanocilindros de oro en agua. Estos tensioactivos han demostrado tener excelentes propiedades anfífilas de agregación, que pueden llegar a ser comparables a las de los fosfolípidos.

En la Figura 7a se muestran imágenes de SEM de nanocilindros de oro autoensamblados en forma de redes cristalinas tridimensionales (supracristales) con extensiones de hasta cientos de micras, donde las partículas presentan un empaquetamiento hexagonal compacto en cada monocapa.³⁷ A partir de las distancias obtenidas entre los nanocilindros de dicha estructura, se ha propuesto un mecanismo de interacción en el que las asociaciones coloidales se producirían a causa de la formación de bicapas de surfactante *geminis* mediante fuertes interacciones hidrófobas generadas entre las cadenas alquílicas del tensioactivo (Figura 7b). Dado que las resonancias plasmónicas longitudinal y transversal son independientes entre sí y que todos los nanocilindros se encuentran orientados

en la dirección perpendicular al sustrato, el modo colectivo transversal de dicha red ordenada de nanocilindros puede excitarse de forma selectiva. Para observar este fenómeno se han ensamblado los nanocilindros de oro sobre un sustrato transparente (Figura 7c), de forma que se pueden medir los espectros de extinción UV-visible-NIR (línea sólida de color rojo en Figura 7d), con iluminación perpendicular al sustrato. La comparación de estos espectros con los de nanocilindros estabilizados con surfactantes convencionales y depositados sobre sustratos idénticos en las mismas condiciones (línea sólida de color negro en la Figura 7d) permite observar claras diferencias. Mientras que los espectros de ambos sistemas en disoluciones diluidas (líneas discontinuas) presentan claramente las dos bandas, longitudinal y transversal, en el caso de los ensamblajes de nanocilindros estabilizados con surfactante *geminis* únicamente se observa el plasmón superficial transversal, poniendo de manifiesto su alto grado de anisotropía óptica a nivel macroscópico. Por el contrario, en el caso de surfactantes convencionales, se excitan ambos modos, dado que la orientación de las nanovarillas sobre el sustrato es completamente aleatoria, sin una orientación preferente.

Aplicaciones de las nanopartículas plasmónicas

La nanoplasmonia es una ciencia multidisciplinar que ha encontrado aplicaciones en campos muy diversos, como catálisis, fotónica, electrónica, biología, medicina o medio ambiente. Como ya se ha discutido anteriormente, la sensibilidad de la energía del plasmón localizado en función del acoplamiento del campo electromagnético de una nanopartícula con el de su entorno y/o con el de otras partículas tiene aplicabilidad en sí misma. Esta dependencia con el entorno puede emplearse tanto para la detección e identificación de líquidos y vapores potencialmente tóxicos como para la detección de algunos iones metálicos con alta afinidad por el oro, como es el caso del mercurio.³⁸ En los últimos años, esta propiedad se ha extendido a la fabricación de biosensores (sensores que usan una interfase biológica para la detección de analitos tanto biológicos como de otro tipo, incluyendo marcadores de enfermedades, drogas, pesticidas, etc.).^{27,39} Asimismo, tanto la selectividad como la sensibilidad pueden aumentarse mediante el uso de ensamblajes controlados de nanopartículas. En ellos, el agente de unión puede actuar como sensor cuando se expone a un determinado medio, ya que es susceptible de encogerse o expandirse en función de parámetros externos, con la consiguiente variación en la posición del plasmón localizado cuando las nanopartículas se acercan o se alejan entre sí. Estos sensores se denominan “reglas plasmónicas”⁴⁰ y han encontrado aplicación, a su vez, en la medición de distancias moleculares y en el estudio de procesos de interacción de biomoléculas como proteínas o ácidos nucleicos.^{41,42}

Por otra parte, la excitación de un plasmón localizado lleva consigo dos efectos inherentes: la generación de un campo electromagnético intenso y el calentamiento selectivo de la nanopartícula excitada. Ambos efectos tienen su origen en el movimiento de electrones en el volumen confinado de la nanopartícula y pueden emplearse de forma conjunta o individualmente. La aplicación más importante de este efecto es la denominada “terapia fototérmica” (Figura 8a), basada en la funcionalización de nanocilindros de oro (u otra nanoes-

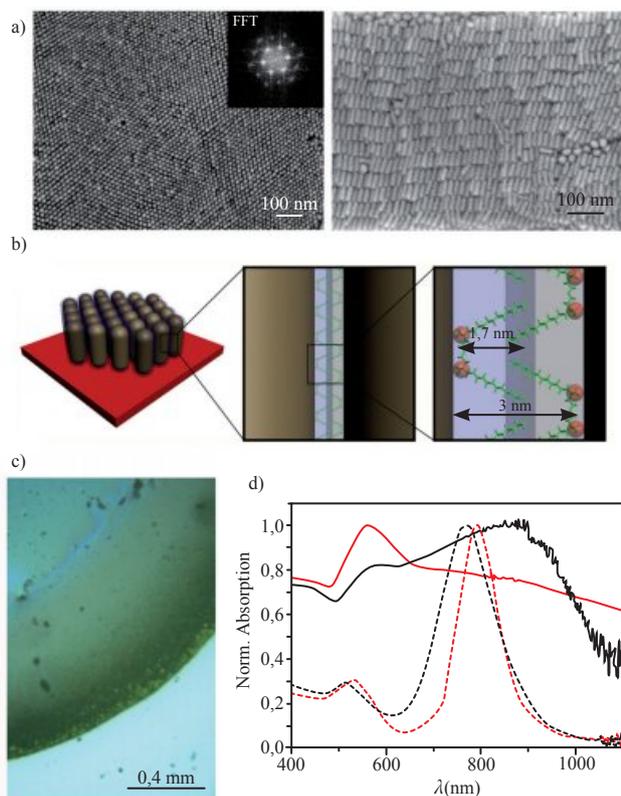


Figura 7. (a) Imágenes SEM de un supracristal de nanocilindros de oro que forman una red tridimensional con empaquetamiento hexagonal compacto. Se muestra también la transformada de Fourier correspondiente, que indica un alto grado de ordenación. (b) Modelo de interacción nanocilindro-*geminis*-nanocilindro. (c) Imagen parcial de la deposición de una gota de nanocilindros sobre vidrio, adquirida en modo de reflexión bajo iluminación con luz blanca. (d) Espectros UV-vis-NIR de nanocilindros en disolución (líneas discontinuas) y sobre vidrio (líneas continuas), estabilizados con surfactante *geminis* (rojo) y surfactantes convencionales (negro).

estructura capaz de absorber en la región de transparencia de los tejidos, en el infrarrojo cercano en torno a 830 nm) con una capa biocompatible con el organismo y un anticuerpo específico de algún receptor de membrana presente en la célula diana. Estos anticuerpos hacen que las nanopartículas se retengan selectivamente en determinadas zonas del organismo (por ejemplo, células tumorales). Tras la eliminación del exceso de nanopartículas en el torrente sanguíneo, el área en la que se encuentra el tumor es irradiada con un láser infrarrojo que provoca el calentamiento local de las nanopartículas ancladas a las células tumorales y, por consiguiente, la destrucción selectiva de dichas células por hipertermia.⁴³

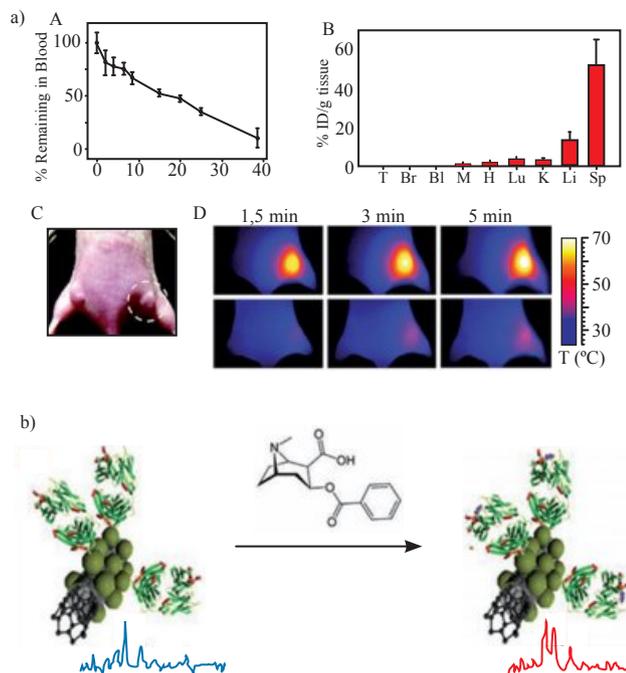


Figura 8. (a) A, Disminución de la concentración de nanocilindros de oro funcionalizados con un receptor selectivo para un tumor (MDA-MB-435) en el torrente sanguíneo de un ratón vivo; B, distribución de las nanopartículas en el organismo del ratón 40 horas después de su inyección. Las nanopartículas se concentran en la zona del tumor (Sp); C, imagen óptica de los tumores del ratón; D, imagen térmica de un ratón al que se le han inyectado nanopartículas (arriba) y de otro al que no se han inyectado (abajo) tras irradiar la zona tumoral con un láser de 810 nm. (b) Detección del consumo de cocaína mediante SERS, a través de los cambios estructurales provocados en un anticuerpo selectivo del metabolito benzoil-ecgonina (metabolito expresado en sangre, saliva, sudor y orina tras el consumo) cuando se produce el acoplamiento antígeno-anticuerpo. Como la respuesta del sensor es selectiva, el análisis puede realizarse directamente sobre cualquiera de los fluidos biológicos mencionados.

La generación de intensos campos electromagnéticos en la superficie de las nanopartículas es el fenómeno físico más estudiado y el que más aplicaciones ha generado. Este efecto se ha empleado para el desarrollo de guías de onda plasmónicas,⁴⁴ diodos y conmutadores ópticos,⁴⁵ así como circuitos ópticos capaces de transmitir información a una velocidad ilimitada y con un desgaste mínimo en sus componentes.⁴⁶ Asimismo, la óptica no lineal de plasmones ha dado lugar a la generación de diferentes dispositivos ópticos tales como

los llamados “SPASERS” (surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation), que serían equivalentes a láseres ultrapotentes y miniaturizados, basados en el acoplamiento de segundos armónicos plasmónicos.⁴⁷ Asimismo, se pueden obtener materiales con propiedades ópticas tales que poseen índices de refracción negativos y que, a priori, hacen posible la fabricación de dispositivos tan inverosímiles hasta hace unos años como la famosa capa de invisibilidad, que permitiría ocultar un objeto a través de la manipulación de la radiación incidente.⁴⁸

Otro de los campos que se ha visto profundamente afectado por la nanoplasmónica es la Química Analítica. Desde el descubrimiento en 1974 de la espectroscopia de dispersión Raman aumentada por superficies (SERS)⁴⁹ y la explicación del mecanismo como un fenómeno electromagnético de interacción del plasmón localizado de la nanopartícula con los modos vibracionales del analito,^{50,51} nanoplasmónica, nanofabricación y espectroscopia cooperan en la generación de nuevos sensores ultra-rápidos y ultrasensibles. SERS no solo ha hecho posible la detección de moléculas individuales,⁵² sino que también permite el estudio de la dinámica molecular, la reactividad o cambios conformacionales de moléculas importantes en biomedicina tales como proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, etc. (Figura 8b).⁵³⁻⁵⁵ Especialmente durante los últimos 10 años, el análisis basado en SERS ha adquirido asimismo una relevancia fundamental en control medioambiental⁵⁶ y en biomedicina.^{57,58} El hecho de que las medidas puedan ser realizadas prácticamente sin preparación previa de la muestra y en las condiciones naturales del analito, siendo el único requisito para su adquisición que la celda que contiene la muestra disponga de una ventana transparente a la radiación, hace que pueda ser fácilmente acoplada a otras técnicas, como la cromatografía, la citometría de flujo o la microfluídica.^{59,60} Estas combinaciones permiten actualmente la fabricación de sistemas multiplex de exploración de alto rendimiento⁶¹ para la determinación simultánea de múltiples parámetros en muestras complejas.⁶²

Conclusión

Las oscilaciones de plasmones superficiales localizados en nanopartículas metálicas se pueden modular a través de cambios en el tamaño, la forma y el entorno de las mismas. Todos estos parámetros se pueden modificar mediante procedimientos sencillos basados en Química Coloidal en disolución, lo cual ha permitido llevar a cabo gran cantidad de estudios fundamentales, así como diseñar aplicaciones prácticas. Los avances en las técnicas de síntesis, ensamblaje y caracterización hacen prever el desarrollo de muchas más aplicaciones en un futuro cercano.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación recibida del Ministerio de Ciencia e Innovación, FEDER, la Xunta de Galicia, la Unión Europea (FP6, FP7) y la Universidad de Vigo. Aparte de los autores, muchos investigadores del Grupo de Química Coloidal de la Universidad de Vigo y de otras instituciones han participado en el trabajo aquí incluido.

Bibliografía

- H. Atwater, *Sci. Amer.*, April **2007**.
- M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.
- W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, U.K., **1951**.
- R. Collin, *Field Theory of Guided Waves*, Wiley, New York, ed. 2, **1990**.
- U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- H. Raether, *Surface Plasmons*, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1792–1805.
- Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 183–1791.
- Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410–8426.
- J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, P. Meier, *Phys. Rep.* **1981**, *78*, 173–292.
- J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 7007–7010.
- R. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2428–2434.
- J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nature Phys.* **2007**, *3*, 348–353.
- L. Rodríguez-Lorenzo, R. A. Álvarez-Puebla, I. Pastoriza-Santos, S. Mazzucco, O. Stéphan, M. Kociak, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4616–4618.
- A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Curr. Op. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *16*, 118–127.
- P. S. Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. González-Rodríguez, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606(1–5).
- J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, C. Colliex, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 402–407.
- P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 788–800.
- A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2529–2534.
- I. Pastoriza-Santos, A. Sánchez-Iglesias, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1443–1450.
- B. Sepúlveda, P. A. Angelomé, L. M. Lechuga, L. M. Liz-Marzán, *Nano Today* **2009**, *4*, 244–251.
- A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz Marzán, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182–1195.
- C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609.
- J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065–1071.
- S. Link, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7867–7870.
- E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, S. Gómez-Graña, A. Guerrero-Martínez, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9985–9989.
- P. Zijlstra, J. W. M. Chon, M. Gu, *Nature* **2009**, *459*, 410–413.
- E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55–59.
- S. W. Boettcher, N. C. Strandwitz, M. Schierhorn, N. Lock, M. C. Lonergan, G. D. Stucky, *Nature Mater.* **2007**, *6*, 592–596.
- C. J. Orendorff, T. M. Alam, D. Y. Sasaki, B. C. Bunker, J. A. Voigt, *ACS Nano* **2009**, *3*, 971–983.
- A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, E. Carbó-Argibay, G. Tardajos, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9484–9488.
- C.-Y. Lin, C.-J. Yu, Y.-H. Lin, W.-L. Tseng, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6830–6837.
- P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, A. P. Alivisatos, *Nature Biotech.* **2005**, *23*, 741–745.
- G. L. Liu, Y. Yin, S. Kunchakarra, B. Mukherjee, D. Gerion, S. D. Jett, D. G. Bear, J. W. Gray, A. P. Alivisatos, L. P. Lee, F. F. Chen, *Nature Nanotech.* **2006**, *1*, 47–52.
- B. M. Reinhard, S. Sheikholeslami, A. Mastroianni, A. P. Alivisatos, J. Liphardt, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 2667–2672.
- M. Ferrari, *Nature Rev. Cancer* **2005**, *5*, 161–171.
- S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, T. W. Ebbesen, *Nature* **2006**, *440*, 508–511.
- D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
- E. Ozbay, *Science* **2006**, *311*, 189–193.
- D. J. Bergman, M. I. Stockman, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 027402 (1–4).
- T. Ergin, N. Stenger, P. Brenner, J. B. Pendry, M. Wegener, *Science* **2010**, *328*, 337–339.
- M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–167.
- D. L. Jeanmaire, R. P., van Duyne, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *84*, 1–20.
- M. Albrecht, J. Grant, A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5215–5219.
- K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957–2975.
- M. Sanles-Sobrido, L. Rodríguez-Lorenzo, S. Lorenzo-Abalde, A. González-Fernández, M. A. Correa-Duarte, R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Nanoscale* **2009**, *1*, 153–158.
- B. D. Moore, L. Stevenson, A. Watt, A. Flitsch, N. J. Turner, C. Cassidy, D. Graham, *Nature Biotechnol.* **2004**, *22*, 1133–1138.
- A. Barhoumi, N. J. Halas, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12792–12793.
- R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Ener. Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1011–1017.
- R. A. Álvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Small* **2010**, *6*, 604–610.
- M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- G. Goddard, L. O. Brown, R. Habbersett, C. I. Brady, J. C. Martin, S. W. Graves, J. P. Freyer, S. K. Doorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6081–6090.
- B. D. Piorek, J. L. Seung, J. G. Santiago, M. Moskovits, S. Banerjee, S. D. Meinhart, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, *104*, 18898–18901.
- H. Fenniri, R. A. Álvarez-Puebla, *Nature Chem. Biol.* **2007**, *3*, 247–249.
- R. A. Potyrailo, V. M. Mirsky, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 770–813.