



Grado en Ingeniería Física

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Física

Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure

Análisis y Discusión de un Artículo Científico

Autor: **Andrés Sanchez-Toril**

Asignatura: **Nanotecnología**

Profesor: **Alejandro Martínez**

Fecha: **10 de enero de 2025**

1. Introducción

El artículo "Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure", escrito por Rossi, Erhart y Kuisma y publicado en ACS Nano en 2020, aborda un tema clave en la nanofotónica: la generación de portadores calientes en nanopartículas metálicas (NPs) mediante plasmones localizados. Este fenómeno, que implica la absorción de luz y su conversión en electrones y huecos de alta energía, tiene aplicaciones potenciales en áreas como la fotocatalisis, la conversión de energía solar y los sensores ópticos. En particular, el artículo destaca cómo las características estructurales a escala atómica de las NPs influyen en la distribución energética y espacial de los portadores calientes.

La relevancia de este trabajo radica en su capacidad para conectar la nanotecnología y la física cuántica mediante el uso de simulaciones basadas en la teoría de funcionales de densidad dependiente del tiempo (TDDFT). Esto permite superar las limitaciones de los modelos experimentales, proporcionando una visión profunda de los procesos a escala atómica que afectan la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos. En el contexto de los conceptos estudiados en clase, como la resonancia de plasmones de superficie y la dinámica de portadores, este artículo no solo complementa los fundamentos teóricos, sino que también explora sus implicaciones prácticas.

La elección de este artículo se justifica no solo por su relevancia en el campo de la nanofotónica, sino también por el impacto de la revista ACS Nano (factor de impacto ≈ 15) y el reconocimiento de sus autores en la comunidad científica. Desde su publicación hace cuatro años, ha sido citado 121 veces, lo que refleja su impacto y relevancia en la investigación actual.

2. Descripción

El artículo "Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure", escrito por Rossi, Erhart y Kuisma, publicado en la revista ACS Nano en 2020, aborda uno de los fenómenos más relevantes en la nanofotónica moderna: la generación de portadores calientes en nanopartículas metálicas (NPs) mediante la excitación de plasmones localizados de superficie (LSPRs). Esta investigación destaca cómo la estructura atómica local de las nanopartículas afecta directamente la eficiencia y distribución de estos portadores calientes, subrayando la importancia del diseño estructural en aplicaciones optoelectrónicas avanzadas.

2.1. Conceptos clave y contexto

Los plasmones localizados de superficie (LSPRs) son oscilaciones colectivas de los electrones libres en la superficie de un metal, que se excitan cuando la luz incide en nanopartículas metálicas a una frecuencia específica. Este fenómeno, como se explicó en el **tema 3.1**, permite confinar luz a escalas sublongitud de onda, generando campos eléctricos intensos cerca de la superficie de las nanopartículas. Estos plasmones pueden decaer en forma de electrones y huecos de alta energía, conocidos como portadores calientes, que tienen múltiples aplicaciones en

áreas como la fotocatalisis, detección molecular y conversión de energía.

El principal desafío en este campo es entender cómo las propiedades estructurales y morfológicas de las nanopartículas influyen en la generación y distribución de estos portadores calientes. Mientras que investigaciones previas se centraban en modelos simplificados, este artículo utiliza simulaciones atomísticas detalladas para explorar cómo los sitios específicos de la superficie (bordes, esquinas, facetas) contribuyen a la generación de portadores.

2.2. Metodología empleada

La metodología del estudio se basa en simulaciones de primeros principios utilizando la teoría de funcionales de densidad dependiente del tiempo (TDDFT), una técnica avanzada que permite modelar el comportamiento dinámico de electrones bajo la influencia de campos ópticos.

Los autores consideraron nanopartículas de plata con geometrías icosaédricas que presentan resonancias plasmónicas bien definidas. Para excitar los plasmones, aplicaron un pulso de luz monocromático de tipo gaussiano, descrito matemáticamente por:

$$v_{\text{pulso}}(t) = E_0 \cos(\omega_0(t - t_0))e^{-(t-t_0)^2/2\tau_0^2},$$

donde:

- E_0 : Amplitud del campo eléctrico aplicado.
- ω_0 : Frecuencia del pulso, ajustada a la resonancia plasmónica ($\omega_0 = 3.6 \text{ eV}$).
- τ_0 : Duración del pulso (3 femtosegundos).
- t_0 : Tiempo central del pulso.

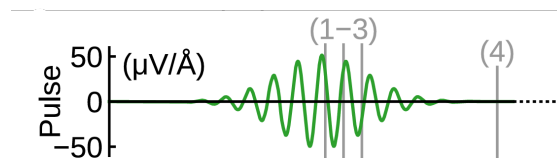


Figure 1: Pulso de campo eléctrico aplicado a la nanopartícula, con la frecuencia ajustada a la resonancia plasmónica. Adaptado de Rossi et al., ACS Nano, 2020.

El comportamiento dinámico del sistema se estudió resolviendo las ecuaciones de movimiento electrónicas y analizando las distribuciones espaciales y energéticas de los portadores generados.

2.3. Resultados principales

El estudio revela varios hallazgos clave:

1. **Importancia de los sitios superficiales:** Los sitios con baja coordinación atómica, como esquinas, bordes y facetas {100}, muestran una generación mucho mayor de portadores calientes en comparación con los sitios centrales o las facetas altamente coordinadas {111}. Esto se debe a

que los sitios superficiales tienen densidades electrónicas menos homogéneas, lo que aumenta las probabilidades de excitación.

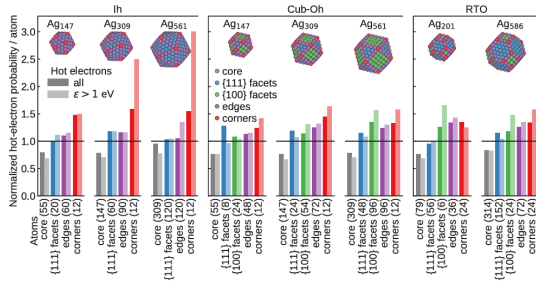


Figure 2: Distribuciones espaciales de portadores calientes en nanopartículas de plata con diferentes geometrías: icosaédrica (Ih), cuboctaédrica (Cub-Oh) y octaédrica truncada (RTO). Los sitios con menor coordinación exhiben una mayor generación de electrones calientes, como se destaca en los colores del modelo atómico. Adaptado de Rossi et al., ACS Nano, 2020.

Como se observa en la Figura 2, los sitios superficiales con baja coordinación, como esquinas y bordes, exhiben una mayor generación de portadores calientes. Esto contrasta con las regiones internas o facetas {111}, que presentan una contribución menor debido a su mayor coordinación atómica.

2. **Redistribución energética:** Tras la excitación inicial del plasmon, el proceso de amortiguamiento (*dephasing*) redistribuye la energía en transiciones electrón-hueco ($i \rightarrow a$), definidas por:

$$\Delta E(t) = \sum_{i,a} \omega_{ia} P_{ia}(t),$$

donde ω_{ia} es la energía de transición entre los estados i y a , y $P_{ia}(t)$ representa la probabilidad de transición en el tiempo.

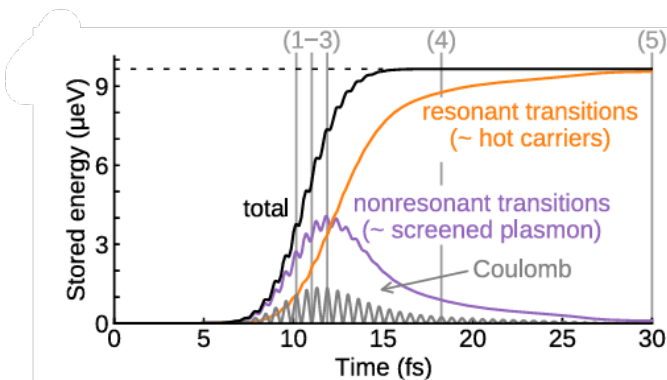


Figure 3: Evolución temporal de la energía almacenada en el sistema electrónico excitado. La energía absorbida (línea negra) se redistribuye en transiciones resonantes (línea naranja) y no resonantes (línea púrpura) tras el proceso de amortiguamiento plasmónico. Adaptado de Rossi et al., ACS Nano, 2020.

3. **Distribuciones espaciales:** Los electrones calientes se concentran predominantemente en los sitios superficiales

de las nanopartículas, mientras que los sitios centrales contribuyen de forma mínima. Este resultado subraya la importancia del diseño estructural para maximizar la eficiencia en aplicaciones prácticas.

2.4. Relación con los conceptos estudiados en clase

Este trabajo conecta directamente con múltiples temas vistos en el curso:

- En el **tema 3.1**, se exploró la física de los plasmones de superficie y su capacidad para confinar luz en nanopartículas metálicas, un concepto esencial para entender la excitación inicial descrita en este artículo.
- El **tema 3.6** discutió cómo las propiedades ópticas de nanomateriales pueden ajustarse diseñando su estructura. Este principio es central en el artículo, que demuestra cómo los sitios específicos de la nanopartícula influyen en la generación de portadores calientes.
- En el **tema 3.7**, se analizaron procesos ópticos no lineales, como el amortiguamiento de plasmones, que están directamente relacionados con la redistribución de energía en los portadores.

2.5. Implicaciones y aplicaciones

Los resultados de este trabajo tienen implicaciones significativas para el diseño de dispositivos nanofotónicos y optoelectrónicos. Al controlar la estructura atómica de las nanopartículas, es posible optimizar la generación de portadores calientes para aplicaciones específicas, como:

- **Fotocatálisis:** Aceleración de reacciones químicas mediante luz.
- **Conversión de energía solar:** Mejora de la eficiencia en celdas solares basadas en nanopartículas metálicas.
- **Sensores ópticos:** Detección precisa de moléculas mediante espectroscopía basada en portadores calientes.

2.6. Conclusión parcial

En resumen, este artículo ofrece una perspectiva profunda sobre cómo los plasmones de superficie y la estructura atómica local pueden influir en la generación y distribución de portadores calientes. Al conectar conceptos teóricos con aplicaciones prácticas, se establece una base sólida para futuras investigaciones en nanofotónica y nanotecnología.

3. Comentario y crítica personal

El artículo “Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure” destaca por su enfoque innovador al analizar la generación de portadores calientes en nanopartículas metálicas desde una perspectiva atómica. Este nivel de detalle proporciona información valiosa para el diseño de nanodispositivos más eficientes en aplicaciones como la fotocatálisis, la conversión de energía solar y los sensores ópticos. Sin embargo, aunque el trabajo ofrece resultados sólidos y bien fundamentados, hay algunos aspectos que podrían mejorarse o explorarse más a fondo.

3.1. Puntos fuertes

Uno de los aspectos más destacados del artículo es su uso de simulaciones basadas en la teoría de funcionales de densidad dependiente del tiempo (TDDFT). Este enfoque proporciona una comprensión profunda de los procesos dinámicos a nivel atómico, algo difícil de lograr mediante experimentos tradicionales. Además, los autores logran establecer una relación clara entre la estructura atómica local y la generación de portadores calientes, demostrando que sitios con baja coordinación, como esquinas y bordes, son cruciales para optimizar la eficiencia.

El artículo también está bien contextualizado dentro del campo de la nanofotónica. La conexión con aplicaciones prácticas lo convierte en un trabajo de gran relevancia, especialmente considerando la creciente importancia de tecnologías sostenibles como la conversión de energía solar.

3.2. Aspectos mejorables

Aunque el enfoque teórico es robusto, un posible punto débil es la falta de validación experimental directa. Si bien los resultados están respaldados por simulaciones avanzadas, la incorporación de datos experimentales podría reforzar aún más las conclusiones. Por ejemplo, comparar las distribuciones de portadores calientes predichas con mediciones en tiempo real mediante técnicas como espectroscopía de absorción transitoria ayudaría a verificar la aplicabilidad de los resultados.

Además, aunque se estudian varias geometrías de nanopartículas, sería interesante explorar cómo otros materiales metálicos o compuestos híbridos, como semiconductores dopados, afectan la generación de portadores calientes. Esto abriría nuevas posibilidades para diseñar materiales personalizados según la aplicación.

3.3. Perspectivas futuras

El estudio abre un camino prometedor hacia la optimización del diseño de nanopartículas para aplicaciones tecnológicas. En el futuro, sería interesante investigar:

- La integración de nanopartículas optimizadas con dispositivos reales, como celdas solares de próxima generación o sensores ultrasensibles.
- La influencia de los efectos térmicos y los procesos de recombinación en la eficiencia de los portadores calientes, ya que estos factores pueden limitar su uso práctico.
- El desarrollo de estrategias de fabricación que permitan diseñar nanopartículas con geometrías y estructuras atómicas específicas a escala industrial.

En general, el artículo no solo contribuye significativamente al campo de la nanofotónica, sino que también subraya la importancia del diseño atómico en la nanotecnología moderna. Si se abordan los aspectos mejorables mencionados y se continúa con la exploración de nuevas geometrías y materiales, esta área de investigación tiene el potencial de transformar múltiples industrias, desde la energética hasta la biomédica.

4. Conclusiones

El artículo proporciona una contribución significativa al entendimiento de los procesos dinámicos en nanopartículas metálicas. A través de simulaciones detalladas basadas en la teoría de funcionales de densidad dependiente del tiempo (TDDFT), los autores demuestran cómo la estructura atómica local influye directamente en la generación y distribución de portadores calientes, resaltando la importancia de los sitios con baja coordinación como esquinas, bordes y facetas {100}.

Este trabajo conecta de manera sólida la teoría con aplicaciones prácticas, abriendo nuevas posibilidades en áreas como la fotocatalisis, la conversión de energía solar y los sensores ópticos. Los resultados subrayan que el diseño estructural a escala atómica no es solo una cuestión teórica, sino una herramienta clave para optimizar la eficiencia de dispositivos basados en nanopartículas.

A nivel personal, el artículo amplió mi comprensión de los mecanismos subyacentes en la nanofotónica, especialmente en relación con los plasmones localizados de superficie, un tema que exploramos en profundidad en el **tema 3.1**. También reforzó la relevancia de conceptos estudiados en el **tema 3.6**, como la influencia de la geometría y la estructura atómica en las propiedades ópticas de los nanomateriales.

Finalmente, este trabajo pone de manifiesto las perspectivas prometedoras en este campo. Si se combina con avances experimentales y el desarrollo de estrategias de fabricación a gran escala, los hallazgos descritos pueden transformar industrias clave, como la energética, biomédica y de sensores. Este artículo no solo refleja el estado del arte en la investigación sobre portadores calientes, sino que también establece una base sólida para futuras exploraciones en nanotecnología y nanofotónica.

References

- [1] Rossi, T.; Erhart, P.; Kuisma, M. Hot-Carrier Generation in Plasmonic Nanoparticles: The Importance of Atomic Structure. *ACS Nano* **2020**, *14*, 9963–9971. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04030>.
- [2] Aslam, U.; Rao, V. G.; Chavez, S.; Linic, S. Catalytic Conversion of Solar to Chemical Energy on Plasmonic Metal Nanostructures. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 656.
- [3] Linic, S.; Aslam, U.; Boerigter, C.; Morabito, M. Photochemical Transformations on Plasmonic Metal Nanoparticles. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 567.
- [4] Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 25.
- [5] Saavedra, J. R. M.; Asenjo-García, A.; García de Abajo, F. J. Hot-Electron Dynamics and Thermalization in Small Metallic Nanoparticles. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 1637.
- [6] Liu, J. G.; Zhang, H.; Link, S.; Nordlander, P. Relaxation of Plasmon-Induced Hot Carriers. *ACS Photonics* **2015**, *2*, 2584.
- [7] Atwater, H. A.; Polman, A. Plasmonics for Improved Photovoltaic Devices. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205.
- [8] Knight, M. W.; Sobhani, H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Photodetection with Active Optical Antennas. *Science* **2011**, *332*, 702.
- [9] Chalabi, H.; Schoen, D.; Brongersma, M. L. Hot-Electron Photodetection with a Plasmonic Nanostripe Antenna. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1374.
- [10] Naik, G. V.; Welch, A. J.; Briggs, J. A.; Solomon, M. L.; Dionne, J. A. Hot-Carrier-Mediated Photon Upconversion in Metal-Decorated Quantum Wells. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 4583.
- [11] Mukherjee, S.; Libisch, F.; Large, N.; Neumann, O.; Brown, L. V.; Cheng, J.; Lassiter, J. B.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Hot Electrons

Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 240.

[12] Kale, M. J.; Avanesian, T.; Christopher, P. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 116.

[13] Sweare, D. F.; Zhao, H.; Zhou, L.; Zhang, C.; Robotjazi, H.; Martinez, J. M. P.; Krauter, C. M.; Yazdi, S.; McClain, M. J.; Ringe, E.; Carter, E. A.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Heterometallic Antenna-Reactor Complexes for Photocatalysis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, *113*, 8916.