

# NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE: UNA RELACIÓN PROFUNDA

## METALLIC NANOPARTICLES AND SURFACE PLASMONS: A DEEP RELATIONSHIP

Daniel A. Cruz<sup>1</sup>, Miriam C. Rodríguez<sup>1</sup>, Juan M. López<sup>1</sup>, Virginia M. Herrera<sup>1</sup>,  
Alejandro G. Orive<sup>1</sup>, Alberto H. Creus<sup>1\*</sup>

(1) Universidad de La Laguna, Facultad de Química, Departamento de Química Física,  
Campus de Anchieta, 38206 La Laguna, Tenerife - España

\*autor de contacto (email: ahcreus@ull.es)

*Recibido: 21/03/2011 - Evaluado: 09/08/2011 - Aceptado: 16/08/2011*

### RESUMEN

En este trabajo se estudia la complejidad del fenómeno de la banda de plasmón de superficie característico de las disoluciones acuosas de nanopartículas (NPs) metálicas. Para ello se hace una revisión de las bases teóricas de dicho fenómeno y se simula computacionalmente la influencia de algunos de los factores básicos que intervienen en su aparición. Además, se reproduce una síntesis bien establecida de NPs de plata protegidas con aniones citrato y basada en la reducción de iones  $\text{Ag}^+$  con borohidruro. Las Ag NPs generadas son caracterizadas por espectrofotometría UV-Vis y por microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM). Los resultados alcanzados demuestran la complejidad que existe detrás de este fenómeno cuántico, la gran cantidad de factores que intervienen en su aparición y cómo por medio de STM y AFM se puede obtener información relevante para la caracterización de nanopartículas

### ABSTRACT

In this article the complexity of the characteristic surface plasmon band of metallic nanoparticles (NPs) aqueous solutions is studied. To this end the theoretical basis of this phenomenon is resumed and a computer-assisted simulation on the influence of some relevant basic factors implied is shown. In addition, a well-known citrate-protected silver NPs synthesis based in the  $\text{Ag}^+$  ion reduction with borohydride is reproduced. The AgNPs obtained are finally characterized by UV-Vis spectrophotometry and by scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM). The results obtained show the complexity implied behind this quantum phenomenon, the great number of factors which intervene in its appearance and how STM and AFM microscopies are suitable techniques to obtain relevant information on nanoparticles characterization.

Palabras clave: nanopartículas metálicas; plasmón de superficie; simulación; análisis superficial

Keywords: metallic nanoparticles; surface plasmon; simulation; surface analysis

## INTRODUCCIÓN

Cuando un gas está fuertemente ionizado, en estado de plasma, los portadores de carga libres pueden interaccionar fácilmente con la radiación electromagnética de baja frecuencia oscilando en resonancia con ésta, produciéndose así un fenómeno vibratorio típico de los plasmas, conocido como "plasmón".

Debido a la naturaleza característica de los metales, el interior de estos (bulk) viene a ser en muchos casos y con gran aproximación, un "plasma sólido" en el que los átomos pueden ser considerados como puntos masivos fijos con carga positiva neta mientras una "sopa de electrones libres" lo baña todo. Estrictamente hablando los plasmones bulk (o masivos) son ondas cuantizadas de una colección de electrones móviles que son producidas cuando una gran cantidad de estos son perturbados respecto de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica dada. Típicamente para un trozo de metal infinito la frecuencia del plasmón bulk viene dada por (Murray & Barnes, 2007):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1)$$

N representa la densidad de portadores de carga (electrones móviles), e la carga del electrón,  $m_e$  su masa y  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío. Los plasmones bulk implican oscilaciones longitudinales del plasma cuya frecuencia de resonancia aparece a partir de la fuerza restauradora que nace de la separación de cargas provocada al separar de sus posiciones de equilibrio a los electrones móviles.

Cuando la frecuencia de la radiación es menor que la frecuencia del plasmón, los electrones tienen tiempo de seguir perfectamente las oscilaciones del campo eléctrico oscilante de la radiación y la onda es reflejada totalmente. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor que la del plasmón, las cargas son incapaces de seguir la oscilación del campo eléctrico y entonces la onda es transmitida. En la ionosfera la ecuación anterior implica una frecuencia del orden de los MHz, de aquí su importancia como reflector para las ondas de menor frecuencia (larga longitud de onda). El mismo cálculo para la plata o el oro produce una respuesta en el UV, por tanto estos metales debe reflejar muy bien longitudes de onda mayores como el visible. Por ello su amplio uso en espejos (Murray & Barnes, 2007).

Los plasmones de superficie son un tipo especial de plasmones asociados a la superficie de los metales. Sus frecuencias y energías son bastante menores que los plasmones bulk (en teoría les corresponde  $\omega_p / 2^{1/2}$ ) (Campbell & Xia, 2007) y, bajo ciertas condiciones, pueden interactuar con la radiación electromagnética en un fenómeno conocido como resonancia de plasmón de superficie, SPR (Tang *et al.*, 2010). Los plasmones de superficie son especialmente útiles a los químicos puesto que su campo eléctrico oscilante amplifica mucho algunos fenómenos ópticos como por ejemplo la dispersión Raman (Campbell & Xia, 2007; Xia & Halas, 2005; Campion & Kambhampati, 1998).

Se conocen como plasmones de superficie localizados a las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos. Para que este fenómeno ocurra, la partícula tiene que ser mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando a una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección lejos del resto de la partícula metálica, generando así una carga neta negativa en un lado de la partícula. Como el resto de los núcleos y sus electrones internos no se han desplazado, constituyen una carga opuesta positiva (red catiónica). Esta separación de cargas actuará como una fuerza restauradora del equilibrio. En partículas pequeñas se produce un dipolo, pero en partículas grandes (a partir de 30 nm) se produce un cuadrupolo y en general multipolos, lo que determina una situación bastante compleja.

Entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas (NPs) destaca la aparición de plasmones de superficie localizados (en lo sucesivo simplemente plasmón o banda de plasmón), característicos, cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, del desarrollo de nanocaros cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs y, además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas.

La observación y el estudio de plasmones en nanopartículas metálicas requiere seguir un protocolo de síntesis extremadamente riguroso con los reactivos usados, su pureza, la forma y el orden en que se mezclan y todo tipo de factores físicos y químicos, en especial la temperatura (que puede cambiarse o no de forma programada durante el proceso de síntesis), la forma e intensidad de la agitación, el pH, la fuerza iónica, etc. Paradójicamente, la síntesis de nanopartículas metálicas es tan fácil que el problema no es en absoluto iniciar su crecimiento, sino detenerlo bajo demanda en el momento deseado para que dejen de crecer. En definitiva controlar su tamaño, pero de tal forma que, además, se controle su forma, naturaleza química y cristalinidad. El principal problema de la síntesis de NPs metálicas es que hay que provocar dos procesos opuestos al mismo tiempo: las partículas tienen que crecer incorporando masa a su superficie, pero si no se bloquea de alguna manera su superficie, las NPs interactúan unas con otras rápidamente (sinterización) formando micropartículas y finalmente mesopartículas que precipitan rápidamente. Por último y no menos importante, deben ser todas iguales en tamaño, forma y naturaleza, lo que se conoce como monodispersión.

Por todo ello existe una multitud de protocolos experimentales de todo tipo para hacer crecer NPs (metálicas o no) que sean estables en medios polares (sobre todo en agua) así como en disolventes orgánicos poco polares. En este artículo, alumnos de Grado en Química hacen un breve repaso de las características básicas fisicoquímicas del plasmón de superficie para NPs metálicas, realizan una simulación matemática para ver mejor cómo actúan algunas variables sobre la banda de plasmón, desarrollan una conocida síntesis de nanopartículas de plata siguiendo la literatura que produce nanoprismas y, finalmente, las caracterizan por medio de microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerzas atómicas (AFM).

## METODOLOGÍA

La síntesis de NPs de plata estables en agua ha sido llevada a cabo a temperatura ambiente siguiendo el procedimiento basado en la reducción de iones plata con borohidruro en presencia de anión citrato (Frank *et al.*, 2010), que produce nanoprismas de plata muy estables. Nanoprismas de plata similares fueron así mismo obtenidos por vía térmica (Millstone *et al.*, 2009) en presencia de peróxido de hidrógeno. Los reactivos químicos usados y sus concentraciones fueron: citrato trisódico ( $1.25 \times 10^{-2}$  M), nitrato de plata ( $3.75 \times 10^{-4}$  M), bromuro de potasio ( $1.0 \times 10^{-3}$  M) y borohidruro sódico ( $5.0 \times 10^{-3}$  M), todos de Sigma-Aldrich, pureza  $\geq 99\%$ , peróxido de hidrógeno (33%w/v, Panreac) ( $5.0 \times 10^{-2}$  M) y agua ultra pura MilliQ. Brevemente, el método consiste en preparar cuidadosamente las disoluciones indicadas y combinarlas en viales de vidrio en el siguiente orden: 2 mL de citrato sódico, 5 mL de nitrato de plata y 5 mL de peróxido de hidrógeno. A cada vial se le añade entonces bromuro de potasio en cantidades variables que van desde 0 a 50  $\mu$ L (como ejemplo para un ensayo típico puede añadirse en saltos de 5  $\mu$ L). Finalmente se añade a cada vial 2.5 mL de la disolución de borohidruro, de reciente preparación, y con agitación suave o moderada se promueve la formación de nanopartículas de plata por reducción de los iones  $\text{Ag}^+$ . Como se comentará más adelante, jugando con la presencia o no de iones bromuro, se logra controlar el tamaño final de las nanopartículas formadas (para más detalle consultar Frank *et al.*, 2010).

Los espectros UV-Vis se hicieron con un espectrofotómetro Evolution 300 (Thermo Scientific) de doble haz en un intervalo de longitudes de onda entre 350 y 800 nm usando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

La simulación espectroscópica se hizo bajo software matemático comercial MathCad-8.

Como es sabido, en las microscopías de barrido de sonda (Wiesendanger, 1994; Birdi, 2003; Behn *et al.*, 1990) STM y AFM, una punta muy aguda (sonda) es aproximada a la superficie de una muestra y es barrida sobre ella devolviendo un imagen topográfica 3D de esta superficie, en tiempo real, con una enorme resolución lateral. En STM la punta suele ser de Pt/Ir, la muestra tiene que ser un buen conductor y se establece una interacción punta-muestra a través del efecto túnel mecanocuántico. En AFM la punta va montada en una micropalanca muy flexible (cantilever) cuya constante de fuerza es conocida y se usan fuerzas atractivas o repulsivas, según los casos, controlando la distancia a la que se pone la punta de la muestra. Para las imágenes STM se usó un microscopio de efecto túnel NanoScope IIE (Digital/Bruker) operado en el modo corriente constante usando una corriente túnel de 250 pA y un voltaje de 400 mV y velocidad de barrido de la punta entre 1-3 Hz. Para ello 10  $\mu$ L de cada disolución obtenida conteniendo las NPs de plata se depositaron cuidadosamente sobre placas de vidrio (1 cm<sup>2</sup>) cubierto con oro por evaporación (Arrandé, Germany) tras lo que son cuidadosamente lavadas. Estas placas, una vez que son convenientemente calentadas a la llama, ofrecen una superficie formada por amplios granos de oro (de hasta 1 micra) conteniendo muchas terrazas de oro monocristalino, Au(111), y separadas entre sí por escalones de altura monoatómica, lo que constituye un sustrato excelente para la observación por STM.

Para las imágenes de AFM se usó un microscopio Multimode NanoScope V (Digital/Bruker) operado al aire en modo resonante (Giessibl, 2003) usando una sonda de 20 N/m de constante de fuerza a 1 Hz de velocidad de barrido. Brevemente, una imagen AFM en modo resonante se produce forzando a oscilar la micropalanca a cierta distancia sobre la muestra a frecuencia algo menor que su frecuencia natural de resonancia y con cierta amplitud de oscilación. Al acercarse la sonda a la muestra se produce una perturbación importante en la amplitud real de oscilación (que disminuye) y un desfase (llamado contraste de fase) entre la señal excitatriz de la micropalanca y la vibración real de la misma. Mediante la perturbación en la amplitud se genera la imagen 3D topográfica de la superficie. Mediante el contraste de fase se resaltan zonas de la muestra (contrastan) que pueden diferir en alguna propiedad como por ejemplo distinta dureza, composición química, textura, etc.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de NPs de plata usada en ese trabajo (Frank *et al.*, 2010) conlleva un juego sutil de reacciones químicas mutuamente competitivas en el que el papel de cada reactivo sigue siendo motivo de controversia. Básicamente el proceso transcurre siguiendo el siguiente mecanismo: los aniones borohidruro reducen a plata metálica a los iones Ag<sup>+</sup>, que se agregan formando nanopartículas cuyo crecimiento, si nada lo impide, termina por formar un precipitado gris-negruzco.



El agente fundamental para que el sistema funcione es el anión citrato, cuyo papel es realmente complejo e interviene en al menos 3 aspectos. En primer lugar mantiene constante el pH del medio actuando como buffer. Nótese que la reducción de los iones Ag<sup>+</sup> implica un fuerte aumento en la concentración de protones. En segundo lugar compleja a los iones plata, lo que hace que la reacción 2 no esté tan favorecida y no pueda ir demasiado rápida. Y por último, se adsorbe con eficacia sobre la superficie de las NPs de plata metálica, confiriéndoles así una cierta carga negativa neta que impide que se agreguen fácilmente. Debe añadirse que además, la adsorción del anión citrato no es igual para todas las caras cristalinas formadas, resultando mayor en los planos (111), cuyo desarrollo se ve finalmente favorecido en este método. Si bien esta descripción perfila un panorama general válido, el papel completo del citrato es bastante complejo y sigue siendo motivo de debate e investigación actuales (Pillai & Kamat, 2004; Jiang *et al.*, 2010).

La presencia del peróxido de hidrógeno consigue reoxidar a las partículas más pequeñas y en particular a los defectos o puntas de mayor curvatura, promoviendo así (como un agente de "etching") la uniformidad en la forma de las nanopartículas.



Por último, si se añade al medio iones  $\text{Br}^-$ , estos forzarán la precipitación de  $\text{AgBr}$  solo cuando en la superficie de las NPs de plata se sobrepase el  $K_{ps}$  de dicha sal. Nótese aquí el papel crucial que supone que los iones  $\text{Ag}^+$  no estén libres sino complejados por el citrato. La precipitación del  $\text{AgBr}$  cubre por completo la superficie de la NP y por tanto impide y bloquea la llegada nuevos iones plata, terminando su crecimiento y determinando su tamaño: si no se ponen iones  $\text{Br}^-$  crecerán tanto como puedan, y a medida que se pongan en el medio más iones bromuro, la reacción terminará antes y las NPs serán más pequeñas.

En la Figura 1 (izquierda) se recoge una foto de una serie típica de disoluciones coloreadas conteniendo nanopartículas de plata y a la derecha el espectro de absorción en el visible para algunos de los tubos mostrando su banda de plasmón. El método de síntesis comentado en este artículo resulta ser, en efecto, muy reproducible, sencillo, rápido y a temperatura ambiente. Sin embargo, tal y como ha sido comentado anteriormente, hay que ser muy cuidadoso con la pureza de agua y reactivos, con la pesada y preparación de las distintas disoluciones, con la medida precisa de los volúmenes mezclados y, especialmente, con que la disolución de borohidruro esté recientemente preparada. El espectro azul corresponde a nanopartículas sintetizadas en un exceso de ion bromuro y son, por tanto, las más pequeñas, mientras que el espectro en negro corresponde a nanopartículas sintetizadas en ausencia de ion bromuro y son por tanto las más grandes. Las disoluciones son estables durante meses.

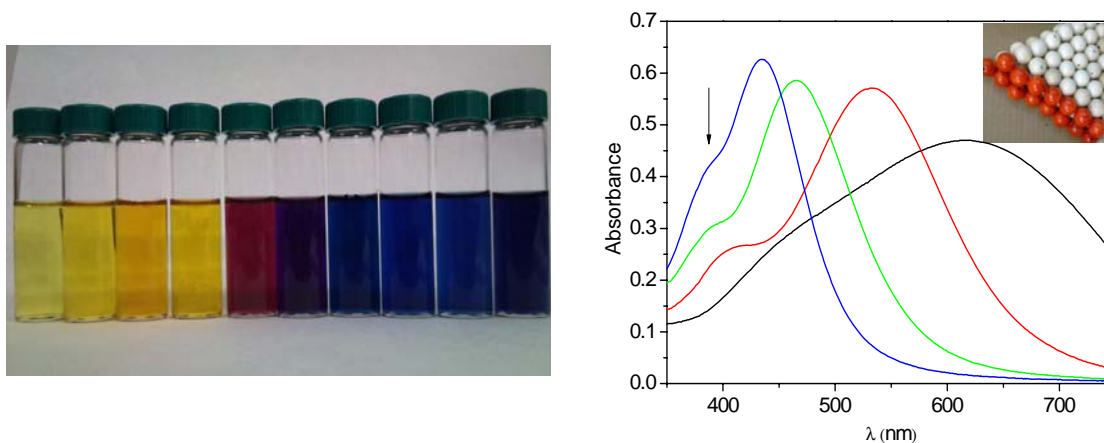


Fig. 1: Fotografía de una serie completa (izquierda) tras la síntesis de nanopartículas de plata y espectro visible (derecha) mostrando algunas bandas de plasmón experimentales representativas. La foto insertada en el espectro muestra un "nanoprismo" de caras triangulares 111 (bolas blancas) con caras laterales 100 (bolas rojas).

Un aspecto notable bien detectado en los espectros de absorción mostrados en la Figura 1 es ese hombro o prepico (señalado con una flecha) y anterior al plasmón principal. Este efecto tiene mucho que ver con que las nanopartículas sintetizadas en nuestras condiciones son básicamente nanoprismas (Millstone *et al.*, 2009) cuya cara cristalina principal es la (111), pero de muy poco espesor. Es decir se trata de partículas de aspecto triangular o hexagonal de caras (111) cuyas caras laterales están constituidas por planos (100) (ver foto insertada en el espectro de la Figura 1). Estos planos manifiestan asimismo una banda de plasmón característica que va desapareciendo a medida que se sintetizan partículas cada vez mayores pero peor definidas cristalográficamente.

La energía de la luz para producir la banda de plasmón en una nanopartícula metálica depende de diversos factores: naturaleza del metal, tamaño y forma de la partícula y composición del medio circundante de la misma. La interacción de la luz con partículas esféricas coloidales queda bien descrita por la teoría de Mie basada en la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell (Campbell & Xia, 2007; Xia & Halas, 2005). Esta teoría predice correctamente qué fracción de luz será absorbida y qué fracción será dispersada. La suma de estas fracciones es la extinción de la luz debido a las partículas. Así, para partículas menores a 20 nm casi toda la extinción es por absorción, mientras que para partículas grandes la extinción es casi solo por dispersión.

En general la permitividad (o función dieléctrica) de un metal es una cantidad compleja con una parte real y otra imaginaria. Esta última da cuenta de los procesos disipativos de energía asociados al movimiento de los portadores de carga dentro del material debidos al desfase en el movimiento de las cargas en el metal respecto de la radiación y es en general una magnitud pequeña (Murray & Barnes, 2007). De acuerdo al modelo clásico de Drude (Kittel, 2005) asumiendo el modelo de electrón libre, las componentes real e imaginaria de la permitividad de un metal como función de la frecuencia de la radiación resultan ser respectivamente:

$$\epsilon_m' = \epsilon^\infty - \frac{w_p^2}{w^2 + \gamma^2} \quad (4)$$

$$\epsilon_m'' = \frac{w_p^2 \gamma}{w(w^2 + \gamma^2)} \quad (5)$$

En donde  $\epsilon^\infty$  representa la permitividad de alta frecuencia,  $w_p$  la frecuencia del plasmón bulk,  $w$  la frecuencia de la radiación electromagnética y  $\gamma$  se conoce como frecuencia de relajación o amortiguamiento (damping). Representa la inversa del tiempo característico entre las colisiones de los electrones móviles de conducción y se estima a través de la velocidad de los electrones en el nivel de Fermi,  $v_F$ , y el recorrido libre medio de los electrones en el metal masivo,  $L_{bulk}$  (Mulvaney, 1996):

$$\gamma = \frac{v_F}{L_{bulk}} \quad (6)$$

Por otra parte, la disminución de la intensidad de un haz de luz al atravesar una disolución coloidal resulta proporcional a la concentración de partículas y a la sección de captura de las mismas. La constante de proporción, denominada coeficiente de extinción,  $C_{ext}$ , es a su vez función de la longitud de onda de la radiación, y para pequeñas partículas esféricas con una función dieléctrica  $\epsilon_m$  embebidas en un medio homogéneo de permitividad  $\epsilon_d$ , viene dada por (Mulvaney, 1996):

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_m''}{(\epsilon_m' + 2\epsilon_d)^2 + (\epsilon_m'')^2} \quad (7)$$

siempre que por su tamaño se cumpla que:

$$\frac{2\pi\epsilon_d^{1/2}}{\lambda} R \ll 1 \quad (8)$$

en donde  $R$  es el radio de la partícula y  $\epsilon_d$  la permitividad del medio circundante. Este resultado de la ecuación (7) puede obtenerse usando únicamente argumentos electrostáticos y asumiendo la aproximación del término del momento dipolar inducido en la partícula (Genzel & Martin, 1972).

La clave para entender el origen del color de las disoluciones de nanopartículas metálicas se ve a partir de la ecuación (7) en la que se observa que para todo el rango de frecuencias,  $w$ , por debajo de la frecuencia de plasma bulk del metal,  $w_p$ , la componente real de la permitividad resulta negativa, lo que simplemente indica que existe un desfase entre la oscilación de los electrones móviles con respecto al campo eléctrico de la radiación electromagnética. Con este dato se ve que la respuesta óptica de la nanopartícula será especialmente fuerte cuando el denominador de la expresión (7) tienda a un mínimo. Esta circunstancia se alcanza cuando se satisfaga que  $\epsilon_m = -2\epsilon_d$ . Este hecho se conoce como condición de resonancia del plasmón. Si la frecuencia de la radiación a la que se obtiene dicha condición afecta a la parte visible del espectro electromagnético, la disolución de las nanopartículas tendrá algún color. Además, dicho color dependerá del entorno local inmediato de la nanopartícula si ello afecta al valor de  $\epsilon_d$ , lo que significa que la naturaleza y composición de la doble capa eléctrica alrededor de las NPs o el índice de refracción de medio líquido pueden tener una gran influencia, así como, finalmente, de la densidad de portadores de carga y la naturaleza del metal, puesto que ambos afectan mucho a la frecuencia de plasmón del seno del metal (plasmón bulk) como se ve en la ecuación (1) (Murray & Barnes, 2007).

En general, para una disolución coloidal es de esperar que el espectro de absorción en el visible muestre una ancha banda de absorción-dispersión indefinida y monótona sin señal destacable alguna. Sin embargo, para aquéllos casos en que se produzca la condición de resonancia anterior, el coeficiente de extinción alcanza un máximo nítido y definido a cierta longitud de onda característica y el espectro colapsa en un pico claro, apareciendo por tanto en su espectro de absorción una banda característica que es lo que se denomina banda de plasmón.

Así por ejemplo en el visible y para valores comunes en medios acuosos,  $\epsilon_d$  está en torno a 2.25. Esto lleva a valores de resonancia en torno a  $\epsilon_m = -4.5$ . Para el oro esto se produce a longitudes de onda en torno a 520 nm mientras que para la plata está en torno a 420 nm (Murray & Barnes, 2007).

Por último, se debe tener en cuenta, como ha sido extensamente comprobado (Mulvaney, 1996; Kreibig & Genzel, 1985), que para partículas suficientemente pequeñas el recorrido libre medio de los electrones móviles en el metal masivo,  $L_{bulk}$ , se hace dependiente del tamaño de las partículas según:

$$1/L_{efc} = 1/R + 1/L_{bulk} \quad (9)$$

Por lo tanto, cuando  $R$  tiende a ser muy pequeño, el recorrido libre medio eficaz,  $L_{efc}$ , se hace más parecido al tamaño de la partícula y  $\gamma$  (la frecuencia de amortiguamiento) se hace dependiente del tamaño. Esto, a su vez, determina que el valor del coeficiente de extinción sea dependiente del valor de la frecuencia de amortiguamiento. El factor que más afecta al valor de  $\gamma$  es el tamaño de la partícula. Un aumento del tamaño lleva asociado un aumento del valor de  $\gamma$  y esto provoca un ensanchamiento importante en la banda del plasmón, pero no modifica su posición en el espectro. Este efecto se ve bien en la simulación recogida en la Figura 2. Por una parte se observan los valores simulados de las componentes real e imaginaria de la permitividad del metal a partir de las ecuaciones (4) y (5). Por otra se ha reproducido el coeficiente de extinción (normalizado por unidad de área,  $Q_{ext} = C_{ext}/\pi R^2$ ) a partir de la ecuación (7) para distintas proporciones entre la frecuencia de relajación y la de plasmón bulk (o sea la ratio  $\gamma / w_p$ ). Así, el trazo en negro representa una proporción del 5%, el rojo un 10% y el verde un 20%. Como se observa, en cuanto  $\gamma$  se hace importante respecto a  $w_p$  el pico del plasmón desaparece rápidamente (pero no se desplaza) a la vez que la banda se hace muy ancha. Sin embargo basta un pequeño cambio en el valor de  $w_p$  para provocar un fuerte desplazamiento del pico que será tanto más hacia longitudes de onda mayores cuanto menor sea  $w_p$ . El trazo en azul de la Figura 2 recoge este último efecto para un cambio de apenas el 10% en el valor de  $w_p$ .

El desplazamiento batocrómico experimentalmente observado con el aumento del tamaño de las partículas no puede ser deducido del modelo comentado hasta aquí. Cuando la partícula es mucho más pequeña que la longitud de onda de la radiación puede considerarse que el campo eléctrico dentro de la partícula es virtualmente constante y, por ello, la aproximación usando solo el momento dipolar resulta válida. En cuanto las partículas tienen tamaños mayores, es necesario tener en cuenta además el momento cuadrupolar y ya no vale la aproximación electrostática sino la electrodinámica. En las partículas relativamente grandes aparecen efectos importantes de distorsión en la amplitud y la fase del campo electromagnético al atravesar la nanopartícula (efectos de retardo) (Murray & Barnes, 2007). La consecuencia directa es que partículas más grandes conllevan que la longitud de onda de resonancia de plasmón sea también mayor.

Otra consecuencia del aumento del tamaño de la partícula y de que por tanto en su interior el campo eléctrico ya no resulta constante, es la disminución en la densidad real o efectiva de los portadores de carga en la superficie de la partícula,  $N$ , lo que inmediatamente se traduce en un desplazamiento al rojo de la banda de plasmón junto con un ensanchamiento de la misma.

Cambios en  $N$  son también fuertemente inducidos por especies adsorbidas (donadores o aceptores de electrones) en las partículas, de ahí su enorme influencia en la posición de la banda. Lo mismo cabe decir para el disolvente. En definitiva, la estructura de la doble capa eléctrica alrededor de la nanopartícula tiene un potente efecto sobre la banda de plasmón. Por último, si el crecimiento de la partícula lleva además aparejado cambios en su forma (por ejemplo desde esferas a elipsoides) la situación se complica aún más y el plasmón estará formado por más de una banda (Kelly *et al.*, 2003). Todo ello configura por qué las disoluciones de NPs metálicas muestran espectros de absorción fuertemente dependientes de su tamaño, forma, entorno y naturaleza.

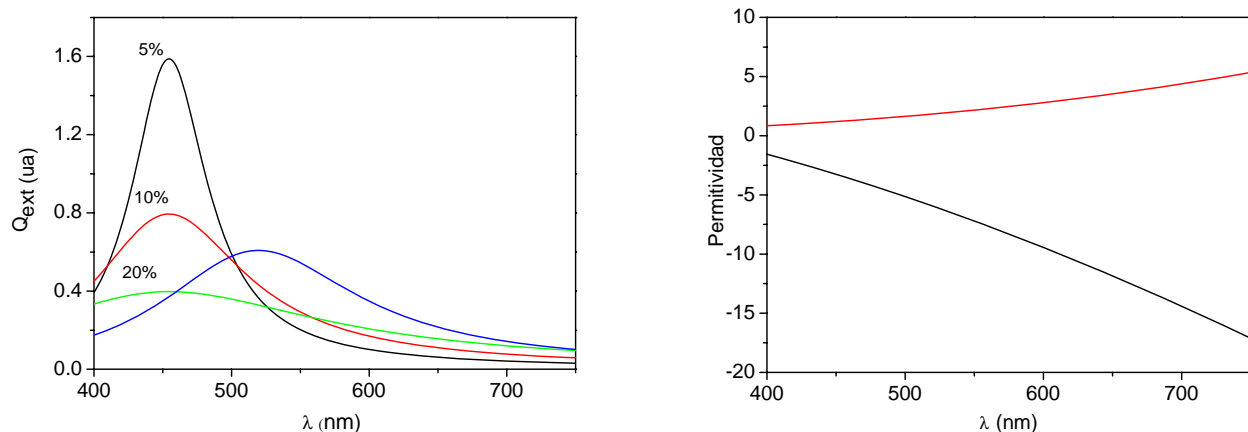


Fig. 2: Simulación numérica del coeficiente de extinción (izquierda), expresado por unidad de área de partícula, dado por la ecuación (7) para las proporciones señaladas en el gráfico entre la frecuencia de relajación y la frecuencia de plasmón (trazos en negro, rojo y verde). En azul se muestra el efecto de una disminución en el valor de la frecuencia de plasmón del seno del metal. A la derecha se muestra las componentes real (negro) e imaginaria (rojo) de la permitividad obtenidas con las ecuaciones (4) y (5).

Se ha procedido a caracterizar las NPs de plata sintetizadas en este estudio por medio de microscopía de efecto túnel, STM y de fuerzas atómicas, AFM. La Figura 3 corresponde a la imagen STM en 3D de las nanopartículas más pequeñas sintetizadas cuya banda de plasmón es el espectro en azul de la Figura 1. Es una imagen de 32 nm x 32 nm en los ejes X e Y y de tan solo 0.5 nm en el eje Z. Se aprecian claramente algunas NPs que fueron depositadas sobre una placa de Au(111) tal y como se comentó anteriormente. Para observar bien la forma y



dimensiones de estas nanopartículas se puede observar la Figura 4, en la que se muestra la imagen STM anterior desde su vertical perfecta (top view), junto con el perfil de la sección transversal correspondiente a la línea azul dibujada sobre las nanopartículas. Se aprecia perfectamente que se trata de objetos de contorno triangular o hexagonal más o menos distorsionado (las pequeñas barras negras dibujadas señalan mejor los bordes rectilíneos), cuyos tamaños oscilan entre 3.5 a 4.5 nm y cuyas alturas corresponden a solo 0.23 nm. Este resultado indica que se trata de nanoprismas de altura monoatómica, es decir formados por un solo átomo de altura. Debe mencionarse que, debido a la naturaleza electrónica tan parecida de la plata y el oro, obtener una imagen STM con partículas tan extremadamente planas y pequeñas no resulta en absoluto sencillo. Las bandas paralelas que pueden observarse en la parte inferior derecha de la imagen STM en la Figura 4 se deben a una situación particular de la superficie del sustrato utilizado, Au(111), denominado reconstrucción del oro (Behm *et al.*, 1990) directamente relacionado con que la superficie del mismo sea el plano cristalográfico (111). El estudio ha sido repetido usando grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) como sustrato en vez de oro, pero debido a la mala interacción entre las NPs y el carbono, la punta del STM, al barrer la superficie, desplaza fácilmente las partículas haciendo imposible obtener buenas imágenes.

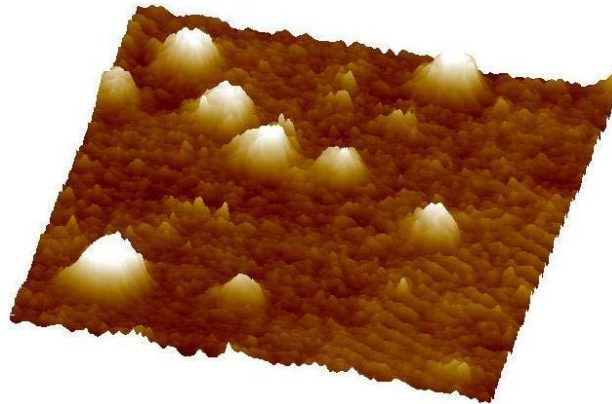


Fig. 3: Imagen STM en 3D de las NPs más pequeñas obtenidas depositadas sobre una placa de Au(111). Las escalas de los ejes X, Y, Z de la imagen corresponden a 32 nm x 32 nm x 0.5 nm respectivamente.

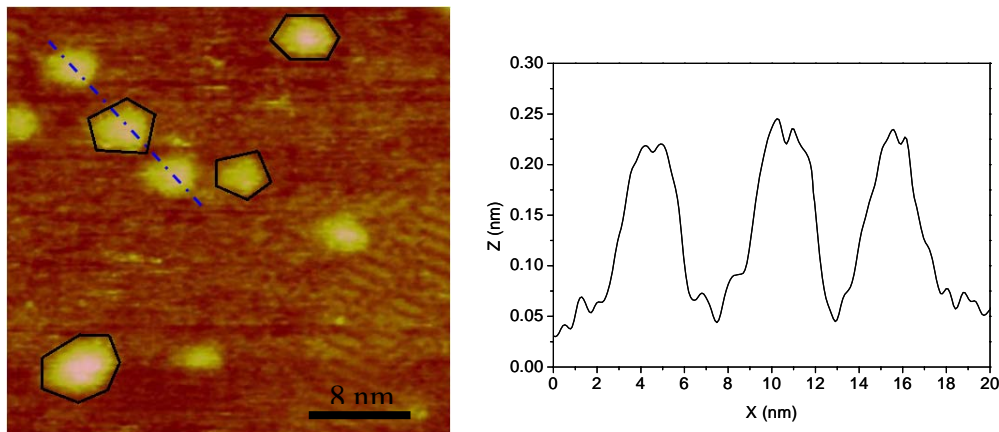


Fig. 4: Imagen STM (32 nm x 32 nm) de las NPs más pequeñas obtenidas y perfil de la sección transversal correspondiente a la línea azul dibujada.

Para intentar obtener aún más detalles de estos resultados, las nanopartículas más grandes, es decir aquellas crecidas en ausencia de iones bromuro, fueron caracterizadas por microscopía AFM. La Figura 5 muestra la [http://www.exeedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/](http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/)

imagen topográfica (200 nm x 200 nm) por AFM resonante de 2 nanopartículas representativas de esta situación y su correspondiente imagen en contraste de fase. Dependiendo de las distintas modalidades de AFM la combinación de topografía y contraste de fase dan información muy variada sobre las muestras (Samori, 2006). Las partículas mostradas en la Figura 5 corresponden al espectro en negro de la Figura 1. Alcanzan tamaños en torno a los 40-50 nm con alturas en torno a 20 nm. Un resultado muy interesante de destacar es que si bien aparentemente en la imagen topográfica no se aprecian demasiados detalles, además de los puramente topográficos, la imagen correspondiente al contraste de fase, muy sensible como se comentó con anterioridad a efectos asociados a cambios en la naturaleza física o química presentes en la superficie, muestra con claridad diversos hechos relevantes: las partículas contrastan fuertemente, esto permite detectar que tienen bordes rectilíneos definidos como cabía esperar si tienen carácter cristalino y aparecen rodeadas de una corona oscura de otro material. Este último efecto está directamente relacionado con que las partículas están recubiertas de una capa protectora probablemente compuesta de una combinación de aniones citrato adsorbidos sobre la superficie junto con iones plata complejados con citrato y estabilizados, una vez evaporado el disolvente, con iones sodio. Esta capa, fuertemente adherida a la superficie de las nanopartículas, no se desprende fácilmente aunque se laven cuidadosamente antes de hacer el estudio de AFM.

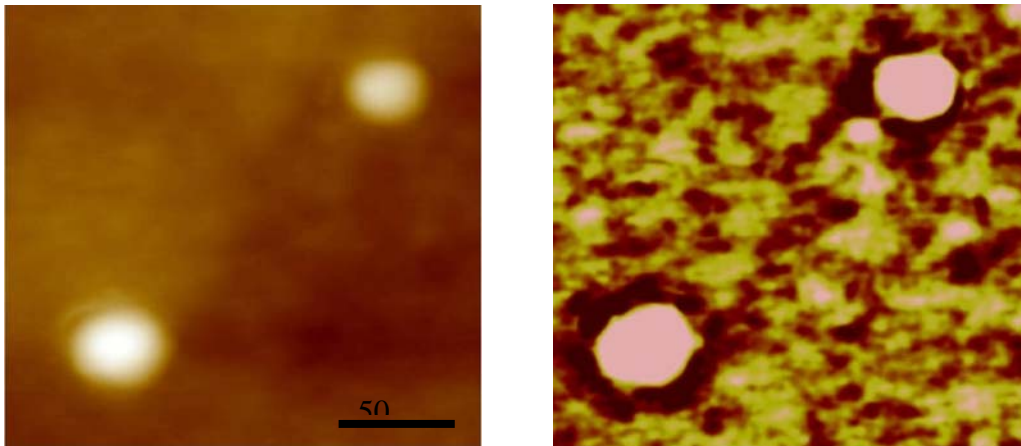


Fig. 5: Imagen AFM topográfica (200 nm x 200 m) en modo resonante (izquierda) y su correspondiente imagen en modo de contraste de fase (derecha) mostrando bordes rectilíneos y capas de material alrededor de las nanopartículas.

## CONCLUSIONES

A pesar de ser un fenómeno estudiado desde hace tiempo, el plasmón de superficie de las nanopartículas metálicas constituye un fenómeno espectroscópico de una complejidad tal que su estudio completo continúa abierto y que contrasta con la relativamente fácil metodología experimental necesaria para producir nanopartículas metálicas bajo control en medios líquidos muy diversos. Intervienen en el plasmón todos los aspectos posibles: naturaleza del metal, forma, tamaño y método de síntesis, permitividad del metal y del medio en su entorno inmediato, frecuencia de relajación o amortiguamiento, estructura cristalina, proporción de las distintas caras cristalinas en la superficie, estructura de la doble capa eléctrica alrededor de las nanopartículas, composición del medio y grado de dispersión de tamaños.

Resulta por tanto evidente que es imposible estudiar todas esas variables al mismo tiempo, lo que hace imprescindible combinar experimentos cuidadosamente diseñados para controlar algunas de esas variables con simulaciones computacionales adecuadas. En cualquier caso, estudios como el presentado aquí, constituyen un valioso camino de entrada en el mundo de la Nanociencia y la Nanotecnología.

Técnicas de caracterización de superficies como son las microscopías de barrido de sonda, STM y AFM, en sus distintas modalidades pueden resultar extremadamente útiles para revelar información relevante sobre este tipo de sistemas y sus características, con notables ventajas sobre otros métodos posibles debido a su enorme versatilidad y a las posibilidades de ser aplicadas bajo condiciones muy distintas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación obtenida del Ministerio Español de Ciencia e Innovación a través del proyecto de investigación CTQ2008-06017/BQU y a la ACIISI, Gobierno Canario, proyecto nº ID20100152.

## REFERENCIAS

1. Behn, R.J., García, N. & Rohrer, H. (1990). Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods. Kluwer Academic Publishes. pp. 180-183.
2. Birdi, K.S. (2003). Scanning Probe Microscopes: Applications in Science and Technology. CRC Press. pp. 9-37.
3. Campbell, D.J. & Xia, Y. (2007). Plasmons: why should we care?. *Journal of Chem. Ed.*: 84, 91-96.
4. Campion, A. & Kambhampati, P. (1998). Surface-enhanced RAMAN scattering. *Chem. Soc. Rev.*: 27(4), 241-250.
5. Frank, A.J., Cathcart, N., Maly, K.E. & Kitaev, V. (2010). Synthesis of silver nanoprisms with variable size and investigation of their optical properties: a first year undergraduate experiment exploring plasmonic nanoparticles. *Journal of Chem. Ed.*: 87, 1098-1101.
6. Giessibl, F.J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*: 75, 949-983.
7. Genzel, L. & Martin, T.P. (1972). Infrared-absorption in small ionic-crystals. *Phys. Status Solid. B*: 51(1), 91-99.
8. Jiang, X.C., Chen, C.Y., Chen, W.M. & Yu, A.B. (2010). Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. *Langmuir*: 26, 4400-4408.
9. Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L. & Schatz, G.C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*: 107, 668-677.
10. Kittel, C. (2005). Introduction to Solid State Physics, 8<sup>th</sup> ed. Wiley, New York, pp. 393-399.
11. Kreibig, U. & Genzel, U. (1985). Optical-absorption of small metallic particles. *Surf. Sci.*: 156, 678-700.
12. Millstone, J.E., Hurst, S.J., Métraux, G.S., Cutler, J.I. & Mirkin, C.A. (2009). Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small*: 5, 646-664.
13. Mulvaney, P. (1996). Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*: 12, 788-800.
14. Murray, W.A. & Barnes, W.L. (2007). Plasmonic materials. *Adv. Mater.*: 19, 3771-3782.
15. Pillai, Z.S. & Kamat, P.V. (2004). What factors control the size of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?. *J. Phys. Chem. B*: 108, 945-951.

16. Samori, P. (2006). Scanning Probe Microscopies Beyond Imaging. Wiley-VCH, 544p.
17. Tang, Y., Zeng, X. & Liang, J. (2010). Surface plasmon resonance: an introduction to a surface spectroscopy technique. *Journal of Chem. Ed.*: 87, 742-746.
18. Wiesendanger, R. (1994). Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and applications. Cambridge University Press, pp. 210-251.
19. Xia, Y. & Halas, N. (2005). Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bull.*: 30, 338-344.