

Using high electronic excitation to modify plasmonic nanostructures

Uso de alta excitación electrónica para modificar nanoestructuras plasmónicas

**O Peña-Rodríguez^{1,2}, G González-Rubio^{3,4}, P Díaz-Núñez¹, A Prada¹,
A Guerrero-Martínez³, L Bañares^{3,5}, L Liz-Marzán^{4,6,7}, R Gonzalez-Arrabal^{1,2}, and
A Rivera^{1,2}**

¹ Instituto de Fusión Nuclear, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain

² Departamento de Ingeniería Energética, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain

³ Departamento de Química Física I, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain

⁴ Bionanoplasmonics Laboratory, CIC biomaGUNE, San Sebastián, Spain

⁵ Centro de Láseres Ultrarápidos, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain

⁶ Ciber de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina, San Sebastián, Spain

⁷ Ikerbasque, Basque Foundation for Science, Bilbao, Spain

E-mail: ovidio.pena@upm.es

Abstract. The optical response of plasmonic nanoparticles can be engineered for an incredibly large number of useful applications but it requires a complex balance between the competing requirements of the application, optics and fabrication. Hence, a compromise must be reached in most cases, which implies using nanoparticles with a suboptimal optical response for the specific application. This highlights the need to develop new manufacturing or modification strategies to have a better control over the nanoparticles' optical response. Femtosecond laser irradiation can provide the required flexibility to attain an extreme control over the modification of various types of plasmonic nanoparticles, producing structures with a greatly improved optical response. For example, we have devised a light-controlled synthetic procedure that allows the fabrication of selected plasmonic oligomers¹. This process can be tuned to increase the temperature at the interparticle gaps to melt tips and weld the particles together, offering a new pathway toward fabrication of novel complex nanoparticles with a plasmonic response not attainable by other methods. Finally, we have also shown that irradiation of nanorod colloids with a femtosecond laser can be tuned to induce controlled reshaping, yielding colloids with unprecedentedly narrow localized surface plasmon resonance bands². The process is characterized by a gentle multi-shot reduction of the aspect ratio, responsible for the widening of the plasmon band, whereas the rod shape and volume are barely affected. This perfection process provides a simple, fast, reproducible and scalable route toward nanorods with an optical response of exceptional quality, near the theoretical limit.

Resumen. La respuesta óptica de las nanopartículas plasmónicas se puede diseñar para un gran número de aplicaciones útiles, pero esto requiere un complejo equilibrio entre los requisitos de la aplicación, la óptica y la fabricación. Por lo tanto, en la mayoría de los casos se debe alcanzar un compromiso, lo que implica el uso de nanopartículas con una respuesta óptica subóptima para la aplicación específica. Por tanto, es necesario desarrollar nuevas estrategias de fabricación o modificación que nos permita tener un mejor control sobre la respuesta óptica de las nanopartículas. La irradiación con pulsos láser ultracortos nos puede proporcionar la flexibilidad requerida para lograr un control extremo sobre la modificación de varios tipos de nanopartículas plasmónicas, produciendo estructuras con una respuesta óptica muy mejorada. Por ejemplo, en nuestro grupo hemos ideado un procedimiento sintético controlado por luz que permite la fabricación de oligómeros plasmónicos seleccionados¹. Este proceso puede ajustarse para aumentar la temperatura en el volumen entre partículas para fundir las puntas y soldar las partículas entre sí, ofreciendo un nuevo camino hacia la fabricación de nuevas nanopartículas complejas con una respuesta plasmónica no

alcanzable por otros métodos. Finalmente, también hemos demostrado que la irradiación de nanovarillas coloidales con un láser de femtosegundo puede ajustarse para inducir la remodelación controlada, produciendo coloides con bandas de resonancias localizadas del plasmón de superficie extremadamente estrechas². El proceso se caracteriza por una reducción suave de la relación de aspecto (provocada por múltiples pulsos), responsable del ensanchamiento de la banda del plasmón, mientras que la forma y el volumen de la varilla apenas se ven afectados. Este proceso de perfección proporciona una ruta simple, rápida, reproducible y escalable hacia nanovarillas con una respuesta óptica de calidad excepcional, cerca del límite teórico.

References

- [1] González-Rubio, G.; González-Izquierdo, J.; Bañares, L.; Tardajos, G.; Rivera, A.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzan, L. M. 2015 Femtosecond Laser-Controlled Tip-to-Tip Assembly and Welding of Gold Nanorods *Nano Lett.* **15**(12) 8282–8288. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03844>
- [2] González-Rubio, G.; Díaz-Núñez, P.; Rivera, A.; Prada, A.; Tardajos, G.; González-Izquierdo, J.; Bañares, L.; Llombart, P.; Macdowell, L. G.; Palafox, M. A.; et al. 2017 Femtosecond Laser Reshaping Yields Gold Nanorods with Ultranarrow Surface Plasmon Resonances *Science* **358**(6363) 640–644. <https://doi.org/10.1126/science.aan8478>