

ATRAPANDO PLASMONES

PLASMON TRAPPING

Angela S. Camacho B.

Grupo de Física de la Materia Condensada, Departamento de Física, Universidad de los Andes Bogotá
Colombia

(Recibido: Octubre/2014. Aceptado: Enero/2015)

Resumen

La Nano-plasmónica es una herramienta fundamental de la nano-tecnología. Por esta razón, el enfoque principal de este artículo es enfatizar los conceptos físicos subyacentes a la aplicación particular en las pinzas ópticas. Comenzando con una breve historia de cómo nació la nano-tecnología, se explicará cómo se puede observar un objeto-nano a simple vista, a pesar de que el límite de difracción prohíbe enfocar luz en objetos más pequeños que la mitad de la longitud de onda de la luz utilizada. El uso de electrones en lugar de luz trajo un enorme avance en esta dirección y por lo tanto el interés en el estudio y control de los electrones en partículas muy pequeñas: nanopartículas metálicas, donde se ha observado un aumento dramático del campo cercano. Este efecto se explica como una interacción entre la excitación colectiva electrónica (plasmón) y la luz, que puede evitar la prohibición de ver por debajo del límite de difracción y así estudiar objetos extraordinariamente pequeños. Dos aplicaciones interesantes se presentan relacionadas con los nano-plasmones: el efecto láser debido a los altos campos eléctricos que implican grandes propiedades de amplificación y en el otro lado su capacidad para crear nanocavidades, donde las pequeñísimas fuerzas presentes en los nano-sistemas son capaces de manipular nano-objetos como moléculas y células.

Palabras Clave: Nanoestructuras metálicas, Plasmones superficiales localizados, Límite de difracción, Manipulación de Nanopartículas

Abstract

Nano-plasmonics is a fundamental tool of Nanotechnology. For this reason the main focus in this article is to emphasize the physical concepts underlying the particular case of the optical tweezers. Starting with a short history of how Nanotechnology was born, will explain how can be observed a nano-object with naked eyes in spite of the diffraction limit that forbids focusing light in objects smaller than one half the wavelength of used light. The use of electrons instead of light brought a enormous step in this direction and therefore the interest in studying and controlling electrons in very small particles: nanoparticles, specially metallic ones, where a dramatic increase of the near field has been observed. This effect is explained as an interaction between the electronic collective excitation in the nanoparticle (plasmon) and light, which can avoid the diffraction limit prohibition and allows to see and to study extraordinary small object. Two interesting applications are presented related with the nano-plasmons such as laser effect due to the high near electric fields that implies great amplification properties and on the other side their ability to create nano-cavities, where the tiny forces present in the nano-systems are able to manipulate very small objects like molecules and cells.

Keywords: Metallic nanostructures, Surface Localized Plasmon, Diffraction Limit, manipulation of nanoparticles

Introducción

La primera idea de nano-atrapamiento fue propuesta en 1997 por Nerkararyan [1], pero solamente después de una década fue posible demostrar este fenómeno. Esto se puede entender considerando que fue necesario desarrollar primero la fabricación de nanoestructuras metálicas y luego su caracterización óptica. Como el límite de difracción de la luz restringe el tamaño del objeto a observar a ser mayor que la mitad de la longitud de la luz usada. El objeto nanométrico es mucho más pequeño que la mitad de la longitud de onda de la luz visible, luego no podría usarse luz visible. Esto significa que debemos encontrar un mecanismo que permita usar la luz visible y que evite, al mismo tiempo, el límite de difracción. Este mecanismo lo ofrece la misma naturaleza cuando se acoplan nano-partículas

metálicas a la luz visible.

El comienzo real de la nanotecnología data de 1959 cuando Richard Feynman inició su conferencia en Caltech con la frase: "There is plenty of room at the bottom!". En este momento comenzó la nano-ciencia. AT THE BOTTOM significa imaginar un mundo mil millones de veces más pequeño que nuestra unidad básica de medida, el metro. Esa frase abrió la puerta al divertido nanomundo con fenómenos que solamente se observan en este rango de tamaños que significan mucho espacio (plenty of room). Se trata de sistemas compuestos de cientos a miles de átomos y que podemos observar con nuestros propios ojos a pesar del límite de difracción. Es como un efecto de ficción pero es la ciencia del siglo XXI. En la segunda mitad del siglo XX se dominó el mundo micro controlando los electrones en las micro-estructuras. Este adelanto alcanzó a ser compartido por Feynman y él pudo predecir el mundo todavía mil veces más pequeño cuando propuso escribir la encyclopedia británica en la cabeza de un alfiler. Cuántas veces habría que disminuir el tamaño de las letras para lograrlo? 25000 veces, pero y cómo? El límite de difracción no permite usar luz visible para leer letras con tamaño menor a 20 micras. Otra manera de lograrlo es controlando los electrones, entonces se propuso y se diseñó el microscopio electrónico que es capaz de aumentar el tamaño de un objeto 10 millones de veces [2]. Así pues, entender y controlar los electrones ha permitido iniciar una era nueva en ciencia y tecnología. Cuando se trata de estudiar un objeto muy pequeño, se propone dividir el objeto en partes cada vez más pequeñas y más pequeñas hasta lograr los tamaños deseados. Al hacer esto, a medida que se hacen más pequeños se observa que la relación superficie-volumen se hace cada vez más y más grande. Cuando se llega a los nanómetros se puede asegurar que los electrones de la superficie son los responsables de las interacciones con la luz y las propiedades del sistema cambian porque los electrones están confinados en espacios muy pequeños, lo que hace que su energía se cuantice y esas partículas compuestas de miles de átomos (nano-partículas) se comporten como grandes átomos artificiales. Cómo entender y usar estos átomos artificiales?

La luz que cae sobre una nano-partícula puede ser absorbida y los electrones internos hacen transiciones a estados de energía más altos, de la misma manera como lo hacen dentro de los átomos naturales. Por otra parte, si la partícula es metálica todos los electrones de valencia interactúan simultáneamente con la luz creando lo que se conoce como un plasmón.

Un plasmón se crea cuando la luz llega a la superficie del conductor en ciertas condiciones específicas. Un plasmón es una onda del fluido electrónico en un pedazo de metal, como las olas en la superficie del agua

de un estanque son los modos colectivos de las moléculas de agua en el líquido. Plasmónica es el estudio de la interacción de la luz con los electrones libres del metal. ¿Cuándo y cómo comienza la Plasmónica? Cómo se ha desarrollado la Plasmónica moderna? Las contribuciones más importantes de lo que se llama plasmónica vienen de mucho tiempo atrás. Ha pasado más de un siglo desde que Gustav Mie en 1908 se interesó en el tema [3]. El interés se despertó de nuevo hace poco más de dos décadas, pero esta vez a escala nanométrica. En los años noventa hubo nuevos instrumentos como el microscopio óptico de barrido que se basa en los plasmones de superficie para crear campos eléctricos muy fuertes cerca de la superficie del metal y en técnicas como la espectroscopía ultra-rápida de femto-segundos que permitieron controlar las estructuras de tamaño nanométrico e incluso las nano-partículas individuales [4]. Casi toda la Fotónica puede considerarse en términos de Plasmónica y sus posibles aplicaciones están en todas partes.

Todo objeto luminoso muestra además de la emisión de campo lejano, el campo cercano que lo rodea como una capa muy delgada de piel y este es mucho mayor que el campo incidente [5]. Cuando un metal o la punta de una sonda de vidrio se inserta se puede observar el objeto con una resolución mayor que con un microscopio convencional. La información óptica se obtiene a partir de la intensidad de la luz dispersada. Esta microscopía de barrido de campo ha abierto nuevas áreas de investigación: Espectroscopía de Superficie Raman aumentada (SERS), Plasmónica y antenas ópticas. En cuanto a la alta localización espacial no se conocen otros sistemas con las mismas cualidades. Las características que permiten cambiar las propiedades de emisión y excitación abren un amplio camino para explorar su potencial. Pequeños modos volumétricos y alta emisión espontánea cuando los átomos están en una cavidad resonante son las propiedades que incentivan la utilización de los plasmones.

Mecanismos de Interacción

Dos mecanismos dominan la interacción de una nano-partícula metálica con la luz: primero, la respuesta rápida de los electrones de conducción en movimiento libre en el material cuando experimentan una excitación electromagnética externa y segundo la contribución de las transiciones internas entre niveles discretos de energía a la respuesta óptica del material, que es cada vez más importante cuando disminuye el tamaño. Por otro lado, las frecuencias plasmónicas dependen del tamaño y la forma de las nano-partículas. Una enorme mejora del campo cercano fue reportada por primera vez en 1978 [6] conocida como SERS y provocó una gran expectativa aunque se atribuyó a efectos combinados del sustrato con efectos químicos.

En 1997 se reportó la detección de una sola molécula natural [7]. La posibilidad de obtener señales químicas de las moléculas individuales se utiliza para el estudio de procesos bioquímicos y dinámicas fijas en química supramolecular dentro de células vivas. A pesar del espectacular aumento del campo cercano de varios órdenes de magnitud en arreglos de nanopartículas [8] ha habido pocos experimentos que examinan este efecto de campo en pares de nano-partículas variando la distancia entre ellas.

En un experimento más reciente muy interesante [9], en el que no se utiliza luz sino que se hace incidir un haz de electrones y se mide la pérdida de energía cuando estos electrones interactúan con las nano-partículas tanto dentro como fuera de ellas. Las resonancias de plasmón se pudieron observar claramente, en el centro, en la superficie y a una distancia de la mitad del radio dentro de las nano-partículas muy pequeñas. Las resonancias en la superficie son la respuesta óptica de plasmones de superficie localizados que son la fuente del aumento extraordinario en el campo cercano y están involucrados en las interacciones con el medio ambiente y con otras nano-partículas vecinas. Sin embargo, el número de electrones que participan en estas excitaciones disminuye a medida que disminuye el tamaño de las nano-partículas y se aproxima a la escala atómica.

Nano-atrapamiento

Una característica importante del nano-atrapamiento en una estructura es su capacidad para lograr un fuerte localización espacial del plasmón de superficie y una gran mejora de campo local cerca de la punta. Por tanto, es importante optimizar sus estructuras a fin de maximizar la localización y la mejora del campo local. Hay varios niveles de tal optimización. En primer lugar, la estructura atómica y dispersión espacial (respuesta no local) del material imponen límites físicos fundamentales sobre la localización máxima alcanzable y la mejora de campo en la punta. Propiedades específicas de los materiales limitan el mínimo radio de la punta prácticamente alcanzable y por ende limitan la localización del campo del plasmón de superficie cerca de la punta estructural a una región espacial de alrededor de unos pocos nanómetros [10]

Una forma de lograr nano-atrapamiento es diseñar nano-cavidades, donde se optimicen tanto la localización como el aumento de campo. En un experimento muy interesante, en el que se combinan estas dos condiciones, dos microscopios de fuerza atómica (AFM), cuyas puntas son nanopartículas de oro, están orientadas frente a frente. Los ápices de punta

definen un nano-cajón que soporta resonancias plasmónicas creadas a través de fuerte acoplamiento entre los plasmones localizados en cada punta. Esta configuración de doble punta de AFM ofrece conexión eléctrica directa a las puntas, lo que permite mediciones ópticas y eléctricas simultáneas. Las puntas están en el espacio libre. Esta disposición proporciona la caracterización espectroscópica de la nano-cajón plasmónico de punta-punta en todo el régimen sub-nano-métrico. La separación entre la punta se fija inicialmente en 50 nm y después se reduce mientras se guarda el espectro de dispersión y la corriente directa simultáneamente [11]

Cuando dos nano-partículas metálicas están demasiado cerca, sus plasmones superficiales quedan acoplados y pueden aparecer nuevas entidades llamadas moléculas de plasmones, porque muestran estados de enlace y anti-enlace característicos de moléculas naturales. Estos estados permiten efecto túnel que significa que los plasmones establecen una especie de puente entre las dos partículas. Interesante es que este comportamiento típico se describe fácilmente dentro de un modelo simple de un electrón confinado en una esfera sub-nanométrica. Jan Mertens et al. [12] utilizan una nano-partícula de oro de 80 nm sobre una hoja de grafeno para observar los dos modos plasmónicos y garantizar la distancia mínima posible entre la partícula y su imagen (un átomo). De hecho, se detectaron dos modos de plasmones de energía más bajos, que desaparecen cuando se colocan más de una hoja. El uso de grafeno como una puerta para sintonizar el acoplamiento plasmónico para fijar la separación precisa de nanoestructuras plasmónicas permite: a) controlar la acumulación de campo óptico intenso localizado, b) ajustar las energías de resonancia y c) permitir la identificación de moléculas capturadas dentro de tales espacios, a niveles femto-molar. Una estructura muy delgada es una característica esencial del nano-atrapamiento y asegura concentración gradual de la **energía de plasmón de superficie a nano-escala**.

Láser de plasmones

Cuando el láser fue desarrollado en los años 50 fue calificado como una solución en busca de un problema. Hoy en día se reconoce como uno de los inventos más importantes del siglo XX que en tan sólo unas décadas la tecnología ha avanzado, desde el láser de CO₂ de longitud de un metro a la producción en masa de los láseres semiconductores y recientemente se ha convertido en un vertedero de la atención hacia el desarrollo de los láseres con dimensiones de nano-escala. Los últimos 10 años han proporcionado un de innovaciones en nanoláseres tanto fundamentales como aplicadas. Sin

embargo, un ingrediente esencial en la tecnología que ha faltado es la capacidad de emitir un haz unidireccional. Teri Odom y sus colegas de la Universidad de Northwestern mostraron que una red de plasmones en arreglos de nano-cavidades plasmónicas puede ser usado para crear estos haces de luz [13].

Los láseres se basan en dos principios: 1) Un fotón que viaja a través de un medio de láser genera un segundo fotón mediante emisión estimulada. Repitiendo este proceso resulta en la amplificación óptica de la emisión estimulada y, finalmente, la acción láser. 2) Estos eventos de multiplicación de fotones son completamente coherentes, es decir, todos los fotones emitidos tienen la misma frecuencia, dirección y fase que el primer fotón pero la luz puede propagarse en cualquier dirección. Para evitar este problema la mayoría de los láseres de centímetros utilizan un medio activo entre dos espejos reflectantes, que garantiza que las ondas electromagnéticas tengan sólo una dirección y fase específica seleccionada hasta que se alcanza una cierta intensidad. El desarrollo de los cristales fotónicos, lo que significa estructuras ópticas periódicas, ha dado lugar a la acción del láser a pequeñas escalas. La pequeña velocidad de grupo que caracteriza a estos modos permite el control de la dirección y la polarización del láser sobre un área grande, que es una característica básica de estos láseres que emiten desde la superficie de un cristal fotónico.

Más recientemente, la Nanoplasmónica ha ofrecido la posibilidad de acceder a los sistemas aún más pequeños debido al hecho de que los plasmones de superficie no están sujetos al límite de difracción. Campos locales grandes asociados con los plasmones de superficie dan lugar a un crecimiento significativo de la fuerza de interacción luz-materia, que a su vez estimula drásticamente la amplificación óptica en el medio de ganancia posicionado en las proximidades de la interacción de campo plasmónico. Esto permite compensar completamente la pérdida intrínseca de los materiales metálicos a frecuencias ópticas y eventualmente inducir una oscilación auto-sostenida en el sistema láser. Un problema que surge en el caso plasmónico es la gran diferencia entre el vector de onda larga de la radiación electromagnética y los plasmones de superficie, lo que significa que cuando se genera la luz, el haz se dispersa en todas direcciones. Odon y sus colegas han resuelto este problema al utilizar cristales fotónicos combinados con plasmónica. Ellos diseñaron matrices periódicas 2D de nano-partículas de oro y plata sobre un sustrato de vidrio y después las sumergen en un medio polimérico, que es bombeado ópticamente con luz infrarroja. El acoplamiento electromagnético de muchos plasmones localizados conduce a modos coherentes de la red de nano-partículas, los

cuales combinados con los modos del cristal fotónico ya no necesitan ninguna guía de onda adicional. En términos simples, estos modos extendidos capturan toda la luz de acción láser a escala nanométrica producida por cada nano-partícula y emitida por un mecanismo de retroalimentación distribuido al resto del sistema como un haz direccional. El enfoque desarrollado por Odom permite pensar en otras aplicaciones. [14]

Pinzas ópticas plasmónicas

La forma más desarrollada para manipular y mover las biomoléculas funcionalizadas individuales se basa en el uso de un instrumento llamado "pinzas ópticas" (o "trampa óptica"), propuesto en 1970 [15] y observado en 1986 [16] por A. Ashkin et. al. Las pinzas ópticas convencionales, formadas en el foco de un rayo láser limitado por difracción, se han convertido en una herramienta potente y flexible para la manipulación de objetos de tamaño micrométrico. La extensión de las trampas ópticas a escala nano-métrica abre nuevas perspectivas en muchos campos de la ciencia, porque pinzas nano-ópticas permiten el posicionamiento ultra-precisa de nano-objetos individuales. La capacidad de las nanoestructuras metálicas para controlar la luz en la escala de sub-longitud de onda (debajo del límite de difracción) puede ser explotada para diseñar tales pinzas o trampas nano-ópticas, lo que implica el uso de un rayo láser altamente enfocado para atrapar y mover las partículas dieléctricas sin "tocar" físicamente (como el transporte haz Star Trek). El haz láser se enfoca a través del objetivo de microscopio. El punto más estrecho del haz, llamado la cintura del haz, contiene un gradiente de campo eléctrico muy grande (cambio del campo eléctrico por unidad de longitud o fuerza de gradiente). Resulta que las partículas dieléctricas son atraídas a lo largo del gradiente a la región del campo eléctrico mayor, que es el centro del haz. Sin embargo, la luz láser también tiende a aplicar una fuerza sobre las partículas en el haz a lo largo de la dirección de propagación del haz (fuerza de dispersión).

Entonces se debe controlar el balance entre estas dos fuerzas y al mismo tiempo tratar de medir fuerzas tan pequeñas como femto-newton, mil millones de veces menor a las fuerzas que medimos diariamente.

Reducir el tamaño de los objetos provoca dos efectos: 1) disminuye la magnitud de la fuerza de recuperación que sigue una ley de R^3 , lo que significa una captura muy débil 2) disminuye el amortiguamiento debido a que la viscosidad se reduce. En una temperatura dada se presenta una delocalización creciente que permite que el espécimen se escape de la

trampa. Para evitar una fuga se puede aumentar la captura, aumentando la intensidad del láser.

Aunque el límite de difracción de la luz, impide ver objetos más pequeños que su longitud de onda, los avances en nano-óptica proporcionan técnicas alternativas. Campos evanescentes en lugar de campos que se propagan permiten concentrar la luz por debajo del límite de difracción y explotar esa concentración de luz en el extremo de una punta metálica afilada para crear una trampa nano-óptica capaz de inmovilizar objetos dieléctricos del tamaño de unas pocas decenas de nanómetros, como fue propuesta por Novotny [17] y Martin [18] en 1997. De esta forma la plasmónica abre nuevas oportunidades para la captura óptica.

En pinzas de plasmones cuando una pequeña partícula queda atrapada donde la intensidad del campo es alta, los tiempos de captura alcanzan varias horas y la intensidad del láser puede ser dos órdenes de magnitud menor que la requerida para atrapar la misma partícula con unas pinzas ópticas convencionales. Para demostrar que la captura es debida a la polarización de plasmón podemos alternar dos tipos de polarización, uno que acopla plasmones y el otro que no lo hace de tal forma que se puede ver cómo se libera la partícula. Este método puede extenderse a muchas partículas porque las nano-partículas son mucho más pequeñas que la región de nano-atrapamiento. Pinzas ópticas convencionales se utilizan para partículas de diámetros en los cuales las fuerzas de dispersión son más pequeñas que las fuerzas de gradiente, pero las partículas de tamaño nanométrico experimentan mayores fuerzas de gradientes y por lo tanto el atrapamiento óptico convencional usualmente empuja las partículas metálicas lejos de la región de nano-enfoque debido a que las fuerzas de dispersión son mayores

Así pues, aún no se ha encontrado un método universal para atrapar partículas de tamaños diferentes. Recientemente, pinzas plasmónicas basadas en plasmones de superficie excitados en nano-estructuras de metal han mostrado un aumento en la fuerza de atracción tanto para los dieléctricos como para los metales haciendo posible atrapar partículas de muy diferentes tamaños. Los experimentos han elegido partículas en el intervalo de 0,5 a 2,2 mm, que requieren grandes gradientes de fuerza para lograr el equilibrio. Se ha encontrado como resultado de análisis numérico que la fuerza total en pinzas ópticas se compone de la fuerza del gradiente, de débiles fuerzas de atracción y una fuerza de repulsión de dispersión, lo que ha sido confirmado experimentalmente. Para pinzas plasmónicas se encontró que las fuerzas de gradiente son más fuertes y dominan la fuerza

repulsiva que se opone, pero la fuerza del gradiente está asistida por la débil fuerza de dispersión actuando en la misma dirección. Las pinzas plasmónicas son capaces de atrapar partículas mayores de 500 nm inclusive hasta micrómetros.

Hemos visto que los puntos calientes o zonas muy localizadas de campos ópticos intensos obtenidos en nanoestructuras metálicas adecuadamente diseñados basados en plasmones de superficie abren nuevas oportunidades para la captura óptica proporcionar confinamiento nano-escala y localización y, por tanto, tener aplicaciones en guías de onda, acoplamiento de transmisores y funcionalidad general activo en nano-escala.

Desde un punto de vista fundamental, es posible imaginar formas en que estos sistemas puedan ser utilizados, por ejemplo, para generar estados entrelazados para aplicaciones de información cuántica.

Desde una perspectiva más aplicada, el trabajo podría conducir al desarrollo de nuevos dispositivos que toman ventaja del fuerte confinamiento del campo eléctrico de los plasmones de superficie, tales como dispositivos de detección Raman o de fluorescencia y cambiar totalmente las ópticas escalables que funcionan a niveles de potencia muy bajos. Sin embargo, varios obstáculos se deben superar primero. Uno de los más críticos es el desarrollo de los plasmones láser eficientes. Esto sin duda requiere de una serie de avances conceptuales innovadores, pero teniendo en cuenta lo rápido que ya se ha desarrollado la tecnología de emisión láser, tal vez se pueda lograr pronto.

Referencias

- [1] K. V. Nerkararyan, Phys. Lett. A **237**, 103 (1997)
- [2] D. McMullan, Scanning **17**, 175 (1995)
- [3] S. A. Meier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer (2007)
- [4] M. I. Stockman, Nanoplasmonics: The physics behind the applications, Physics Today, February (2011)
- [5] Y. Inouye, S. Kawata, Optics Letters **19**, 159 (1994)
- [6] C. F. Eagen, W. H. Weber, Phys. Rev. B **19**, 5068 (1979)
- [7] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Izkan, R. Dasari, M. S. Feld, Phys. Rev. Lett. **78**, 1667 (1997)
- [8] J. C. Arias, A. Camacho, J. Electromagnet. Anal. Appl. (JEMAA) **3**, 458 (2011)
- [9] J. Scholl, A. L. Koh and J. Dionne, Nature **483**, 421 (2012)

- [10] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, J. Aizpurua, *Nature Com.* **3**, 825, May (2012) and D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi, *Nature Photonics* **8**, 13 (2013)
- [11] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, *Nature* **491**, 574 (2012)
- [12] J. Mertens et. al. Controlling Subnanometer Gaps in Plasmonic Dimers Using Graphene, *Nano Letters* **13**, 5033 (2013)
- [13] W. Zhou, et al., *Nature Nanotech.* **8**, 506 (2013)
- [14] J. Bravo-Abad, F. García-Vidal, *Nature Nanotech.* **8**, 429 (2013)
- [15] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 156 (1970)
- [16] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Optics Letters*, **11**, 288 (1986)
- [17] L. Novotny, R. X. Bian, X. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 645 (1997)
- [18] O. J. F. Martin, C. Girard, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 705 (1997)