

Física a la escala nanométrica

por
Cecilia Noguez

Este es un capítulo separado que integra el libro

Fronteras de la Física en el Siglo XXI

Octavio Miramontes y Karen Volke (Editores)

CopIt-arXives, 2013

México, D.F.

ISBN: 978-1-938128-03-5

©CopIt-arXives

<http://scifunam.fisica.unam.mx/mir/copit/TS0011ES/TS0011ES.html>

Índice general

Cecilia Noguez	Física a la escala nanométrica	1
1.	Introducción	1
2.	¿Qué es nanociencia? ¿Qué es nanotecnología?	3
3.	Plasmónica	6
4.	Aplicaciones de la plasmónica: Estado actual y perspectivas	9
5.	Cuando el futuro de la nanotecnología nos alcance	15
6.	Referencias	15

Física a la escala nanométrica

Cecilia Noguez, Instituto de Física, UNAM, México

1. Introducción

Uno de los grandes temas de la física del presente siglo se refiere a la nanociencia y la nanotecnología. Como sabemos la palabra *nano* tiene raíces griegas y significa muy, muy pequeño. En ciencia, nano se usa como prefijo y denota la mil millonésima parte de algo. Por ejemplo, un nanosegundo es la mil millonésima parte de un segundo y lo denotamos como 10^{-9} s o 0.000 000 001 s, lo mismo pasa con nanogramo (10^{-9} gr) y por supuesto con el nanómetro que es la mil millonésima parte de un metro o 10^{-9} m, el cual también expresamos como 1 nm. Para darnos una idea de lo que significa fabricar, observar y manipular objetos a escala nanométrica, les propongo el siguiente ejercicio. Supongan que tienen una tira de papel que mide exactamente un metro de largo y lo dividen en diez partes iguales, cada una de estas partes mide entonces un decímetro o 10^{-1} m. Corten con unas tijeras una de estas diez partes y repitan el procedimiento, dividiendo el pedazo que mide un decímetro nuevamente en diez partes iguales. Ahora cada una de estas partes es igual a un centímetro o 10^{-2} m. Repitamos el mismo procedimiento una vez más, obteniendo milímetros o 10^{-3} m. En esta etapa ya nos podemos dar cuenta de que para llegar a la escala nanométrica es necesario repetir el procedimiento exactamente nueve veces, lo cual no parece demasiado. Pero para continuar vemos que ya no es suficiente utilizar una tijera y regla, ahora necesitaremos instrumentos más precisos como un exacto, un lente de aumento, un micrómetro para medir y posiblemente pinzas para sujetar el pedazo de papel. De aquí podemos intuir que para llegar a la escala nanométrica se tienen retos científicos y tecnológicos muy importantes, ya que para continuar con el procedimiento propuesto, sería indispensable obtener las herramientas necesarias para fabricar, medir, observar y manipular los objetos a escalas menores a las macroscópicas. En la actualidad estas herramientas involucran microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, de fuerza atómica, que nos permiten observar nanopartículas individuales; además de medidas de la respuesta óptica, magnética, térmica, electrónica, etcétera, de un conjunto de partículas; así como métodos sofisticados para fabricar las nanoestructuras utilizando tanto métodos físicos, como el crecimiento epitaxial o deposición molecular en fase vapor, o

métodos químicos, como los coloidales y de reducción/oxidación, entre otros.

Por esta razón no es de extrañar que, a pesar de que existen muchas estructuras en la naturaleza a escala nanométrica, es hasta hace pocos años que podemos observarlas y manipularlas, y así tener algún control sobre ellas. Por ejemplo, el ADN (ácido desoxirribonucleico) de los seres vivos está compuesto de moléculas tales que forman puentes de tamaño nanométrico. De igual forma se sabe que la mayoría de los virus son de tamaño nanométrico. Por otro lado, desde hace varios siglos el hombre ha fabricado dispositivos compuestos de estructuras a escala nanométrica, por supuesto sin saberlo! Uno de estos ejemplos son los muy coloridos vitrales de las catedrales europeas que se construyeron a finales de la edad media y durante el renacimiento (ver figura 1). Estos vitrales fueron hechos incorporando ciertas sales de oro, plata, y/o cobre, entre otros materiales, durante la fabricación del vidrio. Dependiendo del tipo de sal, su cantidad y tiempo de "cocción" se controlaba el color que presentaba el vidrio al pasar luz a través del mismo. Más adelante veremos a que se debe esta propiedad.

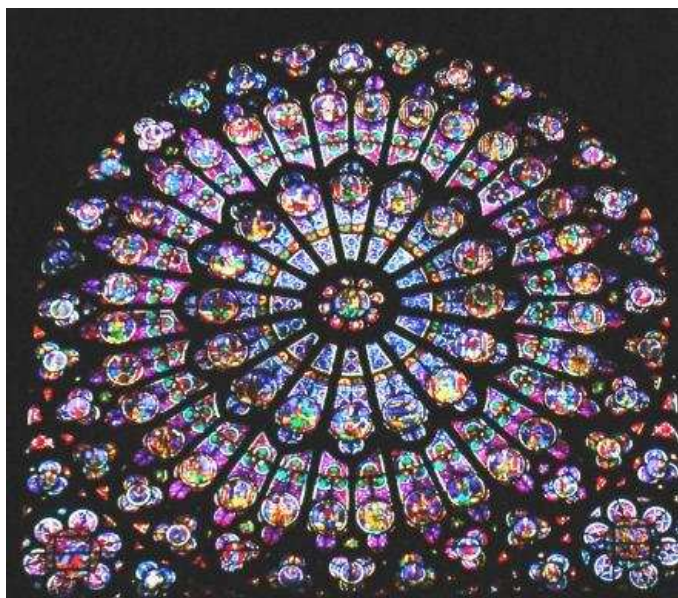


Figura 1: Foto tomada de uno de los vitrales de la catedral de Notre Dame en París, Francia 2008.

Recordemos que el átomo de hidrógeno tiene un tamaño aproximado de 10^{-10} m, por lo que a lo largo de un nanómetro podemos tener una cadena compuesta de alrededor de diez átomos de hidrógeno. En la actualidad, cuando hablamos de estructuras nanométricas nos referimos a partículas con tamaños de entre 1 y 100 nm, y por lo tanto pueden estar compuestas por decenas de átomos e inclusive hasta millones. A estas escalas, la naturaleza cuántica del sistema cobra relevancia. Recordemos que en un centímetro cúbico tenemos del orden del 10^{23} átomos, por lo tanto, las nanoestructuras están compuestas

por muy pocos átomos tan sólo entre 10^1 y 10^6 átomos. Sin embargo, tenemos muchos átomos si nuestra intención es investigar las propiedades físicas del sistema desde un punto de vista analítico o computacional usando la mecánica cuántica, es decir, resolviendo la ecuación de Schrödinger para muchos átomos y sus correspondientes electrones. Además, estos materiales de tamaño nanométrico, que llamamos nanoestructuras o nanopartículas, forman un puente de enlace entre los átomos y moléculas, con la materia a escala macroscópica; entre lo discreto y lo continuo. Su comportamiento es mucho más complejo que el de los átomos, pero por otro lado no se puede describir tan sólo escalando las propiedades macroscópicas que ya conocemos.

Las nanoestructuras no sólo se distinguen por su tamaño y número de átomos que la componen, principalmente se distinguen por sus propiedades físicas y químicas que son muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores, como a la micro y macro escalas, o a escalas menores en forma de átomos o pequeñas moléculas. Como ya mencionamos, a esta escala la naturaleza cuántica del sistema domina la respuesta a diferentes estímulos externos. Un ejemplo que tiene que ver precisamente con los colores de los vitrales es el siguiente: mientras que el color de un pedazo grande de un metal como el oro es el mismo si éste se corta en diferentes tamaños y en diferentes formas, como lo puede ser una cuchara, un arete, una esfera, un prisma o un cubo. Por otro lado, el color de las nanopartículas metálicas depende totalmente de su tamaño y su forma, como veremos más adelante. Esto significa que la respuesta de las nanopartículas a diferentes estímulos externos depende al menos de estos dos parámetros, que a su vez, dependen de diferentes variables tales como el proceso de formación de las partículas, la temperatura, el medio que las rodea, etcétera. Otra cualidad importante que sucede a escala nanométrica es que, cuando se reduce el tamaño la relación entre los átomos que conforman la superficie respecto a aquellos en el volumen cambia drásticamente, dominando en algunos casos la superficie sobre el volumen, como sucede con los nanotubos, los fullerenos y nanopartículas de alrededor de 1 nm de diámetro. Este hecho potencia algunas propiedades físicas y químicas, como la catálisis [1] y la actividad bacteriológica de la plata [2], entre otras, ya que la superficie expuesta es mucho mayor. Pero también se observan algunos fenómenos que no se ven a la macro escala o en átomos y moléculas. El estudio y control de estas nuevas propiedades así como el proceso de entender los nuevos fenómenos físicos que suceden en los nanomateriales es una de las tareas más interesantes y retadoras que tiene la Física y en general la Nanociencia en este siglo.

2. ¿Qué es nanociencia? ¿Qué es nanotecnología?

La complejidad de fabricar, observar y manipular nanoestructuras, así como su potencial aplicación, demanda de la colaboración de varias disciplinas. Por lo que la llamada *NANOCIENCIA* se puede definir como el estudio de la materia a escala nanométrica des-

de el punto de vista de la Física, Química, Biología y la Ciencia e Ingeniería de Materiales¹. El proceso de entender los nuevos fenómenos existentes, así como la predicción de propiedades novedosas en sistemas nanométricos constituyen los objetivos principales de la Nanociencia. En particular en estas tareas, así como en la búsqueda de nuevos dispositivos con propiedades novedosas, es donde los físicos juegan un papel importante. Por otro lado, la aplicación de los conocimientos básicos generados por la Nanociencia a la solución de problemas específicos o a la generación de nuevos dispositivos de utilidad diversa es la tarea fundamental de la *NANOTECONOLOGÍA*. Como veremos más adelante, la Nanociencia y la Nanotecnología tienen un gran potencial de aplicación en diversas áreas científicas y tecnológicas, tales como: salud, medio ambiente, energía, nuevos materiales, electrónica, alimentos, etcétera. Por todo esto la Nanociencia y la Nanotecnología son temas de investigación de mayor interés en la actualidad a nivel mundial. Este interés se traduce en políticas de Estado con apoyo financiero prioritario a la investigación en Nanociencia y Nanotecnología por parte de los gobiernos de algunos países y sus consorcios como Estados Unidos, la Unión Europea, Japón, Corea del Sur, China, Singapur, Irán, India y Brasil, principalmente.

En Nanociencia y Nanotecnología, la generación de ideas y de dispositivos contempla al menos cuatro etapas de desarrollo que van aumentando en complejidad y por lo tanto también en potencial de aplicación [3]. La primera etapa considera la fabricación y manipulación de nanoestructuras sencillas o pasivas, como nanopartículas metálicas, de óxidos y semiconductoras, con el fin de construir nuevos polímeros, cerámicas, recubrimientos, catalizadores, entre otros; así como mejorar los ya existentes. Esta etapa también se caracteriza por el uso de nanopartículas poco complejas en aplicaciones simples en medicina, cosmetología, en la industria textil, así como los ya famosos bactericidas a base de nanopartículas de plata (conocido como nanosilver), en donde lo único que se hace es potenciar las muy conocidas propiedades antimicrobianas de la plata que se conocen desde hace miles de años y que impide el crecimiento de los microorganismos. Otra aplicación en medicina es el uso de nanopartículas metálicas las cuales se pueden calentar fácilmente utilizando fuentes electromagnéticas de relativa baja intensidad y baja frecuencia, de manera que al calentar las nanopartículas estas quemar las células de los tejidos en donde previamente se administraron.

La segunda etapa contempla la fabricación de nanoestructuras llamadas “activas”, es decir, nanoestructuras funcionalizadas con moléculas con el fin de realizar tareas específicas como transistores tridimensionales, amplificadores, para administrar medicamentos, en terapias, como marcadores y etiquetadores biológicos, es decir, estructuras adaptadas. En esta etapa las nanopartículas funcionalizadas tienen como objetivo el reconocer otras estructuras y realizar tareas específicas al recibir un estímulo externo. De esta forma, en ciertas nanoestructuras se absorben moléculas que a su vez reconocen otras moléculas y finalmente se puede hacer una imagen al iluminar con luz las nanoestructuras, de tal

¹Véase el capítulo de Gonzalo González sobre los nuevos materiales del siglo XXI, en este mismo volumen

forma que se puede hacer reconocimiento molecular y así identificar tumores, por ejemplo. También se pretende que estas partículas funcionalizadas realicen ciertas reacciones químicas controladas que favorezcan, por ejemplo, la llamada catálisis asimétrica. En esta segunda etapa, también se investigan estructuras de morfologías complejas como nanoestructuras, nanocubos, nanobarras, con tamaños y composición bien definidas, con el fin de potenciar las propiedades observadas en la primera etapa.

La tercera etapa considera el desarrollo de estructuras mucho más complejas que se puedan ensamblar y auto ensamblar utilizando el reconocimiento molecular; creando redes en una, dos y tres dimensiones, así como nuevas arquitecturas jerárquicas. Un proceso de auto ensamblado se describe como un proceso por el cual un sistema de componentes desordenados se organiza en una estructura o patrón debido a interacciones específicas entre los mismos componentes y el medio en donde se encuentran. La idea principal es crear superestructuras basadas en los mismos conceptos que se utilizan para estudiar los cristales en la física del estado sólido, en donde las interacciones entre los enlaces atómicos a lo largo de diferentes direcciones crean estructuras con simetrías únicas, resultando así en diversos cristales con una gran variedad de propiedades. En este caso, en lugar de átomos se utilizan nanopartículas y en lugar de enlaces atómicos se utiliza el concepto de ligandos, es decir, diversas moléculas y macromoléculas unidas a las nanopartículas, cuya interacción entre ellas nos da una función similar a los enlaces atómicos. La direccionalidad en este caso puede estar dada por los mismos ligandos y/o por la anisotropía de las mismas nanopartículas. En este caso, la interacción entre los bloques que se necesitan autoensamblar están dictadas por diferentes factores como son el solvente, el tamaño, forma y propiedades de las nanopartículas, así como el tamaño, forma y propiedades de los ligandos. Nuevamente un concepto importante aquí es el reconocimiento molecular y la funcionalización de las nanopartículas. Entre los ligandos más comunes utilizados hasta ahora se encuentra el ADN, CTAB (bromuro cetiltrimetil amonio) y los tioles, ya que con estos es posible controlar fácilmente la longitud de los ligandos, y por lo tanto su interacción y así la simetría de las superestructuras. Sin embargo, las propiedades e ingeniería de estas superestructuras, así como el entendimiento de las principales interacciones involucradas y las propiedades físicas y químicas de éstas son un reto para la ciencia.

Finalmente, una cuarta etapa contempla el desarrollo de dispositivos moleculares “bajo pedido”, diseñados atómicamente, con funciones emergentes. En la actualidad la investigación y desarrollo en Nanociencia y Nanotecnología se encuentran en la segunda etapa y en los albores de la tercera, por lo que la mayor parte de estas estructuras complejas están por desarrollarse en las próximas décadas, con una muy alta proyección de impacto social y económico.

3. Plasmónica

Existe gran interés de la comunidad científica en el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas, esta propiedad que le da color a los vitrales de la edad media. Esto se debe principalmente a la alta dependencia de esta propiedad con la morfología y tamaño de la nanopartículas, así como con otros parámetros como el medio ambiente que las rodea, es decir, con cualquier medio polarizable como el medio dieléctrico, su interacción con otras partículas y sustratos. La sensibilidad de la respuesta óptica a estos parámetros proporciona una forma fácil, no destructiva y en tiempo real de investigar diferentes muestras. Pero como veremos más adelante, el entendimiento de este fenómeno proporciona una gama de aplicaciones importantes en diferentes áreas. Como podemos ver en la figura 2, el tamaño y la temperatura determinan la morfología de las nanopartículas de oro, mientras que la morfología y el tamaño determinan el color de la nanopartícula. En los vitrales lo que sucedía es que al diluir sales de oro y/o plata en los vidrios al calentarse se comenzaban a aglomerar los átomos metálicos, formando nanopartículas de diferentes tamaños y formas. Por lo tanto, el color se controlaba con la cantidad de sales en el vidrio y cambiando la temperatura de cocción y después enfriarlos repentinamente. Por supuesto, en esa época no se sabía cual era el proceso de fabricación y los colores se obtenían a base de ensayo y error, donde la experiencia del artesano era de suma importancia. Actualmente, la experiencia del científico también resulta muy importante, ya que lo que se busca es establecer procesos para fabricar nanoestructuras de un sólo tamaño y de una sola forma, es decir, fabricar muestras de nanoestructuras monodispersas con propiedades uniformes.

En la actualidad sabemos que la respuesta óptica de nanopartículas metálicas se debe al fuerte acoplamiento de la radiación electromagnética externa que oscila en el tiempo, con los electrones libres de la nanopartícula metálica a través de los llamados plasmones de superficie. Los plasmones de superficie son desplazamientos de los electrones libres del metal que oscilan colectivamente y crean una densidad de carga superficial temporal cerca de la interfase entre el conductor y un medio aislante. Esta densidad de carga genera ondas electromagnéticas evanescentes que se desplazan a lo largo de la interfase, pero su amplitud decae exponencialmente cuando se aleja de la misma. En el caso de superficies metálicas planas que se extienden infinitamente sólo existe un plasmón, es decir, existe una frecuencia característica a la cual oscilan colectivamente los electrones. Esta frecuencia característica o de resonancia depende de una fuerza restauradora debido a la interacción coulombiana que se crea con el desplazamiento de la nube electrónica con respecto a los iones, y que compite con la fuerza debido al campo externo que trata de separar las cargas. Por lo tanto, la distribución de la carga que se genera en la superficie juega un papel importante en determinar la fuerza restitutiva, y ésta a su vez determina la frecuencia de resonancia de los plasmones. Por lo tanto, esta frecuencia de resonancia depende del arreglo de las cargas en la superficie y esta a su vez depende de la morfología y tamaño de las partículas.

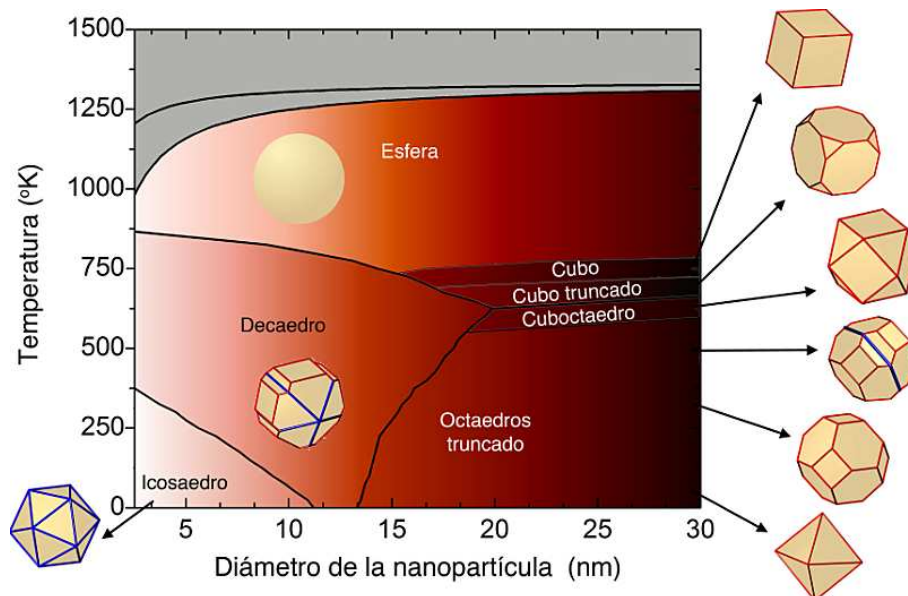


Figura 2: Mapa de fase de la morfología de nanopartículas de oro en función del tamaño y temperatura de la muestra. Los colores se obtienen de suponer una solución en el límite diluido de un coloide conteniendo 0.5×10^{13} partículas por mililitro en aire. Esta figura fue adaptada de la referencia [4].

Al contrario de lo que sucede con la superficie plana infinita, en el caso de nanopartículas puede haber muchas formas de distribuir las cargas en la superficie, lo que depende de la morfología. Por lo tanto, aún en el límite de longitud de onda larga, puede haber más de un modo de oscilación o densidad de carga, cuyas frecuencias, anchos, amplitud de acoplamiento con el campo externo, etcétera, dependen de la morfología y tamaño del sistema, así como de la densidad electrónica del metal, y la respuesta dieléctrica del medio que la rodea. En este último punto, consideremos el desplazamiento de carga en la superficie y supongamos que un medio dieléctrico con índice de refracción mayor a 1 ($n > 1$), rodea la partícula, de tal suerte que las cargas se ven apantalladas y por lo tanto la fuerza restitutiva disminuye y la frecuencia de resonancia se corre al rojo. En la figura 3 se muestra un modelo de la distribución de carga en una esfera metálica de diámetro menor a 40 nm. En este caso particular, la distribución de carga resulta muy homogénea debido a la simetría esférica del sistema, caracterizada por una distribución dipolar de carga. Esto da lugar a un sólo modo de resonancia. Sin embargo, cambiando ligeramente la geometría del sistema uno puede ver diferentes modos de resonancias. En la misma figura 3, se muestra la distribución de carga para partículas elipsoidales. Cuando el campo externo se encuentra a lo largo del semieje mayor, se puede ver que la fuerza restitutiva es menor que cuando el campo externo se encuentra a lo largo del semieje menor. De tal for-

ma que los elipsoides muestran dos cargas dipolares diferentes y por lo tanto su respuesta de resonancia se encuentra a dos frecuencias diferentes, dependiendo de la polarización de campo externo. En esta figura, abajo de los esquemas, también incluimos el coeficiente de absorción de estas partículas.

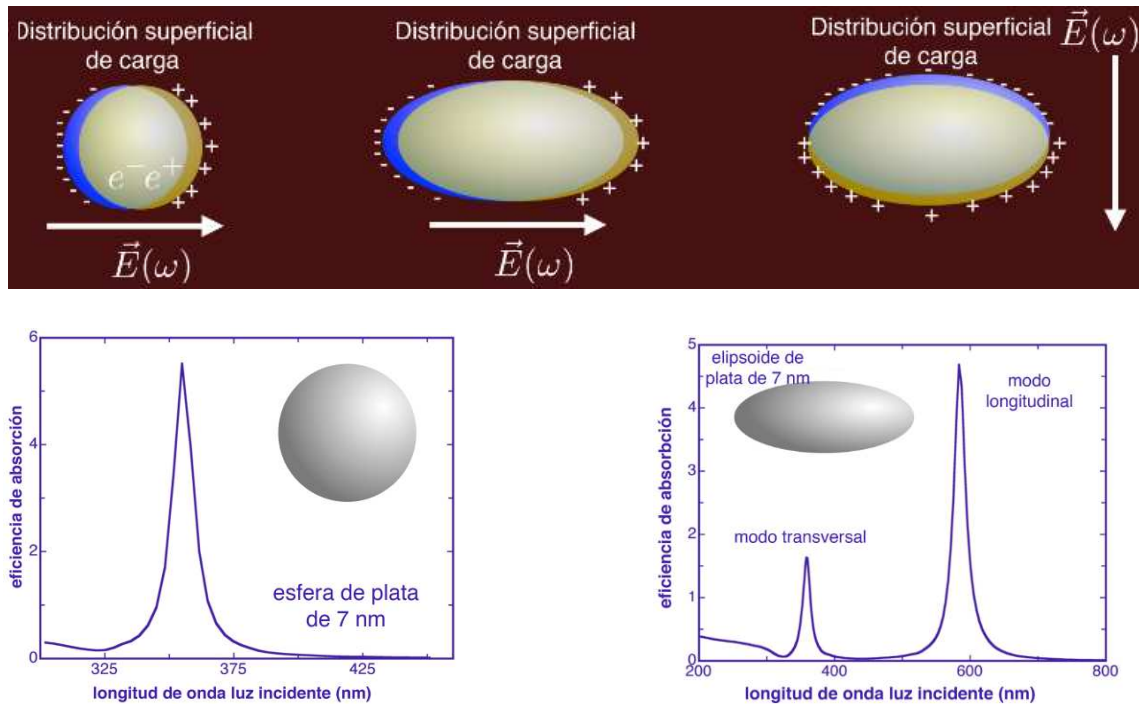


Figura 3: Desplazamiento de las cargas negativas respecto a los iones positivos en una esfera metálica de diámetro menor a 40 nm en presencia de un campo externo $\vec{E}(\omega)$. La fuerza coulumbiana restitutiva debido al desplazamiento de la nube electrónica respecto a los iones positivos, determina la frecuencia de resonancia del llamado plasmón de superficie. También se muestra la distribución de carga para un elipsoide cuando el campo externo apunta a lo largo del eje mayor (respuesta longitudinal) o perpendicular (respuesta transversal) a este. Abajo de los esquemas se muestra el coeficiente de absorción en función de la longitud de onda del campo incidente para una esfera (lado izquierdo) y un esferoide (lado derecho) tomando en cuenta el promedio de sus orientaciones, ambos del mismo tamaño y hechos de plata, ambos se encuentran en vacío.

En presencia de campos electromagnéticos que oscilan en el tiempo, las cargas se desplazan en periodos de tiempo cortos a la superficie de la partícula. A escala nanométrica, el acoplamiento entre electrones y radiación externa produce diferentes modos propios o plasmones de superficie que se identifican con diferentes densidades de carga: dipolar, cuadrupolar, octupolar, etcétera. A cada una de estas distribuciones se le puede asociar un campo electromagnético, de esta forma los plasmones de superficie se encuentran localizados en el espacio, es decir, la amplitud del campo electromagnético evanescente resulta

mucho mayor en algunos puntos en la superficie de la partícula. En ciertas configuraciones particulares, al estar confinada la onda en una cierta región del espacio, la amplitud del campo electromagnético respecto al campo incidente puede aumentar varios órdenes de magnitud. A estas regiones confinadas en el espacio se les llama puntos calientes o hot spots. Esta propiedad presente a escala nanométrica da lugar a la llamada *Plasmónica*. Metales como oro y plata presentan plasmones de superficie en la región de energías del espectro óptico. En la figura 4 se muestra la amplitud del campo electromagnético normalizado por la amplitud del campo incidente cerca de las esquinas de nanocubos de plata, para seis frecuencias diferentes que corresponden a las seis resonancias de plasmón de superficie del nanocubo que también se muestran en la figura. Se puede observar que para algunos modos es posible aumentar hasta 10^6 veces la amplitud del campo electromagnético incidente, sin embargo, este aumento se obtiene en regiones del espacio muy pequeñas o confinadas, lo cual puede tener ventajas, pero también tiene algunas desventajas.

4. Aplicaciones de la plasmónica: Estado actual y perspectivas

Los plasmones de superficie transforman la energía del campo electromagnético incidente en, por ejemplo, energía térmica. Este hecho se ha aprovechado para implementar algunas terapias en el tratamiento de cáncer mediante el siguiente procedimiento. Se inyectan en los tumores soluciones coloidales compuestas por nanopartículas metálicas, principalmente hechas de oro, dispersas en agua. Posteriormente, se somete el tumor con las nanopartículas a una radiación no muy intensa en el rango de frecuencia de los plasmones de superficie, es decir, en la región de frecuencias del espectro óptico, la cual no daña los tejidos de seres vivos o al menos el daño es mucho menor que el que resulta de otro tipo de tratamientos. Con esta radiación electromagnética externa se excitan los plasmones de superficie, los cuales absorben energía y calientan las nanopartículas de manera tal que estas queman y destruyen las células en donde se administraron. Este tipo de dispositivos aún se encuentran en etapa experimental, donde se evalúa su eficiencia y los posibles efectos secundarios que el procedimiento pueda tener. Por lo que todavía no se sabe cuando se comenzarán a usar de manera comercial [5].

Otra aplicación tiene que ver con el hecho de que los plasmones están localizados, es decir, hay regiones en donde la amplitud del campo electromagnético aumenta varios órdenes de magnitud respecto al campo de radiación incidente, y por lo tanto la energía alrededor de los mismos. Una vez localizada la energía se pueden hacer arreglos de nanopartículas los cuales favorecen que los plasmones de superficie viajen a lo largo de una superestructura hecha del arreglo ordenado de nanopartículas. Dependiendo de la geometría del arreglo en una, dos o tres dimensiones se puede pensar que ciertas frecuencias de las ondas electromagnéticas se favorecen y se mueven a través de un arreglo dado, mientras que otras frecuencias pueden estar prohibidas, emulando así los llamados crista-

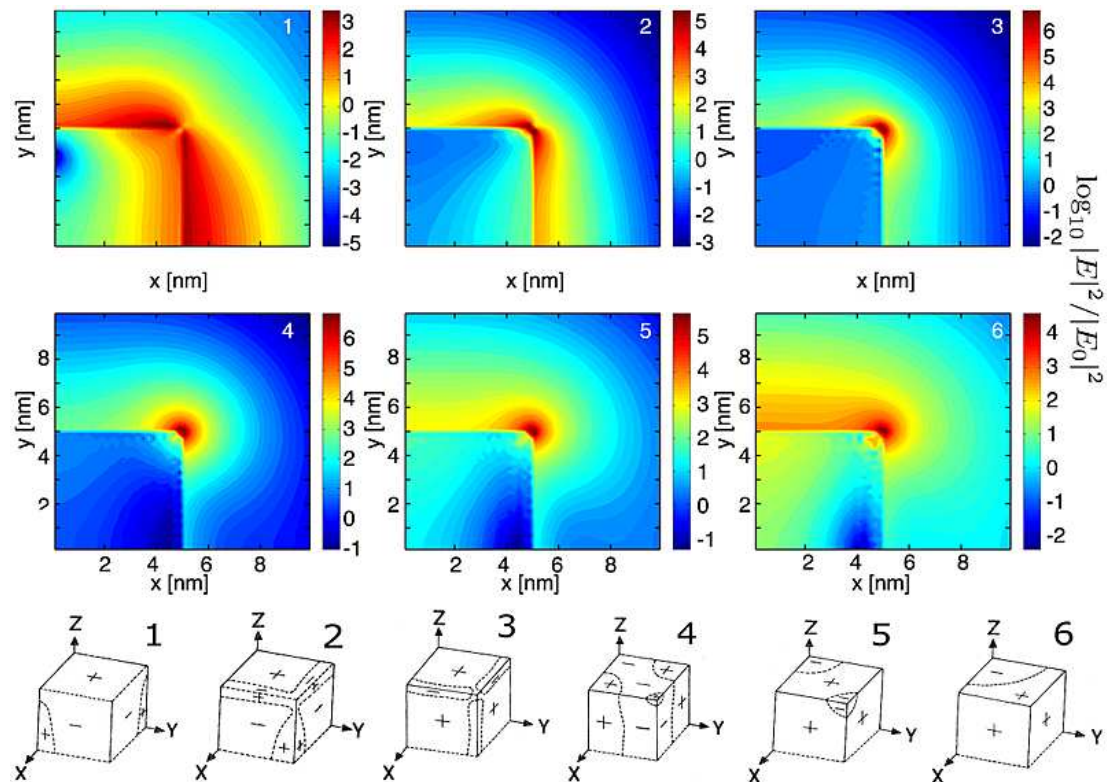


Figura 4: Amplitud del campo electromagnético de nanocubos de plata en aire. Los mapas de color muestran la amplitud respecto al campo incidente en escala logarítmica. En la parte inferior se muestran las distribuciones de carga en un octavo del cubo para los seis modos principales de plasmón de superficie para los cuales se graficó la amplitud del campo electromagnético.

les fotónicos, pero ahora hechos con plasmones, se podría decir, cristales plasmónicos. Un esquema de este mecanismo se encuentra en la figura 5. Estos arreglos cobran relevancia en el desarrollo de diferentes dispositivos, como dispositivos electrónicos, o en el desarrollo de celdas fotovoltaicas. En el primero, la concentración y manipulación de ciertas energías o frecuencias resulta invaluable para el desarrollo de transistores, computadoras de estado sólido, para sistemas fotoelectrónicos, etcétera.

En el segundo caso, se pretende que la absorción de energía se realice de manera más eficiente, además de que se puede transportar. Sin embargo, en este caso, debemos de considerar que los plasmones en las nanoestructuras son excitaciones a ciertas frecuencias, mientras que el espectro solar tiene un continuo de frecuencias desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, entonces ¿cómo aprovechar todas las frecuencias que vienen de la radiación solar con el uso de nanoestructuras plasmónicas? Se ha observado que entre menor simetría tiene una partícula, mayor es el número de resonancias, lo cual favorece

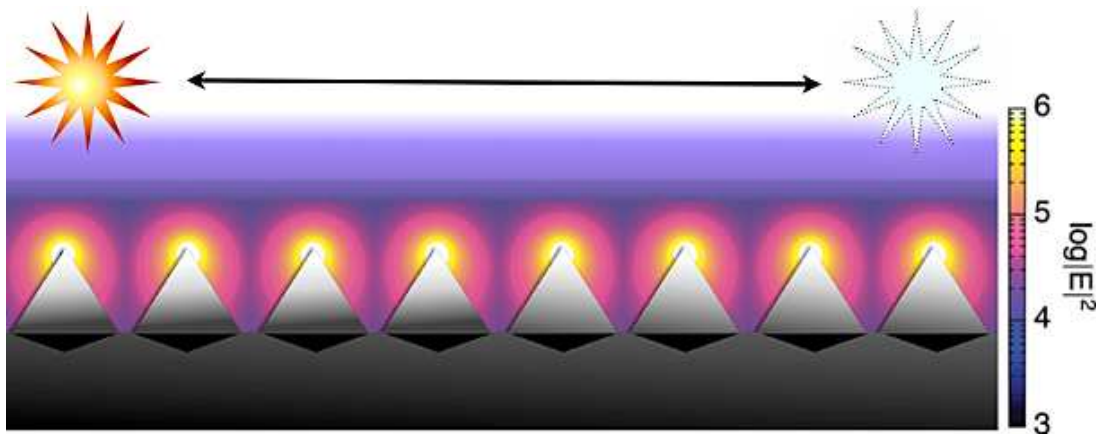


Figura 5: Intensidad del campo electromagnético de cuñas de plata en agua a una frecuencia 450 nm. Las cuñas se muestran en color gris, mientras que la intensidad del campo varía desde 1 hasta 6 órdenes de magnitud, tal como muestra la escala logarítmica a la derecha. Se muestra un esquema de como se mueve energía a lo largo de un arreglo de nanopartículas.

a nanopartículas que tienen estructuras con picos [6]. Además, entre más agudos son los ángulos internos de los picos, se favorecen dos cosas. Por un lado, se incrementa el número de resonancia y el rango de frecuencias en donde se excitan, mientras que por otro lado se favorece la localización y el aumento del campo electromagnético [7], cubriendo así un rango de frecuencias mucho mayor.

Otra aplicación importante de la plasmónica también tiene que ver con la localización y amplificación de las ondas electromagnéticas en nanopartícula metálica y es la de incrementar la sensibilidad de sensores y espectroscopias en ciertas regiones del espectro. Por ejemplo, se ha observado que en la vecindad de una nanopartícula metálica la fluorescencia y la espectroscopia Raman de moléculas se amplifica hasta 10^{12} veces, mejorando así la sensibilidad de estas espectroscopias ópticas de manera significativa. La primera observación de este tipo se hizo a principios de los años 70s, en donde se midió que la radiación Raman de moléculas se veía fuertemente favorecida cuando éstas se encontraban sobre una superficie metálica. Por lo tanto se llamó al fenómeno aumento de la espectroscopia Raman por medio de la superficie o su nombre en inglés Surface Enhanced Raman Spectroscopy, mejor conocido en la actualidad como SERS por sus siglas en inglés. Poco después se vio que este aumento se debía a la presencia de los plasmones de superficie que presentan los metales. Esta propiedad cobró relevancia con la plasmónica ya que, como sabemos, los plasmones de superficie de nanopartículas los podemos diseñar en función del tamaño, forma y el ambiente en donde se encuentran las nanopartículas, además de que los podemos localizar. Nuevamente estas propiedades resultan importantes ya que pensemos en una cierta molécula cuya respuesta Raman se encuentra a una cierta frecuencia, entonces lo que se hace con la plasmónica es diseñar partículas

cuyo plasmón de superficie se encuentre alrededor de dicha frecuencia y cuya amplitud del campo electromagnético se aumente alrededor de ciertos puntos. Es decir, podemos controlar la frecuencia y la amplitud de acoplamiento de los plasmones de superficie con el campo electromagnético externo, y así encontrar la nanoestructura más adecuada para caracterizar una molécula particular, ya sea por espectroscopia Raman, Fluorescencia o alguna otra espectroscopia óptica [8].

En particular en SERS el aumento en la respuesta óptica de la molécula en presencia de nanopartículas metálicas llega a ser hasta de doce órdenes de magnitud más. Esto se debe a que la respuesta Raman es proporcional al cuadrado de la intensidad electromagnética, que como hemos visto, lo podemos localizar y amplificar. Este aumento extraordinario permite pensar en muchas aplicaciones de este fenómeno, como se describe en los siguientes ejemplos. Una aplicación tiene que ver con la caracterización de soluciones a muy bajas concentraciones. Para darnos cuenta de la importancia de esto, tendremos que decir algunas palabras sobre el efecto Raman.

El efecto Raman está relacionado con los estados de vibración del sistema (fonones), los cuales se excitan a través de un campo electromagnético debido a la polarización que sufre la molécula debido al reacomodo de la nube de electrones. Este reacomodo excita ciertos fonones de la molécula, robándole energía al sistema. Esta pequeña diferencia en energía se puede observar en un corrimiento de frecuencias lo que conocemos como dispersión inelástica. La mayoría de los fotones sufre una dispersión elástica, conocida como dispersión Rayleigh, mientras que 1 de cada 100 fotones sufre una dispersión inelástica o Raman. Aunque la especificidad en frecuencia en Raman resulta muy alta, la detección de este fenómeno requiere de muy altas concentraciones, fuentes de luz muy intensas y el conteo de muchos eventos, lo que puede tomar varias horas. Sin embargo, cuando amplificamos la respuesta Raman utilizando estructuras plasmónicas, la caracterización se puede hacer con pocos eventos, bajas intensidades, bajas concentraciones y en algunos minutos. Esto ha llevado a pensar que algún día se podrían caracterizar moléculas individuales. Desde el punto de vista comercial, esto puede tener un gran impacto en diferentes áreas. Por ejemplo, en el análisis clínico de ciertos microorganismos es necesario muchas veces el crecimiento de cultivos para tener pruebas confiables. Sin embargo, este tipo de pruebas toman hasta varios días en donde en realidad se necesitan respuestas casi inmediatas. Con la sensibilidad de SERS, podemos pensar en dispositivos que disminuyan este tiempo a algunos segundos. Para llegar a aumentar la sensibilidad de estas espectroscopias con intensidades del láser bajas, en poco tiempo y con pocos datos, llegando al límite de moléculas individuales, se ha propuesto que es necesario obtener un factor de amplificación de al menos de 10^{14} órdenes de magnitud la respuesta en condiciones normales [9].

Como ya mencionamos, las nanoestructuras con puntas resultan muy interesantes debido a la extraordinaria amplificación que podemos lograr del campo electromagnético. De tal suerte que en años recientes se ha desarrollado una nueva técnica llamada aumento de espectroscopia Raman por punta (TERS). Al contrario que las otras espectroscopias

ópticas, en donde se obtienen promedios estadísticos de la respuesta, TERS permite estudiar moléculas individuales [10]. Sin embargo esta nueva espectroscopia necesita de técnicas más sofisticadas, como contar con un microscopio de efecto de túnel y/o fuerza atómica (STM/AFM), trabajar a ultra alto vacío (UHV) y baja temperatura, todo esto acoplado a un sistema óptico de espectroscopia Raman. Con estos sistemas se pueden obtener condiciones para estudiar moléculas de manera individual y su potencial aplicación como sensores. La combinación de estas técnicas es un área novedosa de investigación.

Por tal motivo, las espectroscopias que pueden aumentar su sensibilidad para poder proponer las bases de nuevos sensores serán principalmente SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy), MEFS (Metal Enhanced Fluorescence Spectroscopy), así como se ha propuesto explorar la posibilidad de aumentar el dicroísmo circular óptico (DC). Mientras que SERS, TERS y MEFS permiten tener una alta precisión en la discriminación, imagen y detección de moléculas, el DC permite además discriminar la quiralidad entre diferentes enantiómeros. Esto último resulta indispensable si el objetivo es el de crear sensores para estudiar aminoácidos, péptidos, azúcares, proteínas, lípidos, ácidos nucleicos, vitaminas, antibióticos, hormonas y muchas sustancias activas en los fármacos, que por naturaleza son quirales. [11]

La quiralidad es una propiedad geométrica existente en cualquier arreglo estructural, sean moléculas, nanoestructuras, cristales o simplemente en un conjunto de puntos. Esta propiedad consiste en que la imagen especular del arreglo, no puede hacerse coincidir de ninguna forma con el arreglo original. El ejemplo más sencillo de un arreglo quiral, resultan ser nuestras manos: la mano derecha es la imagen especular de la mano izquierda, no existiendo manera alguna de hacerlas coincidir. Bajo este esquema, siempre es posible denominar a un arreglo, “izquierdo” y al otro “derecho”, llamados enantiómeros. A pesar de lo simple de su definición, la quiralidad es una propiedad fundamental en física, química y biología. Los seres vivos estamos formados por aminoácidos y péptidos que son enantiómeros izquierdos únicamente, y producimos azúcares derechos de manera natural. Además, las sustancias quirales reaccionan de manera diferente a otras sustancias que también son quirales. Es bien sabido que la sustancia activa de un fármaco puede tener efectos contra producentes, y en ocasiones terribles, cuando no se utilizó el enantiómero correcto. Es decir, aunque molecular y estructuralmente un par de enantiómeros son iguales, al ser simplemente uno la imagen especular del otro, químicamente no lo son. Además, en el laboratorio, al sintetizar un compuesto quiral siempre se obtienen ambos enantiómeros, lo que se conoce como muestras racémicas. Sin embargo, la industria farmacéutica para elaborar algún medicamento sólo utiliza uno de ellos, existiendo el enorme problema de la separación de enantiómeros. Cuando los enantiómeros se pueden separar o existe un desbalance en la concentración de derechos versus izquierdos, se puede utilizar al DC para caracterizarlos. El DC consiste en encontrar la diferencia en absorción de luz polarizada circularmente a la derecha y polarizada circularmente a la izquierda. Sólo las estructuras quirales presentan este fenómeno, que al ser la diferencia entre dos cantidades muy parecidas resulta ser muy pequeño. Así que cuando el desba-

lance entre enantiómeros derechos e izquierdo es bajo, el CD resulta ser casi imposible de medir. Por tal motivo, se ha pensado que la plasmónica puede ayudar a aumentar el DC.

Dentro de las estructuras nanométricas que actualmente se fabrican se encuentran las llamadas nanoestructuras quirales. El ejemplo más conocido de estructuras quirales a escala nanométrica es el de los nanotubos (NTs) de carbono. La estructura atómica de los NTs de carbono se asemeja a enrollar una hoja de grafeno, la cual está formada por arreglos hexagonales de átomos de carbono. Esta hoja de grafeno se puede enrollar de diferentes formas, de manera que los NTs que presenten un mismo diámetro tendrán una quiralidad diferente y, por lo tanto, propiedades físicas radicalmente diferentes. Otras nanopartículas quirales que recientemente han alcanzado notoriedad, son las formadas por átomos de metales nobles, como plata y oro. Se ha observado que tales nanopartículas metálicas presentan propiedades extremadamente diferentes dependiendo de su composición, forma y tamaño. Estos sistemas, debido a su reciente descubrimiento, se han estudiado menos y el origen de su quiralidad es aun desconocida [12].

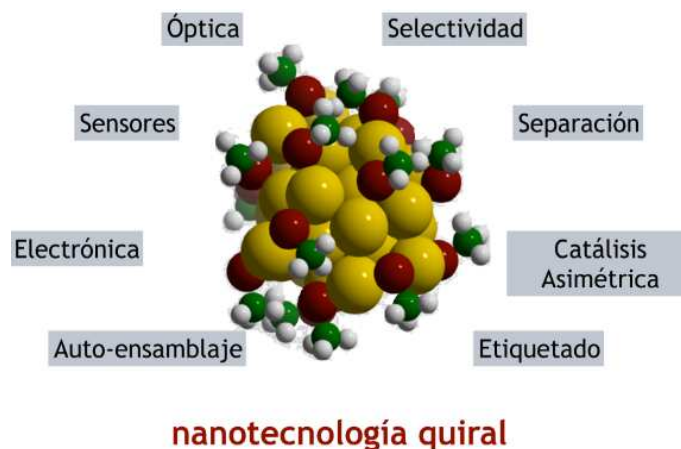


Figura 6: Quiralidad a escala nanométrica y sus posibles áreas de aplicación.

Por esta razón, el estudio de la quiralidad a escala nanométrica tiene un papel fundamental en bioquímica, farmacología, medicina, y está comenzando a ser un campo de investigación de frontera en Nanotecnología. De hecho, estructuras nanométricas como los NTs, fulerenos y nanopartículas metálicas están siendo funcionalizadas como sensores, etiquetadores, o para transportar medicamentos con diferentes moléculas quirales. Además, cada día se utilizan más y más nanoestructuras para separar o sintetizar los componentes izquierdos y derechos de diferentes sustancias quirales en procesos llamados de selectividad enantiomérica. Las diversas nanoestructuras no sólo sirven para separar o sintetizar sustancias quirales, sino también para explotar sus propiedades que son fuertemente selectivas y así poder ensamblarlas, como ya se hace con nanoestructuras funcionalizadas con ADN, o en la llamada catálisis asimétrica. La utilización de nanoes-

estructuras para explotar las propiedades de las sustancias quirales no es algo fortuito, sino se debe al hecho de que las propias nanopartículas presentan el fenómeno de quiralidad, como los NTs y fulerenos, así como algunas NPs metálicas o semiconductoras. Sin embargo, este fenómeno y sobre todo sus implicaciones, ha sido muy poco estudiados a escala nanométrica, a pesar de su impacto en ciencia básica y aplicada. Sin duda, este será un campo de investigación muy importante en Nanociencia conforme vayan avanzando las aplicaciones en biotecnología y medicina.

5. Cuando el futuro de la nanotecnología nos alcance

Mucho se ha hablado, especulado y hasta fantaseado sobre los alcances de la nanociencia y la nanotecnología. Por ejemplo, se ha dicho que el desarrollo y aplicación de la nanociencia puede tener un impacto comparable al de la revolución industrial, lo cual si es muy posible que lo tenga. Por un lado, esta nuestro afán de hacer dispositivos más pequeños y eficientes, con los cuales queremos ahorrar energía por un lado, pero también deseamos hacer más rápido nuestras tareas. Por otro lado, la nanociencia nos permite confrontar ideas y teorías de la mecánica cuántica, como aquellos relacionados con la teoría de muchos cuerpos, en donde ahora es posible tener “sistemas de prueba” realizables bajo condiciones “ideales” en los laboratorios. En particular como físicos, este tipo de sistemas nos pone en aprietos, ya que aun contando con teorías muy sólidas, la realidad es que todavía no sabemos en donde esta la frontera entre lo macroscópico y lo microscópico; como desarrollar métodos que consideren sistemas abiertos, en donde haya intercambios de energía, átomos, moléculas con el exterior; ni tampoco sabemos que leyes rigen el flujo hidrodinámico de estos mismos átomos y moléculas atravesando canales tan pequeños como los propios nanotubos, etcétera. En resumen, todavía hay mucho trabajo por delante para los físicos en este nuevo siglo.

6. Referencias

- [1] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, and R. M. Lambert, “Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters,” *Nature*, vol. 454, pp. 981 – 983, 2008.
- [2] C. Potera, “Understanding the germicidal effects of silver nanoparticles,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 120, no. 10, p. A 386, 2012.
- [3] M. C. Roco, “Nanotechnology’s future,” *Scientific American*, vol. 39, p. 295, 2006.
- [4] A. L. Gonzalez, C. Noguez, and A. Barnard, “Map of the structural and optical properties of gold nanoparticles at thermal equilibrium,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 14170, 2012.

- [5] P. Cherukuri and S. A. Curley, "Use of nanoparticles for targeted, noninvasive thermal destruction of malignant cells," *Methods in Molecular Biology*, vol. 624, pp. 359–373, 2010.
- [6] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, p. 3806, 2007.
- [7] A. M. Angulo, C. Noguez, and G. Schatz, "Electromagnetic field enhancement for wedge-shaped metal nanostructures," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, p. 1978, 2011.
- [8] G. Peng, M. Hakim, Y. Y. Broza, S. Billan, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, U. Tisch, and H. Haick, "Detection of lung, breast, colorectal, and prostate cancers from exhaled breath using a single array of nanosensors," *Br J Cancer*, vol. 103, pp. 542 – 551, 2010.
- [9] E. J. Blackie, E. C. Le Ru, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, "Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 13 794–13 803, 2007.
- [10] B. Pettinger, P. Schambach, C. J. Villagomez, and N. Scott, "Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Near-Fields Acting on a Few Molecules," in *ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY*, ser. Annual Review of Physical Chemistry, Johnson, MA and Martinez, TJ, Ed., 2012, vol. 63, pp. 379–399.
- [11] D. Amabilino, *Chirality at the Nanoscale*. Wiley, 2009. [Online]: <http://books.google.com.mx/books?id=FQItTBBxLBsC>
- [12] C. Noguez and I. L. Garzón, "Optically active metal nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 757–771, 2009. [Online]: <http://dx.doi.org/10.1039/B800404H>