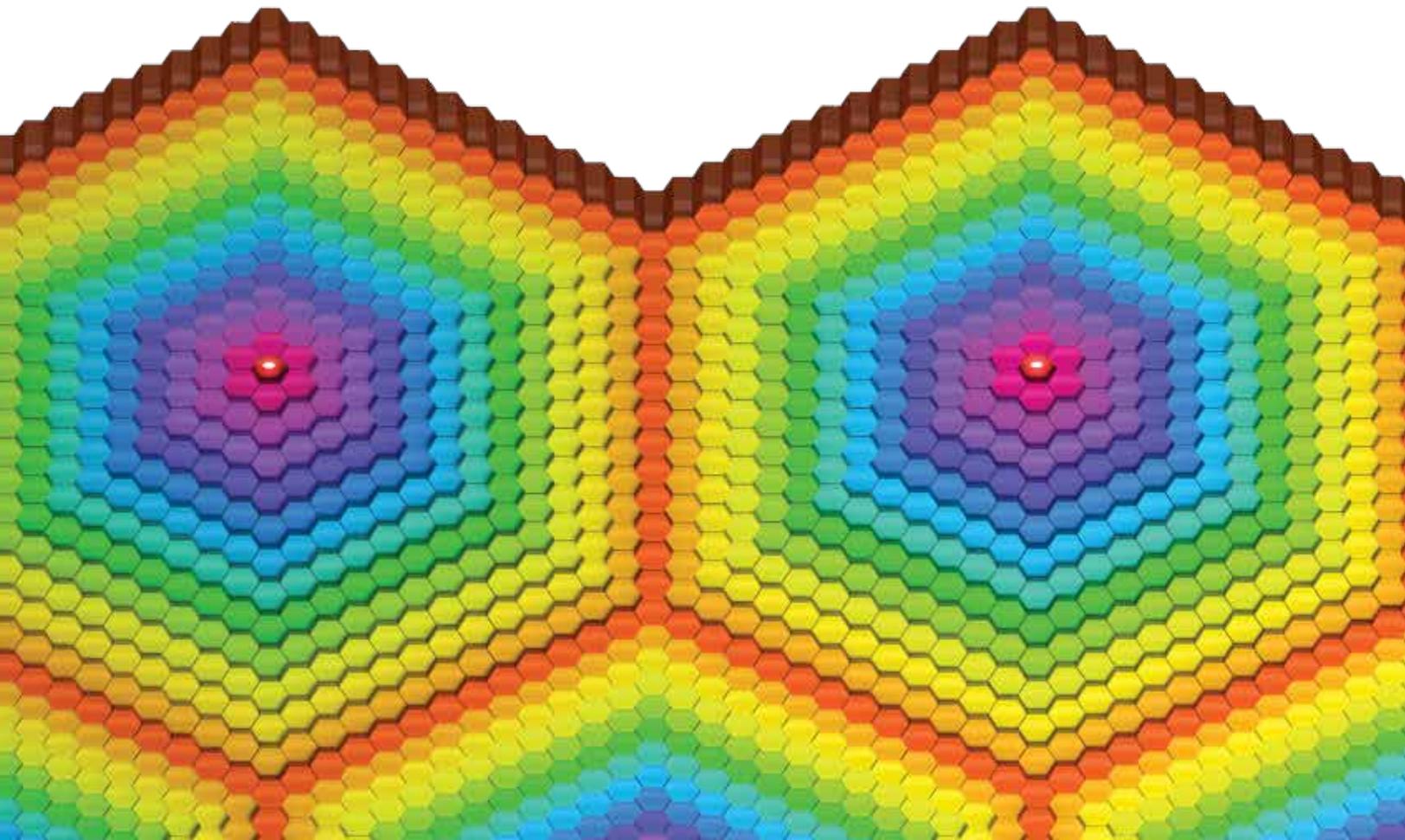


Cecilia Noguez



# Comprimiendo la luz

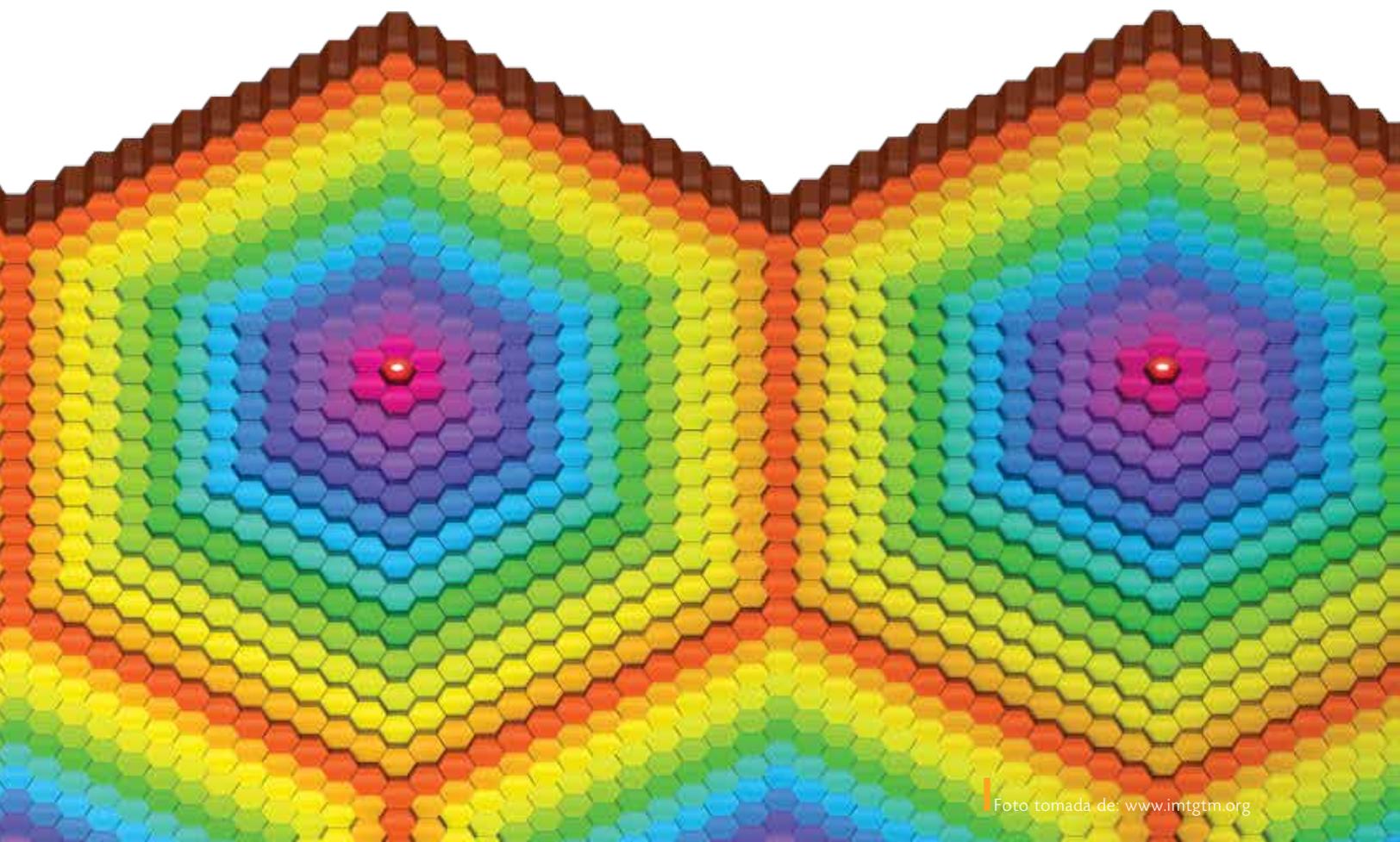
Existe gran interés entre la comunidad científica por el estudio de la interacción de la luz con las nanopartículas, debido a que estas propiedades ópticas dependen altamente de la forma y el tamaño de estas estructuras nanométricas. La sensibilidad de la respuesta óptica a estos parámetros proporciona una manera fácil, no destructiva y en tiempo real de investigar estos sistemas. El entendimiento de este fenómeno ofrece toda una gama de aplicaciones importantes en diferentes áreas, como salud, energía y medio ambiente, entre otras.



Uno de los grandes temas de la física en el presente siglo se refiere a la nanociencia y la nanotecnología. Como sabemos, el prefijo *nano* tiene raíces griegas y significa “muy, muy pequeño”. En ciencia, *nano* denota la mil millonésima parte de algo. Por ejemplo, un nanosegundo es la mil millonésima parte de un segundo, y lo expresamos como  $10^{-9}$  s o 0.000000001 s. Lo mismo pasa con el nanogramo ( $10^{-9}$  g) y, por supuesto, con el nanómetro, que es la mil millonésima parte de un metro ( $10^{-9}$  m, que también denotamos 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 ahora la dividen en diez partes iguales; cada una de estas partes es igual a un decímetro o  $10^{-1}$  m. Corten con unas tijeras una de estas partes y dividan el pedazo nuevamente en diez partes iguales. Ahora cada una de estas partes es igual a un centímetro o  $10^{-2}$  m. Si se repite el mismo procedimiento una vez más, se obtiene el milímetro o  $10^{-3}$  m. En esta etapa ya nos podemos dar cuenta de que para llegar a la escala nanométrica es necesario realizar este procedimiento exactamente nueve veces, lo cual no parece demasiado. Pero para poder continuar vemos que ya no es suficiente utilizar unas tijeras y una regla, ahora requerimos instrumentos más precisos para medir, sujetar, cortar y observar la décima parte del milímetro.

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, es indispensable contar con las herramientas necesarias para

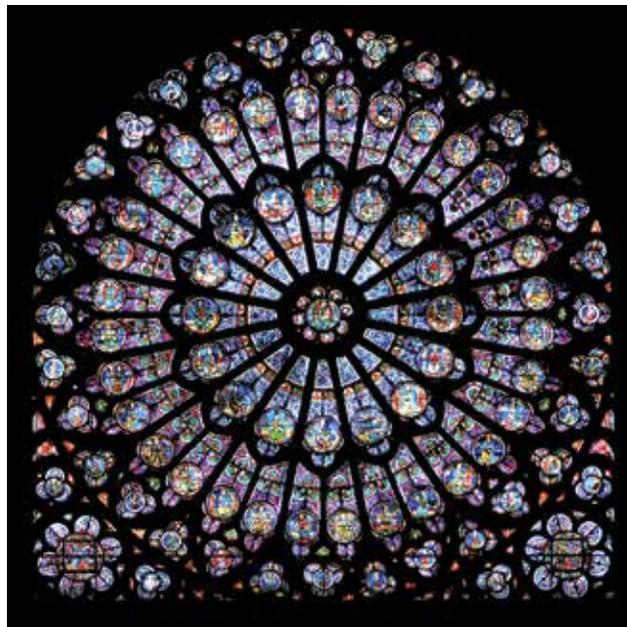




fabricar, medir, observar y manipular los objetos a escalas menores a las macroscópicas. En la actualidad estas herramientas involucran microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, de fuerza atómica, que nos permiten observar nanopartículas individuales; además de medidas de la respuesta óptica, magnética, térmica y electrónica, entre otras, de un conjunto de partículas; así como métodos sofisticados para fabricar las nanoestructuras: físicos, como el crecimiento epitaxial (deposición de una capa cristalina con la anchura de tan sólo un átomo, también llamada monocapa atómica), la nanolitografía electrónica o deposición molecular en fase vapor; o métodos químicos, como los coloidales y de reducción-oxidación, que generalmente aglutinan átomos, obtenidos a partir de una reacción química, para formar estructuras nanométricas.

Debido a esta complejidad, 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 manejarlas, y así tener algún control sobre ellas. Por ejemplo, el ADN de los seres vivos está compuesto de moléculas tales que forman estructuras nanométricas. De igual manera, algunas bacterias y virus son de tamaño nanométrico.

No obstante, desde hace varios siglos el hombre ha fabricado dispositivos compuestos de estructuras a escala nanométrica, por supuesto, ¡muchas veces 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. Estos vitrales fueron hechos incorporando ciertas sales de oro, plata o cobre, entre otros materiales, durante



**Figura 1.** Fotografía de uno de los vitrales de la catedral de Notre Dame en París, Francia, 2008.

la fabricación del vidrio. Dependiendo del tipo de sal, su cantidad y tiempo de “cocción”, se controlaban los colores, desde amarillos y verdes hasta rojos intensos, que presentaba el vidrio al pasar la luz a través del mismo. Más adelante veremos a qué se debe este cambio en el color.

**A escalas muy pequeñas, las propiedades de la materia cambian**

Un átomo de hidrógeno tiene un tamaño aproximado de  $10^{-10}$  m, es decir, es diez veces más pequeño



Detalle del techo del Cosmovitral. Tomada de: [www.wikimedia.org](http://www.wikimedia.org).

que un nanómetro; en otras palabras, a lo largo de un nanómetro podríamos 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, las cuales, a su vez, pueden estar compuestas por decenas de átomos e inclusive hasta millones. A estas escalas, la naturaleza cuántica de la materia cobra relevancia.

Recordemos que en un centímetro cúbico de un material sólido tenemos del orden de  $10^{23}$  átomos, es decir, cien mil millones de millones de millones de átomos; por lo tanto, podríamos decir que las nanoestructuras están compuestas por muy pocos átomos, si uno compara con la macroescala, la escala habitual del ser humano. Pero por otro lado, tenemos muchísimos átomos si más bien 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, todos interactuando entre sí, lo cual es todo un reto. A estos materiales de tamaño nanométrico les llamamos nanoestructuras o nanopartículas y forman un puente de enlace entre la escala atómica y molecular, y la materia a escala micrométrica ( $10^{-6}$  m), aquella que inunda los circuitos electrónicos de nuestros más preciados *gadgets*.

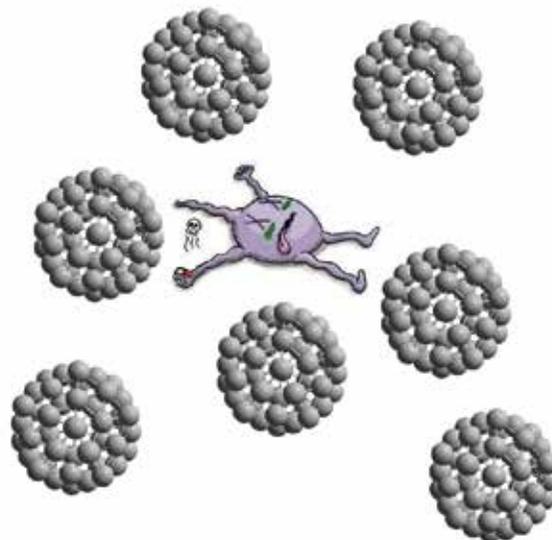
Las nanoestructuras no sólo se distinguen por su tamaño y el número de átomos que las componen. Principalmente se caracterizan por sus propiedades físicas y químicas, que son muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores, como las micro y macro escalas, o a escalas menores, del tamaño de átomos o moléculas.

Como ya mencionamos, a escala nano la naturaleza cuántica del sistema domina la respuesta a diferentes estímulos externos con los que tenemos que medir, sujetar, cortar y observar las nanoestructuras. Siguiendo con el ejemplo de los colores de los vitrales, el color gris metálico de un pedazo grande de plata es el mismo si éste se corta en diferentes tamaños y en diferentes formas, como puede ser una cuchara, un arete, una esfera, un prisma o un cubo; por otro lado, el color de las nanopartículas de plata depende completamente

de su tamaño y de su forma, como veremos más adelante. Esto significa que la respuesta de las nanopartículas a diferentes estímulos externos depende de estos dos parámetros, los que a su vez dependen de diversas variables, tales como el proceso de formación de las partículas, el control de la temperatura durante el proceso, así como el ambiente donde se hace la reacción química o el depósito de la monocapa, entre otros.

Otra cualidad importante de las nanopartículas es que cuando se reduce su tamaño, el número de átomos que forman la superficie respecto a aquéllos en el interior cambia drásticamente, y acaba dominando en algunos casos la superficie sobre el volumen, como sucede con los nanotubos, los fullerenos y otras nanopartículas de alrededor de muy pocos nanómetros. Este hecho potencia algunas propiedades físicas y químicas, como el acelerar la velocidad de algunas reacciones químicas y aumentar la actividad bactericida de la plata, entre otras, en parte porque la superficie expuesta es mucho mayor y tiene propiedades muy diferentes a las de los átomos en el interior.

Pero también se observan algunos fenómenos que no se presentan a la macroescala ni a escala atómica o molecular. El estudio y control de estas nuevas propiedades que no conocíamos, así como el proceso para entender los fenómenos físicos que suceden en los nanomateriales, es una de las tareas más interesantes y





retadoras que tiene la física, y en general la ciencia en este siglo. La complejidad de fabricar, observar y manejar nanoestructuras, así como conocer su potencial aplicación, demanda de la colaboración de varias disciplinas que se conjuntan en la llamada nanociencia.

Una de las áreas de la nanociencia en donde existe gran interés por parte de la comunidad científica es la que busca entender cómo es la interacción de la luz con una, dos o muchas nanopartículas. Esto se debe, principalmente, a que las propiedades ópticas dependen altamente de la morfología y el tamaño de las estructuras nanométricas, así como de otros parámetros como el medio ambiente en donde se encuentran, es decir, la interacción entre nanopartículas inducida por la propia luz, entre otros. Por un lado, la sensibilidad de la respuesta óptica a estos parámetros proporciona una forma fácil, no destructiva y en tiempo real de investigar diferentes muestras. Pero además, como veremos más adelante, el entendimiento de este fenómeno proporciona toda una gama de aplicaciones importantes.

Se sabe que el tamaño y la temperatura determinan la morfología de las nanopartículas, mientras que la morfología y el tamaño determinan el color. En los vitrales de las catedrales, lo que sucedía es que al diluir sales de oro o plata en los vidrios, cuando se calentaban se producían reacciones químicas que desprendían átomos y comenzaban a formarse nanopartículas de diferentes tamaños y formas. Por lo tanto, el color se controlaba con la cantidad de sales diluidas en el vidrio, con la temperatura y el tiempo de “cocción” del vidrio, para después enfriarlo repentinamente y detener así el proceso de formación. Por supuesto, en esa época no se sabía cuál era el proceso físico de fabri-

cación –ni que se formaban nanopartículas mediante ese procedimiento–; los colores se obtenían por ensayo y error, por lo que la experiencia del artesano era de suma importancia. Pero actualmente la experiencia del científico también resulta esencial, ya que lo que se busca es establecer protocolos para fabricar nanoestructuras de un solo tamaño y de una sola forma, es decir, fabricar muestras de nanoestructuras monodispersas con propiedades uniformes que podamos controlar y aprovechar.

### ● Luz y fuerza

En la actualidad sabemos que la respuesta a la luz de las nanopartículas metálicas se debe al fuerte acoplamiento de la luz aplicada y los electrones libres de la nanopartícula a través de los llamados plasmones de superficie. Los plasmones de superficie son desplazamientos de los electrones libres del metal que oscilan colectivamente a una cierta frecuencia y crean una densidad de carga superficial temporal cerca de la interface entre la nanopartícula metálica y un medio aislante como el aire. Esta frecuencia característica, o de resonancia, depende de la competencia entre dos fuerzas: la que ejerce la luz y que desplaza a los electrones respecto de los iones positivos, y la fuerza restauradora debido a la atracción entre cargas positivas y negativas que se crea con el desplazamiento de los electrones con respecto a los iones positivos. Estas dos fuerzas en dirección contraria compiten entre sí creando diferentes distribuciones de electrones en la superficie de la nanopartícula, las cuales determinan la frecuencia de resonancia de los plasmones. En otras palabras, determinan la frecuencia a la cual todos los electrones se desplazan dependiendo del arreglo de los electrones en la superficie, y ésta a su vez depende del tamaño y la morfología de las partículas.

En el caso de las nanopartículas puede haber muchas formas de distribuir los electrones en su superficie, lo cual depende de la geometría. Por lo tanto, puede haber más de un modo de oscilación, cuyas frecuencias, anchos y amplitud de acoplamiento con la luz dependen de la geometría y el tamaño del sistema, así como de la densidad electrónica del metal y de la respuesta dieléctrica del medio aislante o entorno, entre otras cosas.



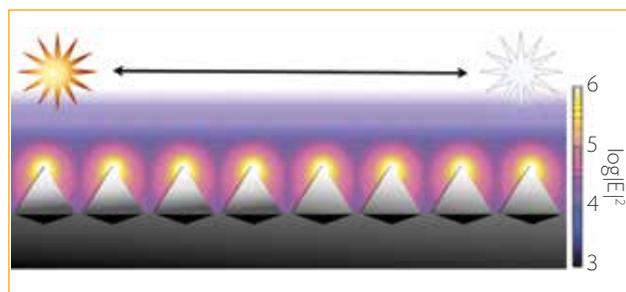
**Figura 2.** El color de las nanopartículas de plata depende de su morfología y tamaño.

A escala nanométrica, a cada una de estas distribuciones se le asocia un campo electromagnético que se desvanece mientras más se aleja de la nanopartícula; de esta forma los plasmones se encuentran localizados en el espacio. En ciertas configuraciones particulares, al estar confinada la luz en una cierta región del espacio, su intensidad aumenta varios órdenes de magnitud, como si se comprimiera la luz en pequeñas regiones cercanas a la nanopartícula. A estas regiones confinadas en el espacio se les llama puntos calientes. Esta propiedad de la luz, presente únicamente a escala nanométrica, da lugar a la rama de estudio llamada plasmónica, misma que ofrece diferentes aplicaciones.

### Aplicaciones de la luz comprimida a la nanoescala

Los plasmones transforman la energía de la luz incidente en, por ejemplo, energía térmica, lo que genera calor. Esto se aprovecha para implementar algunas terapias para el tratamiento del cáncer mediante el siguiente procedimiento. Se inyectan en los tumores soluciones compuestas por nanopartículas metálicas, principalmente hechas de oro y dispersas en agua. Posteriormente, se somete el tumor con las nanopartículas a una radiación no muy intensa en el rango de frecuencia de la luz que no daña los tejidos de los seres vivos, o al menos provoca un daño mucho menor que el que resulta de otro tipo de tratamientos invasivos para el cáncer. Con la luz se excitan los plasmones, los cuales absorben energía y la “comprimen” en ciertos puntos. Se van calentando así las nanopartículas, de tal manera que éstas queman y destruyen las células en donde se administraron. Dispositivos de este tipo todavía se encuentran en etapa experimental, pues aún se evalúa su eficiencia y los posibles efectos secundarios que cada procedimiento pueda tener, por lo que no se sabe cuándo se comenzarán a usar de manera cotidiana.

Otro ejemplo también tiene que ver con el hecho de que los plasmones están localizados y la intensidad de la luz aumenta cientos, miles o hasta millones de veces en la vecindad de las nanopartículas. Una vez localizada la energía se pueden hacer arreglos para favorecer que los plasmones viajen a lo largo de una superestructura ordenada de nanopartículas. Dependiendo de la



**Figura 3.** Intensidad del campo electromagnético de puntas de plata en agua a una frecuencia de 450 nm. Las puntas se muestran en color gris, mientras que la intensidad del campo varía desde 1 hasta 1 millón de veces de magnitud, tal como muestra la escala logarítmica a la derecha. Se muestra un esquema de cómo se mueve energía a lo largo de un arreglo de nanopartículas de izquierda a derecha.

geometría del arreglo en una, dos o tres dimensiones, se puede seleccionar la energía de la luz que se mueve a través del arreglo, mientras que otras energías pueden estar prohibidas y no propagarse, emulando así los llamados cristales fotónicos, pero ahora hechos con plasmones —o, se podría decir, cristales plasmónicos—. Es decir, se puede focalizar y transportar luz seleccionando su energía.

Estos arreglos cobran relevancia en el desarrollo de diferentes dispositivos, como dispositivos electrónicos, o en el desarrollo de celdas solares. En los primeros, la concentración y el posterior transporte de ciertas energías o frecuencias resulta invaluable para el desarrollo de transistores y computadoras de estado sólido, entre otros. En las celdas solares, se pretende que la absorción de luz se realice de manera más eficiente, además de que se pueda transportar. Sin embargo, en este caso, debemos considerar que los plasmones en las nanoestructuras son excitaciones a ciertas energías, mientras que el espectro solar tiene un continuo de energías desde el infrarrojo hasta el ultravioleta; entonces: ¿cómo aprovechar con el uso de nanoestructuras plasmónicas todas las energías o frecuencias que vienen de la radiación solar?

### Nuevas maneras de comprimir y amplificar la intensidad de la luz

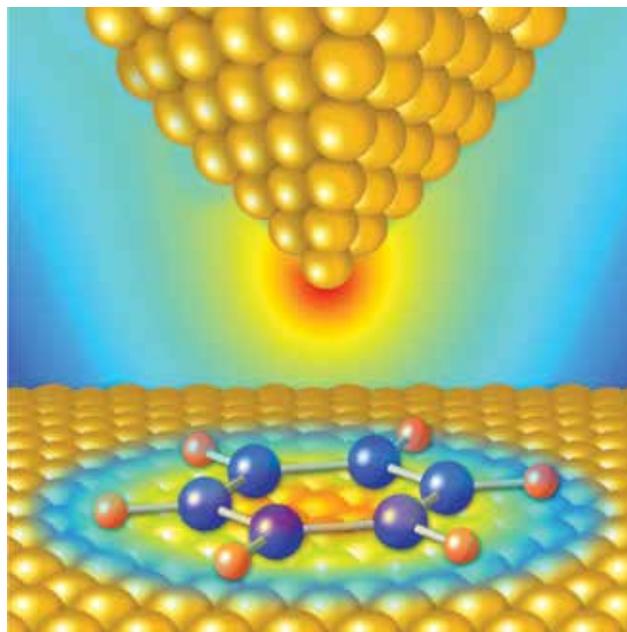
Se ha observado que entre menor simetría tiene una partícula, mayor es el número de resonancias y, por lo tanto, cubren un rango más grande de energías,



lo cual favorece a nanopartículas que tienen estructuras con puntas. Además, entre más agudos son los ángulos internos de las puntas, se favorecen dos cosas: por un lado, se incrementa el número de resonancias y el rango de energías en donde se excitan; mientras que por otro lado, se favorece la localización y el aumento de la intensidad de la luz cerca de ellas, con lo que se cubre un rango de frecuencia mucho mayor para la absorción de la energía solar y su posterior transporte.

Otra aplicación importante de la plasmónica también tiene que ver con la localización y amplificación de la luz en nanopartículas metálicas. Esta aplicación consiste en incrementar la capacidad de sensores moleculares y espectroscopias. Por ejemplo, se ha observado que en la vecindad de una nanopartícula metálica la fluorescencia y la espectroscopia Raman de moléculas se amplifican hasta  $10^{12}$  veces (doce órdenes de magnitud); es decir, millones de millones de veces. Esto aumenta la sensibilidad de estas espectroscopias ópticas de manera significativa y tiene repercusiones importantes en, por ejemplo, la detección de enfermedades. La primera observación de este tipo se hizo a principios de la década de 1970, pues se midió que la dispersión Raman de moléculas se veía fuertemente favorecida cuando éstas se encontraban sobre una superficie metálica. Por lo tanto, este fenómeno se llamó “aumento de la espectroscopia Raman por medio de la superficie”, o SERS, por su nombre en inglés: *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*. Poco después se vio que este aumento se debía a la presencia de los plasmones en los metales. Esta propiedad cobró relevancia tres décadas después con la plasmónica, ya que, como hemos visto, podemos diseñar los plasmones de nanopartículas en función del tamaño, la forma y el ambiente en donde se encuentran las estructuras nanométricas, además de que los podemos localizar.

Nuevamente estas propiedades resultan importantes. Pensemos en una cierta molécula cuya respuesta Raman se encuentra a una cierta energía o frecuencia; entonces lo que se hace con la plasmónica es diseñar partículas cuyo acoplamiento a la luz se encuentre alrededor de dicha frecuencia para que así la concentración de la luz alrededor de ciertos puntos aumente la intensidad. Es decir, podemos controlar la energía y la amplitud de acoplamiento de los plasmones con



**Figura 4.** Esquema de espectroscopia Raman aumentada por punta de moléculas individuales.

la luz y así encontrar la nanoestructura más adecuada para caracterizar una molécula particular, ya sea por espectroscopia Raman, fluorescencia o alguna otra espectroscopia óptica.

En particular en SERS, el aumento en la respuesta óptica de la molécula en presencia de nanopartículas metálicas llega a ser hasta de 12 órdenes de magnitud. Este aumento extraordinario permite pensar en muchas más aplicaciones de este fenómeno.

Nuestro siguiente ejemplo tiene que ver con la caracterización de soluciones con moléculas 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 la luz debido a la polarización que sufre la molécula por el reacomodo de sus electrones. Este reacomodo excita ciertos fonones de la molécula y así roba un poco de energía al sistema. Esta pequeña diferencia en energía se puede observar en un corrimiento de frecuencias de lo que conocemos como dispersión inelástica. La mayoría de los fotones que componen la luz sufre una dispersión elástica, conocida como dispersión Rayleigh, mientras que uno de cada cien fotones

sufre una dispersión inelástica, o Raman. Aunque la especificidad en frecuencia en Raman resulta muy alta para distinguir moléculas, la detección de este fenómeno requiere de muy altas concentraciones de ellas, 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 sólo unos 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 muchas veces es necesario el crecimiento de cultivos para lograr pruebas confiables, es decir, para tener una mayor cantidad de eventos y estar seguros del resultado. Sin embargo, este tipo de pruebas toman hasta varios días, cuando en realidad se necesitan respuestas casi inmediatas. Con la sensibilidad de SERS, podemos pensar en dispositivos que reduzcan este tiempo, de días a algunos segundos.

Por otra parte, para lograr aumentar la sensibilidad de estas espectroscopias con intensidades de láser bajas, en poco tiempo y con pocos datos, incluso llegando al límite de moléculas individuales, se ha propuesto que es necesario obtener un factor de amplificación de al menos  $10^{14}$  (cientos de millones de millones de veces) órdenes de magnitud de la respuesta en condiciones normales. 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, *Tip Enhanced Raman Spectroscopy*). Al contrario que las otras espectroscopias ópticas, en donde se obtienen promedios estadísticos de la respuesta de miles de millones de millones de nanopartículas, TERS permite estudiar nanopartículas y moléculas individuales. Sin embargo, esta nueva espectroscopia necesita de técnicas más sofisticadas, como contar con un microscopio

de efecto de túnel o fuerza atómica (STM/AFM), trabajar a ultra alto vacío (UHV) y muy bajas temperaturas, todo esto acoplado a un sistema óptico de espectroscopia Raman. Con estos sistemas se pueden obtener condiciones para estudiar moléculas de manera individual y así conocer la potencial aplicación de nanopartículas como sensores. La combinación de estas técnicas es un área novedosa de investigación.

A manera de conclusión, podemos decir que la luz en sistemas a la escala nanométrica tiene un comportamiento distinto, de tal suerte que se puede comprimir luz en regiones muy pequeñas del espacio. Estas regiones con una alta densidad de luz permiten concentrar energía que se puede aprovechar de muy distintas formas, como en la generación de calor, para almacenar y transportar energía o para aumentar la capacidad de sensores de moléculas biológicas y ambientales.

**Cecilia Noguez** es investigadora del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) desde 1995 y es especialista en el estudio de las propiedades ópticas de la materia. Obtuvo su grado de doctora en Ciencias (Física) en la UNAM en 1995. Es miembro de la Academia Mexicana de Ciencias desde 1997 y del Sistema Nacional de Investigadores. Es editora asociada de la revista multidisciplinaria *Journal of Nanoparticle Research* y miembro del Comité Editorial de *Ciencia*. Su trabajo científico ha sido reconocido a través de varios premios, entre ellos el Premio de Investigación en Ciencias Exactas de la Academia Mexicana de Ciencias 2009 y el Premio Thompson-Reuter 2009 al artículo mexicano más citado en nanociencia en esa década.

cecilia@fisica.unam.mx

### Lecturas recomendadas

- Cherukuri, P. y S. A. Curley (2010), "Use of nanoparticles for targeted, noninvasive thermal destruction of malignant cells", *Methods in Molecular Biology*, 624:359-373.
- Garzón, I. L. y C. Noguez (2005), "Nanociencia y nanotecnología", *Ciencia y Tecnología*, 30:46-49.
- Noguez, C. (2013), "Física a escala nanométrica", en O. Miramontes y K. Volke (eds.), *Perspectivas de la física para el siglo XXI*, México, CopIt-arXives. Disponible en <<http://scifunam.fisica.unam.mx/mir/copit/TS0011ES/Noguez.pdf>>.