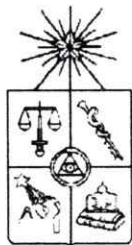


UCH-FC  
DOC-62  
C313  
C.1



**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE POSTGRADO**

**ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL INFRARROJO Y  
RAMAN AMPLIFICADAS POR SUPERFICIE (SEIRA Y  
SERS) APLICADA A LA DETECCIÓN DE TRAZAS DE  
HIDROCARBUROS AROMATICOS POLICICLICOS  
(PAHs) Y SUS NITRODERIVADOS (NPAHs)**

Tesis  
entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar  
al grado de  
Doctor en Ciencias  
con mención en Química



**EDUARDO ANTONIO CARRASCO FLORES**

**Director de Tesis: Dr. Marcelo M. Campos Vallette.**

Santiago, Chile

2004

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**ESCUELA DE POSTGRADO**

**INFORME DE APROBACIÓN TESIS DE DOCTORADO**

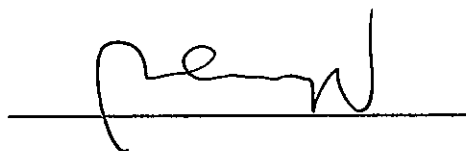
Se informa a la escuela de postgrado de la facultad de ciencias que la tesis de  
Doctorado presentada por el candidato

**EDUARDO ANTONIO CARRASCO FLORES**

Ha sido aprobada por la comisión de evaluación de tesis como requisito  
para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química  
en el examen de defensa rendido el día 29 de Octubre 2004

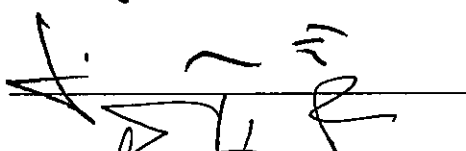
**Director de tesis:**

Dr. Marcelo Campos-Vallette

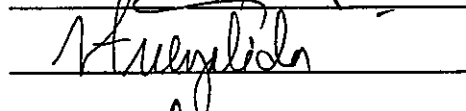


**Comisión evaluadora de Tesis**

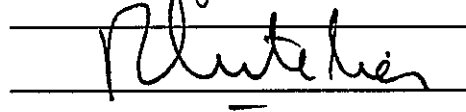
Dr. Pablo Araya



Dr. Guillermo Díaz



Dr. Víctor Fuenzalida



Dr. Lionel Gil

Dr. Ricardo Letelier

(Presidente)





*A mi Madre*

## Agradecimientos

A muchas personas quiero agradecer simplemente por estar presentes durante esta etapa de mi vida. No puedo nombrarlas a todas, mas en este breve espacio quiero expresar mis sinceros agradecimientos a los profesores Dr. Marcelo M. Campos-Vallette y Dr. R. Ernesto Clavijo C., por su guía y estímulo durante esta etapa, la de la formación científica, labor que realizaron como grandes maestros, conjugando rigurosidad, paciencia y amistad. Por el voto de confianza, optimismo, disposición y por abrirme muchas puertas fuera de este país para complementar mi formación al mejor nivel científico.

Al Dr. José Vicente García-Ramos, Dr. Santiago Sánchez-Cortes y a Dra. Concepción Domingo, del grupo Espectroscopía Molecular y Procesos Multifotónicos del Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C. Madrid, España, por su atenta disposición, por su interés, sugerencias y apoyo para este trabajo durante mi estadía en su grupo.

Al Dr. Ricardo Aroca, my boss in Canada, no sólo por su invitación a formar parte del Materials & Surface Science Group en la Universidad de Windsor, sino también, por su dedicación diaria, y orientación (mi norte científico) y por su contribución en mi formación en los primeros pasos de esta investigación, por responder a infinidad de preguntas, así como por su amistad y consejos en momentos difíciles. Y por mostrarme que la ciencia está en cada una de las cosas mas simples de la vida. No podré olvidar esas tardes de los viernes de discusión y conversación en la sala del café...y no puede dejar pasar la oportunidad de recordar tantas tardes de fútbol donde nos reuníamos a relajar tensiones para seguir adelante..."TODOS", árabes, japoneses, tailandeses, etíopes, libaneses, argentinos, iraníes, brasileños, costarricenses, jamaicanos, paraguayos, españoles, dominicanos, turcos, canadienses y por supuesto chilenos disfrutando de esa pasiones de multitudes. Quiero dar las



gracias también a toda la familia del Dr. Aroca, que me recibieron y trataron como a un hijo más.

Al los pasados y actuales miembros del Materials & Surface Science Group, Windsor, en especial a Tibebe, Ben, Teo, Casé, Paul, Nik, Daniel, David, Chicao, Sue...por brindarme su amistad desde el primer día que pise ese hermoso país, por su constante apoyo en del desarrollo de mi tesis, en esos interminables días y noches de trabajo, discusión y comprensión, por integrarme a sus vidas y brindarme una mano apresar de provenir de diferentes partes del mundo...fuimos un equipo con un objetivo común...SMD entre muchos otros personal goal!!!...y toda la gente del departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Windsor a quienes llevo en mi corazón, por su compañía, apoyo y disposición durante mis estadías.

Recuerdos muy especialmente a mis buddy's Paul, Nick, Joe, Inga, Una, Dave, Lourisa, Tobb, Kim, Brett, Andrew y Verónica...como olvidar esas tardes de wins and beer o esos miércoles in the Bridge Tavern al song de esa mística música country (grande Lefty and Kennett Mclauss por esa particular forma de hacer sonar esos violines)...en mi mente solo el recuerdo The Loop. You can do it, dude!!

A los amigos que hice aquí en la Fac...Andrés, Marcia, Patricio, Vladimir, Igor, Jacqueline, Fabienne, Elizabeth, Jorge y Gabriela...gracias por estar ahí bajo las mas distintas circunstancias. Y a los que no lo son tanto....anyhow. Gracias A. Heresi, André, Elena, Maria, Laura por tu sincera amistad que se ha extendido en el tiempo...Madrid 02'. A los del Barrio Rodrigo, Chely, Alfonso, Omar, Coke. A mis colegas Mabel y Pablo Cristian por mantener esta relación en el tiempo.

Al Dr. C. J. L. Constantino (Casé) y a la Dra. Patricia Antunes por invitarme a realizar una estadía en la UNESP, en Presidente Prudente, Sao Paulo, Brasil, mostrándome que dos países tan cercanos pueden colaborar y

hacer juntos grandes cosas...en busca de SMD by LB and SERRS...agora só falta você...

A los profesores de la Universidad de Chile Dr. R. Letelier, Dr. P. Araya, Dr. V. Fuenzalida, Dr. L. Gil y al Dr. G. Díaz F. de la Universidad de Playa Ancha que participaron de la comisión revisora de tesis por su tiempo y aporte, para llevar a buen termino esta tesis. Y a todos quienes de alguna forma participaron de mi formación científica.

Quiero dedicarle un agradecimiento especial a Jessica, mi hermana porque sin ella las etapas duras que pase fuera hubieses sido aún más complicadas...sabes perfecto a lo que me refiero...y por ese tesón que veo en ti y que me trasmites para llevar a buen término mis metas. Gracias también Luis E. Carrasco C., mi Padre, por tu incondicional apoyo en cada una de las cosas que me he propuesto hacer.

A la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, la cual financio mis estudios mediante la Beca de Doctorado y la Beca de termino de tesis.

Al Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile que mediante las becas PG/51/01 financió parcialmente esta tesis.

Al Departamento de Postgrado y a la Escuela de Química, de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile por apoyarme con parte del pasaje a Canada en julio del 2003.

## Índice de Materias

|                 |      |
|-----------------|------|
| Dedicatoria     | ii   |
| Agradecimientos | iii  |
| Abreviaturas    | xvii |
| Resumen         | xx   |
| Abstract        | xxi  |

### INTRODUCCIÓN

|              |   |
|--------------|---|
| Introducción | 1 |
| Referencias. | 9 |

### CAPITULO I

#### ANTECEDENTES GENERALES

|   |    |
|---|----|
| 1. Introducción                         | 11 |
| 1.2. Hipótesis, objetivos y metodología | 22 |
| 1.2.1. Hipótesis.                       | 22 |
| 1.2.2. Objetivos.                       | 24 |
| 1.2.2.1. Objetivos generales.           | 24 |
| 1.2.2.2. Objetivos específicos.         | 25 |
| 1.3. Metodología.                       | 26 |
| Referencias.                            | 27 |

### CAPITULO II

#### EXPERIMENTAL Y CALCULOS. RESULTADOS Y DISCUSION.

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Parte experimental.   | 31 |
| 2.1.1. Reactivos y materiales.                                     | 31 |
| 2.1.2. Técnicas y equipos.   | 32 |
| 2.1.2.1. Espectroscopía infrarroja.                                | 33 |
| 2.1.2.2. Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (RAIRS). | 35 |
| 2.1.2.3. Espectroscopía Raman dispersiva y micro Raman.            | 36 |
| 2.1.2.4. Espectroscopía Raman.                                     | 40 |
| 2.1.2.5. Espectrofotometría ultravioleta-visible.                  | 42 |
| 2.1.3. Métodos de preparación de superficies coloidales.           | 43 |
| 2.1.3.1. Fabricación de coloides metálicos.                        | 44 |
| 2.1.3.1.2. Fabricación de coloides de plata.                       | 45 |
| 2.1.3.1.2.1. Coloides reducidos con borohidruro.                   | 45 |
| 2.1.3.1.2.2. Coloides reducidos con citrato.                       | 46 |
| 2.1.3.1.3. Fabricación de coloides de oro.                         | 46 |
| 2.1.3.1.3.1. Coloides reducidos con citrato.                       | 46 |
| 2.1.4. Fabricación de películas metálicas evaporadas.              | 47 |
| 2.1.4.1. Caracterización de las películas metálicas.               | 49 |

|  |    |
|--|----|
| 2.2. Cálculos teóricos.  | 50 |
| 2.2.1. Introducción.   | 50 |
| 2.2.2. Cálculo de frecuencias e intensidades IR y Raman.       | 54 |
| 2.2.3. Cálculos del complejo adsorbato-substrato. Modelo SERS. | 55 |
| 2.2.3.1. Metodología.  | 55 |
| 2.2.3.2. Modelos moleculares.                                  | 55 |
| 2.3. Aspectos Relevantes del Capítulo.                         | 57 |
| Referencias.   | 58 |

## **CAPITULO III**

### **ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN. RESULTADOS Y DISCUSION.**

|  |     |
|--|-----|
| 3.1. Caracterización vibracional.  | 61  |
| 3.1.1. Espectroscopía vibracional.   | 62  |
| 3.1.1.1. Absorción infrarroja.   | 63  |
| 3.1.1.2. Dispersión Raman.   | 64  |
| 3.1.2. PAHs y NPAHs.   | 66  |
| 3.1.2.1. Antecedentes de PAHs.   | 66  |
| 3.1.2.2. Antecedentes de NPAHs.  | 67  |
| 3.2. Resultados y discusión.   | 70  |
| 3.2.1. PAHs.   | 70  |
| 3.2.1.1. Fluoreno.   | 71  |
| 3.2.1.1.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional. | 71  |
| 3.2.1.1.2. Análisis vibracional.   | 73  |
| 3.2.1.2. Pireno.   | 76  |
| 3.2.1.2.1 Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.  | 76  |
| 3.2.1.2.2. Análisis vibracional.   | 78  |
| 3.2.1.3. Criseno.  | 81  |
| 3.2.1.3.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional. | 81  |
| 3.2.1.3.2. Análisis vibracional.   | 82  |
| 3.2.2. NPAHs.  | 85  |
| 3.2.2.1. 2-Nitrofluoreno (2NF).  | 85  |
| 3.2.2.1.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional. | 85  |
| 3.2.2.1.2. Asignación vibracional.   | 87  |
| 3.2.2.2. 1-Nitropireno (1NP).  | 91  |
| 3.2.2.2.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional. | 91  |
| 3.2.2.2.2. Asignación vibracional.   | 93  |
| 3.2.2.3. 6-Nitrocriseno (6NC).   | 98  |
| 3.2.2.3.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional. | 98  |
| 3.2.2.3.2. Análisis vibracional.   | 99  |
| 3.3. Aspectos Relevantes del Capítulo.   | 105 |
| Referencias.   | 106 |



## CAPITULO IV

### SUBSTRATOS ACTIVOS EN ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL AMPLIFICADA POR SUPERFICIE (SEVS). RESULTADOS Y DISCUSION.

|  |     |
|--|-----|
| 4. Superficies metálicas.  | 109 |
| 4.1. Coloides.   | 109 |
| 4.1.1. Propiedades y estabilidad de los coloides.  | 109 |
| 4.1.1.1. Propiedades ópticas y eléctricas de los coloides metálicos. Plasmón metálico.   | 113 |
| 4.1.1.2. Propiedades eléctricas de las superficies de nanopartículas metálicas. Estabilidad y agregación de suspensiones coloidales metálicas. | 116 |
| 4.1.2. Métodos de preparación de coloides metálicos en suspensión acuosa.  | 118 |
| 4.1.2.1. Características de nanopartículas metálicas. Estudio de la agregación.  | 124 |
| 4.1.2.2. Caracterización de nanopartículas metálicas. Absorción UV-visible.  | 124 |
| 4.2. Películas delgadas.   | 126 |
| 4.2.1. Fabricación de películas delgadas evaporadas.   | 127 |
| 4.2.2. Sistema de fabricación o preparación de películas delgadas.   | 130 |
| 4.2.2.1. Selección de la bomba y manejo de la descarga.  | 130 |
| 4.2.2.2. Medidas de presión.   | 131 |
| 4.2.2.3. Medida de espesor de las películas.   | 131 |
| 4.2.2.4. Fuentes de contaminación.   | 132 |
| 4.3. Aspectos Relevantes del Capitulo.   | 137 |
| Referencias.   | 138 |

## CAPITULO V

### ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA POR SUPERFICIE (SERS). RESULTADOS Y DISCUSION.

|  |     |
|--|-----|
| 5.1. Dispersión Raman intensificada por superficie.  | 141 |
| 5.1.2. Mecanismos involucrados en el efecto SERS.    | 142 |
| 5.1.2.1. Modelo electromagnético.                    | 142 |
| 5.1.2.2. Modelo químico o de transferencia de carga. | 146 |
| 5.1.3. Regla de selección del efecto SERS.           | 149 |
| 5.1.4. Interpretación espectral SERS.                | 152 |
| 5.1.4.1. Asignación vibracional.                     | 153 |
| 5.1.4.2. Efecto de la vecindad.                      | 154 |
| 5.1.4.3. Orientación del adsorbato.                  | 154 |
| 5.1.4.4. Interacción metal-adsorbato.                | 155 |
| 5.2. Resultados y discusión.                         | 157 |
| 5.2.1. SERS de PAHs.                                 | 157 |
| 5.2.2. SERS de NPAHs.                                | 158 |
| 5.2.2.1. 2-Nitrofluoreno.                            | 158 |
| 5.2.2.2. SERS del 2-nitrofluoreno.                   | 158 |
| 5.2.2.3. SERS sobre películas de islotes metálicos.  | 160 |
| 5.2.3. 1-Nitropireno.                                | 162 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.3.1. SERS sobre coloides de Ag.                         | 162 |
| 5.2.3.2. SERS sobre superficies coloidales de Au.           | 166 |
| 5.2.3.3. SERS sobre películas metálicas evaporadas.         | 168 |
| 5.2.4. 6-Nitrocriseno.                                      | 173 |
| 5.2.4.1. SERS sobre películas metálicas evaporadas.         | 173 |
| 5.3. Cálculos para los sistemas adsorbato-substrato.        | 176 |
| 5.3.1. Modelo interacción adsorbato-substrato.              | 176 |
| 5.3.2. Espectro calculado del complejo adsorbato-substrato. | 177 |
| 5.4. Aspectos Relevantes del Capítulo.                      | 182 |
| Referencias.  | 184 |

## **CAPITULO VI**

### **ESPECTROSCOPIA INFRARROJA INTENSIFICADA POR SUPERFICIE (SEIRA). RESULTADOS Y DISCUSION.**

|  |     |
|--|-----|
| 6.1. Absorción infrarroja intensificada por superficie.      | 187 |
| 6.1.1. Naturaleza del efecto SEIRA.                          | 189 |
| 6.1.2. Mecanismos involucrados en SEIRA.                     | 190 |
| 6.1.2.1. Mecanismo electromagnético.                         | 190 |
| 6.1.2.2. Mecanismo químico o de transferencia de carga (TC). | 196 |
| 6.1.3. Nanopartículas metálicas activas en SEIRA.            | 197 |
| 6.2. Resultados y discusión.                                 | 200 |
| 6.2.1. 2-Nitrofluoreno.                                      | 200 |
| 6.2.1.1. SEIRA sobre superficies de Au.                      | 200 |
| 6.2.2. 1-Nitropireno.  | 203 |
| 6.2.2.1. SEIRA sobre superficies de Au.                      | 203 |
| 6.2.2.2. SEIRA sobre superficies de Ag y Cu.                 | 204 |
| 6.2.3. 6-Nitrocriseno.                                       | 207 |
| 6.2.3.1. SEIRA sobre superficies de Au.                      | 207 |
| 6.3. Aspectos Relevantes del Capítulo                        | 210 |
| Referencias.   | 211 |

## **CAPITULO VII**

### **ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXION-ABSORCION (RAIRS). RESULTADOS Y DISCUSION.**

|  |     |
|--|-----|
| 7.1. Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción. | 213 |
| 7.1.2. Reglas de selección del dipolo para superficies | 219 |
| 7.2. Resultados y discusión                            | 221 |
| 7.2.1. 2-Nitrofluoreno                                 | 221 |
| 7.2.1.1. RAIRS sobre superficie tipo espejo de Cu y Ag | 221 |
| 7.2.2. 1-Nitropireno                                   | 222 |
| 7.2.2.1. RAIRS sobre superficie tipo espejo de Cu y Ag | 222 |
| 7.2.3. 6-Nitrocriseno                                  | 224 |
| 7.2.3.1. RAIRS sobre superficie tipo espejo de Cu y Ag | 224 |

|  |     |
|--|-----|
| 7.3. Aspectos Relevantes del Capítulo. | 227 |
| Referencias.                           | 228 |

## **CAPITULO VIII**

### **CONCLUSIONES GENERALES**

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 8.1. Conclusiones Generales. | 230 |
| 8.2. Proyecciones            | 233 |

### **PUBLICACIONES Y CONGRESOS**

|   |     |
|---|-----|
| Publicaciones   | 234 |
| Congresos y Conferencias Nacionales e Internacionales | 235 |

## Índice de Figuras

### **CAPITULO II**

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1  | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos PAHs y sus nitroderivados NPAHs.   | 31 |
| Figura 2.2  | FTIR Perkin-Elmer 2000.  | 34 |
| Figura 2.3  | Espectrofotómetro FT-IR Bruker Equinox 55 con microscopio IRscope II de la serie HYPERION.   | 34 |
| Figura 2.4  | Accesorio Autoseagull montado sobre el banco óptico del Bruker Equinox 55, controlado automáticamente. Utilizado en registros de reflexión-absorción, RAIRS.   | 36 |
| Figura 2.5  | Espectrofotómetro dispersivo Raman Jovin-Yvon U-1000.  | 37 |
| Figura 2.6  | MicroRaman Renishaw RM2000 en línea.   | 38 |
| Figura 2.7  | Espectrofotómetro FT-Raman Bruker RSF 100/S.   | 40 |
| Figura 2.8  | Diagrama óptico de un espectrómetro por transformada de Fourier.   | 42 |
| Figura 2.9  | Espectrofotómetro Varian Cary 50 UV-vis.   | 42 |
| Figura 2.10 | Tipo de superficies utilizadas en este estudio a) película de islotes metálicos evaporados al vacío activas para SERS, SEIRA y RAIRS, y b) coloides metálicos. | 44 |
| Figura 2.11 | Absorción UV máxima de un coloide de Ag reducido con borohidruro de sodio y sus cambios en función el tiempo A y B después de dos meses.                       | 45 |
| Figura 2.12 | Espectro de absorción del coloide de Ag usando citrato de sodio como agente reductor con un máximo típico de absorción a 406 nm.                               | 46 |
| Figura 2.13 | Espectro de absorción del coloide de oro; muestra una absorción máxima a 527 nm.   | 47 |
| Figura 2.14 | Espectros de absorción de los plasmones superficiales de Ag, Au y mezclas de ellos.  | 50 |

### **CAPITULO III**

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figura 3.1 | Espectro de absorción de fluoreno, junto con la función de trabajo de la plata.   | 72 |
| Figura 3.2 | Espectro a) FTIR en matriz de KBr y b) Raman a 633 nm del Fluoreno.   | 72 |
| Figura 3.3 | Espectros del fluoreno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado.  | 74 |
| Figura 3.4 | Espectros del fluoreno a) Raman a 633 nm y b) espectro calculado.   | 74 |
| Figura 3.5 | Espectro de absorción del pireno a dos concentraciones diferentes. Se ha incluido un diagrama completo de la estructura electrónica del pireno con la función de trabajo de la plata. | 77 |
| Figura 3.6 | Espectros del pireno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman a 633 nm.  | 78 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Figura 3.7  | Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del pireno.  | 79  |
| Figura 3.8  | Espectros del pireno a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado.   | 79  |
| Figura 3.9  | Espectro de absorción y diagrama electrónico del criseno  | 82  |
| Figura 3.10 | Criseno. Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman a 633 nm.  | 82  |
| Figura 3.11 | Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del criseno.   | 83  |
| Figura 3.12 | Espectros del criseno. a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado.   | 84  |
| Figura 3.13 | Espectro de absorción y diagrama electrónico con la función de trabajo de la plata del 2-nitrofluoreno.   | 86  |
| Figura 3.14 | Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman del 2-nitrofluoreno.  | 87  |
| Figura 3.15 | 2-Nitrofuloreno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR IR calculado.  | 88  |
| Figura 3.16 | 2-Nitrofluoreno a) Raman a 633 nm y b) espectro calculado.  | 89  |
| Figura 3.17 | Espectros de absorción en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . Insertado el espectro de absorción para películas de islotes metálicos evaporadas de plata, oro y mezclas de plata/oro del 1-nitropireno. | 92  |
| Figura 3.18 | Espectro Raman, espectro calculado y espectro Raman resonante del 1-nitropireno.  | 93  |
| Figura 3.19 | 1-Nitropireno. Espectro Raman y espectro FT-IR disperso en KBr.   | 95  |
| Figura 3.20 | Espectros a) FTIR disperso en matriz de KBr y b) espectro IR calculado del 1-nitropireno.   | 97  |
| Figura 3.21 | Espectros a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado del 1-nitropireno.  | 97  |
| Figura 3.22 | Espectro electrónico y OA (HOMO y LUMO) del 6-nitrocriseno.   | 99  |
| Figura 3.23 | Espectro Raman y FTIR disperso en KBr del 6-nitrocriseno.   | 100 |
| Figura 3.24 | Espectro Raman a) 780, b) 633 y c) 514.5 nm. d) Espectro Raman resonante y e) espectro calculado del 6-nitrocriseno.  | 101 |
| Figura 3.25 | Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del 6-nitrocriseno.  | 103 |
| Figura 3.26 | Espectros a) Raman y b) espectro Raman calculado del 6-nitrocriseno.  | 104 |

#### CAPITULO IV

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Figura 4.1 | Espectro Raman de partículas de coloide de Ag reducido con borohidruro, muestra algunas bandas anómalas interferentes.                                       | 112 |
| Figura 4.2 | Espectro Raman de partículas agregadas de Ag preparadas usando citrato; claramente se observan contaminantes.  | 112 |
| Figura 4.3 | Distribución de iones sobre la superficie de la nanopartícula metálica y curva de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) en función de la distancia a la superficie. | 116 |
| Figura 4.4 | Fuerzas de atracción y repulsión entre nanopartículas (teoría  |     |

|            |  |     |
|------------|--|-----|
|            | DVLO).   | 117 |
| Figura 4.5 | Micrografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de coloides de Ag obtenidos por reducción con a) hidroxilamina y b) citrato. Las micrografías se obtuvieron tras evaporación del disolvente.                | 119 |
| Figura 4.6 | Micrografía (TEM) de coloides de Ag obtenidos por reducción con a) borohidruro sódico y b) citrato, c) espectros de extinción de coloides de plata preparados mediante el empleo de diferentes reductores. | 120 |
| Figura 4.7 | Agregación en coloides de plata para diferentes concentraciones de absorbato.  | 126 |

## CAPITULO V

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Figura 5.1  | Procesos de dispersión Raman en ausencia (A) y en presencia (B) de partículas metálicas esféricas.  | 142 |
| Figura 5.2  | Proceso de transferencia de carga en el complejo metal-adsorbato según el modelo químico.   | 147 |
| Figura 5.3  | Espectro Raman y SERS de 2NF a) sólido a 1064 nm, b) depositado sobre superficie de Au/Ge a 782 nm, c) primer lavado en etanol y d) espectro SERS sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm.  | 159 |
| Figura 5.4  | Espectro SERS de 20 nm de 2NF sobre 10 nm de una película de islotes metálicos mixta de Ag/Au y espectro Raman del sólido a 633 nm. La inserción muestra el plasmón de la película de islotes metálicos mixta de Ag/Au.   | 161 |
| Figura 5.5  | Estructura molecular de a) 2-nitrofluoreno, y b) Modelo de adsorción sobre una superficie metálica.   | 161 |
| Figura 5.6  | Espectro Raman y SERS del 1NP a) sólido a 1064 nm, y b) sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm. Inserto, el espectro en la región 1700-1500 $\text{cm}^{-1}$ del a) sólido; b) SERS sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm y c) SERS sobre coloide de Ag reducido con citrato a 785 nm. | 162 |
| Figura 5.7  | Estructura Molecular de a) 1-nitropireno, y b) Modelo de Adsorción sobre una superficie metálica.   | 166 |
| Figura 5.8  | Espectro Raman del 1NP sólido a 1064 nm (a) y espectro SERS sobre superficie de Au/Ge a baja concentración ( $10^{-8}\text{M}$ ) (b) y alta concentración (c) excitados con la línea 785 nm.  | 166 |
| Figura 5.9  | Espectro SERS de 1NP sobre película de islotes metálicos de plata y oro. Se incluyen los espectros del pireno y 1-NP como referencia.   | 170 |
| Figura 5.10 | Espectro a) Raman del sólido 6NC. Espectro SERS a b) 514.5 nm y c) 633 nm.  | 174 |
| Figura 5.11 | Estructura Molecular de a) 6-nitrocriseno, y b) Modelo de Adsorción sobre una superficie metálica.  | 176 |
| Figura 5.12 | Espectro SERS calculado para el a) 2NF, b) complejo 2NF con dos átomos de plata, y c) complejo 2NF con 10 átomos de plata.  |     |

**CAPITULO VI**

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| Figura 6.1 | Mecanismo electromagnético propuesto por Osawa <sup>11</sup> .  | 191 |
| Figura 6.2 | Espectro IR del a) 1NP y (d) 2NF. Espectro SEIRA del (b) 1NP sobre Au/Ge y (c) sobre Au/CaF <sub>2</sub> y (e) del 2NF sobre Au/CaF <sub>2</sub> .  | 202 |
| Figura 6.3 | Espectro de transmisión IR del 1NP disperso en una matriz de KBr (abajo). Espectro SEIRA de 1NP sobre diferentes superficies.   | 204 |
| Figura 6.4 | Espectro SEIRA sobre Ag (izquierda) y la sección FTIR en la región espectral (750 a 1750 cm <sup>-1</sup> ) usada para el mapa SEIRA (derecha). La intensidad relativa de los modos aleteo CH y estiramiento simétrico NO <sub>2</sub> son identificadas por comparación. | 206 |
| Figura 6.5 | Espectro FTIR disperso en matriz de KBr (abajo). Espectro SEIRA sobre ZnS evaporando 10 nm de Ag (en medio). Espectro de transmisión; evaporación del compuesto sobre un monocristal de KBr (arriba).   | 209 |

**CAPITULO VII**

|            |  |     |
|------------|--|-----|
| Figura 7.1 | La reflexión de radiación IR sobre la superficie. La figura muestra los vectores incidentes para la radiación P-polarizada y S-polarizada, y los componentes de la radiación P-polarizada a la superficie. | 214 |
| Figura 7.2 | Interacción de la radiación electromagnética con la capa adsorbida.  | 216 |
| Figura 7.3 | Polarización S-P de la radiación electromagnética incidente y reflejada.   | 217 |
| Figura 7.4 | Interacción del campo magnético incidente paralelo E <sub>  </sub> e incidente perpendicular E <sub>⊥</sub> .  | 218 |
| Figura 7.5 | Reflectancia R <sub>s</sub> y R <sub>p</sub> como función del ángulo de incidencia.  | 219 |
| Figura 7.6 | Imágenes de carga de los modos vibracionales del adsorbato (tratamiento realizado por Moskovits).  | 220 |
| Figura 7.7 | Espectro del 2NF disperso en matriz de KBr (abajo), RAIRS sobre superficie lisa tipo espejo de Ag a 80° (medio) y RAIRS sobre superficie lisa tipo espejo de Cu a 80° (arriba).                            | 222 |
| Figura 7.8 | Espectros RAIRS del 1NP a) sobre superficie lisa tipo espejo de Ag a 80°, b) sobre superficie lisa tipo espejo de Cu a 80°, c) Espectro IR disperso en KBr y d) Espectro calculado.                        | 223 |
| Figura 7.9 | Espectro IR de transmisión de 50 nm depositados sobre monocristal de KBr. Espectro calculado, espectro IR en matriz de KBr y RAIRS sobre Ag del 6-Nitrocriseno.  | 225 |

## Índice de Tablas

### INTRODUCCIÓN

|           |  |   |
|-----------|--|---|
| Tabla 1.1 | Compilación de las técnicas de análisis de superficie más importantes.(Partes I, II III y IV). | 1 |
|-----------|--|---|

### CAPITULO II

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Tabla 2.1 | Densidades y razón-Z de los metales utilizados para Ag, Au y Cu fabricar películas finas, con un factor de geometría constante de 105% | 49 |
|-----------|--|----|

### CAPITULO III

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Tabla 3.1 | Lista de los PAHs estudiados por espectroscopía IR y Raman.   | 70  |
| Tabla 3.2 | Fluoreno. Simetría, frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ .                                   | 75  |
| Tabla 3.3 | Pireno. Simetría, frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ .                                     | 80  |
| Tabla 3.4 | Criseno. Simetría, frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ .                                    | 84  |
| Tabla 3.5 | Lista de NitroPAHs estudiados por IR y Raman.   | 85  |
| Tabla 3.6 | 2-Nitrofluoreno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman escaladas y asignación de bandas IR y Raman, en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ . | 90  |
| Tabla 3.7 | 1-Nitropireno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman y asignación de bandas IR y Raman, en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ .             | 95  |
| Tabla 3.8 | 6-Nitrocriseno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman y asignación de bandas IR y Raman, en la región 500-1700 $\text{cm}^{-1}$ .            | 101 |

### CAPITULO V



|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| Tabla 5.1 | Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de 2-Nitrofluoreno, 1-Nitropireno y 6-Nitrocriseno calculadas utilizando nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p). Frecuencias observadas Raman y SERS, y asignación más probable. | 172 |
|-----------|---|-----|

## CAPITULO VI

|           |  |     |
|-----------|--|-----|
| Tabla 6.1 | Frecuencias calculadas del 2-Nitrofluoreno, 1-Nitropireno y 6-Nitrocriseno. Frecuencias IR y SEIRA observadas y asignación mas probable. | 208 |
|-----------|--|-----|

## Abreviaciones

---

|            |  |
|------------|--|
| $\nu$      | Estiramiento, tensión.   |
| $\rho$     | Balanceo, deformación en el plano.   |
| $\omega$   | Aleteo, deformación fuera del plano.   |
| $\gamma$   | Movimiento de tijera.  |
| $\tau$     | Movimiento de torsión.   |
| $\epsilon$ | Constante dieléctrica relativa del metal respecto del medio.                             |
| $\omega_0$ | frecuencia incidente.  |
| $\omega_R$ | frecuencia emitida.  |
| 1NP        | 2-nitropireno.   |
| 2NF        | 2-nitrofluoreno.   |
| 6NC        | 6-nitrocriseno.  |
| <b>A</b>   | Constante de despolarización.  |
| ACN        | análisis de coordenadas normales.  |
| AFM        | Microscopia de Fuerza Atómica.   |
| AM         | Microscopia Acústica.  |
| ATR        | Atenuación total de la reflexión.  |
| B-3LYP     | funcional de intercambio de tres parámetros de Becke con ajuste de Lee-Yang-Parr.        |
| B-LYP      | funcional de intercambio de la gradiente corregido de Becke con ajuste de Lee-Yang-Parr. |
| CVD        | Chemical vapor deposition  |
| $d_f$      | dimensión fractal.   |
| DFT        | teoría del funcional de densidad.  |
| DLCA       | diffusion-limited colloid aggregation.   |
| DTGS       | Detector, sulfato triglicina deuterado.  |
| DVLO       | Deyagin-Landau-Verway-Overbeek.  |
| $E_0$      | campo exterior.  |
| EDTA       | Ácido etilendiamino tetraácetico.  |
| EELS       | ELS. Espectroscopía de pérdida de electrones (necesidad de alto vacío).                  |
| $E_F$      | nivel de Fermi.  |
| EF         | Enhanced-Factor.   |
| $E_i$      | campo interior.  |
| ELL        | Elipsometría.  |
| EM         | Electromagnético.  |
| EPR        | Resonancia paramagnética de electrón.  |
| ESR        | Resonancia de espín electrón.  |
| eV         | electrón-Voltios.  |

|           |   |
|-----------|---|
| FEM       | Microscopia de Emisión de Campo.  |
| FTIR      | Absorción Infrarroja por Transformada Fourier.                                |
| HEED      | Difracción de electrón de alta energía.                                       |
| HF        | Hartree-Fock.   |
| HOMO      | Highest Occupied Molecular Orbitals.  |
| IGA       | indio galio arsénico.   |
| IR        | Espectroscopía Infrarrojo.  |
| IRDM      | Programa IR de tratamiento de datos.  |
| IRE       | Emisión Infrarroja.   |
| KBr       | Bromuro de potasio.   |
| KRS-5     | Cristal óptico de talio-bromo-yodo.   |
| LA        | Absorción de luz.   |
| LANL2DZ   | Conjunto base pseudopotencial para átomos: H, Li-Ba, La-Bi                    |
| LB        | Langmuir-Blodgett   |
| LEED      | Difracción de electrón de baja energía.                                       |
| LL        | Línea láser.  |
| LSDA      | Aproximación de densidad de giro local.                                       |
| LSPR      | Localizad Surface Plasmon Resonance.  |
| LUMO      | Lowest Unoccupied Molecular Orbitals.   |
| MCT       | coupled charged devices, Detector de imagen.                                  |
| MG        | Maxwell-Garnett.  |
| MP2       | Moller-Plesset de segundo orden.  |
| Nd/YAG    | Laser pulsado   |
| NIR       | Near IR.  |
| NitroPAHs | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Nitrados.                               |
| NOx       | Nitro compuestos.   |
| <b>P</b>  | Polarización.   |
| PAHs      | Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.  |
| PES       | Espectroscopía Foelectrónica.   |
| PM10      | Material particulado de 10 micrones.  |
| PM2,5     | Material particulado de 2,5 micrones.   |
| PNBA      | Ácido paranitrobenzoico.  |
| ppb       | Partes por billón.  |
| PVD       | deposición física de vapor.   |
| QCISD     | Interacción de la configuración cuadrática con excitaciones simples y dobles. |
| RAIRS     | Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy.                                  |
| RHEED     | reflection high-energy electron diffraction.                                  |
| RLCA      | reaction-limited collod aggregation.  |
| RRS       | Dispersión Raman Resonante.   |

|       |   |
|-------|---|
| RS    | Espectroscopía Raman.   |
| SEIRA | Surface-Enhanced Infrared Absorption.                                     |
| SEM   | Microscopía Electrónica de Barrido.                                       |
| SERRS | RRS Intensificado por superficie.   |
| SERS  | Surface-Enhanced Raman Scattering.  |
| SEVS  | Espectroscopía vibracional intensificada por superficie.                  |
| SMD   | Single molecule detection.  |
| S-VWN | funcional de intercambio de Slater-Dirac con ajuste de Vosko-Wilk-Nusair. |
| TC    | Transferencia de carga.   |
| UHV   | ultra alto vacío.   |
| UPS   | Espectroscopía de Fotoemisión Ultravioleta.                               |
| XPD   | Difracción fotoelectrónica de rayos-X.                                    |
| XPS   | Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos-X.                                 |
| z     | Impedancia acústica.  |
| μm    | Micrómetros, micrones.  |

## RESUMEN

Esta tesis pretende ampliar el conocimiento de los fenómenos de superficie utilizando la espectroscopía vibracional Infrarroja y Raman intensificada por superficie, aplicada en la detección y caracterización de trazas de contaminantes ambientales tipo hidrocarburos aromáticos policíclicos PAHs. Se inicia el trabajo con una descripción física y química de PAHs seleccionados, seguido por una revisión y actualización completa de las técnicas de preparación de muestras y de superficies metálicas activas en espectroscopía vibracional amplificada por superficie. Se respalda la base teórica con una descripción acabada de los efectos espectroscópicos vibracionales de superficie SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), SEIRA (Surface-Enhanced Infrared Absorption) y RAIRS (Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy).

La interacción entre diversas formas de superficies metálicas de Au, Ag y Cu, películas delgadas, coloides y películas tipo espejo y los PAHs, no fue suficiente para obtener la amplificación de sus señales vibracionales. La necesidad de hacer eficiente la interacción adsorbato-substrato indujo a mejorar o modificar las características de las superficies metálicas, y/o a buscar una nueva forma química del adsorbato. Se optó por la segunda alternativa escogiendo para el estudio los derivados nitrados de pireno, fluoreno y criseno NPAHs, compuestos más contaminantes que los precursores; los NPAHs se originan por acción de la luz sobre los PAHs y compuestos NO<sub>x</sub> en la atmósfera. El grupo NO<sub>2</sub> sustituyente, cumple una función de ensamblador entre el fragmento PAHs y la superficie, confiriendo al analito una cierta polaridad, que resultó ser necesaria para interactuar eficientemente con la superficie metálica.

Una vez establecidos los sistemas interactuantes adsorbato-substrato se verificó en primer término la existencia de un fenómeno de amplificación de señales vibracionales SERS y SEIRA, y por consiguiente se detectaron los contaminantes en concentraciones menores de 10<sup>-6</sup> M. Luego se infirió acerca de la orientación de las moléculas sobre las superficies metálicas pudiendo establecerse que se encuentran perpendiculares al sustrato e interactuando con él a través de los 2 átomos de oxígeno del grupo nitro en el fluoreno y sólo con uno de ellos en el pireno y criseno. Sobre la base de este tipo de interacción se concluyó que se verifican tanto el mecanismo de transferencia de carga como el electromagnético en la amplificación de las señales vibracionales de los analitos. Finalmente, y complementados con datos RAIRS se respaldaron los resultados acerca de la orientación y organización propuestos mediante SERS y SEIRA.

## ABSTRACT

This thesis intends to extend the knowledge of the surface phenomena by using Infrared and Raman surface-enhanced vibrational phenomena, to the detection and characterization of pollutants polycyclic aromatic hydrocarbons PAHs at trace concentrations. This work starts with a physical and chemical description of selected PAHs, followed by a revision and complete description of the preparation techniques of both the samples and the metallic surfaces active in vibrational spectroscopy amplified by surface. A complete description of the theoretical basis of SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), SEIRA (Surface-Enhanced Infrared Absorption) and RAIRS (Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy) is also included.

The interaction between different islands, colloids and smooth metal surfaces mainly Au, Ag and Cu, and the analytes PAHs were not enough effective to obtain vibrational enhancement. To make more efficient the adsorbate-substrate interaction two possibilities were considered: one of them pointed to modify the surface physical characteristics and the second to slightly modify the chemistry of the analytes. The second alternative was selected by including nitroderivatives of pyrene, fluorene and chrysene NPAHs. These compounds resulted to be more pollutants than the precursors PAHs; NPAHs are naturally synthesized in the atmosphere from photoreactions between PAHs and NO<sub>x</sub> compounds. The NO<sub>2</sub> substituent group plays as a chemical assembler between the PAHs fragment PAHs and the metal surface, conferring the adsorbate a certain polarity necessary to verify the adsorbate-substrate interaction.

For the interacting adsorbate-substrate system, the first objective was to verify the existence of the SERS and SEIRA phenomena and then to detect the pollutants at the lower concentrations. The detection limit was 10<sup>-6</sup> M. In a second terms it has been inferred the orientation of the molecules onto the surface. Molecules are oriented perpendicular to the surface interacting through the nitro group. In the case of fluorene the interaction is verified through one of the oxygen atoms, while in pyrene and chrysene it is materialized through both oxygen atoms. This type of interaction involves the electromagnetic and charge transfer mechanisms. Finally, RAIRS data supported the SERS and SEIRA results concerning the orientation and organization of the molecules onto the surface.

*La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica. **Aristóteles** (384-322 A. C.)*

## **INTRODUCCIÓN.**

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de las técnicas analíticas de superficie ha tenido un impacto enorme en el campo de la ciencia de superficies. En la Tabla 1.1 se muestra una recopilación de esas técnicas de análisis de superficie más importantes. Entre aquellas, las técnicas espectroscópicas constituyen uno de los métodos más poderosos e informativos para la caracterización de estructuras y dinámica de superficies. La información acerca tanto de la superficie y la estructura de los adsorbatos, como sobre la naturaleza de las interacciones entre ellos, encuentra aplicaciones en muchas áreas de la ciencia y la tecnología. Los fenómenos de superficie incluyen numerosos campos, entre ellos la catálisis heterogénea, corrosión, organización molecular entre otros. También se aplican en muchas áreas técnicas, por ejemplo para el diseño y aplicación de dispositivos optoelectrónicos.

Tabla 1.1 Técnicas de análisis de superficie más importantes. (Parte I)

| Nombre             | Técnica                       | Descripción  | Tipo de información                       |
|--------------------|-------------------------------|--|---|
| <b>MICROSCOPIA</b> |                               |  |   |
| AM                 | Microscopia Acústica          | Onda acústica de alta frecuencia que se enfoca en las muestras, los lentes se mueven sobre un modelo | Estructura de la superficie y profundidad |
| AFM                | Microscopia de Fuerza Atómica | Fuerza experimentada por una sonda que examina una superficie  | Estructura de la superficie               |



Tabla 1.1 (Parte II)

| Nombre  | Técnica  | Descripción  | Tipo de información  |
|---|--|--|--|
| FEM   | Microscopía de Emisión de Campo  | Emisión de electrones desde un extremo en un campo alto  | Estructura de la superficie  |
| SEM   | Microscopía Electrónica de Barrido                                     | Electrones dispersados enfocados sobre una superficie  | Morfología de la superficie  |
| <b>DIFRACCION</b>   |  |  |  |
| LEED  | Difracción de electrón de baja energía                                 | Retro-dispersión elástica de electrones (10-200 eV)  | Estructura de la superficie  |
| HEED  | Difracción de electrón de alta energía                                 | Difracción de retro-dispersión elástica de electrones (20 KeV, rozando la incidencia)  | Estructura de la superficie  |
| XPD   | Difracción fotoelectrónica de rayos-X                                  | Rayos-X (40-1500 eV) expulsan fotoelectrones cuya intensidad es medida como una función de la energía y del ángulo de difracción | Estructura de la superficie  |
| <b>ESPECTROSCOPIA, DE EMISIÓN DE RAYOS-X O FOTONES DE LUZ</b> |  |  |  |
| IRE   | Emisión Infrarroja   | Emisión infrarroja de una superficie metálica afectada en la distribución angular por las especies absorbidas                    | Orientación de moléculas absorbidas  |
| <b>ESPECTROSCOPIA, DE EMISIÓN DE ELECTRONES</b>               |  |  |  |
| EELS  | ELS.<br>Espectroscopía de pérdida de energía (necesidad de alto vacío) | Electrones incidentes dispersados inelásticamente  | Estados de energía de superficie; la composición y estados de energía de especies absorbidas |
| PES   | Espectroscopía Fotoelectrónica   | Rayos-X mono-energéticos (o luz UV) expulsan electrones desde varios niveles atómicos.   | Composición de superficies, estados de oxidación   |
| UPS   | Espectroscopía de Fotoemisión Ultravioleta                             | Similar a PES  | Bandas de valencia   |
| XPS   | Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos-X                               | Similar a PES  | Niveles de energética profundos  |

Tabla 1.1 (Parte III)

| Nombre   | Técnica                                       | Descripción  | Tipo de información   |
|--|---|--|---|
| <b>ABSORCIÓN UV-VISIBLE INCIDENTE, REFLEXIÓN</b> |   |  |   |
| LA   | Absorción de luz                              | Absorción UV-visible por reflexión o transmisión   | Naturaleza de las especies absorbidas                             |
| ELL  | Elipsometría                                  | Depolarización de la luz reflejada   | Espesor de la película absorbida                                  |
| <b>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA Y RAMAN</b>         |   |  |   |
| IR, FTIR   | Absorción Infrarroja, Transformada Fourier IR | Espectro de Transmisión Absorción  | Naturaleza de las especies absorbidas                             |
| ATR  | Atenuación total de la reflexión              | Haz reflejado atenuado por absorción   | Similar a IR  |
| SEIRA  | IR intensificado por superficie               | Espectro de transmisión absorción intensificado de moléculas absorbidas sobre un sustrato metálico rugoso                                    | Similar a IR  |
| IRE  | Emisión Infrarroja                            | Espectro de emisión infrarroja observado   | Alta resolución, gran longitud de onda                            |
| RAIRS  | Espectroscopia IR de reflexión-Absorción      | Red incidente polarizada por una haz IR  | Sensible a la intensificación, reglas de selección                |
| RS   | Espectroscopia Raman                          | Dispersión de la luz visible monocromática muestra cambios de frecuencias correspondientes a los estados vibracionales de adsorbato-sustrato | Permite observar las absorciones IR prohibidas; baja sensibilidad |
| RRS  | Dispersión Raman Resonante                    | La luz incidente es de longitud de onda que corresponde a la banda de adsorción  | Estudia estados excitados; alta sensibilidad                      |
| SERS   | Dispersión Raman Intensificada por Superficie | Similar a RS pero con un sustrato metálico rugoso  | Gran intensificación de las intensidades                          |
| SERRS  | RRS Intensificado por superficie              | Similar al SERS pero usando longitud de onda correspondiente a una banda de absorción  | Similar a SERS  |

Tabla 1.1 (Parte IV)

| Nombre                            | Técnica  | Descripción   | Tipo de información   |
|-----------------------------------|--|---|---|
| <b>ESPECTROSCOPIAS MAGNÉTICAS</b> |  |   |   |
| ESR,<br>EPR                       | Resonancia<br>(paramagnética)<br>de espín electrón | Cambio químico de ruptura del<br>estado espín electrón en un<br>campo magnético | Estados<br>químicos de<br>especies<br>absorbidas              |
| MNR                               | Resonancia<br>Magnética<br>Nuclear                 | Cambio químico de ruptura del<br>estado espín nuclear en un<br>campo magnético  | Estados<br>químicos;<br>difusión de<br>especies<br>absorbidas |

La absorción de la radiación infrarroja y la dispersión inelástica de la luz (efecto Raman) son técnicas espectroscópicas clásicas complementarias para estudiar las propiedades vibracionales de las moléculas en los estados electrónicos fundamental o excitado. En el último tiempo se han realizado esfuerzos para usar la espectroscopía vibracional para estudios fundamentales de superficie e interfaces

La técnica de Dispersión Raman Intensificada o Amplificada por Superficie (SERS) se plantea para superar dos limitaciones presentes en la espectroscopia Raman. La primera, es la resolución espacial de la microscopía Raman de 1  $\mu$ m, la cual aumenta a nanómetros a través del uso de la aproximación de campo cercano. La segunda, La señal Raman es una señal relativamente débil, lo que hace difícil la caracterización detallada de muchas especies de complejos. Esto se ha superado aplicando el concepto SERS. Resultados de hace 20 años muestran que la señal Raman puede intensificarse cuando partículas metálicas pequeñas son localizadas

en la proximidad de las moléculas que se examinan. La intensificación ha resultado ser de 8 órdenes de magnitud para superficie de Cu, Ag y Au, y muchos autores han demostrado la posibilidad de detectar una sola molécula <sup>1-4</sup>.

La espectroscopía vibracional es ampliamente utilizada en la caracterización de grupos funcionales químicos. Un análisis vibracional completo de frecuencia, intensidad y ancho medio de bandas, utilizando las espectroscopías complementarias infrarrojo y Raman, es la base para la identificación de especies químicas, sus enlaces, reactividad e interacciones intra e intermoleculares, en cualquier estado de la materia. El descubrimiento del efecto SERS o amplificación de la dispersión Raman por efecto de una superficie entre 1974 y 1976 <sup>5</sup> y el hecho que la amplificación de la radiación electromagnética <sup>6,7</sup> también pueda ser lograda en la región infrarroja del espectro <sup>8,9</sup>, ha abierto los caminos para la aplicación de la espectroscopía vibracional al análisis de sistemas moleculares en un rango de nano-femto gramos.

Una publicación del Science de 1997, vol. 273, informa la detección de nanopartículas por SERS. Además, este efecto es operativo en interfaces sólido/gas, sólido/líquido y sólido/sólido, siendo las superficies metálicas de Ag, Au, Cu, In, Ga y alcalinas, las más comúnmente utilizadas. También se ha logrado muy buenos resultados en esta misma óptica utilizando el efecto de amplificación por superficies metálicas de la señal infrarroja SEIRA <sup>10</sup>.

La amplificación electromagnética de la señal analítica en SERS y SEIRA depende de la superficie: en particular de las propiedades ópticas del

substrato metálico, de la forma de las partículas metálicas o regularidad de la superficie, del tamaño de la rugosidad metálica o de la partícula metálica y del tipo de empaquetamiento u orden de las partículas metálicas. Para la obtención de un efecto SERS altamente eficiente es preciso crear superficies metálicas con un máximo de emisión del plasmón radiativo. La búsqueda de una superficie amplificadora universal es una preocupación actual; superficies de Ag y Au son amplificadores universales, sin embargo aún no se logra una eficiencia máxima de esas superficies, siendo el tema de gran actualidad. Van Duyne *et al.*<sup>11</sup> propusieron una estructura de nanoesferas de polímero revestidas de plata y depositadas sobre vidrio. Trabajos recientes apuntan al uso de la microscopía de fuerza atómica para la caracterización in situ de superficies activas SERS; esta técnica presenta ventajas en el análisis en tres dimensiones de estructuras de substratos SERS activos ya que no precisa de revestimientos conductores como en el caso del uso de la microscopía electrónica.

Las moléculas estudiadas en esta Tesis son los hidrocarburos policíclicos aromáticos PAHs y sus nitroderivados. Los PAHs son moléculas compuestas de anillos bencénicos muy parecidas a fragmentos de capas de grafito; tienen estructura plana y se presentan bajo una amplia variedad de formas y tamaños. En nuestro planeta son muy abundantes y se forman por combustión incompleta de prácticamente cualquier material orgánico, de tal forma que están continuamente presentes en el ambiente<sup>12</sup>. Se encuentran en residuos de carbón, en el humo de maquinarias de combustión interna, en el humo del cigarrillo, tierras de cultivo, sedimentos marinos, humo de

quemados de madera y en cualquier tipo de comidas asadas o tostadas. Dado que muchos PAHs son conocidos agentes cancerígenos <sup>13</sup>, su presencia en el ambiente, en particular en alimentos, es de permanente preocupación de autoridades de la salud. El espectro infrarrojo de numerosos PAHs y en particular de PAHs en material extraterrestre ha sido estudiado profusamente por Landhoff *et al.*<sup>14</sup>. Los NPAHs son potencialmente más cancerígenos que los precursores y se forman en la atmósfera por reacciones fotoquímicas entre los PAHs y especies NOx.

El objetivo central de esta tesis es la detección e identificación de trazas de hidrocarburos policíclicos aromáticos y sus nitro derivados mediante la espectroscopía vibracional a través del uso de superficies amplificadoras de señales en infrarrojo SEIRA y Raman SERS. Aparte del uso ya conocido de superficies de coloides metálicos <sup>15</sup>, se contempla construir superficies de islotes metálicos de Au y Ag sobre un sustrato que pueda ser fácilmente manejable en condiciones ambientales y que además sean utilizables tanto en el análisis SERS como SEIRA.

Un análisis de coordenadas normales y cálculos semiempíricos son fundamentales para la interpretación espectral y la caracterización energética de la interacción adsorbato-sustrato. La caracterización de esa interacción contempla la obtención de espectros infrarrojo de reflexión-absorción, RAIRS, a partir de los cuales se obtiene información acerca tanto de la orientación de los adsorbatos en superficies metálicas tipo espejo como del efecto que tendría la superficie sobre la estructura de los adsorbatos <sup>16</sup>.

Dado el carácter analítico ambiental de esta investigación se espera establecer una base de datos computacionales para los PAHs más comunes y posibles interferencias, de tal modo que ésta sea útil para su identificación en diferentes ambientes, sean acuosos, solución y/o sedimentos.

Los resultados que se pretende obtener deben contribuir a la interpretación de los mecanismos de amplificación de señales vibracionales, a la determinación de la naturaleza de la interacción superficie-analito, y a la proyección de las técnicas analíticas SERS y SEIRA en nuevos sistemas moleculares.

---

**Referencias**

- 1 K.Kneipp, Y.Wang, H.Kneipp, I.Itzkan, R.R.Dasari, and M.S.Feld, *Phys.Rev.Lett.* **76**, 2444 (1996).
- 2 K.Kneipp, H.Kneipp, I.Itzkan, R.R.Dasari, and M.S.Fels, *Chem.Phys.*, **247**, 155 (1997).
- 3 C.J.L.Constantino, T.Lemma, P.A.Antunes, and R.Aroca, *Anal.Chem.*, **73**, 3674-3678 (2001).
- 4 T.Lemma and R.Aroca, *J.Raman Spectrosc.*, **33**, 197 (2002).
- 5 R.K.Chang and T.E.Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum Press, New York, 1982).
- 6 M.Moskovits, *Rev.Mod.Phys.*, **57**, 783 (1985).
- 7 R.Aroca and G.J.Kovacs, *Surface Enhanced Raman spectroscopy in Vibrational Spectra and Structure* (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- 8 A.Harstein, J.R.Kirtly, and J.C.Tsang, *Phys.Rev.Lett.*, **45**, 201 (1980).
- 9 Y.Nishikawa, K.Fujiwara, and M.Osawa, *Anal.Chem.*, **65**, 556 (1993).
- 10 E.Johnson and R.Aroca, *J.Phys.Chem.*, **99**, 9325 (1995).
- 11 R.P.Van-Duyne, J.C.Hulteen, and D.A.Treichel, *J.Chem.Phys.*, **99**, 2101 (1993).
- 12 W.Schmidt, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, (D. Reudel Publishing Co., Dordrecht, 1987).
- 13 H.Busch, *the molecular biology of cancer* (Academic, New York, 1974).
- 14 S.R.Landhoff, C.W.Bauschlicher Jr., D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **102**, 1632 (1998).
- 15 S.Sánchez-Cortes, J.V.García.Ramos, and G.Morcillo, *J.Colloid Interface Sci.*, **167**, 428 (1994).
- 16 M.Campos-Vallette, R.E.Clavijo, J.Costamagna, J.Canales, G. D. F., F. M. E., J.M.Ramírez, and M.Saavedra, *Vib.Spectrosc.*, **23**, 39 (2000).



*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad. **Albert Einstein** (1879-1955)*

## CAPITULO I. **ANTECEDENTES GENERALES.**

## 1. Introducción.

La espectroscopía vibracional constituye una de las herramientas más poderosas e informativas en la caracterización de estructuras proporcionando una información estructural específica, la "huella digital", de cada sistema molecular estudiado en los tres estados de la materia<sup>1</sup>.

Con el advenimiento de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FT-IR se ha ganado, entre otras características instrumentales importantes, una mayor intensidad de energía sobre la muestra; esto facilita: 1) la obtención de espectros óptimos de materiales muy absorbentes, 2) la rapidez con la que se registra un espectro, permitiendo de esta forma la obtención de espectros de sistemas inestables, 3) la exactitud con la que se hacen las mediciones (frecuencia, intensidad relativa, ancho medio, etc.) y en particular 4) la posibilidad de barrer regiones espectrales en el lejano y cercano infrarrojo.

La espectroscopía Raman durante la década de los setenta, sufrió un enorme desarrollo con la aparición de los sistemas láser, lo que permitió disponer de una fuente de irradiación más intensa, dando lugar a un aumento de la emisión Raman.

El perfeccionamiento de accesorios espectroscópicos FTIR y Raman como la polarización de haces, la reflexión especular, entre otros, apoyados por el desarrollo de los programas computacionales para el tratamiento de datos, permiten el estudio estructural de sistemas complejos, tanto por su tamaño como por sus características físicas y químicas, estabilidad y reactividad, en los diversos estados de la materia.

En estos días, la espectroscopía vibracional es utilizada en el estudio de moléculas adsorbidas sobre superficie e interfaces, que pueden amplificar la absorción y la emisión de la radiación electromagnética.

Durante los setenta, el empleo de superficies metálicas supuso una segunda revolución de la espectroscopía Raman al aumentarse de forma adicional la radiación Raman emitida por la muestra. Desde entonces esta última técnica, conocida con el nombre de Espectroscopía SERS ha sido el centro de atención de un gran número de grupos de investigación en el mundo y ha permitido abrir nuevos horizontes en el ámbito de la aplicación de la espectroscopía Raman.

La espectroscopía SERS, es una técnica basada en la intensificación de la señal Raman procedente de una molécula cuando ésta se encuentra adsorbida física o químicamente sobre una superficie metálica rugosa. Plata, oro y cobre son los metales que se utilizan con mayor frecuencia como soportes o superficies activas SERS.

En 1973, Fleischmann *et al.*<sup>2</sup> observaron por primera vez el efecto SERS de la piridina, utilizando como soporte un electrodo de plata. Posteriormente van Duyne & Jeanmarie<sup>3</sup> y Albrecht & Creighton<sup>4</sup> sugirieron que este enorme aumento de la dispersión inelástica era producto de una gran intensificación del campo electromagnético en las inmediaciones de la superficie metálica, sobre la cual se encontraba adsorbida la piridina. Esta interpretación se conoce como el modelo electromagnético del efecto SERS.

Surgieron otros modelos, entre ellos el más aceptado fue el denominado modelo químico o de transferencia de carga<sup>5-7</sup>, basado éste en

un efecto de la emisión Raman resonante resultante de la interacción entre la molécula adsorbida y el metal. Se puso de manifiesto desde el comienzo la necesidad de una superficie rugosa como requisito necesario para que tuviera lugar el fenómeno. Los estudios teóricos realizados por diversos autores así lo corroboraron <sup>8-10</sup>.

Otto *et al.*<sup>11</sup> dieron una interpretación diferente del modelo químico, según la cual, además de la rugosidad a gran escala necesaria para la observación del efecto, existe un mecanismo adicional de intensificación basado en la presencia sobre la superficie, de centros activos de dimensiones atómicas.

Posteriormente se descubrió que la intensificación que se origina en presencia de superficies metálicas, podía ser mucho mayor si la longitud de onda con que se excita la muestra coincide con una transición electrónica de la molécula <sup>12-15</sup>. La espectroscopía de Resonancia Raman intensificada por superficie (Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering, SERRS), combina la intensificación provocada por la presencia del metal y la debida al efecto resonante de la propia molécula.

Se cree que la intensificación total de la señal Raman es un resultado de una combinación de varios efectos electromagnéticos y químicos entre la molécula y la superficie <sup>16</sup>. El plasmón superficial asociado con la resonancias colectivas inducidas por la luz sobre la superficie metálica rugosa, es uno de los efectos electromagnéticos que se creyó contribuía al fenómeno SERS <sup>17,18</sup>.



Aunque se tienda a considerar que ambos efectos se dan simultáneamente, no existe acuerdo acerca de la contribución de cada uno de ellos en el factor de intensificación total.

Superficies metálicas de oro, plata o cobre, tienen la banda  $d$  bajo el nivel de Fermi e intensifican las señales vibracionales. Los plasmones superficiales están asociados con excitaciones colectivas de los electrones en las partículas metálicas. Particularmente, en las soluciones coloidales de plata o depósitos metálicos del tipo islotes metálicos, la banda correspondiente a los plasmones superficiales cae en la zona del infrarrojo cercano <sup>19,20</sup>.

Las características que hacen del efecto SERS una herramienta apropiada para el estudio estructural y dinámico de muchas moléculas, derivan principalmente de su selectividad y sensibilidad. Gracias al aumento de la intensidad de la radiación Raman, es posible obtener espectros Raman con alta resolución, de soluciones muy diluidas, pudiendo trabajar frecuentemente en un intervalo de concentraciones muy amplio, de  $10^{-4}$  a  $10^{-15}$  M. Esta ventaja hace posible el estudio vibracional de moléculas cuya solubilidad en agua es muy baja. Por efecto de la amplificación, debido a la presencia de la superficie metálica rugosa, se puede obtener un espectro Raman de aquellos compuestos que presentan una sección eficaz Raman baja, y en general una elevada fluorescencia.

Un subterfugio al problema de la fluorescencia es el empleo de una fuente de excitación en el infrarrojo cercano NIR. La espectroscopía FT-

Raman<sup>21-24</sup>, empleando como radiación una línea láser en el NIR, permite el estudio de un gran número de materiales altamente fluorescentes.

En el desarrollo de la espectroscopía SERS las predilecciones en cuanto al uso de los distintos sustratos metálicos ha ido cambiando. En un comienzo fueron los electrodos metálicos los soportes más empleados, como lo confirman las numerosas publicaciones aparecidas en la segunda década del desarrollo de esta técnica<sup>25,26</sup> constituyendo entre el 1983-1986 el 50% del volumen total de artículos dedicados a SERS. Sin embargo, en los últimos años se produce un mayor uso de los sistemas coloidales<sup>27-29</sup>. Gran número de investigaciones están dedicadas a la comprensión y mejora de las propiedades nanoscópicas y de la morfología de estas superficies<sup>30-32</sup>.

Los coloides fueron empleados en SERS por primera vez por Creighton<sup>33</sup>. En general, se obtienen por reducción química de una disolución acuosa del metal en estado iónico mediante agentes químicos como: citrato trisódico<sup>34</sup>, NaHB<sub>4</sub><sup>35</sup>, colorantes<sup>36</sup>, y EDTA<sup>37</sup>. Aunque los coloides más usados son el oro y la plata, también se han utilizado como soportes coloidales el cobre<sup>38</sup> y metales alcalinos<sup>39</sup>.

Se han informado procedimientos para preparar superficies SERS-activas con la rugosidades y estructura previamente bien definida<sup>40,41</sup>. Se han descrito métodos que usan el papel filtro cubierto con esferas de plata nanométricas<sup>42</sup>.

La espectroscopía infrarroja intensificada por superficie (Surface-Enhanced Infrared Absorption, SEIRA) fue observada e investigada por

Harstein<sup>43</sup> utilizando islotes de plata y oro. Hatta *et al.*<sup>44</sup> publicaron la intensificación de la absorción infrarroja de especies en monocapas evaporadas sobre películas delgadas de Ag. Después de aproximadamente siete años. Osawa e Ikeda<sup>45</sup> sugirieron una contribución electromagnética y química al efecto total de intensificación.

La aplicación de la espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción (RAIRS) fue desarrollada por Greenler<sup>46,47</sup> y Francis *et al.*<sup>48</sup> en los setenta, para la caracterización de superficies metálicas. Ellos definieron la dependencia de un espectro de reflexión sobre las funciones ópticas de los adsorbatos y sustratos metálicos y sobre el ángulo y polarización de la luz incidente. Greenler también realizó la formulación matemática que describe una superficie metálica cubierta por una monocapa adsorbida<sup>46,47</sup>.

El perfeccionamiento de soportes SERS y SEIRA constituye un campo de investigación muy atractivo, generando un gran número de publicaciones dedicadas a la obtención de nuevas superficies, así como a la optimización de las ya existentes<sup>38,49,50</sup>. El objeto de la mayor parte de estos estudios ha sido la obtención de superficies más resistentes, reproducibles y de bajo costo.

Desde los primeros estudios SERS, realizados con piridina sobre electrodos rugosos de plata, se han llevado a cabo estudios SERS sobre metales de diferente naturaleza: plata, oro, cobre, litio, potasio, sodio, indio, aluminio, platino, rodio, etc. De entre ellos, la plata ha sido la más estudiada, siendo el metal más eficiente desde el punto de vista SERS, aunque se ha

observado que los metales alcalinos dan señal SERS comparable a la obtenida cuando se emplean superficies de plata.

El efecto SERS parece ser mayor cuando la superficie metálica presenta cierta rugosidad. Los soportes más usados han sido, 1) electrodos metálicos sometidos a uno a más ciclos de oxidación-reducción, lo que genera una rugosidad en la superficie. En su preparación influyen varios factores: la cantidad de corriente que pasa a través del electrodo, la evolución de burbujas de  $H_2$  antes de producir la rugosidad en la superficie, y la activación eléctrica o no del electrodo durante el ciclo. 2) Películas de partículas metálicas aisladas consistentes en partículas pequeñas (5-15 nm) normalmente depositadas sobre un soporte de vidrio, Ge, etc. Se obtienen mediante evaporación de una pequeña cantidad de metal sobre un soporte templado ( $150^\circ C - 200^\circ C$ ). La elevada temperatura aumenta la movilidad de los átomos metálicos, provocando que los núcleos crezcan a modo de islotes metálicos. 3) Películas depositadas en frío obtenidas a partir de vapor metálico el que se deposita sobre un soporte frío, normalmente por debajo de 120 K, y a veces por debajo de 30 K. Se forma una película rugosa como resultado de la escasa movilidad de los átomos metálicos. 4) Coloides metálicos preparados mediante reducción de una sal metálica por un agente reductor, bien en medio acuoso o bien en medio orgánico según la naturaleza del metal. Los coloides son sistemas inestables, y de un diámetro variable <sup>38,49,51-53</sup> según la naturaleza del metal y también debido a la tendencia de las partículas coloidales a agregarse, especialmente cuando se añade un adsorbato.



Numerosas moléculas de tipo orgánicas y organometálicas han sido investigadas mediante el uso de los fenómenos SERS y SEIRA <sup>54,55</sup>.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos PAHs, sistemas moleculares de interés en esta tesis, están presentes en el aire, en espacios abiertos, encontrándose en concentración de algunos nanogramos por m<sup>3</sup>, multiplicándose por 10 en ambientes contaminados. En este estado provienen de la quema incompleta de compuestos con carbono y las elevadas concentraciones en interiores provienen principalmente del humo de cigarrillos y de la combustión de madera y carbón.

Los PAHs que permanecen mas tiempo en el aire son aquellos de menos de 4 anillos bencénicos; al cabo de un día se degradan a través de una serie de reacciones de radicales libres que comienzan con la adición de un radical OH<sup>•</sup> a un doble enlace CC. Los PAHs de mayor tamaño se condensan rápidamente debido a su baja presión de vapor y son adsorbidos en superficies de hollín y partículas de ceniza, excelentes adsorbentes de partículas gaseosas en rangos entre PM10 y PM2.5, las que pueden llegar fácilmente a los pulmones. PM es la sigla de material particulado. El hollín es de la familia de los compuestos del grafito, compuesto de diminutos cristales, cada uno de los cuales está formado por capas planas de átomos de carbono. El grafito es el de mayor tamaño de la familia de los PAHs.

En el agua, los PAHs son serios contaminantes. Se originan, por ejemplo, en la obtención de creosota a partir de alquitrán, la que se usa en la preservación de madera. En los años ochenta se descubrió en Canadá que langostas de criaderos en los que se usaban estas maderas tratadas estaban

contaminadas con PAHs. También están presentes en ambientes acuáticos donde se ha producido derrames de combustibles. En el agua potable, la cantidad típica es de algunos nanogramos por litro, pudiendo acumularse en los tejidos grasos, tal como ha sido detectado en algunos organismos marinos; se ha sugerido que problemas de hígado y tumores en peces, están asociados a la acción carcinogénica de los PAHs.

A pesar de que los PAHs constituyen aproximadamente el 0.1% del material particulado en la atmósfera, su existencia como contaminante es de preocupación, ya que muchos de ellos son compuestos cancerinógenos, al menos en pruebas de animales. Los mas conocidos de los carcinogénicos son el benzo(a)pireno y el benzo(a)antraceno, aumentando esta característica en PAHs donde alguno de los átomos de hidrógeno ha sido reemplazado por  $\text{CH}_3$ .

El análisis químico los de PAHs ha estado centrado en métodos cromatográficos <sup>56</sup>. Se han reportado una serie de trabajos relacionados con espectros IR y Raman de PAHs <sup>57-64</sup>. En trabajos recientes se ha aplicado la espectroscopía Raman a la detección de PAHs mediante el uso del SERS <sup>65,66</sup>. Sin embargo, los espectros informados en esos trabajos corresponden más bien al de los microcristales de los analitos, los que se forman naturalmente en los procesos de depósito sobre electrodos e islotes metálicos utilizados. En todo caso, la detección directa de PAHs por estos métodos no es selectiva.

La disposición estructural de bahía en los PAHs potencia el grado de reactividad bioquímica, mientras que la incorporación de grupos  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$

en los nitropirenos y dinitropirenos está asociada a propiedades mutagénicas<sup>67-70</sup>.

Los derivados nitrados de los PAHs, los NPAHs, integrantes de la gran familia de los PAHs, son producto de reacciones fotoquímicas en la atmósfera entre NO<sub>x</sub> y PAHs; los encontramos en el ambiente particulado<sup>71-73</sup>, partículas de descarga de diesel<sup>74,75</sup>, negro de humo y toners de xerografía<sup>76,77</sup>.

En comparación con los datos vibracionales sobre PAHs, los de NPAHs son menos abundantes. Juchnovski y Andreev<sup>78</sup> informaron los espectros IR de 38 nitrocompuestos, incluyendo algunos de NPAHs. Li *et al.*<sup>57</sup> determinaron en un estudio Raman la orientación del grupo nitro en varios NPAHs los que se detallan en el Capítulo III. Los datos de despolarización Raman de algunos de esos compuestos en solución indican que el grupo nitro es coplanar al cromóforo PAHs mientras que el grupo NO<sub>2</sub> está perpendicular en otros. Datos de rayos-X indican que el sustituyente NO<sub>2</sub> es casi perpendicular en 9-nitroantraceno<sup>79</sup>.

Enlow *et al.*<sup>80</sup> realizaron un estudio SERS de los NPAHs 1-nitropireno, 9-nitroantraceno, 2-nitronaftaleno y 2-nitrofluoreno; esa investigación estuvo orientada a la búsqueda de un sustrato de plata apropiado, pero con propósitos analíticos. En el trabajo de Enlow *et al.*<sup>80</sup> no hay una interpretación acerca del mecanismo de interacción y de la orientación de los absorbatos sobre esas superficies. Se entiende en esta tesis que esa interpretación debería ser útil en la determinación de nuevos sustratos para la detección analítica de esos importantes contaminantes

---

químicos. En efecto la determinación del mejor sustrato es un paso inicial importante en el diseño de posibles sensores que estén basados en la espectroscopía vibracional amplificada por superficie.

Se ha informado sobre correlaciones entre la presencia de NPAHs en los extractos medioambientales y actividad mutagénica <sup>81,82</sup>. Un estudio informa sobre la actividad cancerígena de algunos NPAHs en ratas <sup>83</sup>.

Debido a la importancia biológica y medioambiental de estos compuestos NPAHs, se ha desarrollado una variedad de técnicas analíticas para la identificación y cuantificación de estas especies. La mayoría de estas técnicas involucra los métodos cromatográficos tales como, cromatografía-espectroscopía de masa <sup>74</sup>, la cromatografía gaseosa en capilares de vidrio <sup>84</sup>, cromatografía líquida de alta presión <sup>73</sup>. En este sentido se ha evaluado en esta tesis la posibilidad de utilizar una técnica de detección basada en la dispersión Raman amplificada por superficie (SERS) técnica que usa una superficie metálica rugosa como sustrato amplificador de las señales Raman.

## 1.2. Hipótesis, Objetivos y Metodología

### 1.2.1. Hipótesis.

La hipótesis está fundamentada en la aplicabilidad analítica de la espectroscopía vibracional intensificada por superficie Raman (SERS) e infrarroja (SEIRA) para la detección y caracterización de contaminantes tipo PAHs y NPAHs.

En general se estima que las técnicas SERS y SEIRA son apropiadas para lograr la amplificación de bandas fundamentales de esos compuestos en concentraciones muy bajas, y que son técnicas adecuadas para inferir acerca de la orientación y organización de las moléculas sobre las superficies.

En particular, el aumento del sistema  $\pi$  por extensión del PAH con grupos bencénicos o nitro, o de similares características estructurales, debería favorecer la interacción con la superficie metálica. El incremento de la conjugación electrónica por aumento del tamaño del hidrocarburo, asociado con el desplazamiento de la banda de absorción hacia el rojo, disminuiría la brecha entre sus orbitales moleculares ocupados de mayor energía y los desocupados de menor energía LUMO. Los electrones libres de la capa de conductancia de la superficie ocuparán los orbitales moleculares desocupados de más baja energía del hidrocarburo bajando su energía y estabilizando la interacción adsorbato-substrato.

Se postula entonces que la presencia del grupo nitro debería favorecer la interacción con la superficie metálica, actuando como un

ensamblador entre la parte metálica polar de la superficie y el fragmento aromático PAH.

Además, la existencia de una banda de absorción en la región visible es un incentivo para el uso de la resonancia Raman, efecto que sumado a los factores de intensificación de los efectos de superficie aumenta la señal Raman en varios órdenes de magnitud. Esto permitiría distinguir los PAHs y sus nitroderivados aún en presencia de otros compuestos orgánicos con una gran sección eficaz de Raman.

Finalmente, la existencia de diferentes conformaciones del grupo nitro en los NPAH debe ser una variable importante en la eficiencia de una interacción adsorbato-substrato.



## 1.2.2. Objetivos.

### 1.2.2.1. Objetivos generales

Detectar e identificar trazas de PAHs y sus nitroderivados a través de la espectroscopia vibracional (IR y Raman) intensificada por superficies.

Aplicar la espectroscopía vibracional intensificada por superficie SERS y SEIRA como una herramienta para la detección e identificación de PAHs y NPAHs al nivel de trazas.

Interpretar e inferir de los espectros SERS y SEIRA el grado de orientación y organización de las moléculas sobre las superficies metálicas.

Utilizar la espectroscopía de reflexión-absorción RAIRS para investigar acerca de la influencia de la superficie sobre la estructura y organización de las moléculas adsorbidas.

### 1.2.2.2. Objetivos específicos

1. Identificar y caracterizar espectroscópicamente los sistemas moleculares PAHs y NPAHs, mediante los espectros UV-visible, IR, Raman y de resonancia Raman RRS.

2. Representar el espectro vibracional (Frecuencia, Intensidad y Ancho de banda) mediante cálculos computacionales para cada sistema molecular aislado.

3. Detectar y caracterizar los sistemas moleculares PAHs y NPAHs mediante la interpretación de sus espectros SERS y SEIRA.

4. Establecer a partir de los espectros SERS, SEIRA y particularmente de los espectros RAIRS el grado de orientación y organización de los sistemas moleculares sobre superficie metálica lisa tipo espejo.

5. Representar el espectro vibracional de la interacción adsorbato-substrato, mediante cálculos computacionales para modelos del tipo complejo adsorbato-substrato.

6. Inferir a partir del conjunto de resultados los posibles mecanismos responsables de la amplificación de señales vibracionales involucrados en la interacción adsorbato-substrato.



### 1.3. Metodología.

1. Registro de espectros de absorción UV-Visible de los compuestos en disoluciones a distintas concentraciones.
2. Registro de espectros IR de los compuestos dispersos en KBr.
3. Registro de espectros Raman de sólidos a diferentes longitudes de onda de excitación láser (LL) LL=488 nm, 514,5 nm, 633 nm, 780 nm y 1064 nm.
4. Preparación y caracterización de superficies metálicas tipo películas delgadas evaporada y coloide.
5. Registro e interpretación de espectros SERS, SEIRA y SERRS de los compuestos depositados sobre diferentes superficies.
6. Registro RAIRS de los compuestos depositados sobre películas metálicas lisas tipo espejo.
7. Cálculos teóricos incluyendo ACN (Análisis de Coordenadas Normales), PM3 (semi-empíricos), HF (ab initio) y DFT (ab initio), y subrutina de modelación de espectros teóricos, para los sistemas aislados como para la interacción adsorbato-substrato.
8. Análisis y discusión de resultados en cada una de las etapas propuestas en esta metodología.

Referencias

- 1 R.Aroca and S.Rodríguez-Llorente, *J.Mol.Struct.*, **408-409**, 17-22 (1997).
- 2 M.Fleischmann, P.J.Hendra, and A.J.MacQuillan, *Chem.Phys. Lett.*, **26**, 163-166 (1974).
- 3 R.P.van-Duyne and D.L.JeanMarie, *J.Electroanal. Chem.*, **84**, 20 (1977).
- 4 M.G.Albrecht and J.A.Creighton, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 5215-5217 (1977).
- 5 E.Burstein, Y.J.Chen, C.Y.Chen, S.Lundquist, and E.Tosatti, *Solid State Commun.*, **29**, 567 (1979).
- 6 R.M.Hexter and M.G.Albrecht, *Spectrochim. Acta*, **53 A**, 233 (1979).
- 7 J.I.Gersten, R.L.Birke, and J.R.Lombardi, *Phys.Rev.Lett.*, **43**, 147 (1979).
- 8 M.Kerker, D.S.Wang, and H.Chew, *Appl.Opt.*, **19**, 3373 (1980).
- 9 D.S.Wang, H.Chew, and M.Kerker, *Appl.Opt.*, **19**, 2256 (1980).
- 10 J.I.Gersten, *J.Chem.Phys.*, **72**, 579 (1980).
- 11 A.Otto, J.Billmann, J.Eickmans, V.Ertürk, and C.Pettenkofer, *Surf.Sci.*, **138**, 319 (1984).
- 12 T.Watanabe and B.Pettinger, *Chem.Phys.Lett*, **89**, 501 (1982).
- 13 A.V.Baranov and Y.S.Boborich, *Opt.Spectrosc* **52**, 231 (1982).
- 14 P.Hildebrandt and M.Stockburger, *J.Chem.Phys*, **88**, 5935 (1984).
- 15 I.D.G.Macdonald and W.E.Smith, *Langmuir*, **12**, 706 (1996).
- 16 R.K.Chang and T.E.Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum Press, New York, 1982).
- 17 M.R.Philpot, *J.Chem.Phys.*, **62**, 1812 (1975).
- 18 T.L.Ferrell, *Phys.Rev.B:Condens.Matter*, **25**, 2930 (1982).
- 19 C.A.Jennings, J.Kovac, and R.Aroca, *J.Chem.Phys*, **96**, 1340 (1992).
- 20 C.A.Jennings, G.J.Kovacs, and R.Aroca, *Langmuir* **9**, 2151-5 (1993).
- 21 P.J.Hendra, *Spectrochimica Acta*, especial issue **46A** (1990).
- 22 P.J.Hendra, *Spectrochimica Acta*, especial issue **47A**, (1991).
- 23 P.J.Hendra, *Spectrochimica Acta*, especial issue **49A** (1993).
- 24 D.B.Chase and J.F.Rabolt, *Fourier transform Raman Spectroscopy*, Vol. cap 1 y 2 (1994).
- 25 M.W.Howard, R.P.Cooney, and A.J.Mcquillan, *J.Raman Spectrosc.*, **9**, 273 (1980).
- 26 R.Kotz and E.Yeager, *J.Electroanal. Chem.and Interfacial electrochem* **123**, 335 (1981).
- 27 B.Bozlee, S.Clark, S.Slaughter, M.McWatters, and Y.Choi, *J.Raman Spectrosc.*, **27**, 75 (1996).
- 28 K.C.Grabar, K.J.Allison, and B.E.Baker, *Langmuir*, **12**, 2353 (1996).
- 29 K.C.Grabar, R.G.Freeman, M.B.hommer, and M.J.Natan, *Anal.Chem.*, **34**, 735 (1995).
- 30 C.Rodger, W.E.Smith, G.Dent, and M.Edmondson, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* **5**, 791 (1996).
- 31 S.Sánchez-Cortés, J.V.García.Ramos, G.Morcillo, and A.Tinti, *J.Colloid Interface Sci.*, **175**, 358 (1995).
- 32 B.Vickova, X.Gu, and M.Moskovits, *J.Phys.Chem.B*, **101**, 1588 (1997).
- 33 J.A.Creighton, C.G.Blatchford, and M.G.Albrecht, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II*, **75**, 790 (1979).
- 34 P.C.Lee and T.J.Meisel, *J.Phys.Chem.*, **86**, 3391 (1982).
- 35 M.Carey-Lea, *Am.J.Sci.*, **37**, 479 (1989).
- 36 X.Zhai and S.J.Efrima, *J.Phys.Chem.*, **100**, 1779 (1996).
- 37 N.S.Lee, R.S.Sheng, M.D.Morris, and L.M.Schopfer, *J.Am.Chem.Soc.*, **108**, 6179 (1986).

- 38 J.A.Creighton, M.S.Alvarez, D.A.Weitz, S.Geroff, and M.W.Kim, *J.Phys.Chem.*, **87**, 4793 (1983).
- 39 K.Manzel, W.Schulze, and M.Moskovits, *Chem.Phys. Lett.*, **85**, 183 (1982).
- 40 J.P.Goudonnet, G.M.Begun, and E.T.Arakawa, *Chem.Phys.Lett.*, **92**, 197 (1982).
- 41 J.P.Goudonnet, T.Inagaki, R.J.Warmack, C.M.Buncick, and E.T.Arakawa, *J.Chem.Phys.*, in press.
- 42 T.Vo-Dinh, M.Y.K.Hiromoto, G.M.Begun, and M. R.L, *Anal.Chem.*, **56**, 1667-1670 (1984).
- 43 A.Harstein, J.R.Kirtly, and J.C.Tsang, *Phys.Rev.Lett.*, **45**, 201 (1980).
- 44 A.Hatta, Y.Suzuki, and W.Suëtaka, *Appl.Phys.A*, **35**, 135 (1984).
- 45 M.Osawa and M.Ikeda, *J.Phys.Chem.*, **95**, 9914 (1991).
- 46 R.G.Greenler, *J.Chem.Phys.*, **44**, 310 (1966).
- 47 R.G.Greenler and T.L.Slager, *Spectrochimica Acta*, **29A**, 193 (1973).
- 48 S.A.Francis and A.H.Ellison, *J.Opt.Soc.Am.* **49**, 131 (1959).
- 49 J.A.Creighton, *Surf.Sci.*, **124**, 209 (1983).
- 50 L.Markwort and P.J.Hendra, *J.Electroanal. Chem.*, **397**, 225 (1995).
- 51 O.Siiman, L.A.Bumm, R.Callaghan, C.G.Blachford, and M.Kerker, *J.Phys.Chem.*, **87**, 1014 (1983).
- 52 O.Siiman, *J.Phys.Chem.*, **87**, 315 (1983).
- 53 O.Siiman, A.Lapp, and M.Kerker, *Chem.Phys. Lett.*, **100**, 163 (1983).
- 54 B.Vickova, S.M.Barnett, T.Kanigan, and I.S.Butler, *Langmuir*, **9**, 3234 (1993).
- 55 X.Zhai and S.Efrima, *J.Phys.Chem.*, **100**, 10235 (1996).
- 56 T.Vo-Dinh, J.Fetzer, and A.D.Campiglia, *Talanta*, **47**, 93 (1998).
- 57 J.S.Li, P.P.Fu, and J.S.Church, *J.Mol.Structure.*, **550-551**, 217 (2000).
- 58 S.R.Landhoff, C.W.Bauschlicher Jr., D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **102**, 1632 (1998).
- 59 D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **98**, 4243 (1994).
- 60 D.M.Hudgins and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **99**, 3033 (1995).
- 61 D.M.Hudgins and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **99**, 8978 (1995).
- 62 F.C.Witteborn, S.A.Sandford, J.D.Bregman, L.J.Allamandola, and M.CohenD.Wooden, *J.Astrophys.*, **341**, 270 (1989).
- 63 G.C.Flickinger and T.J.Wdwiak, *J.Astrophys.*, **362**, L71 (1990).
- 64 B.N.Cyvin and S.J.Cyvin, *Spectrosc.Lett.*, **19**, 1161 (1986).
- 65 S.D.Stewart and P.M.Fredericks, *J.Raman Spectrosc.*, **26**, 629 (1995).
- 66 G.Vasilyuk, S.Maskevitch, and S.Podtynchenko, *J.Mol.Struct.*, **565-566**, 389 (2001).
- 67 W.Schmidt, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, (D. Reudel Publishing Co., Dortrecht, 1987).
- 68 H.Busch, *the molecular biology of cancer* (Academic, New York, 1974).
- 69 K.D.Bartle, M.L.Lee, and S.A.Wise, *Chem.Soc.Rev.*, **10**, 213 (1981).
- 70 L.B.Ebert, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Washington DC., 1988).
- 71 J.N.Jr.Pitts., K.A.K.Canwenberghe, D.Grosjern, J.P.Schmidt, D.R.Fitz, W.L.Jr.Belser, J.B.Knudson, and P. M. H. . *Science* **202**, 515 (1978).
- 72 C.Y.Wang, M.S.Lee, C.M.King, and P.O.Warner, *Chemosphere* **9**, 83 (1980).
- 73 J.Jager, *J.Chromatogr.*, **152**, 575 (1978).
- 74 D.L.Newton, M.D.Erickson, K.B.Tomer, E.D.Pellizzari, P.Gentry, and R.B.Zweidinger, *Environ.Sci.Technol.*, **76**, 206 (1982).
- 75 T.Riley, T.Prater, D.Schuetzle, T.M.Harvey, and D.Hunt, *Anal.Chem.*, **54**, 265 (1982).
- 76 W.L.Fitch and D.H.Smith, *Environ.Sci.Technol.*, **13**, 341 (1979).

- 
- 77 H.S.Rosenkraz, G.C.McCoy, D.R.Sanders, M.Butler, D.K.Kiriazides, and R.Mermeistein, *Science* **209**, 1039. (1980).
- 78 N.Juchnovski and G.N.Andreev, *Bulg.Acad.Sci.*, **16**, 1983 (1983).
- 79 J.Trotter, *Acta Crystallogr.*, **12**, 237 (1959).
- 80 P.D.Enlow, M.Buncick, R.J.Warmack, and T.Vo-Dinh, *Anal.Chem.*, **58**, 1119-1123 (1986).
- 81 T.R.Henderson, R.E.Royer, C.R.Clark, T.M.Harvey, and D.F.Hunt, *J.Appl.Toxicol.*, **2**, 231 (1982).
- 82 T.R.Henderson, A.P.Li, R.E.Royer, and C.R.Clark, *Environ.Mutat.*, **3**, 211 (1981).
- 83 H.Ohgaki, N.Matsukura, K.Morino, T.Kawachi, T.Sugimura, K.Morita, H.Tokiwa, and T.Hirota, *Cancer Lett.*, **15**, 1 (1982).
- 84 T.Randalill, K.Kueseth, and G.Becher, HRC CC. *J.High Resolut.Chromatogr.Chromatogr.Comm.*, **5**, 19 (1982).
-

*Dar ejemplo no es la principal manera de influir sobre los demás, es la única manera. Albert Einstein (1879-1955)*

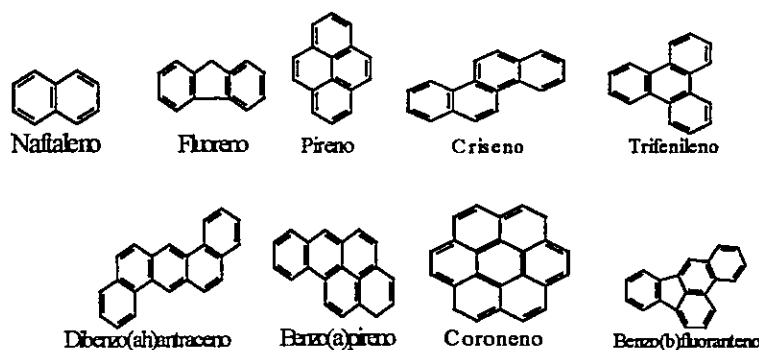
**CAPITULO II**  
**EXPERIMENTAL Y CALCULOS.**  
**RESULTADOS Y DISCUSION.**

## 2.1 Parte experimental

### 2.1.1. Reactivos y materiales

Todos los compuestos empleados en este trabajo procedieron de *Aldrich, Sigma Chemical Co.* Los compuestos utilizados fueron de calidad espectroscópica y se emplearon como sólidos o en disolución acuosa, sin purificación previa. Los materiales empleados en este trabajo fueron (Figura 2.1): a) Hidrocarburos aromáticos policíclicos, PAHs: naftaleno, fluoreno, pireno, criseno, trifenileno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(α)pireno, coroneno y b) Nitro-Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos, NPAHs: 1-nitronaftaleno, 2-nitrofluoreno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno.

#### a) PAHs



#### b) NitroPAHs

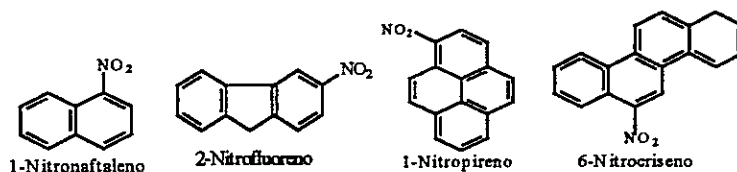


Figura 2.1 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos PAHs y nitroderivados NPAHs.

Todas las disoluciones acuosas que se emplearon para las medidas SERS y formación de coloides fueron preparadas con agua tridestilada; el empleo de agua menos pura condujo a coloides muy inestables, resultando espectros SERS de muy baja calidad. Con el fin de evitar interferencias por parte de posibles sustancias contaminantes que hubiera en el medio, todos los materiales de vidrio empleados fueron cuidadosamente lavados con mezcla crómica, enjuagados numerosas veces con agua destilada y finalmente con agua tridestilada.

Todos los metales (Ag, Au, Cu, etc.) empleados tanto para la fabricación o preparación de películas de partículas metálicas evaporadas al vacío, como para la fabricación de coloides ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ) fueron de origen *Aldrich*, *Sigma Chemical Co.*, *Merck* y *Filmad*.

### 2.1.2. Técnicas y equipos

En la realización de esta tesis se utilizaron las siguientes técnicas espectroscópicas: FT-Infrarrojo, Raman dispersivo y Micro Raman, FT-Raman, Reflexión-Absorción Infrarroja y Absorción UV-visible.

La mayor parte del instrumental utilizado en el desarrollo de esta tesis y que se detallan en este capítulo pertenecen a los grupos donde se desarrolló esta tesis: Instituto de estructura de la Materia, CSIC, España; Materials & Surface Science Group, University of Windsor, Canada; Facultad de Física, Química y Biología, UNESP, Brasil y Laboratorio de Espectroscopía Vibracional, Facultad de Ciencia, Universidad de Chile.

En esta sección se discuten los métodos empleados en la fabricación de coloides metálicos y de películas metálicas evaporadas a alto vacío, siendo éstas las superficies activas utilizadas en las espectroscopías SERS, SEIRA y RAIRS.

### 2.1.2.1. Espectroscopía infrarroja.

La espectroscopía infrarroja convencional mide la intensidad de la radiación en función de la frecuencia (o del número de onda). Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. Los instrumentos FT miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente <sup>1</sup>. La característica esencial de la técnica FT es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal/ruido (*S/R*) en relación a la espectroscopía Infrarroja convencional.

Los componentes principales de un sistema por transformada de Fourier son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida.

Los espectros IR en esta tesis fueron obtenidos con diferentes espectrofotómetros: FTIR Perkin-Elmer 1725X y FTIR Perkin-Elmer 2000 (Figura 2.2); este último cuenta con un detector DTGS, ambos conectados a PC dotados, a su vez, del programa IRDM que facilita la adquisición y manipulación de los datos.





Figura 2.2 FTIR Perkin-Elmer 2000

En ambos casos se ha utilizado un separador de haz el que consiste en una película de Myllar de  $6\ \mu\text{m}$ . Se han utilizado diferentes resoluciones ( $4, 8$  y  $16\ \text{cm}^{-1}$ ) en los registros y 1024 barridos como máximo. Todas las muestras sólidas fueron analizadas como pastillas empleando KBr como material dispersante (100 mg de KBr y 1 mg de los compuestos), y sobre soportes tales como monocristal de KBr, ZnS y KRS-5.

Además se ha utilizado un espectrofotómetro FT-IR Bruker Equinox 55 (Figura 2.3) dotado con tres detectores DTGS y dos MCT enfriados por aire líquido. El instrumento Bruker consta de un microscopio externo IRscope II de la serie de HYPERION, adecuado para experimentos de microanálisis.

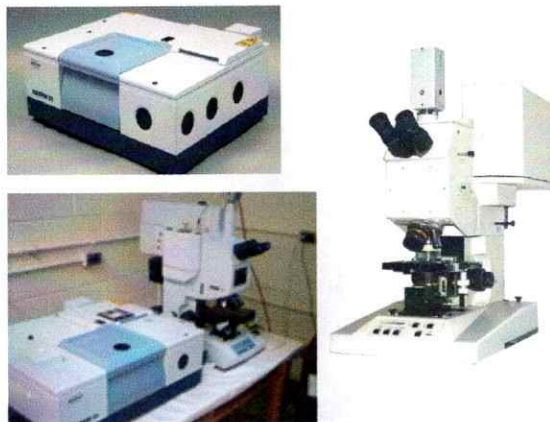


Figura 2.3 Espectrofotómetro FT-IR Bruker Equinox 55 con microscopio IRscope II de la serie HYPERION.

El instrumento Bruker IRscope II permite controlar por computador las funciones reflexión, transmisión, VIS, IR, o IR/VIS. El microscopio adjunto permite desplegar imágenes reales de una muestra en una pantalla de video, usando la estación de muestras controlada por computador en el eje X/Y. Este instrumento posee una alta calidad óptica, la que junto al hardware y software OPUS y un paquete integrado de Video, Mapa y 3D permiten la adquisición, evaluación y presentación de datos multidimensionales. Todos los datos fueron manipulados con el programa OPUS.

#### 2.1.2.2. Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción (RAIRS).

En el registro espectral RAIRS se utilizó un accesorio WeeMax de ángulo variable de Tecnología Pike, el cual fue montado sobre el banco óptico del espectrofotómetro Perkin Elmer 2000. Se varió el ángulo de incidencia entre  $40^\circ$  y  $80^\circ$  con relación a la normal. La adquisición y manipulación de los datos se realizó a través del programa IRDM.

En el registro de espectros RAIRS también se utilizó un accesorio Autosegall de ángulo variable (Figura 2.4) instalado en el banco óptico del espectrofotómetro Bruker Equinox 55, variando el ángulo entre  $0^\circ$  y  $88^\circ$ .



Figura 2.4 Accesorio Autoseagull montado sobre el banco óptico del Bruker Equinox 55, controlado automáticamente. Utilizado en registros de reflexión-absorción, RAIRS.

Se ha utilizado principalmente un detector MCT enfriado por aire líquido. También se registraron medidas utilizando el microscopio IRscope II con luz P/S-polarizada con el objeto de inferir acerca de la orientación y organización de los sistemas moleculares sobre superficies metálicas tipo espejo.

### 2.1.2.3. Espectroscopía Raman dispersiva y micro-Raman.

En la obtención de los espectros SERS se utilizó un espectrofotómetro dispersivo Raman Jovin-Yvon U-1000 (Figura 2.5), y un micro-Raman Renishaw RM2000 en línea (Figura 2.6).

Como fuentes de excitación se utilizaron láseres de  $\text{Ar}^+$  (líneas 514.5, 488, 458 nm) y  $\text{Kr}^+$  (líneas 568, 647 y 676 nm). Para la obtención de los espectros SERS sobre coloides de plata se usó la línea 514.5 nm como fuente de excitación; el máximo de absorción de los plasmones de superficie del coloide está entre 550 y 600 nm. Debido a la dependencia de la intensidad de dispersión con  $\nu^4$  esta línea permite el aumento de la

intensidad del espectro SERS de manera considerable. Esta última línea de excitación no permite la obtención de espectro SERS cuando se utilizan coloides de oro, lo que está de acuerdo con el hecho de que los plasmones superficiales de este metal están representados por una banda menos extensa que en el caso de coloides de plata. Su absorción en el visible, a medida que la longitud de onda de excitación se desplaza hacia el azul, decae muy rápidamente. Los espectros SERS sobre coloides de oro se obtuvieron utilizando las líneas 647 y 676 nm, debido a las condiciones de resonancia de los plasmones activos, los cuales presentan un máximo de absorción a 520 nm.

Las medidas espectroscópicas SERS utilizando coloides, fueron llevadas a cabo en tubos capilares de 2 mm de diámetro. La potencia del láser sobre la muestra fue de 60 mW. Para la obtención de espectros Raman convencionales de muestras sólidas se emplearon capilares de 1 mm de diámetro.

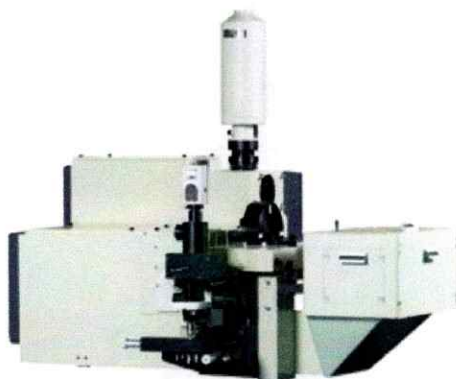


Figura 2.5 Espectrofotómetro dispersivo Raman Jovin-Yvon U-1000.

Las rendijas del monocromador se modificaron hasta obtener una resolución espectral de  $5 \text{ cm}^{-1}$ . En el caso de las muestras en estado sólido se emplearon filtros interferenciales con el fin de eliminar las líneas del

plasma procedentes del láser. El espectrofotómetro está dotado de un sistema de detección que consiste en un fotomultiplicador *Products for Research inc. (USA)* Modelo 1140, el cual opera como un contador de fotones. Este equipo está conectado a un PC dotado del programa PRISM versión 2.0 que facilita la adquisición y manipulación de los datos.

También los espectros Raman, Raman resonante (RRS) y SERS fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Renishaw RM2000 (sistema micro-Raman) provisto de un computador con una estación-control 3 ejes (XYZ) con fase motorizada, Figura 2.6. El RM2000 usa un microscopio Leica (serie DMLM) el cual está equipado con una CCD refrigerada eléctricamente ( $-70^{\circ}$ ). El espectrógrafo está equipado con una rejilla con  $1200 \text{ mm}^{-1}$  y con un filtro óptico adicional. Las líneas láser se enfocaron sobre las muestras a través de un objetivo de inmersión 50X (40X, 0.80NA) que colectaba la radiación dispersada en una óptica llamada *backscattering geometry*.



Figura 2.6 MicroRaman Renishaw RM2000 en línea.

Se registraron los espectros Raman con  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolución usando las líneas láser de 514.5 nm de un Spectra-Physics (Lexel 95), 632.8 nm He-Ne (Modelo 127) y 780 nm (Renishaw).

Para la línea láser de 514.5 nm, la potencia del láser sobre la muestra fue variada desde 0.8 mW ( $8.00 \times 10^4$  W/cm<sup>2</sup>) a 0.05 mW ( $5.00 \times 10^3$  W/cm<sup>2</sup>). Para los registros de monocapas de islotes metálicos (películas metálicas) plata, oro, y mezclas de estos metales, la potencia del láser se redujo a 0.05 mW, esto es, para evitar la fotodescomposición de la muestra. Para compensar la reducción de la potencia de la línea láser, se hicieron entre 20 y 40 acumulaciones. Incluso bajando el poder del láser, no podría prevenirse completamente la descomposición del material a estudiar; evidencia de esto es la aparición de nuevas bandas. Estos instrumentos cuentan con un microscopio con objetivos de inmersión de 50XL que permiten enfocar la línea del láser hacia la superficie de la película monocapa o registrar señales menores a los nanolitros. Todos los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente. Se realizaron adquisición y análisis de datos usando el software WIRE para Windows y el software GRAMS/32 y GRAMS/7.0 de la Industria Galactic.

### 2.1.2.4. Espectroscopía Raman.

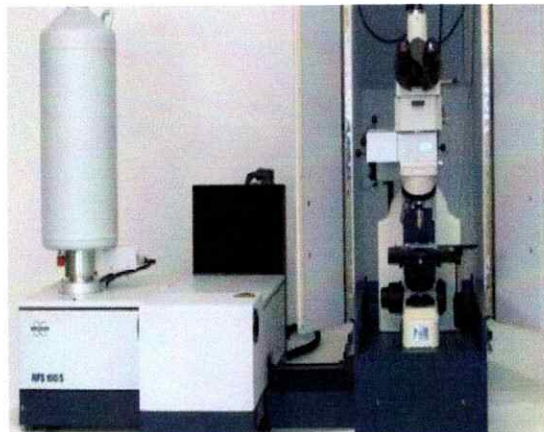


Figura 2.7 Espectrofotómetro FTRaman Bruker RSF 100/S.

Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro FTRaman Bruker, (Figura 2.7) modelo RSF 100/S. Este aparato está conectado a un PC, dotado del programa OPUS 3.0 de adquisición y manipulación de datos.

La fuente usada es un láser Nd:YAG, el cual tiene una línea a 1064 nm ( $9395\text{ cm}^{-1}$ ). El uso de este láser en el infrarrojo cercano (NIR) hace que la intensidad de la luz dispersada sea 16 veces menor que cuando se usa un láser en el visible de 514.5 nm; esto se debe a que la sección transversal de la dispersión Raman <sup>2,3</sup> obedece a la un factor que corresponde a la frecuencia elevada a la cuarta potencia ( $\nu^4$ ). La máxima potencia del láser es de alrededor de 5W, sin embargo generalmente se usa una potencia de 1W.

En la espectroscopía FTRaman se usa un láser en el infrarrojo cercano (NIR), específicamente un láser Nd/YAG que tiene una línea a 1064 nm.

El detector más usado en los instrumentos FT-Raman es el de arseniuro de indio y galio (IGA, indio galio arsénico). Un detector de 1mm tiene un nivel de ruido del orden de  $10^{-14}$  o menor cuando es enfriado.

Otro detector es el de germanio (Ge) de muy alta pureza. El nivel de ruido en este detector se aproxima a  $10^{-15}$  y pueden obtenerse espectros hasta  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Desgraciadamente, es susceptible a la radiación cósmica y por tanto se debe proteger para obtener una señal adecuada.

La Figura 2.8 muestra un diagrama de la óptica usada en un espectrómetro FT-Raman. Se observa que la radiación del láser se dirige a la muestra por medio de una lente.

El espejo parabólico recoge la luz dispersada haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y otro fijo) que componen la parte interferométrica.

Después de esto, la radiación pasa a través de una serie de filtros dieléctricos para luego ser enfocada en un detector de Ge enfriado con nitrógeno líquido. El detector envía una señal a un sistema computacional, el cual se encarga de convertir el interferograma en un espectro convencional por medio de una transformada de Fourier.



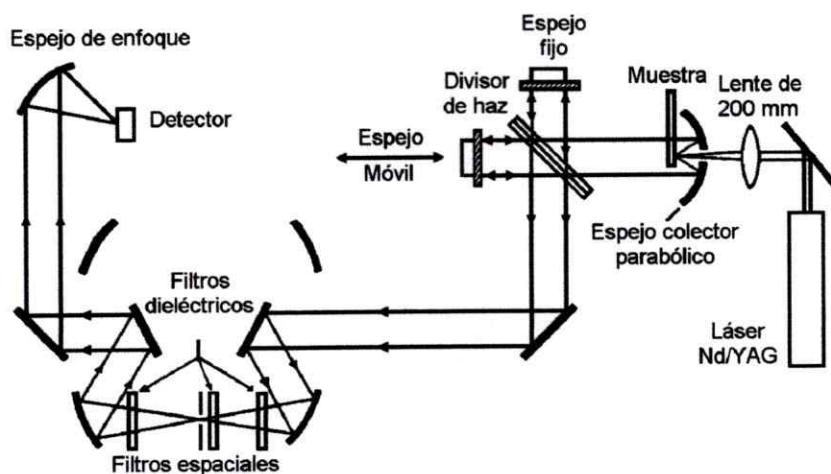


Figura 2.8 Diagrama óptico de un espectrómetro por transformada de Fourier.

### 2.1.2.5. Espectrofotometría ultravioleta-visible.

Los espectros de absorción de los coloides y de los sistemas moleculares estudiados en esta tesis fueron registrados en disolución acuosa, utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2100, empleándose como soporte células de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

Los espectros UV-vis de las disoluciones de los PAH y sus nitro derivados, NPAH, así como de las películas metálicas evaporadas fueron registrados en un espectrofotómetro Varian Cary 50 UV-vis (Figura 2.9).



Figura 2.9 Espectrofotómetro Varian Cary 50 UV-vis.

Este instrumento es dispersivo temporal. Contiene una lámpara de xenón continua, la que sólo se enciende cuando está adquiriendo puntos de los datos previniendo la degradación de muestras fotosensibles. Permite además registrar 80 datos por segundo. El selector de longitud de onda consiste en un monocromador con un motor controlador del sistema que barre la región espectral de interés a una velocidad constante. Un detector fotoeléctrico facilita la detección de la energía radiante.

El rango espectral en este instrumento es 190-1100 nm. La adquisición de los datos fue llevada a cabo con un software de WinUV para Windows; los datos fueron manipulados usando el software de *Industries Galactic GRAMS/32*.

### 2.1.3. Métodos de preparación de superficies coloidales

El uso de nanopartículas metálicas puede aumentar la intensidad del espectro infrarrojo y Raman, permitiendo la detección de cantidades que pueden llegar al límite de una molécula, Single Molecule Detection SMD. El SERS resonante (SERRS, Surface-Enhanced Raman Resonance Scattering)<sup>4,7</sup>, en condiciones especiales de resonancia permite la detección de una molécula<sup>7,8</sup>.

La eficiencia de una nanoestructura metálica o superficie amplificadora de señales vibracionales está ligada a las características físico-químicas de la nanoestructura: rugosidad apropiada y/o adecuada al absorbato y características electrónicas determinadas.

Se fabricaron diversos tipos de superficies: a) películas delgadas de partículas metálicas evaporadas y superficies tipo espejo evaporadas al vacío de diferentes metales Fig. 2.10.a y b) coloides metálicos, Fig. 2.10.b

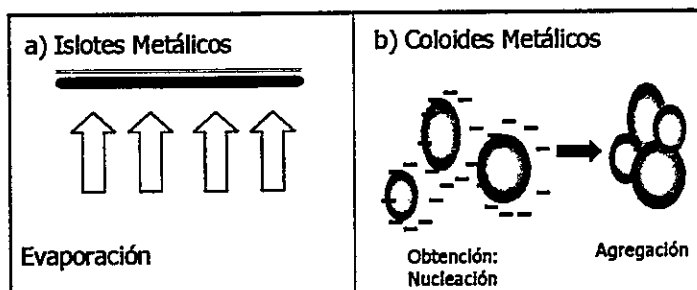


Figura 2.10 Tipo de superficies utilizadas en este estudio a) Película de islotes metálicos evaporados al vacío activas para SERS, SEIRA y RAIRS, y b) coloides metálicos.

### 2.1.3.1. Fabricación de coloides metálicos.

Desde el descubrimiento del fenómeno SERS, se ha buscado diversas posibilidades para preparar superficies activas diferentes a las películas de islotes metálicos evaporadas o a las películas electroquímicamente corrugadas. La idea es, obtener en fase acuosa partículas metálicas a partir de iones metálicos reducidos en un medio líquido.

Hay diferentes maneras de preparar coloides de plata, oro y cobre. Todos ellos mediante la reducción de los iones metálicos. Los dos procedimientos ampliamente más utilizados son: las reducciones con citrato trisódico o borohidruro de sodio como agentes reductores. En el trabajo experimental desarrollado se prepararon coloides de plata y de oro, utilizando agua triplemente destilada para hacer las soluciones primarias.

Los pasos de la preparación de los coloides de plata, oro y cobre fueron los que se describen a continuación.

### 2.1.3.1.2. Fabricación de coloides de plata.

#### 2.1.3.1.2.1. Coloide reducido con borohidruro.

Este método está descrito en la literatura<sup>9-14</sup>. Consiste en agregar 10 ml de nitrato de plata ( $10^{-3}$  M) gota a gota a una solución acuosa fría de 30 ml de borohidruro de sodio ( $2.0 \times 10^{-3}$  M) revolviendo constantemente. Importante es no agregar un exceso de nitrato de plata ya que la solución cambia de color, tendiendo a ennegrecerse. El color de estos coloides es amarillo-grisáceo; ellos son estables durante varios meses. Tienen una banda de absorción UV a 391 nm (Figura 2.11). La distribución de tamaños de las partículas coloidales varía de 10 a 50 nm.

La Figura 2.11 muestra dos espectros de absorción del coloide de plata preparado A) usando borohidruro como agente reductor y B) el mismo coloide después de dos meses.

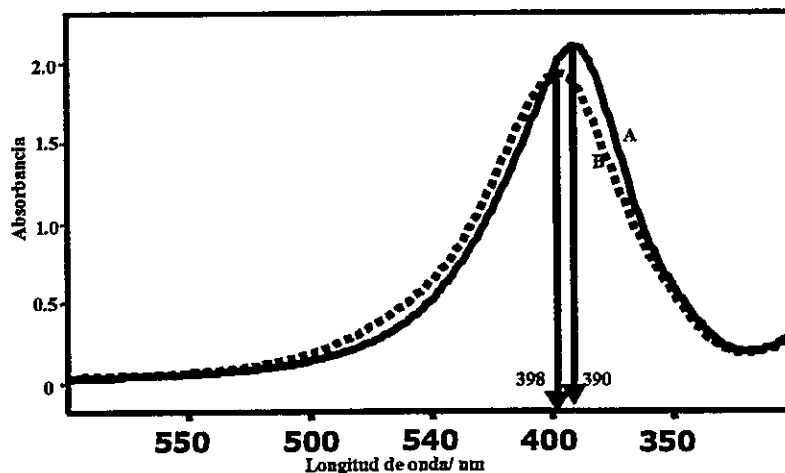


Figura 2.11 Absorción UV máxima de un coloide de Ag reducido con borohidruro de sodio y sus cambios en función del tiempo A y B después de dos meses.

### 2.1.3.1.2.2. Coloides reducidos con citrato.

Este método permite preparar coloides de plata <sup>13</sup>. Se prepara simplemente agregando 1 ml de 1% (p/v) de citrato trisódico a una solución acuosa de 50 ml de nitrato de plata  $10^{-3}$  M. La mezcla se mantiene en ebullición durante 1 hora.

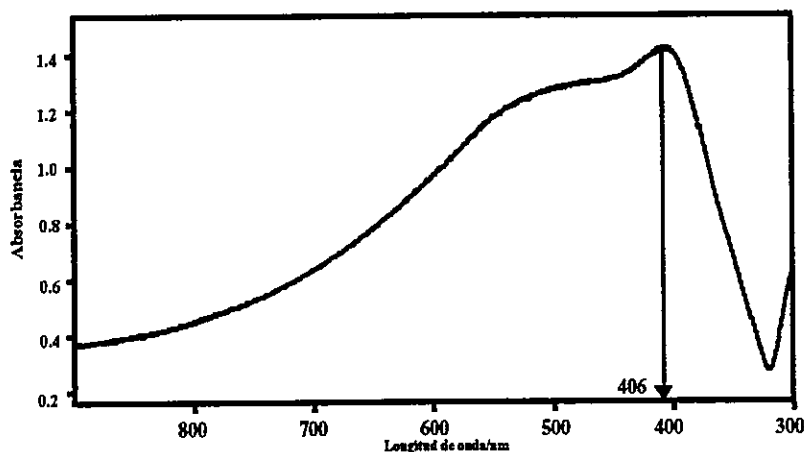


Figura 2.12 Espectro de absorción del coloide de Ag usando citrato sodio como agente reductor con un máximo típico de absorción a 406 nm.

Tras ese tiempo se obtuvo un coloide de apariencia turbia y color amarillo-grisáceo con un máximo de absorción a 406 nm, (ver Figura 2.12). A pesar que sus propiedades microscópicas podrían cambiar con el tiempo, parece ser estable durante varios meses.

### 2.1.3.1.3. Fabricación de coloides de oro.

#### 2.1.3.1.3.1. Coloides reducidos con citrato.

La preparación de coloides de plata y de oro que usan citrato como reductor tiene pocos cambios. En esta preparación Sánchez-Cortes <sup>12</sup> da algunas directivas para la preparación del coloide; éstas consisten en

agregar 0.1 ml de  $\text{HAuCl}_4$  (4%, p/v) a 40 ml de agua tridestilada. 1 ml de solución de citrato trisódico (1%, p/v) se agrega gota a gota revolviendo; la mezcla es hervida durante cinco minutos. La solución se vuelve lentamente de color violeta. El máximo de absorción está a 520 nm. La Figura 2.13, muestra la absorción máxima de los coloides de oro a 527 nm.

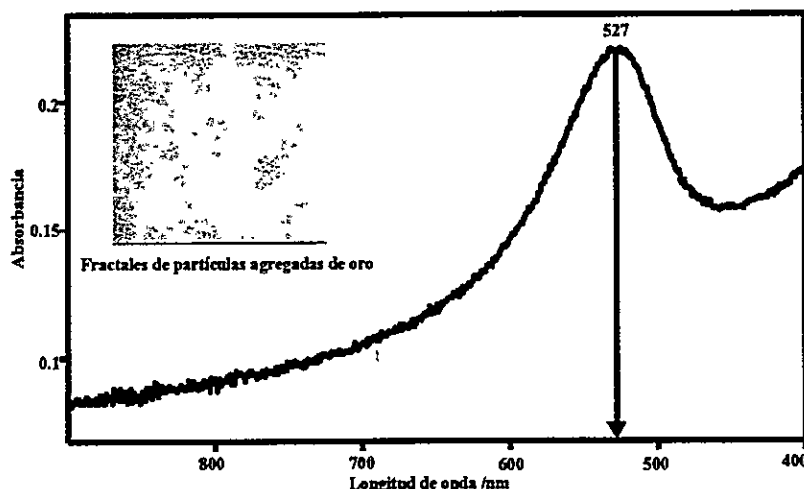


Figura 2.13 Espectro de absorción del coloide de oro; muestra una absorción máxima a 527 nm.

#### 2.1.4. Fabricación de películas metálicas evaporadas.

Para obtener las mejores propiedades de las películas delgadas deben controlarse estrictamente los siguientes parámetros: la presión parcial y composición de gases residuales en la cámara, la temperatura del substrato, el espesor de la película evaporada y la velocidad de deposición de la película. En la actualidad existen métodos exactos de control, tanto de las características cualitativas y cuantitativas de gases residuales, como de temperatura del substrato. Sin embargo el control del espesor de la película y velocidad de deposición de la película durante la evaporación conlleva algunas dificultades. Se explica por la variedad de los métodos de

deposición de películas y los materiales de las películas metálicas. Es necesario tener en cuenta los requisitos para controlar la amplia gama de espesores (10-200 nm) y tasa de deposición de la película (1-100 nm/s). La distribución de tamaños de las partículas metálicas evaporadas varía de 25 a 120 nm.

Los siguientes son requisitos para los dispositivos y sensores de control en la fabricación de películas delgadas:

- 1.- Tiempo de vida o estabilidad en el tiempo.
- 2.- Control del espesor de las películas metálicas y tasa de la deposición.
- 3.- Regulación automática de tasa de evaporación de las películas.

El error de medición no debe ser más alto que unos pocos por cientos (en el caso de una película metálicas delgada  $\pm 2\%$ )<sup>15-17</sup>.

En la fabricación de películas metálicas evaporadas de esta tesis, los sustratos o portamuestras utilizados, son vidrio (Baxter Cat M6145). Previo a la utilización de los sustratos se limpiaron con etanol y se secaron bajo un flujo continuo de nitrógeno seco. La deposición de metal se realizó en un sistema evaporador de vacío equipado con una bomba rotatoria de vacío, que funcionó como un precursor de la bomba difusora. Los metales utilizados en la fabricación de películas de islotos metálicos fueron de origen Aldrich. Estos metales fueron evaporados termalmente, usando un instrumento Balzers BSV 080. La presión era nominalmente  $10^{-6}$  Torr, controlada por un medidor de cátodo frío. La deposición de los metales plata, oro, cobre, aluminio fue sobre soportes (vidrio, Ge, ZnS) calentado estos soporte previo a deposición (150°C a 200°C), a una velocidad del deposito

fue de 0.05 nm/s con espesores que varia entre 3 y 100 nm según la superficie a utilizar en SERS, SEIRA o RAIRS. La tasa de deposición fue estabilizada antes de abrir la pantalla de deposición. El control del espesor de la película y la tasa de la deposición se hicieron usando un oscilador de cristal de cuarzo.

**Tabla 2.1.** Densidades y razón-Z de los metales utilizados para Ag, Au y Cu fabricar películas finas, con un factor de geometría constante de 105%.

|                               | Ag    | Au    | Cu    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | 10.5  | 19.3  | 8.93  |
| razón-Z                       | 0.529 | 0.381 | 0.493 |

Para el caso de los sistemas moleculares PAHs y NPAHs, el sistema de evaporación usado fue similar al mencionado. La evaporación del material orgánico se realizó sin templar el soporte y sin temperatura durante el proceso de evaporación para evitar que el material orgánico se descomponga (por ebullición o evaporación). Los sistemas moleculares se colocaron en botes de tantalio para su posterior evaporación a temperatura ambiente; la velocidad de la deposición fue 0.05 nm/s. La densidad para la totalidad del material molecular era 1 g/cm<sup>3</sup>, el factor de geometría es 92%, y la razón-Z es 1.

#### 2.1.4.1. Caracterización de las películas metálicas.

Se registraron los espectros UV-visible de las películas delgadas evaporadas, en el espectrofotómetro Varian Cary 50 UV-Vis.



Los plasmones superficiales de las películas metálicas evaporadas fabricadas para SERS y SEIRA de Ag, y Au de 6 nm, aparecen en el intervalo de 440-500 nm, y 600-680 nm, respectivamente. En el caso de la evaporación del tipo bicapa de estos metales Ag:Au (esta bicapa posee las propiedades es de ambos metales, lo que en permite obtener un plasmón superficial mas extenso) realizada en proporción 1:1 (evaporando 5 nm Au sobre 5 nm de Ag), con un espesor total de 10 nm, genera una banda de absorción con un máximo de absorción a 740 nm (Figura 2.14). Además en la Figura 2.14 se muestran las diferentes líneas láser utilizadas en el registro de espectros Raman, Raman resonante y SERS.

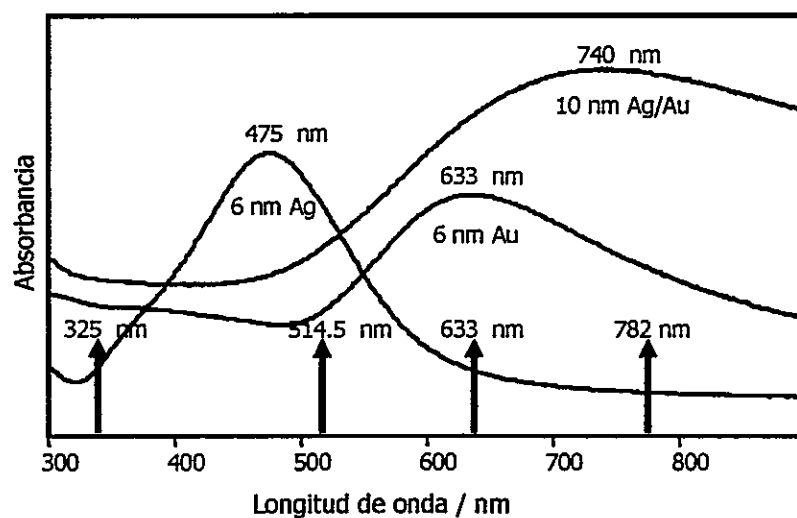


Figura 2.14 Espectros de absorción de los plasmones superficiales de Ag, Au y bicapas de ellos.

## 2.2. Cálculos teóricos

### 2.2.1. Introducción

El cálculo de parámetros espectrales vibracionales para especies poliatómicas se ha convertido, en la última década, en una herramienta química invaluable. Esto puede ser principalmente atribuido a la creciente disponibilidad y eficacia de programas computacionales adecuados, con los cuales se calcula analíticamente la primera y segunda derivada de la energía<sup>18</sup>, como también del creciente poderío de las estaciones de trabajo. Estos adelantos han permitido el cálculo de sistemas razonablemente grandes<sup>19-23</sup>. Comparado con los métodos ab-initio convencionales, la teoría del funcional de la densidad (DFT) ha transformado en una herramienta particularmente conveniente para moléculas tan grandes como las de esta tesis<sup>24-26</sup>. También es útil para el estudio de complejos de metales de transición<sup>27,28</sup>. La diferencia entre los métodos de cálculos DFT y HF, es que el DFT incluye los efectos de la correlación electrónica, los electrones en un sistema moleculares reaccionan con respecto a los movimientos de cada uno de los otros electrones para mantenerse lo más separado posible en cambio HF considera este efecto sólo como un promedio, donde cada electrón ve y reacciona frente a un promedio de la densidad electrónica. La interpretación teórica del espectro vibracional experimental para moléculas grandes es de gran ayuda, particularmente en la región bajo  $1800\text{ cm}^{-1}$ , donde la alta densidad de los estados vibracionales da como resultado una congestión espectral.

Las bandas observadas pueden asignarse sobre la base de un acuerdo entre las frecuencias calculadas y las frecuencias experimentales; sin embargo, las interpretaciones más fiables pueden ser hechas haciendo también uso de intensidades teóricas que pueden resolver la asignación de bandas estrechamente espaciadas. Por consiguiente, se espera de un método teórico que proporcione intensidades y frecuencias vibracionales confiables.

Es conocido que las frecuencias armónicas teóricas sobrestiman las frecuencias fundamentales. Esto se debe al tratamiento incompleto de la correlación electrónica, omitiendo la anarmonicidad mecánica y el efecto de truncamiento del conjunto base. Para mejorar el acuerdo con las frecuencias observadas, los valores calculados deben escalarse. Los factores de escala se aplican por separado a las constantes de fuerza de los modos de estiramiento y de torsión <sup>29</sup>. Un procedimiento sistemático con múltiples factores de escala fue empleado por Blom y Altona <sup>30</sup>. Se han ideado varias estrategias para la creación de factores de escala <sup>31-36</sup>. Los factores de escala uniformes logran exactitud comparable, evitando cualquier ambigüedad relacionada con la elección de las coordenadas internas del sistema y pueden aplicarse a sistemas con enlaces parciales o clusters. Esta estrategia fue adoptada en el presente trabajo.

Un factor de escala uniforme de 0.89 fue encontrado por Pople *et al.* <sup>37</sup> en una comparación de frecuencias armónicas calculadas con Hartree-Fock/3-21G y las fundamentales observadas. Estudios que comparan las frecuencias Hartree-Fock, calculadas usando un conjunto base más grande

6-31G(d), con los modos experimentales hacen pensar en factores de escala uniformes muy similares (0.8929 y 0.8953)<sup>38,39</sup>. La DFT predice frecuencias vibracionales armónicas más cercanas a los modos fundamentales observados que la lograda con métodos ab-initio convencionales. En la comparación de las frecuencias fundamentales observadas con las armónicas calculadas usando el conjunto base 6-31G(d), Scott y Radom<sup>40</sup> y Wong<sup>41</sup> obtuvieron factores de escala de 0.9833 para la funcional de intercambio de Slater-Dirac con el ajuste de Vosko-Wilk-Nusair para la funcional de correlación (S-VWN). Utilizaron el factor de escala 0.9945 para el funcional de intercambio el gradiente corregido de Becke con el ajuste de Lee-Yang-Parr para el funcional de correlación (B-LYP) y 0.9614 para el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke con el ajuste de Lee-Yang-Parr para el funcional de correlación (B3-LYP). Para los métodos ab-initio convencionales ellos encontraron factores de escala de 0.9427 y 0.9537 para el Moller-Plesset de segundo orden (MP2) y la interacción de la configuración cuadrática con excitaciones simples y dobles (QCISD), respectivamente.

La predicción teórica de intensidades vibracionales es una tarea computacionalmente rigurosa, debido a la necesidad de representar lo más completamente posible la función de onda molecular<sup>42,43</sup>. Se requiere incluir un conjunto base grande con un complemento adecuado de polarización y de las funciones de difusión, y de una correlación electrónica. La inclusión de la correlación electrónica es esencial para la obtención cuantitativa de las intensidades IR<sup>44-46</sup>.

Se lograron buenas intensidades <sup>47</sup> IR usando los conjuntos de bases polarizadas de tamaño mediano complementados con un conjunto de funciones difusión. La calidad de las intensidades IR obtenidas por varios métodos fue resuelta en el siguiente orden: DFT híbrido > MP2 > DFT local ≈ gradiente corregida DFT > Hartree-Fock.

La predicción cuantitativa de las intensidades Raman es más costosa que la predicción de intensidades IR (la cual requiere de segundas derivadas) porque ellos dependen del cuadrado de la derivada de la polarizabilidad. Luego, se requiere del cálculo de la tercera derivada de la energía del sistema con respecto a las coordenadas geométricas y al campo eléctrico externo ( $\partial\alpha/\partial Q_k = \partial E^3/\partial Q_k \partial F_i \partial F_k$ ).

Se encontró que las intensidades vibracionales Raman son relativamente insensibles a los efectos de correlación de los niveles de teoría aplicables para grandes moléculas, respecto de la conducta observada para las intensidades IR teóricas. Se encontró que la calidad del conjunto base empleado es importante para la obtención de las intensidades cuantitativas Raman.

### 2.2.2. Cálculo de frecuencias e intensidades IR y Raman

Los cálculos computacionales para los sistemas estudiados en esta tesis, fluoreno, pireno, criseno, 2-nitrofluoreno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno, se realizaron usando Hartree-Fock (HF) y DFT, empleando distintas bases gaussianas: HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311G(d,p). En esta tesis, hemos empleado el esquema más simple de escalamiento homogéneo

propuesto por Scott y Radom<sup>40</sup> quienes recomiendan factores de escala para HF y DFT según el nivel de teoría. Para B3LYP/6-31G(d) se recomienda un factor de escala de 0.9614 y para B3LYP/6-311G(d,p) no hay ningún factor propuesto. Aquí se usó un factor 0.9719 corregido para B3LYP/6-311G(d,p); la corrección se estimó de valores dados para el HF 6-31G(d) y 6-311G(d,p).

### 2.2.3. Cálculos del complejo adsorbato-substrato. Modelo SERS

Para realizar los cálculos SERS del 2-nitrofluoreno 2NF se modeló la interacción adsorbato-substrato suponiendo una interacción bidentada de la molécula con la superficie, como fue deducido de los resultados experimentales. Para 1-nitropireno 1NP y 6-nitrocriseno 6NC llevamos a cabo otro cálculo asumiendo una interacción monodentada correspondiendo a la interacción deducida de los espectros.

#### 2.2.3.1. Metodología

Después de optimizar la geometría molecular, se calcularon las frecuencias armónicas empleando el funcional de correlación de intercambio SVWN, también conocido como la Aproximación de Densidad de Giro Local (LSDA). Esta aproximación consiste en el intercambio del funcional de densidad de giro local de Slater<sup>48</sup> y de la correlación del funcional por Vosko, Wilk, y Nusair<sup>49</sup>. El conjunto base usado a lo largo del cálculo fue LANL2DZ<sup>50</sup>. Todos los cálculos se realizaron usando el programa Gaussian 98<sup>51</sup>.

### 2.2.3.2. Modelos moleculares

Hay dos modelos para la superficie metálica usada en la predicción de espectros SERS: en el primero, un átomo metálico se une a cada átomo de oxígeno del grupo nitro y el sistema se optimiza. El segundo modelo usado es una superficie metálica más compleja: dos átomos centrales metálicos son rodeados por otros ocho átomos del metal, formando un plano de diez átomos. Los sistemas moleculares se organizan perpendicularmente con el o los átomos de oxígeno del nitro agrupados de frente a los dos átomos metálicos centrales.

### 2.3. Aspectos Relevantes del Capítulo.

Los instrumentos utilizados en esta tesis, tanto espectrómetros como accesorios de preparación de muestras y superficies, así como estaciones de trabajo para los cálculos, los más modernos en el mercado, resultaron ser muy adecuados para resolver los objetivos experimentales planteados en esta tesis.

Se lograron buenas intensidades IR usando los conjuntos de bases polarizadas de tamaño mediano complementados con un conjunto de funciones de difusión. La calidad de las intensidades IR obtenidas varió según el método de cálculo, obteniéndose la mejor representación mediante DFT.

La predicción teórica de intensidades vibracionales resultó ser una tarea computacionalmente rigurosa, debido a la necesidad de representar lo más completamente posible la función de onda molecular. Se requiere incluir un conjunto base grande con un complemento adecuado de polarización y de las funciones de difusión, y de una correlación electrónica.

Los modelos teóricos de la interacción adsorbato-substrato para los nitroderivados de los PAHs sugieren que el 1-nitropireno y 6-nitrocriseno están interactuando con la superficie a través de un átomo de oxígeno del grupo nitro, mientras que en del caso del 2-nitrofluoreno lo hace mediante los dos átomos de oxígeno.



Referencias

- 1 J.R.Ferraro and K.Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy* (Academic Press, New York, 1994).
- 2 K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley and Sons, 1978).
- 3 J.Barriol and J.L.Rivail, *Spectroscopies de la Molecule* (Presses Universitaires de France, 1970).
- 4 K.Kneipp, Y.Wang, H.Kneipp, I.Itzkan, R.R.Dasari, and M.S.Feld, *Phys.Rev.Lett.* **76**, 2444 (1996).
- 5 K.Kneipp, H.Kneipp, I.Itzkan, R.R.Dasari, and M.S.Fels, *Chem.Phys.*, **247**, 155 (1997).
- 6 K.Kneipp, H.Kneipp, and I.Itzkan, *Chemical Review* **99**, 2957 (1999).
- 7 C.J.L.Constantino, T.Lemma, P.A.Antunes, and R.Aroca, *Anal.Chem.*, **73**, 3674-3678 (2001).
- 8 T.Lemma and R.Aroca, *J.Raman Spectrosc.*, **33**, 197 (2002).
- 9 J.A.Creighton, C.G.Blatchford, and M.G.Albrecht, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II*, **75**, 790 (1979).
- 10 M.Takahashi, H.Furukawa, M.Fujita, and M.Ito, *J.Phys.Chem.*, **91**, 5940 (1987).
- 11 M.Moskovits, *J.Chem.Phys.*, **77**, 4408 (1982).
- 12 S.Sanchez-Cortes and J.V.García-Ramos, *J.Mol.Struct.*, **274**, 33 (1992).
- 13 P.C.Lee and T.J.Meisel, *J.Phys.Chem.*, **86**, 3391 (1982).
- 14 R.Aroca and B.O.Skadtchenko, *Spectrochimica Acta, Part A*, **57**, 1000 (2001).
- 15 T.Berlicki, E.Murawski, S.Osadnik, and E.Prociow, in *Thin-film Ti-Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiCr multilayer for lump of element microwave integrated circuits*, Gdansk-Sobieszewo, Poland, 14-16 Sept.1988, p. 81-84.
- 16 T.Kisu, S.Kimura, and T.Kure, in *A novel storage capacitance enlargement structure using a double-stacked storage node in SIC DRAM cell*, Tokyo, Japan, Aug. 24-26, 1998, p. 581-584.
- 17 T.Mihara, H.Watanabe, and C.A.Paz-de-Arawo, *Jap.J.Appl.Phys.Pat. I*, **7A**, 3996-4002 (1994).
- 18 P.Pulay, *Ab initio methods in quantum chemistry* (Wiley, New York, 1987).
- 19 M.D.Halls and R.Aroca, *Can.J.Chem* **76**, 1730 (1989).
- 20 P.M.Kozlowski, M.Z.Zgierski, and P.Pulay, *Chem.Phys.Lett.*, **247**, 379 (1995).
- 21 M.Rumi, G.Zerbi, and K.Mullen, *J.Chem.Phys*, **20**, 8662 (1998).
- 22 S.R.Langhoff, C.W.Bauschlicher, D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Chem.Phys.*, **100**, 1632 (1998).
- 23 S.R.Langhoff, *J.Phys.Chem.*, **100**, 2819 (1996).
- 24 D.A.Dixon, B.E.Chase, G.Fitzgerald, and N.Matsuzawa, *J.Phys.Chem.*, **99** (1995).
- 25 R.E.Stratmann, J.C.Burant, G.E.Scuseria, and M.J.Frisch, *J.Chem.Phys*, **106**, 10175 (1997).
- 26 R.E.Stratmann, G.E.Scuseria, and M.J.Frisch, *J.Raman Spectrosc.*, **29**, 483 (1998).
- 27 C.Sosa, J.Andzelm, B.C.Elkin, E.Wimmer, K.D.Bartle, and D.A.Dixon, *J.Phys.Chem.*, **96**, 6630 (1992).
- 28 A.Berces and T.Ziegler, *Top.Curr.Chem.*, **182**, 42 (1996).
- 29 P.Pulay and W.Meyer, *Mol.Phys.*, **27**, 473 (1974).
- 30 C.E.Blom and C.Altona, *Mol.Phys.*, **31**, 1377 (1976).

- 31 P.Botschwina, W.Meyer, and A.M.Semkow, *Chem.Phys.*, **15**, 25 (1976).
- 32 G.Fogarasi and P.J.Pulay, *Mol.Struct.*, **39**, 275 (1977).
- 33 P.Pulay, G.Fogarasi, G.Pongor, J.E.Boggs, and A.Vargha, *J.Am.Chem.Soc.* **105**, 7037 (1983).
- 34 Y.N.Panchenko, *Russ.Chem.Bull* **45**, 753 (1996).
- 35 G.Rauhut and P.Pulay, *J.Phys.Chem.*, **99**, 3093 (1995).
- 36 J.Baker, A.A.Jarzecki, and P.Pulay, *J.Phys.Chem. A*, **102**, 1412 (1998).
- 37 J.A.Pople, H.B.Schlegel, R.Krishnan, D.J.DeFrees, J.S.Binkley, M.J.Frisch, R.A.Whitehead, R.F.Hout, and W.J.Heher, *Int J.Quantum Chem.Quantum Chem.Symp.*, **15**, 269 (1981).
- 38 R.F.Hout, B.A.Levi, and W.J.Heher, *J.Comput.Chem* **3**, 234 (1982).
- 39 J.A.Pople, A.P.Scott, M.W.Wong, and L.Radom, *Isr.J.Chem* **33**, 345 (1993).
- 40 A.P.Scott and L.Radom, *J.Phys.Chem.*, **100**, 16502 (1996).
- 41 M.W.Wong, *Chem.Phys.Lett.*, **256**, 391 (1996).
- 42 C.E.Dykstra, *Ab initio calculation of the structures and properties of molecules* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- 43 Y.Yamaguchi, M.Frisch, G. J, H.F.Schaefer, and J.S.Binkley, *J.Chem.Phys.* **84**, 2262 (1986).
- 44 J.F.Stanton, W.N.Lipcomb, D.H.Magers, and R.J.Bartlett, *J.Chem.Phys.* **90**, 3241 (1989).
- 45 M.D.Miller, F.Jensen, O.L.Champan, and K.N.Houk, *J.Phys.Chem.*, **93**, 4495 (1989).
- 46 J.R.Thomas, B.J.DeLeeuw, G.Vacek, T.D.Crawford, Y.Yamaguchi, and H.F.Schaefer, *J.Chem.Phys.*, **99**, 403 (1993).
- 47 M.D.Halls, J.Velkovski, and B.Schlegel, *Theor.Chem.Acc.* **105**, 413-421 (2001).
- 48 J.C.Slater, *In Quantum Theory of Molecular and Solids*, Vol. Vol. 4 (McGraw-Hill, New York, 1974).
- 49 S.H.Vosko, L.Wilk, and M.Nusair, *Can.J.Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- 50 J. T.H.Dunning and P.J.Hay., *In Modern Theoretical Chemistry; III.*, Vol. Vol.3 (Ed.Plenum, New York, 1977.).
- 51 M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, V.G.Zakrzewski, J. J.A.Montgomery, R.E.Stratmann, J.C.Burant, S.Dapprich, J.M.Millam, A.D.Daniels, K.N.Kudin, M.C.Strain, O.Farkas, J.Tomasi, V.Barone, M.Cossi, R.Cammi, B.Mennucci, C.Pomelli, C.Adamo, S.Clifford, J.Ochterski, G.A.Petersson, P.Y.Ayala., Q.Cui, K.Morokuma, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.Cioslowski, J.V.Ortiz, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.Gomperts, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, C.Gonzalez, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, J.L.Andres, C.Gonzalez, M.Head-Gordon, E.S.Replogle, and J.A.Pople, Revision A.3, ed. (Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.).

*La naturaleza es verdaderamente coherente y comfortable consigo misma. (Nature is very consonant and comfortable with herself) Sir Isaac Newton (1643-1727)*

**CAPITULO III**  
**ESPECTROS INFRARROJO Y RAMAN.**  
**RESULTADOS Y DISCUSION.**

### 3.1. Caracterización Vibracional

Los sistemas Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos y sus nitroderivados absorben en el rango de 190 a 500 nm. La cuantización de la energía interna  $E_{int}$  de una molécula en su estado electrónico basal o estado excitado puede aproximarse con exactitud suficiente para propósitos analíticos, por

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (3.1)$$

donde  $E_{el}$  es la energía electrónica,  $E_{vib}$  la energía vibracional y  $E_{rot}$  es la energía rotacional.

El conocimiento de los espectros de absorción UVVIS de los compuestos estudiados es de particular importancia. En este contexto se tiene que tener en cuenta que la medición de los espectros de absorción UVVIS a bajas temperaturas es generalmente diferente de los espectros medidos a temperatura ambiente. Debido a la reducción de las vibraciones moleculares, a temperaturas bajas, el ancho medio de las bandas disminuye y los máximos de absorción aumentan.

Todos los espectros electrónicos se registraron en esta tesis a temperatura ambiente.

### 3.1.1. Espectroscopía vibracional.

Las frecuencias fundamentales de las vibraciones normales son dependientes de las masas de los núcleos, de su geometría molecular y de la constante de fuerza de los enlaces químicos. En agregados moleculares, las vibraciones de los componentes individuales se acoplan.

Hay diferentes técnicas para observar las vibraciones moleculares. Entre ellos, la absorción infrarroja, que es la herramienta estructural más poderosa usada en este trabajo.

Según la mecánica cuántica, una molécula puede tener un salto energético vibracional  $E_{\text{vib}} = h\nu_k$ , para alcanzar los estados excitados. La luz cuantizada en la región infrarroja tiene longitudes de onda  $\lambda$  de 2.5 a 1000  $\mu$  (4000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Las moléculas pueden absorber luz desde estas longitudes de onda, excitando las vibraciones moleculares y produciendo un espectro de absorción infrarrojo.

Por otro lado, el proceso de dispersión corresponde a la interacción de un fotón primario con los átomos, molécula, o sus agregados tales como cristales, lo cual da lugar a un fotón secundario, con polarización y fase diferente y quizá otra energía comparada a la del fotón primario. El proceso de dispersión ocurre con un retraso del tiempo sumamente corto. Las moléculas pueden excitarse usando la radiación monocromática, de una fuente de excitación (normalmente un láser) en la región del espectro ultravioleta (UV), visible (VIS), o infrarrojo cercano (NIR). Durante el proceso de dispersión inelástica, la energía vibracional  $h\nu_k$  pueden intercambiarse,

por lo cual los fotones son dispersados, mostrando una energía de dispersión  $h\nu_R = h\nu_0 \pm h\nu_K$ , dando lugar a las líneas Raman. Al mismo tiempo, otros fotones excitados son elásticamente dispersados produciendo las líneas Rayleigh (de frecuencia  $\nu_0$ ) con igual energía a la de la línea de excitación. La intensidad de la línea Rayleigh es normalmente varios órdenes de magnitud más grande que la línea Raman.

En la espectroscopía Raman, normalmente se emplea la radiación de la parte visible del espectro. Usando la radiación con una frecuencia cercana a la de una absorción electrónica, puede observarse el efecto de resonancia Raman. Los espectros Raman también pueden obtenerse excitando con longitud de onda infrarroja. De esta forma se atenúa la fluorescencia.

Dependiendo de la naturaleza de la vibración, la cual es determinada por la simetría de la molécula, las vibraciones pueden ser activas o prohibidas en los espectros infrarrojos o en los espectros Raman. Todas las vibraciones son IR activas cuando modulan el momento dipolar molecular. Las vibraciones son Raman activas cuando modulan la polarizabilidad molecular. Las vibraciones de moléculas con un centro de simetría que son infrarrojo activas no pueden ser Raman activa y viceversa; esto corresponde a la regla de exclusión mutua.

#### 3.1.1.1. Absorción infrarroja.

Las vibraciones moleculares proponen un cambio en el momento dipolar, el que puede representarse por un vector. La espectroscopia infrarroja puede usarse para determinar la orientación molecular. En

particular la orientación sobre películas puede ser indagada comparando los espectros infrarrojos de reflexión-absorción (RAIRS) con los espectros de transmisión. Por otra parte, teniendo en cuenta la configuración experimental empleada para la obtención de los espectros tanto, infrarrojo intensificados por superficie SEIRA, como RAIRS, puede inferirse acerca de la orientación y organización de los sistemas moleculares sorbidos (física o químicamente) sobre la superficie metálica.

### 3.1.1.2. Dispersión Raman.

El origen del espectro Raman puede ser explicado considerando una longitud de onda de frecuencia  $\nu$  con una fuerza de campo eléctrico  $E$ . Puesto que  $E$  oscila a frecuencia  $\nu$ , puede escribirse:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (3.2)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud y  $t$  el tiempo. Si una molécula diatómica es irradiada por esta luz, el momento dipolar  $P$  viene dado por

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (3.3)$$

$P$  es inducido. Donde  $\alpha$  es una constante de proporcionalidad y es llamada *polarizabilidad*. Si la molécula está vibrando con frecuencia  $\nu_1$ , el desplazamiento  $q$  se escribe como

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_1 t \quad (3.4)$$

donde  $q_0$  es la amplitud vibracional. Para amplitudes pequeñas de vibración,  $\alpha$  es la función lineal de  $q$ . Así, podemos escribir

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (3.5)$$

Aquí,  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en la posición de equilibrio, y

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \quad (3.6)$$

corresponde al cambio de coeficiente de  $\alpha$  con respecto al cambio en  $q$ , evaluado en la posición de equilibrio. Si combinamos las ecuaciones 3.3 a 3.5, tenemos

$$\begin{aligned} P &= \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t \cos 2\pi \nu t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \left\{ \cos [2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_i)t] \right\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

De acuerdo a la teoría clásica, el primer término describe un dipolo oscilante que radiado con luz de frecuencia  $\nu$  (dispersión Rayleigh). El segundo término da la dispersión Raman de frecuencias  $\nu + \nu_i$  (anti-Stokes) y  $\nu - \nu_i$  (Stokes). Si  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$  es cero, el segundo término desaparece. Así, la vibración no es Raman activa a menos que la polarizabilidad cambie durante la vibración.



## 3.1.2 PAHs y NPAHs

### 3.1.2.1. Antecedentes de PAHs

Los espectros IR de muchos PAHs han sido registrados por *Allamandola et al*, y otros autores, en trabajos relacionados principalmente con la interpretación de señales espectrales de material del espacio interestelar<sup>1-6</sup>. Una serie de bandas de emisión infrarroja interestelar ha sido asociada con un amplio rango de objetos astronómicos, sugiriendo la presencia de especies reconocibles. El calor y radiación extremas en algunos de esos objetos distantes desde donde se generan las bandas IR sugiere que el o los materiales responsables son muy estables. Este tipo de problema es permanente en estudios actuales de astrofísica. Esos compuestos serían PAHs o sus cationes, cosa esperable ya que la ionización puede ocurrir en esas condiciones tan extremas.

Pese a la importancia de estas moléculas, los estudios de las propiedades espectroscópicas vibracionales reportados hasta ahora, han estado limitados a PAHs dispersos en *pastillas* de KBr o disueltos en solventes orgánicos<sup>7</sup>. Sin embargo, estos medios perturban fuertemente las posiciones e intensidad de los modos fundamentales de estos compuestos. Por esta razón es que se están realizando estudios sistemáticos de PAHs aislados en matrices de argón. Los PAHs son insolubles en agua, sólo son solubles en algunos solventes orgánicos como etanol, diclorometano o cloroformo. Respecto a la asignación general de modos vibracionales, se ha reportado el espectro en fase gaseosa del benzo(e)pireno<sup>8</sup> y se reconoce

que en ausencia de cálculos teóricos la asignación de las bandas a modos vibracionales específicos es muy difícil.

En la región de  $3100\text{ cm}^{-1}$  aparece un espectro muy complejo en PAHs de gran tamaño como coroneno, debido a que existen muchos C-H diferentes. Sin embargo entre  $500$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  se encuentran pocas bandas y este número disminuye a medida que la simetría del PAHs es mayor (ver tabla 3.1); el espectro entonces es muy simple. Algunas bandas son reconocidamente de muy baja intensidad con lo que se dificulta un estudio sistemático vibracional de estas moléculas.

Estudios IR de PAHs del tipo naftaleno, antraceno, pireno, benzo(e)pireno, benzo(ghi)perileno, coroneno, pentaceno, fluoranteno, tetraceno y benzofluoranteno aislados o contenidos en matrices de argón fueron reportados por *Allamandola et al.*<sup>9-12</sup>. Otros trabajos de *Allamandola et al.* están relacionados con el estudio de la modificación de intensidades y corrimientos de frecuencias de los modos vibracionales por efecto del medio<sup>13</sup> y la temperatura de PAHs dispersos en KBr<sup>14</sup>.

### 3.1.2.2. Antecedentes de NPAHs

Los NPAH (ver tabla 3.5), parte de la gran familia de los PAHs, se forman en el ambiente a partir de una mezcla de PAHs y de otros compuestos orgánicos. Los NPAHs normalmente están presentes en cantidades mucho más pequeñas que sus precursores<sup>15</sup>.

Los NPAH están presentes en el ambiente en fase vapor o adsorbidos en material particulado. Son compuestos insolubles o poco solubles en agua, pero principalmente son solubles en solventes orgánicos como etano o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La formación de estos derivados nitrados de PAHs (generalmente adsorbidos en material particulado y como productos de combustión incompleta) está gobernada por lo menos por dos procesos distintos: (1) a través de la nitración durante el proceso de combustión (por ejemplo, tubos de escape de vehículos, particularmente el diesel, pero también, a través de la gasolina y emisiones de aviones; emisiones industriales; calefacción y cocina residencial doméstica; quema de madera) y, (2) a través de la formación en la atmósfera de PAHs, particularmente por la adición del radical hidroxilo al PAH seguido por la reacción con dióxido de nitrógeno y pérdida del ácido nítrico, o por la interacción de partículas heterogéneas gaseosas de precursores de PAHs adsorbidas sobre partículas con agentes nitrados<sup>16-19</sup>.

La distribución de isómeros de NPAHs encontrados en muestras de aire ambiental es significativamente diferente a las de emisiones directas de la combustión. El perfil de los NPAHs, o las cantidades relativas de ciertos PAHs "marcados", corresponden a un indicador de la fuente de formación del NPAH. Los nitro isómeros más abundantes de pireno, fluoreno y fluoranteno observados en las emisiones de diesel son 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno y 3-nitrofluoranteno, mientras que los isómeros formados de reacciones del radical hidroxilo con esos PAHs son 2-nitropireno, 3-nitrofluoreno y 2-nitrofluoranteno<sup>15</sup>.

Los NPAH han sido reportados como compuestos carcinogénicos<sup>20</sup>, con una actividad tóxica que podría ser más alta que la de sus precursores PAHs<sup>15</sup>. Los NPAHs puede formar un aducto con el ADN, lo que induce a mutaciones secuenciales ricas en Guanina-Citosina<sup>20-22</sup>. Además, ellos también pueden actuar recíprocamente con las proteínas. En el último caso se ha reportado que la interacción tiene lugar a través del grupo hem de las proteínas, en lugar del grupo peptídico<sup>23</sup>.

La importancia medioambiental de los NPAHs con respecto a la salud humana nos lleva a desarrollar nuevos dispositivos de detección, basados en la espectroscopia vibracional intensificada por superficie (SEVS) apuntando hacia el diseño e implementación de sensores ópticos.

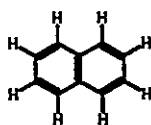
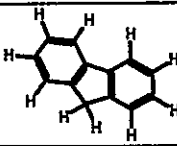
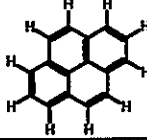
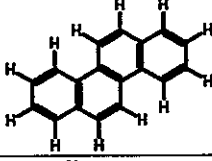
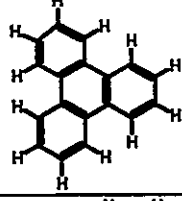
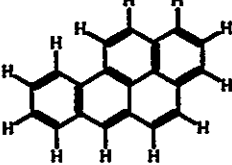
Los espectros IR y Raman de los PAHs, han sido informados<sup>1,9-14,24</sup>, sin embargo, el estudio vibracional de NPAH es comparativamente menor. Juchnovski y Andreev<sup>25</sup> informaron los espectros IR de 38 nitrocompuestos, incluyendo algún nitroPAH. Li y colaboradores<sup>24</sup> en un estudio Raman determinaron la orientación del grupo nitro en varios NPAH como: 2-nitroantraceno (I), 7-nitrobenzo(a)antraceno (II), 6-nitrocriseno (III), 1-nitropireno (IV), 6-nitrobenzo(a)pireno (V) y 6-nitro-7,8,9,10-tetrahidrobenzeno (VI). Los datos de despolarización Raman de compuestos en solución indican que el grupo nitro está en el plano del cromóforo PAHs en I, III, IV, mientras que el grupo NO<sub>2</sub> esta perpendicular al plano molecular del PAH en II, V y VI. Los datos de rayos-X indican que el sustituyente es casi perpendicular en 9-nitroantraceno<sup>26</sup>. Los datos <sup>1</sup>H-NMR de esta tesis para los NPAH (2NF, 1NP y 6NC) exhiben señales correspondientes a

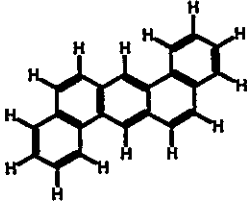
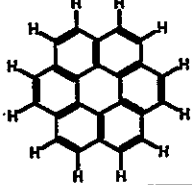
átomos de hidrógeno aromáticos de los precursores cambiando a campo bajo en los nitrados. Esto nos permite proponer que el fragmento  $\text{NO}_2$  es coplanar a la porción PAHs. El análisis de datos conformacionales de nitrocompuestos es interesante tomando en cuenta sus diferentes posibilidades estructurales de interacción con las superficies.

## 3.2. Resultados y Discusión.

### 3.2.1. PAHs

**Tabla 3.1** Lista de los PAHs estudiados por espectroscopía IR y Raman.

| PAHs           | ESTRUCTURA  |
|----------------|---|
| Naftaleno      |   |
| Fluoreno       |  |
| Pireno         |  |
| Criseno        |  |
| Trifenileno    |  |
| Benzo(a)pireno |  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Dibenzo(a,h)antraceno |  |
| Coroneno              |  |

### 3.2.1.1. Fluoreno

#### 3.2.1.1.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.

Se realizaron cálculos teóricos de optimización de geometría, frecuencias vibracionales y de intensidades espectrales del sistema molecular fluoreno (F. M.  $C_{13}H_{10}$  M. M. 166.22) utilizando el nivel de teoría B3LYP/6-311G(d, p). Se predice que el sistema fluoreno es plano con los hidrógenos del grupo  $CH_2$  formando un ángulo diedro de  $59^\circ$  con el plano del macrociclo. El momento dipolar calculado es 0.52 Debye.

El grupo molecular puntual es  $C_{2v}$  y, por consiguiente, todas las especies de simetría son activas en Raman, por el contrario, en infrarrojo, sólo las especies  $A_1$ ,  $B_1$  y  $B_2$  son activas. La molécula tiene 23 átomos, con 63 vibraciones fundamentales de las cuales 24 son vibraciones de estiramiento, y 39 deformaciones de ángulo. El número total de representaciones irreducibles para este sistema es  $\Gamma = 22A_1 + 10A_2 + 20B_1 + 11B_2$ .

El espectro de absorción electrónico del fluoreno en diclorometano a dos diferentes diluciones se muestra en Figura 3.1, con un máximo de absorción UV-visible a 265 nm. También se muestran el diagrama de energía HOMO y LUMO en Figura 3.1, para ilustrar el cambio en la densidad electrónica en el LUMO. La energía calculada del HOMO es -6.0196 eV y del LUMO es -1.0301 eV, provocando una diferencia de energía de 4.9 eV, o 248 nm,

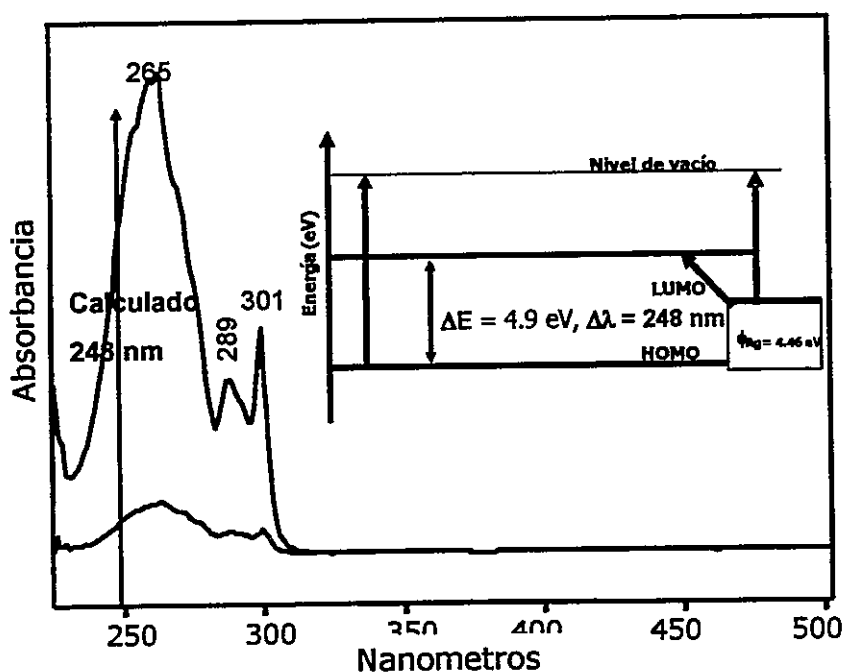


Figura 3.1. Espectro de absorción de fluoreno, junto con la función de trabajo de la plata.

que está en total acuerdo con lo experimental. Se incluye un diagrama completo de la estructura electrónica del fluoreno, junto con la función de trabajo de la plata. Esto evidencia la posibilidad de transferencia de carga a la interfase molécula-metal, requiriendo sólo una radiación con energía por sobre un eV.

## 3.2.1.1.2. Análisis vibracional

Los espectros de la Figura 3.2, ayudan a entender la asignación vibracional y la naturaleza de los modos vibracionales característicos del fluoreno.

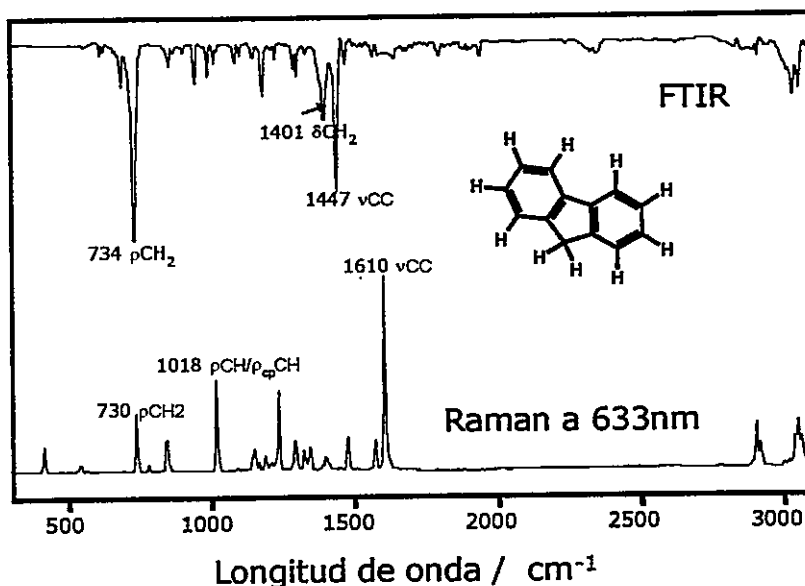


Figura 3.2 Espectro a) FTIR en matriz de KBr y b) Raman a 633 nm del fluoreno

La figura 3.3 y 3.4 presenta los espectros IR y Raman calculados del fluoreno que están en buen acuerdo con los espectros experimentales.

Las bandas correspondientes a los modos  $\rho\text{CH}_2$  muy propios del fluoreno son atribuidas a aquellas observadas en el espectro IR a 734, 857 y 915  $\text{cm}^{-1}$ , también observadas en el espectro Raman a 730, 851 y 914  $\text{cm}^{-1}$ . Los modos  $\delta\text{CH}_2$  se observan a 1108 y 1401  $\text{cm}^{-1}$ , y en Raman a 1145 y 1400  $\text{cm}^{-1}$ .



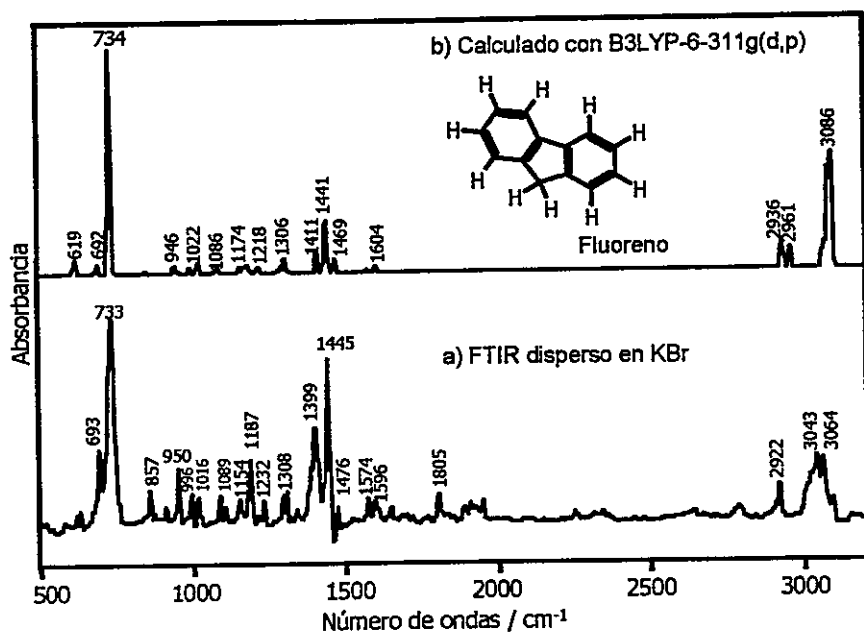


Figura 3.3 Espectros del fluoreno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado.

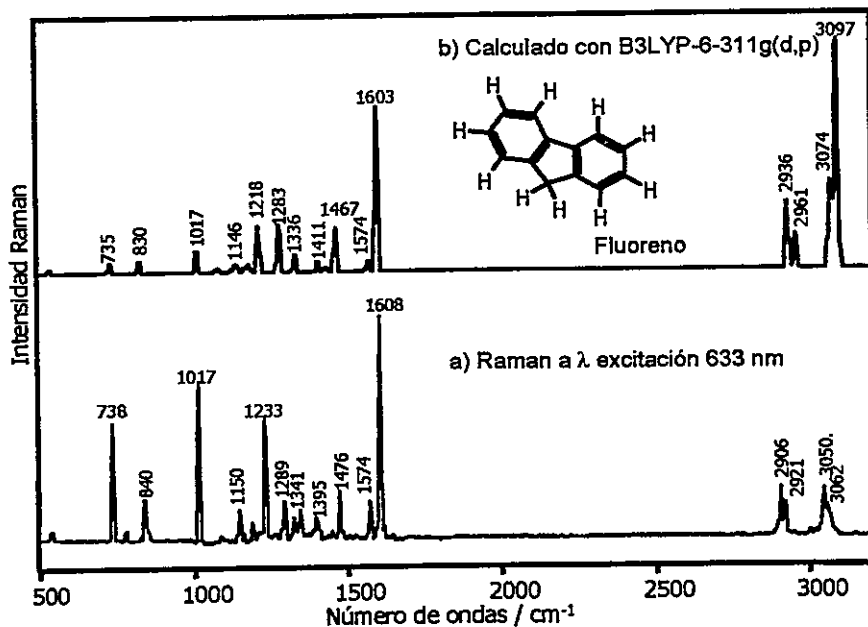


Figura 3.4 Espectros del fluoreno a) Raman a  $\lambda$  excitación 633 nm y b) espectro calculado.

El cálculo indica que los modos de aleteo (deformaciones fuera del plano) CH<sub>2</sub> siempre se acoplan a otros modos como es el caso de la banda observada 1295 cm<sup>-1</sup>, en IR y a 1297 cm<sup>-1</sup>, en Raman en ambos casos acopladas a los modos νCC y δCH. Los νCC propios del anillo se observan con gran intensidad a 1445, 1575 y 1600 cm<sup>-1</sup> en IR y a 1448, 1479, 1577 y 1608 cm<sup>-1</sup> en Raman; las bandas más intensas por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a modos C-H fuera del plano (ρCH). Los modos de balanceo (deformaciones en el plano) C-H en el plano (δCH) son observados claramente en el espectro Raman entre 1000 y 1300 cm<sup>-1</sup>. En la Tabla 3.2 se encuentran las principales características vibracionales de estos espectros.

**Tabla 3.2** Fluoreno. Simetría, frecuencias (cm<sup>-1</sup>), intensidades (I) IR (Km/mol) y Raman (en Å<sup>4</sup>amu<sup>-1</sup>). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región 500-1700 cm<sup>-1</sup>.

| Simetría       | Calculado        |      |         | Experimental |       | Asignación                          |
|----------------|------------------|------|---------|--------------|-------|-------------------------------------|
|                | cm <sup>-1</sup> | I IR | I Raman | Infrarrojo   | Raman |                                     |
| B <sub>2</sub> | 236              | 7    | 1       |              | 217   | τCCCC                               |
| A <sub>2</sub> | 268              | 0    | 8       |              | 281   | τCCCC                               |
| A <sub>1</sub> | 408              | 0    | 7       | 339          |       | τCCCC                               |
| A <sub>2</sub> | 425              | 0    | 1       |              | 418   | ν <sub>sk</sub>                     |
| B <sub>2</sub> | 468              | 1    | 0       | 468          |       | ν <sub>sk</sub>                     |
| B <sub>1</sub> | 485              | 0    | 0       | 489          |       | ν <sub>sk</sub>                     |
| B <sub>1</sub> | 538              | 0    | 10      |              | 540   | ν <sub>sk</sub>                     |
| B <sub>1</sub> | 619              | 8    | 0       | 619          |       | ρCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 627              | 0    | 0       | 629          |       | ρCH                                 |
| B <sub>2</sub> | 692              | 5    | 0       | 695          |       | ν <sub>sk</sub> /ρCH                |
| A <sub>1</sub> | 735              | 0    | 27      | 734          | 730   | ρ <sub>cp</sub> CH <sub>2</sub>     |
| B <sub>1</sub> | 791              | 0    | 0       |              | 783   | ρCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 830              | 0    | 34      |              | 828   | ρCH                                 |
| B <sub>2</sub> | 847              | 1    | 2       |              | 842   | ν <sub>sk</sub> /ρCH                |
| A <sub>2</sub> | 855              | 0    | 0       | 857          | 851   | ρCH/ρ <sub>cp</sub> CH <sub>2</sub> |
| B <sub>2</sub> | 905              | 0    | 0       | 915          | 914   | ρCH/ρ <sub>cp</sub> CH <sub>2</sub> |
| B <sub>2</sub> | 946              | 4    | 1       | 954          | 954   | ρCH                                 |
| B <sub>1</sub> | 996              | 3    | 0       | 996          |       | δCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 1017             | 1    | 60      | 1016         | 1010  | δCH/δ <sub>cp</sub> CH              |
| A <sub>1</sub> | 1086             | 3    | 11      | 1091         | 1092  | δCH                                 |
| A <sub>2</sub> | 1130             | 0    | 4       | 1108         |       | δCH <sub>2</sub>                    |
| A <sub>1</sub> | 1147             | 0    | 19      |              | 1145  | δCH <sub>2</sub>                    |
| B <sub>1</sub> | 1159             | 3    | 2       | 1153         | 1151  | δCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 1174             | 3    | 13      |              | 1187  | δCH                                 |

|                |      |    |     |      |      |   |
|----------------|------|----|-----|------|------|---|
| B <sub>1</sub> | 1186 | 4  | 21  | 1188 | 1191 | δCH                                     |
| A <sub>1</sub> | 1218 | 3  | 132 | 1235 | 1235 | vCC/δCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 1283 | 0  | 135 |      | 1292 | δCH                                     |
| B <sub>1</sub> | 1292 | 3  | 2   | 1295 | 1297 | vCC/δCH/ω <sub>cp</sub> CH <sub>2</sub> |
| B <sub>1</sub> | 1307 | 7  | 2   | 1310 | 1325 | vCC/δCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 1336 | 0  | 48  | 1345 | 1343 | vCC/δCH                                 |
| A <sub>1</sub> | 1411 | 11 | 29  | 1401 | 1400 | δ <sub>cp</sub> CH <sub>2</sub>         |
| B <sub>1</sub> | 1443 | 22 | 1   | 1445 |      | vCC                                     |
| A <sub>1</sub> | 1467 | 0  | 117 |      | 1448 | vCC                                     |
| B <sub>1</sub> | 1469 | 7  | 7   |      | 1479 | vCC                                     |
| A <sub>1</sub> | 1574 | 1  | 27  | 1575 | 1577 | vCC                                     |
| A <sub>1</sub> | 1603 | 0  | 464 | 1600 |      | vCC                                     |
| B <sub>1</sub> | 1604 | 3  | 9   |      | 1608 | vCC                                     |
| A <sub>1</sub> | 2936 | 15 | 189 | 2922 | 2905 | vCH                                     |
| B <sub>2</sub> | 2961 | 11 | 99  |      | 217  | vCH                                     |
| B <sub>1</sub> | 3068 | 3  | 3   | 1136 | 281  | vCH                                     |
| B <sub>1</sub> | 3074 | 2  | 126 |      |      | vCH                                     |

*Abreviaturas:* v, tensión; δ, deformación; ω, aleteo (deformación fuera del plano), ρ, balanceo (en el plano); γ, tijera y τ, torsión. Los subíndices s y a hacen referencia a la simetría o asimetría, y op e ip a las vibraciones fuera del plano o en el plano.

### 3.2.1.2. Pireno

#### 3.2.1.2.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.

Una extensa investigación teórica de los espectros IR de PAHs astrofísicos, incluido el pireno, ha sido informada por Langhoff<sup>27</sup>. Se han publicado recientemente estudios teóricos de las propiedades electrónicas del pireno<sup>28</sup>. Sin embargo hemos realizado cálculos de optimización de su geometría, como también de sus frecuencias vibracionales e intensidades utilizando DFT B3LYP/6-311G(d,p). Este cálculo predice que el pireno es plano. El momento dipolar calculado es 0.0 Debye.

El grupo puntual es D<sub>2h</sub>, con 72 vibraciones fundamentales de las cuales 29 son vibraciones de estiramiento, incluyendo 4 modos de respiración de anillos y 43 deformaciones de ángulo. El número total de representaciones irreducibles para este sistema es  $\Gamma = 13A_g + 7B_{1g} + 4B_{2g} +$

$12B_{3g} + 5A_u + 12B_{1u} + 12B_{2u} + 7B_{3u}$ . La representación irreducible para los modos activos en IR es  $\Gamma_{IR} = 12B_{1u} + 12B_{2u} + 7B_{3u}$  y en Raman es  $\Gamma_{Raman} = 13A_g + 7B_{1g} + 4B_{2g} + 12B_{3g}$ . El espectro de absorción electrónico del pireno (F. M.  $C_{16}H_{10}$  M. M. 202.26) en diclorometano a dos diferentes diluciones ( $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M) es mostrado en la Figura 3.5, con tres máximos de absorción UV-visible a 308, 321 y 336 nm. También se muestran el diagrama de energía HOMO y LUMO para ilustrar el cambio en la densidad electrónica en torno al primer orbital desocupado LUMO. La energía calculada del HOMO es -5.5884 eV y del LUMO es -1.7512 eV, induciendo una diferencia de energía de 3.8 eV, o 323 nm, que está en total acuerdo con lo observado experimentalmente. Se ha incluido un diagrama completo de la estructura electrónica del pireno con la función de trabajo de la plata. Esto muestra la posibilidad de transferencia de carga en la interfase molécula-metal, requiriendo sólo de una radiación sobre un eV.

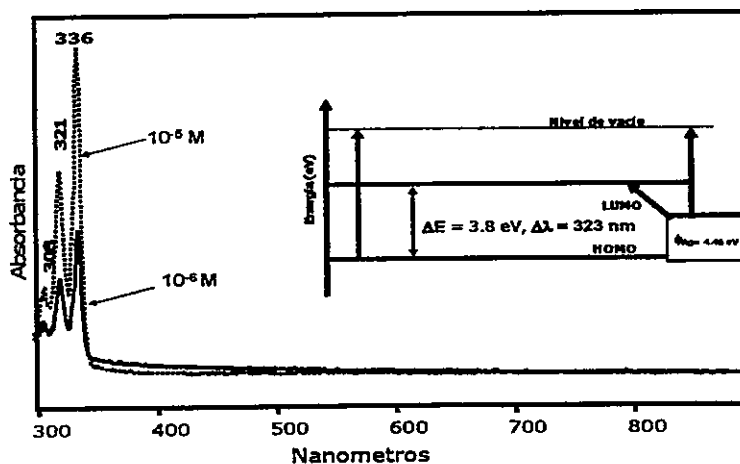


Figura 3.5 Espectro de absorción del pireno a dos concentraciones diferentes. Se ha incluido un diagrama completo de la estructura electrónica del pireno con la función de trabajo del Ag.

### 3.2.1.2.2. Análisis vibracional

El espectro Raman obtenido fuera de la banda de absorción con una línea láser de 633 nm se muestra en la Figura 3.6, junto con el FTIR disperso en KBr. La asignación completa de modos vibracionales se da en la Tabla 3.3.

Las vibraciones fundamentales observadas en el espectro Raman debidas a los modos  $\nu\text{C}=\text{C}$  (entre  $1540$  y  $1626\text{ cm}^{-1}$ ) y a  $1404\text{ cm}^{-1}$ , así como a los modos de deformación  $\delta\text{C}-\text{H}$  en el plano del anillo a  $1239$  y  $1324\text{ cm}^{-1}$ , son característicos del pireno.

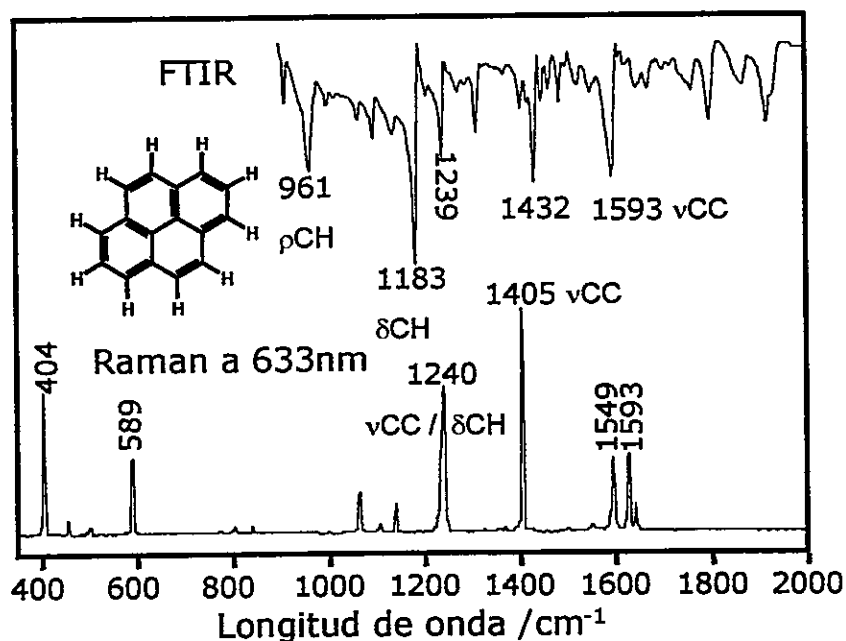


Figura 3.6 Espectros del pireno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman a 633 nm.

Se incluyen los espectros IR y Raman calculados en la Figura 3.7 y 3.8. En la Tabla 3.3 se encuentran las principales frecuencias e intensidades de este sistema precursor pireno.

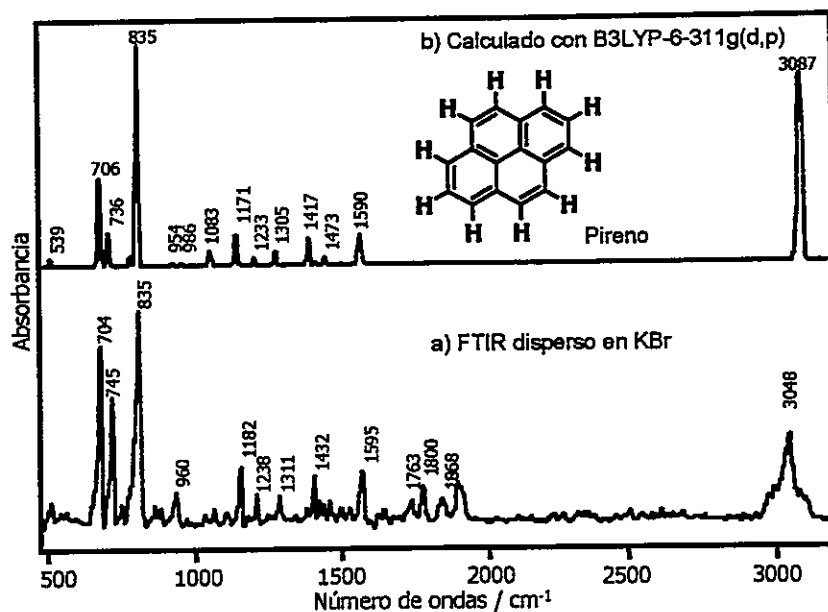


Figura 3.7 Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del pireno.

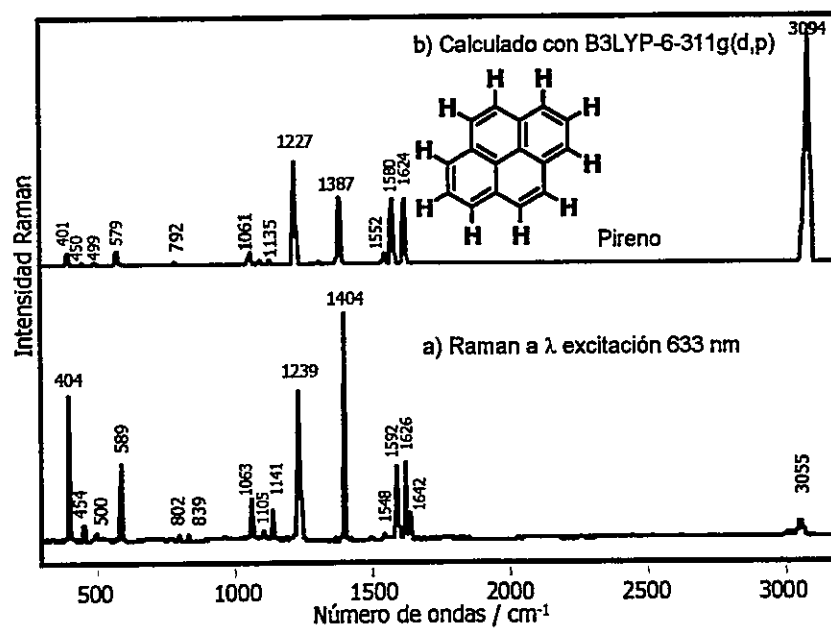


Figura 3.8 Espectros del pireno a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado.

**Tabla 3.3.** Pireno. Simetría, frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR ( $\text{Km/mol}$ ) y Raman (en  $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$ ). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región  $500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

| Simetría        | Calculado        |      |         | Experimental |       | Asignación Vibracional |
|-----------------|------------------|------|---------|--------------|-------|------------------------|
|                 | $\text{cm}^{-1}$ | I IR | I Raman | Infrarrojo   | Raman |                        |
| B <sub>2g</sub> | 255              | 0    | 1       |              | 259   | $\tau$ CCCC            |
| A <sub>g</sub>  | 401              | 0    | 42      |              | 405   | v <sub>sk</sub>        |
| B <sub>3g</sub> | 450              | 0    | 5       |              | 456   | v <sub>sk</sub>        |
| B <sub>2g</sub> | 499              | 0    | 7       |              | 502   | v <sub>sk</sub>        |
| B <sub>1g</sub> | 523              | 0    | 3       |              | 526   | v <sub>sk</sub>        |
| B <sub>2u</sub> | 539              | 3    | 0       | 540          |       | v <sub>sk</sub>        |
| B <sub>2g</sub> | 570              | 0    | 0       |              | 578   | $\delta$ CCC           |
| A <sub>g</sub>  | 579              | 0    | 53      |              | 590   | $\delta$ CCC           |
| B <sub>3u</sub> | 706              | 41   | 0       | 704          |       | v <sub>sk</sub> /pCH   |
| B <sub>3u</sub> | 736              | 15   | 0       | 747          |       | pCH                    |
| B <sub>1g</sub> | 792              | 0    | 2       |              | 775   | pCH                    |
| A <sub>g</sub>  | 792              | 0    | 3       |              | 801   | pCH                    |
| B <sub>3u</sub> | 835              | 103  | 0       | 834          | 840   | v <sub>sk</sub> /pCH   |
| B <sub>2g</sub> | 963              | 0    | 2       | 961          |       | pCH                    |
| A <sub>g</sub>  | 1061             | 0    | 41      | 1059         | 1064  | $\delta$ CH            |
| B <sub>3g</sub> | 1095             | 0    | 12      | 1093         | 1106  | $\delta$ CH            |
| A <sub>g</sub>  | 1135             | 0    | 14      | 1136         | 1140  | $\delta$ CH            |
| B <sub>2u</sub> | 1171             | 14   | 0       | 1180         | 1172  | $\delta$ CH            |
| B <sub>2u</sub> | 1198             | 0    | 0       |              | 1189  | $\delta$ CH            |
| A <sub>g</sub>  | 1227             | 0    | 400     | 1238         | 1239  | vCC/ $\delta$ CH       |
| A <sub>g</sub>  | 1314             | 0    | 4       | 1312         | 1324  | vCC/ $\delta$ CH       |
| B <sub>3g</sub> | 1361             | 0    | 0       |              | 1370  | vCC                    |
| B <sub>3g</sub> | 1394             | 0    | 18      | 1406         | 1404  | vCC(A-ring)            |
| B <sub>1u</sub> | 1442             | 1    | 0       | 1433         |       | vCC                    |
| B <sub>2u</sub> | 1473             | 3    | 0       | 1464         |       | vCC                    |
| B <sub>3g</sub> | 1493             | 0    | 0       | 1486         | 1499  | vCC                    |
| A <sub>g</sub>  | 1552             | 0    | 33      | 1548         | 1548  | v <sub>int</sub> CC    |
| B <sub>3g</sub> | 1580             | 0    | 254     |              | 1579  | vCC                    |
| B <sub>1u</sub> | 1590             | 13   | 0       | 1595         | 1592  | vCC                    |
| A <sub>g</sub>  | 1624             | 0    | 256     |              | 1626  | vCC                    |
| B <sub>1u</sub> | 3067             | 3    | 0       | 3048         | 3053  | vCC                    |

**Abreviaturas:** v, tensión;  $\delta$ , deformación;  $\omega$ , aleteo (deformación fuera del plano),  $\rho$ , balanceo (en el plano);  $\gamma$ , tijera y  $\tau$ , torsión. Los subíndices s y a hacen referencia a la simetría o asimetría, y ip y op a las vibraciones fuera en el plano y fuera del plano.



### 3.2.1.3. Criseno

#### 3.2.1.3.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.

Para criseno se desarrollaron cálculos teóricos utilizando el conjunto base 6-311G(d, p) tanto para la optimización de su geometría como para el cálculo de sus frecuencias e intensidades espectrales. Se predice que la molécula es plana. El momento dipolar calculado es 0.0 Debye. El grupo molecular puntual es  $C_{2h}$ . La molécula tiene 30 átomos, con 84 vibraciones fundamentales de las cuales 33 son vibraciones de estiramiento, incluyendo 4 modos de respiración de anillos y 51 deformaciones de ángulo. El número total de representaciones irreducibles para este sistema es  $\Gamma = 29A_g + 13B_g + 14A_u + 28B_u$ . El espectro de absorción electrónico del criseno (F. M. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub> M. M. 228.29) en diclorometano 10<sup>-5</sup> M se muestra en la Figura 3.9, con dos máximos de absorción UV-visible a 308 y 322 nm. También se muestra el diagrama de energía HOMO y LUMO en la Figura 3.9, para ilustrar el cambio en la densidad electrónica en torno al primer orbital desocupado LUMO. La energía calculada del HOMO es -5.7791 eV y del LUMO es -1.5365 eV, con una diferencia de energía de 4.2 eV, o 292 nm, en perfecto acuerdo con lo observado experimentalmente. Se incluye un diagrama de la estructura electrónica del criseno, poniendo como ejemplo la función de trabajo de la plata. Sobre esta base se deduce una posible transferencia de carga entre la interfase molécula-metal requiriendo sólo de una radiación con energía sobre un eV.



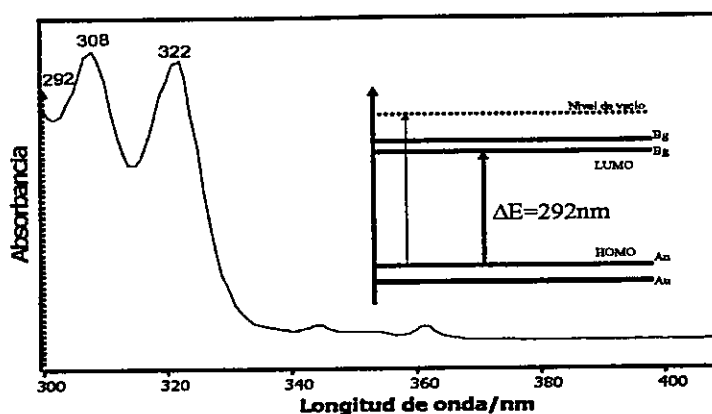


Figura 3.9 Espectro de absorción y diagrama electrónico del crisoeno.

### 3.2.1.3.2. Caracterización vibracional

Del espectro vibracional infrarrojo y Raman del crisoeno, como se observa en la Figura 3.10, se hace evidente que los modos vibracionales característicos que predominan en el espectro infrarrojo y Raman son los fuera del plano  $\rho\text{C-H}$  del anillo aromático a  $757, 814$  y  $863 \text{ cm}^{-1}$  en IR y a  $765$  y  $880 \text{ cm}^{-1}$  en Raman.

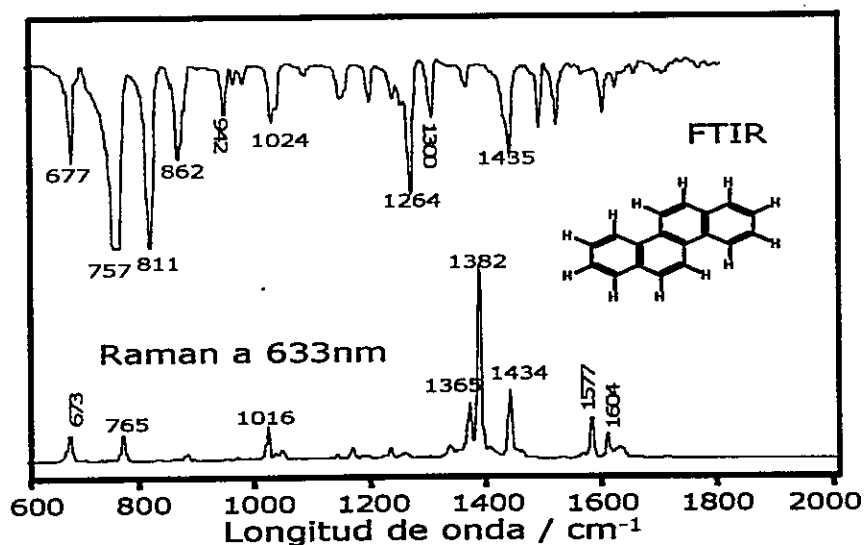


Figura 3.10 Crisoeno. Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman a 633 nm.

El modo  $\delta\text{CH}$  acoplado al modo  $\nu\text{CC}$  es observado en IR a  $1362\text{ cm}^{-1}$  y en Raman a  $1364\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En la tabla 3.4 se presentan los principales modos vibracionales con sus frecuencias e intensidades experimentales y calculadas usando un nivel de teoría B3LYP/6-311g(d,p).

A continuación se muestra en la figura 3.11 y 3.12 los espectros calculados y su comparación con los espectros IR sobre matriz de KBr y Raman con la línea 633 nm, fuera de la absorción del criseno. En la tabla 3.4 se encuentran las frecuencias características del espectro IR y Raman del criseno.

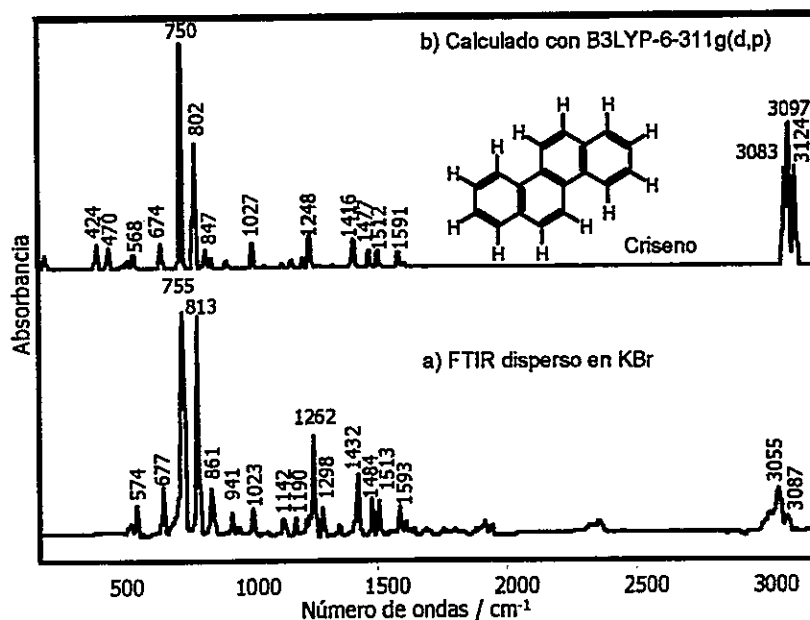


Figura 3.11 Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del criseno.

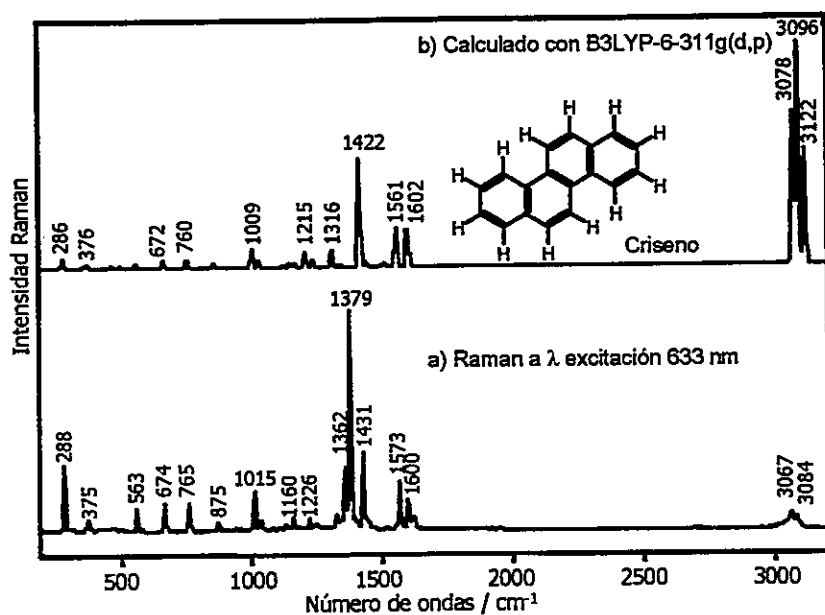


Figura 3.12 Espectros del criseno a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado.

Tabla 3.4. Criseno. Simetría, frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR ( $\text{Km/mol}$ ) y Raman (en  $\text{Å}^4\text{amu}^{-1}$ ). Frecuencias experimentales y asignación de bandas IR y Raman (633 nm), en la región  $500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

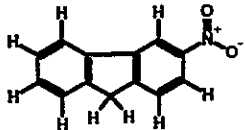
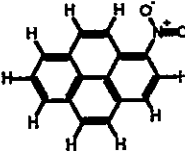
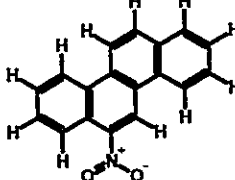
| Simetría | Calculado        |      |         | Experimental |       | Asignación Vibracional |
|----------|------------------|------|---------|--------------|-------|------------------------|
|          | $\text{cm}^{-1}$ | I IR | I Raman | Infrarrojo   | Raman |                        |
| $A_g$    | 563              | 0    | 13      |              | 563   | $\nu_{sk}$             |
| $A_u$    | 570              | 6    | 0       | 574          |       | $\nu_{sk}$             |
| $A_g$    | 672              | 0    | 23      |              | 674   | $\delta_{CCC}$         |
| $B_u$    | 676              | 11   | 0       | 678          |       | $\delta_{CCC}$         |
| $A_g$    | 760              | 0    | 24      | 757          | 765   | $\rho_{CH}$            |
| $B_g$    | 813              | 0    | 2       | 814          |       | $\rho_{CH}$            |
| $A_g$    | 866              | 0    | 12      | 863          |       | $\rho_{CH}$            |
| $B_u$    | 868              | 4    | 0       |              | 880   | $\rho_{CH}$            |
| $B_g$    | 947              | 0    | 0       | 943          |       | $\rho_{CH}$            |
| $B_g$    | 964              | 0    | 0       | 959          |       | $\rho_{CH}$            |
| $A_u$    | 966              | 0    | 0       | 976          |       | $\rho_{CH}$            |
| $B_u$    | 1028             | 11   | 0       | 1025         | 1019  | $\rho_{CH}$            |
| $A_g$    | 1033             | 0    | 24      | 1033         | 1043  | $\delta_{CH}$          |
| $B_u$    | 1071             | 1    | 0       | 1082         |       | $\delta_{CH}$          |
| $A_g$    | 1154             | 0    | 11      | 1145         |       | $\delta_{CH}$          |
| $A_g$    | 1171             | 0    | 14      |              | 1163  | $\delta_{CH}$          |
| $B_u$    | 1180             | 3    | 0       | 1194         |       | $\delta_{CH}$          |
| $A_g$    | 1240             | 0    | 25      | 1235         | 1229  | $\delta_{CH}$          |
| $B_u$    | 1249             | 16   | 0       | 1266         | 1255  | $\delta_{CH}$          |
| $A_g$    | 1316             | 0    | 54      | 1302         |       | $\delta_{CH}$          |
| $B_u$    | 1343             | 1    | 0       | 1332         |       | $\nu_{CC}/\delta_{CH}$ |
| $A_g$    | 1355             | 0    | 1       | 1362         | 1364  | $\nu_{CC}/\delta_{CH}$ |
| $A_g$    | 1422             | 0    | 348     |              | 1379  | $\nu_{CC}$             |
| $A_g$    | 1444             | 0    | 16      | 1437         | 1433  | $\nu_{CC}$             |
| $B_u$    | 1478             | 8    | 0       | 1484         |       | $\nu_{CC}$             |

|                |      |   |     |      |      |     |
|----------------|------|---|-----|------|------|-----|
| B <sub>u</sub> | 1513 | 8 | 0   | 1513 |      | vCC |
| A <sub>g</sub> | 1516 | 0 | 12  | 1518 |      | vCC |
| A <sub>g</sub> | 1561 | 0 | 120 |      | 1575 | vCC |
| B <sub>u</sub> | 1592 | 7 | 0   | 1593 |      | vCC |
| A <sub>g</sub> | 1602 | 0 | 118 | 1599 | 1603 | vCC |

**Abreviaturas:**  $\nu$ , tensión;  $\delta$ , deformación;  $\omega$ , aleteo (deformación fuera del plano),  $\rho$ , balanceo (en el plano);  $\gamma$ , tijera y  $\tau$ , torsión. Los **subíndices s y a** hacen referencia a la simetría o asimetría, y **op e ip** a las vibraciones fuera del plano o en el plano.

### 3.2.2. NITROPAHs

**Tabla 3.5.** Lista de nitroPAHs estudiados por IR y Raman.

| NOMBRE          | ESTRUCTURA   |
|-----------------|--|
| 2-Nitrofluoreno |    |
| 1-Nitropireno   |    |
| 6-Nitrocriseno  |  |

#### 3.2.2.1. 2-Nitrofluoreno (2NF)

##### 3.2.2.1.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.

La optimización de la geometría del sistema 2NF se llevó a cabo usando como nivel de teoría DFT con una base B3LYP/6-311G (d,p); el grupo NO<sub>2</sub> está en el mismo plano del cromóforo.

Esta molécula tiene 25 átomos, 69 modos normales, de los cuales 27 de ellos corresponden a vibraciones de estiramiento, incluyendo tres

respiraciones de anillo y 42 deformaciones. Esta molécula es plana, con simetría  $C_6$ , cuya representación irreducible total es  $\Gamma = 46 a' + 23 a''$ , por lo tanto, todas las frecuencias fundamentales de vibración son activas en IR y en Raman. El momento dipolar calculado para la molécula es 5.63 Debye.

El espectro de absorción electrónico del 2-nitrofluoreno (F. M.  $C_{13}H_9NO_2$ ; M. M. 211.22) en diclorometano a dos diferentes diluciones se muestra en la Figura 3.13, con un máximo de absorción UV-visible a 335 nm. También se muestra allí el diagrama de energía HOMO y LUMO, con el objeto de ilustrar el cambio en la densidad electrónica en el LUMO. La diferencia de energía de 3.7 eV, o 328 nm, está en total acuerdo con los datos experimentales. Se incluye un diagrama de la estructura electrónica del 2NF, junto con la función de trabajo de la plata. Esto evidencia la posibilidad de transferencia de carga a la interfase molécula-metal.

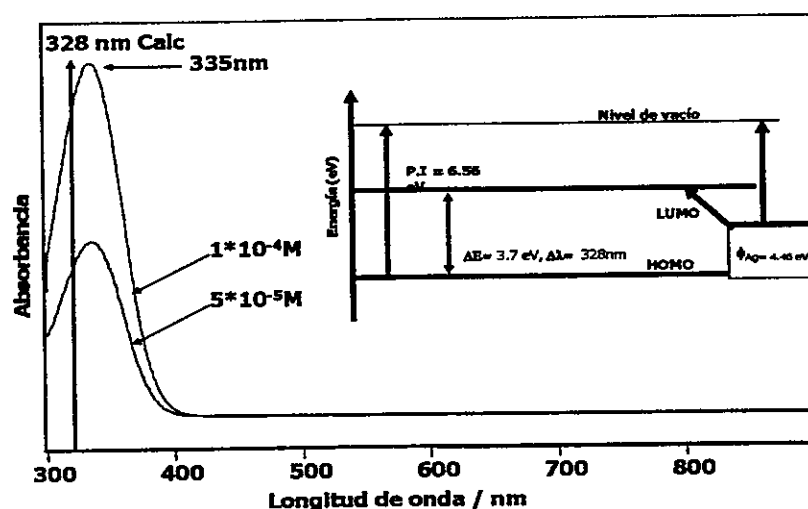


Figura 3.13 Espectros de absorción y diagrama electrónico con la función de trabajo de la plata del 2-nitrofluoreno.

## 3.2.2.1.2. Asignación vibracional.

La asignación de las bandas del 2NF se realizó teniendo en cuenta nuestros datos espectrales para el precursor fluoreno, las tablas de frecuencias de grupo características y las asignaciones espectrales propuestas para compuestos relacionados<sup>29-36</sup>. Ver Tabla 3.6.

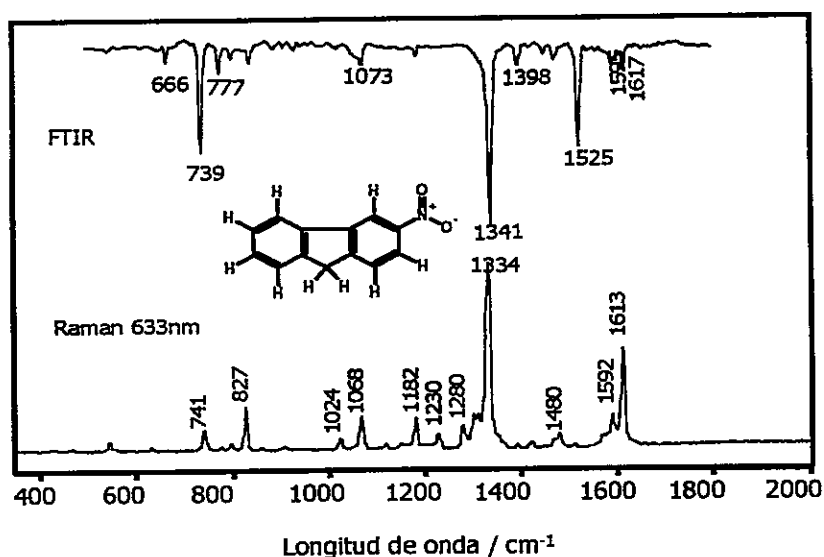


Figura 3.14 Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro Raman del 2-nitrofluoreno.

Las bandas IR y Raman (ver Figura 3.14) más intensas son asignadas al modo de estiramiento simétrico  $\text{NO}_2$  ( $\nu_{\text{sim.}}\text{NO}_2$ ); el modo antisimétrico se observa más claramente en el espectro IR a  $1525\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas que aparecen en la región  $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  fueron asignadas a los modos  $\nu_{\text{CC}}$ ; las bandas más intensas por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a modos  $\rho_{\text{C-H}}$ . Los modos  $\delta_{\text{CH}}$  se observan claramente en el espectro Raman entre  $1000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros IR y Raman calculados mostrados en las figuras 3.15 y 3.16 permiten llevar a cabo una mejor asignación espectral de los modos vibracionales observados.

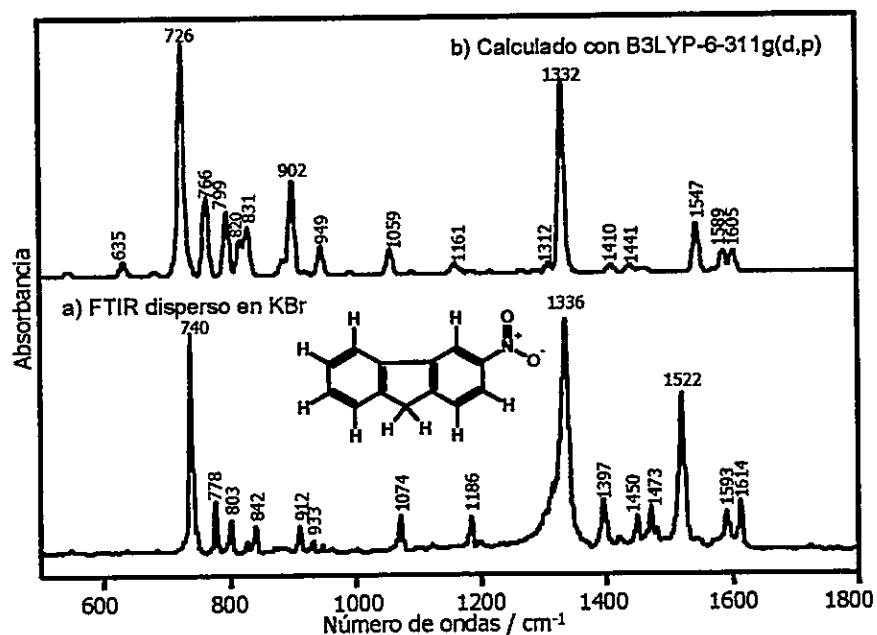


Figura 3.15 2-Nitrofluoreno a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado.

Las bandas correspondientes a los modos  $\text{CH}_2$  son atribuidas a aquellas observadas a 1396, 1124, y  $933 \text{ cm}^{-1}$ ; estas bandas no son observadas en el pireno y en el criseno. El cálculo indica que los modos de aleteo  $\text{CH}_2$  siempre se acoplan a otros modos. La asignación del modo  $\nu\text{CN}$  y los correspondientes al grupo  $\text{NO}_2$  son particularmente interesantes debido a su eventual participación en una interacción adsorbato-substrato.

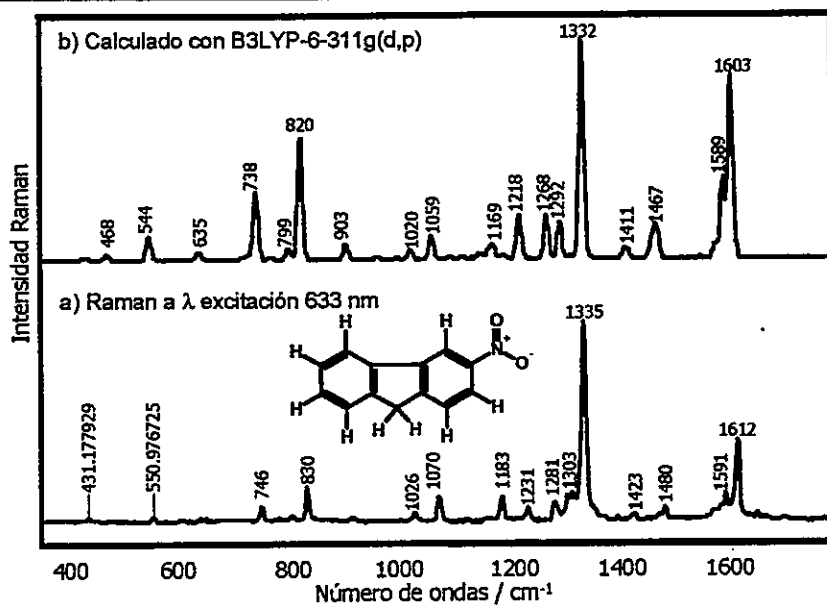


Figura 3.16 2-Nitrofluoreno a) Raman a 633 nm y b) espectro calculado.

Las bandas observadas alrededor de 1480 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  podrían atribuirse a los modos  $\nu\text{CN}$ ; sin embargo, el cálculo predice que el modo  $\nu\text{CN}$  esta acoplado al modo  $\nu_s\text{NO}_2$  a 1332  $\text{cm}^{-1}$ . La sustitución de un H por  $\text{NO}_2$  tiene un efecto estructural importante sobre el anillo. Esto se infiere de la comparación entre las frecuencias de los modos  $\nu\text{CC}$  en los espectros de 2NF y del fluoreno.

La diferencia espectral entre las vibraciones del anillo en ambas moléculas también hace posible identificar el fragmento del anillo en el que se verifica la sustitución; a lo menos tres bandas  $\nu\text{CC}$  en el espectro Raman a 1281, 1423 y 1612  $\text{cm}^{-1}$  modifican su frecuencia por efecto de la sustitución con  $\text{NO}_2$ . La banda IR a 1473  $\text{cm}^{-1}$  no es afectada por la sustitución. Este resultado sugiere que las tres primeras bandas pertenecen a sectores del anillo cerca del sitio de sustitución. La banda que no se afecta, se asigna a un  $\nu\text{CC}$  lejos del sitio de sustitución.



Las bandas pertenecientes al pentaciclo en 2NF se atribuyeron por comparación con los espectros del pireno y criseno nitrosustituidos, donde este fragmento está ausente. Las bandas Raman a 695, 1026, 1122, y la banda IR a 1281  $\text{cm}^{-1}$  del 2NF fueron asignadas al anillo pentaciclo. Una de ellas puede corresponder a una de las vibraciones  $\nu_{\text{CC}}$  adicionales y otras al grupo  $\text{CH}_2$ . El cálculo predice un modo  $\nu_{\text{CC}}$  del pentaciclo a 1292  $\text{cm}^{-1}$ . El cálculo indica además que la mayoría de los modos vibracionales están muy acoplados, lo cual es normal en sistemas moleculares con electrones  $\pi$  deslocalizados.

**Tabla 3.6.** 2-Nitrofluoreno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR ( $\text{Km/mol}$ ) y Raman (en  $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman escaladas y asignación de bandas IR y Raman, en la región 500-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

| Calculado        |     |       | Experimental |    |       |     | Asignación Vibracional                              |
|------------------|-----|-------|--------------|----|-------|-----|---|
| $\text{cm}^{-1}$ | IR  | Raman | Infrarrojo   |    | Raman |     |   |
| 544              | 0   | 89    |              |    | 550   | 10  | Ring def.   |
| 635              | 37  | 34    | 637          | 1  | 636   | 3   | Ring breathing.                                     |
| 739              | 47  | 327   | 750          | 2  | 746   | 30  | Ring breathing                                      |
| 766              | 228 | 10    | 778          | 24 | 781   | 1   | $\rho$ CH + $\text{CH}_2$ t.                        |
| 799              | 181 | 54    | 803          | 18 | 802   | 4   | $\chi$ Ring + $\nu_s\text{NO}_2$ + $\text{CH}_2$ w. |
| 832              | 134 | 1     | 829          | 6  | 831   | 54  | $\rho$ CH   |
| 903              | 207 | 72    | 911          | 15 | 912   | 7   | Ring $\text{NO}_2$ sens + $\nu_s\text{NO}_2$        |
| 924              | 12  | 0     | 933          | 3  |       |     | $\rho$ CH + $\text{CH}_2$ w.                        |
| 949              | 80  | 1     | 949          | 3  |       |     | $\rho$ CH + $\text{CH}_2$ w.                        |
| 1020             | 0   | 41    |              |    | 1026  | 1   | $\delta$ CH   |
| 1059             | 69  | 115   | 1074         | 18 | 1070  | 11  | $\delta$ CH   |
| 1132             | 0   | 4     | 1124         | 3  | 1122  | 1   | $\text{CH}_2$ t.                                    |
| 1188             | 6   | 20    | 1185         | 15 | 1183  | 1   | $\delta$ CH + $\text{CH}_2$ w.                      |
| 1218             | 4   | 210   |              |    | 1231  | 20  | $\delta$ CH   |
| 1292             | 7   | 175   | 1304         | 1  | 1281  | 16  | $\nu_{\text{CC}}^{\text{pentaciclo}} + \delta$ CH   |
| 1312             | 28  | 13    | 1315         | 3  | 1313  | 1   | Ring def. + $\delta$ CH                             |
| 1332             | 550 | 1074  | 1336         | 92 | 1334  | 100 | $\nu_s\text{NO}_2$ + $\nu_{\text{CN}}$              |
| 1410             | 18  | 38    | 1396         | 22 |       |     | $\delta$ CH <sub>2</sub>                            |
| 1415             | 6   | 29    | 1422         | 5  | 1423  | 16  | $\nu_{\text{CC}} + \delta$ CH                       |
| 1459             | 12  | 92    | 1450         | 15 |       |     | $\nu_{\text{CC}} + \delta$ CH                       |
| 1468             | 8   | 156   | 1473         | 17 | 1480  | 5   | $\nu_{\text{CC}} + \delta$ CH                       |
| 1547             | 140 | 4     | 1521         | 72 | 1512  | 2   | $\nu_s\text{NO}_2$ + $\nu_{\text{CC}}$              |
| 1589             | 62  | 396   | 1592         | 19 | 1591  | 18  | $\nu_{\text{CC}} + \nu_s\text{NO}_2$                |
| 1606             | 48  | 123   | 1614         | 21 | 1612  | 64  | $\nu_{\text{CC}} + \nu_s\text{NO}_2$                |

**Abreviaturas:**  $\nu$ , tensión;  $\delta$ , deformación;  $\omega$ , aleteo (deformación fuera del plano),  $\rho$ , balanceo (en el plano);  $\gamma$ , tijera;  $\tau$ , torsión y  $\chi$  deformación del anillo fuera del plano. Los subíndices *s* y *a* hacen referencia a la simetría o asimetría, y *op* e *ip* a las vibraciones fuera del plano o en el plano.

### 3.2.2.2. 1-Nitropireno (1NP)

#### 3.2.2.2.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional

La optimización de la geometría de 1NP se llevo a cabo usando HF como nivel de teoría con una base 6-31G(d) resultando un ángulo diedro de 32° del NO<sub>2</sub> respecto del plano del cromóforo. De la misma manera usando DFT al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) y B3LYP/6-311G(d,p) se genera también el sistema 1NP no plano con el grupo NO<sub>2</sub> formando un ángulo diedro de 26° con el plano del cromóforo.

Todas las frecuencias fundamentales de vibración para una simetría C<sub>1</sub> para 1NP son activas en IR y en Raman. Esta molécula tiene 28 átomos, de los cuales 31 de ellos corresponden a vibraciones de estiramiento, incluyendo cuatro respiraciones de anillo y 47 deformaciones de ángulo. Si se asume una molécula plana, con simetría C<sub>s</sub> la representación irreducible total es  $\Gamma = 53 a' + 25 a''$ . Esta última aproximación es útil para la discusión de orientación molecular que estaría basada en los modos locales en plano y fuera del plano del sistema aromático conjugado. El momento dipolar calculado para la molécula es 5.57 Debye.

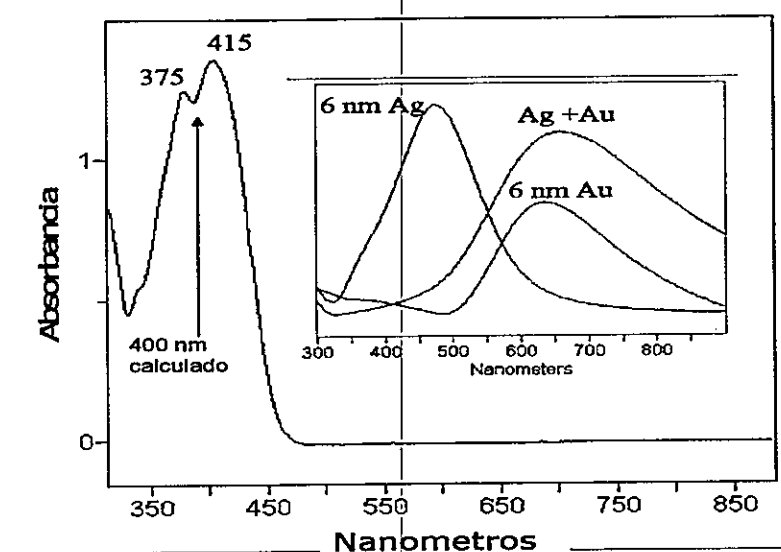


Figura 3.17 Espectros de absorción en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insertado el espectro de absorción para películas de islotes metálicos evaporadas de plata, oro y mezclas de plata/oro del 1-nitropireno.

El espectro de absorción de 1NP (F. M.  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$ ; M. M. 247.26) en diclorometano se muestra en la Figura 3.17. La absorción del plasmón para películas de islotes metálicos evaporadas de plata, oro y mezclas de plata/oro fabricadas sobre vidrio también se ha incluido como una intercalación en la Figura 3.17. Los máximos de absorción UV-visibles para el 1NP observados a 375 y 415 nm están bien resueltos. La transición de energía HOMO-LUMO fue calculada a 400 nm. Un diagrama completo de la estructura electrónica de 1NP, con la función de trabajo de la plata ilustra la posibilidad de transferencia de carga a la interfase molécula-metal, la que se verificaría con una radiación de energía por sobre 1.6 eV. La línea láser de 325 nm en resonancia con la absorción UV, fue usada para obtener el espectro Raman resonante (RRS) del sistema molecular, ver Figura 3.18.

## 3.2.2.2.2. Asignación vibracional.

El espectro Raman obtenido fuera de la banda de absorción con una línea láser de 514.5 nm se muestra en la Figura 3.18, junto con el espectro Raman calculado. La asignación completa de modos vibracionales se da en la tabla 3.7.

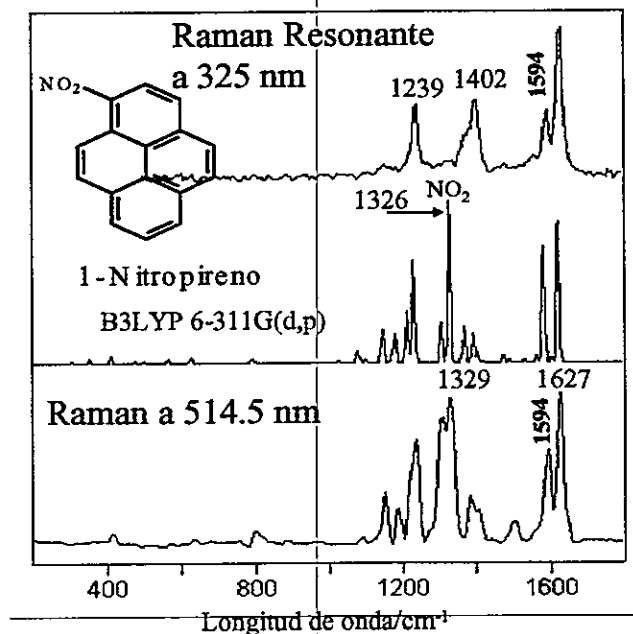


Figura 3.18 Espectro Raman, espectro calculado y espectro Raman resonante del 1-nitropireno.

Los modos  $\nu_{C-H}$  observados a altas frecuencias no se han incluido en esta la tabla. Los espectros Raman e IR contienen el número de frecuencias vibracionales fundamentales que se ha predicho por cálculos. Se advierte que las intensidades relativas observadas en los espectros del sólido no deberían estar en estricto acuerdo con un espectro calculado, el que correspondería más bien a un espectro en fase gas.

Los espectros presentados en la Figura 3.18, ayudan a entender la asignación vibracional y la naturaleza de los modos vibracionales característicos del 1NP. En Raman resonante<sup>37,38</sup>, las bandas más intensas observadas están determinadas por factores Franck-Condon. Se relacionan las vibraciones fundamentales observadas en el espectro RRS a los modos  $\nu_{C=C}$  (1594 y 1627  $\text{cm}^{-1}$ ) de los sistemas conjugados y a la vibración del anillo a 1402  $\text{cm}^{-1}$ , así como a los modos de estiramiento C-H del anillo a 1239  $\text{cm}^{-1}$ , es decir, modos característicos del cromóforo. Uno de los modos vibracionales más intensos se observó a 1329  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman normal, pero estaba ausente en el de resonancia, indicando que esa banda correspondería al grupo  $\text{NO}_2$  que no es parte del cromóforo. Por consiguiente, esta banda puede ser con seguridad asignada al estiramiento simétrico del grupo  $\text{NO}_2$ .

El estiramiento simétrico  $\text{NO}_2$  se observa en el espectro infrarrojo con una intensidad relativa fuerte como puede verse en la Figura 3.19. Allí comparamos el espectro infrarrojo con el Raman lo que permite observar las diferencias en las intensidades relativas.

El estiramiento antisimétrico del grupo  $\text{NO}_2$  se observa con una intensidad relativa fuerte en el IR a 1511  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que su intensidad es despreciable en los Raman y Raman resonante. El ancho medio de banda de los estiramientos simétricos y antisimétricos del grupo  $\text{NO}_2$  es marcadamente similar, destacándose en el espectro IR (ver Figura 3.19).

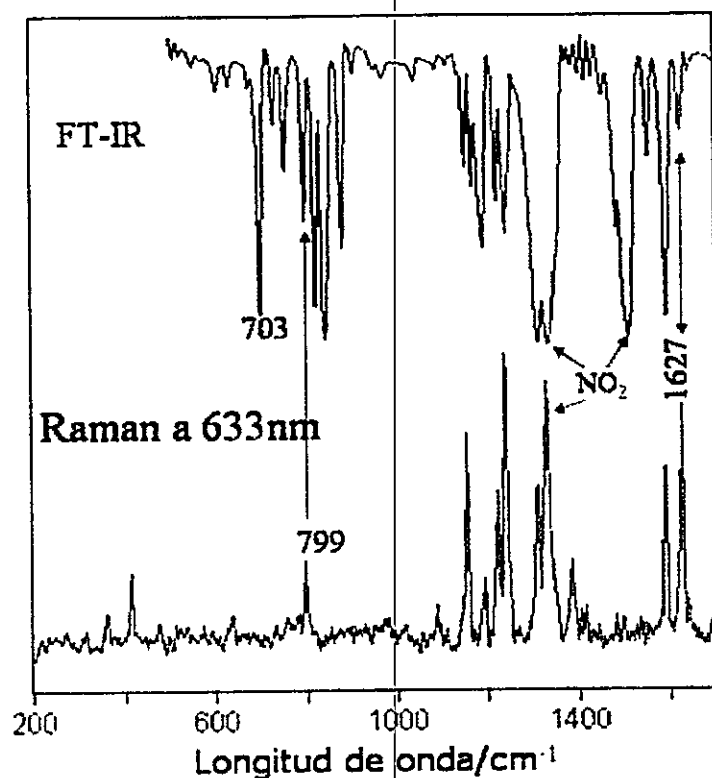


Figura 3.19 1-Nitropireno. Espectro Raman y espectro FTIR disperso en KBr.

Los modos IR calculados con la mayor intensidad están a 1326 y 1304  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro IR también muestra dos bandas a 1313 y 1332  $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a las vibraciones de estiramiento simétrica del  $\text{NO}_2$  y  $\text{C-NO}_2$ , respectivamente. El espectro IR del pireno muestra una vibración  $\delta\text{C-H}$  a 1314  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad relativa débil.

Tabla 3.7. 1-Nitropireno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR ( $\text{Km/mol}$ ) y Raman (en  $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman y asignación de bandas IR y Raman, en la región 500-1700  $\text{cm}^{-1}$ .

| Calculado           |            |       | Experimental         |          | Asignación vibracional |
|---------------------|------------|-------|----------------------|----------|------------------------|
| Frecuencia Escalada | Intensidad |       | Frecuencia observada |          |                        |
|                     | IR         | Raman | FTIR                 | Raman    |                        |
| 352                 | 2          | 15    |                      | 356 (7)  | Ring def.              |
| 410                 | 1          | 29    |                      | 415 (10) | Ring def.              |
| 454                 | 1          | 2     |                      | 453 (6)  | Ring def.              |

|      |     |     |            |            |                                |
|------|-----|-----|------------|------------|--------------------------------|
| 474  | 1   | 6   |            | 475 (6)    | Ring twisting                  |
| 506  | 2   | 1   | 513 (4)    |            | Ring def.                      |
| 566  | 0   | 16  |            | 569 (7)    | Ring out of plane              |
| 597  | 2   | 3   | 606 (4)    |            | Ring twisting                  |
| 626  | 1   | 22  | 635 (4)    | 632 (5)    | Ring breathing                 |
| 671  | 1   | 1   | 678 (4)    |            | Ring out of plane              |
| 686  | 2   | 0   |            | 687 (7)    | Ring def.                      |
| 702  | 30  | 1   | 703 (68)   |            | Ring out of plane              |
| 729  | 6   | 2   | 732 (10)   | 731 (6)    | CH wag                         |
| 754  | 2   | 1   | 756 (16)   | 755 (8)    | CH wag                         |
| 794  | 17  | 13  | 799 (26)   | 799 (13)   | Ring def.                      |
| 810  | 4   | 2   | 825 (57)   | 816 (9)    | Ring def.                      |
| 875  | 41  | 1   | 882 (32)   | 885 (8)    | Ring def.                      |
| 948  | 2   | 1   | 908 (5)    |            | CH twist                       |
| 1027 | 23  | 6   | 1042 (47)  |            | CCH bending                    |
| 1079 | 2   | 47  |            | 1088 (9)   | CCH bending                    |
| 1145 | 10  | 125 | 1155 (17)  | 1155 (40)  | CCH bending                    |
| 1160 | 10  | 3   | 1170 (20)  |            | CCH bending                    |
| 1171 | 13  | 36  | 1183 (21)  |            | CCH bending                    |
| 1179 | 49  | 109 | 1191 (30)  | 1187 (24)  | CCH bending                    |
| 1211 | 15  | 198 | 1222 (20)  | 1218 (44)  | CCH bending                    |
| 1227 | 23  | 395 | 1239 (28)  | 1239 (71)  | CCH bending                    |
| 1237 | 4   | 32  | 1248 (15)  |            | CCH bending                    |
| 1304 | 85  | 153 | 1313 (93)  | 1308 (63)  | CN str + CCH bending           |
| 1326 | 460 | 630 | 1332 (100) | 1329 (69)  | NO <sub>2</sub> symm. stretch  |
|      |     |     | 1388 (4)   | 1383 (34)  | vCC + δCH + CN str.            |
| 1390 | 12  | 113 | 1406 (6)   | 1402 (27)  | vCC + δCH + CN str.            |
| 1403 | 1   | 40  | 1419 (7)   |            | vCC + δCH + CN str.            |
| 1419 | 3   | 4   | 1432 (6)   |            | vCC + δCH + CN str.            |
| 1443 | 8   | 3   | 1458 (7)   |            | vCC + δCH + CN str.            |
| 1473 | 9   | 27  | 1484 (25)  |            | vCC + δCH + CN str.            |
| 1529 | 82  | 11  | 1511 (79)  | 1501 (18)  | Ring stretching                |
| 1563 | 80  | 30  | 1555 (14)  | 1504 (17)  | NO <sub>2</sub> antisymm. str. |
| 1580 | 16  | 442 |            | 1558 (15)  | Ring stretching                |
| 1586 | 89  | 36  | 1594 (65)  | 1594 (62)  | Ring stretching                |
| 1620 | 17  | 548 | 1627 (10)  | 1627 (100) | Ring stretching                |
|      |     |     |            |            | vCC stretching                 |

**Abreviaturas:**  $\nu$ , tensión;  $\delta$ , deformación;  $\omega$ , aleteo (deformación fuera del plano),  $\rho$ , balanceo (en el plano);  $\gamma$ , tijera;  $\tau$ , torsión y  $\chi$  deformación del anillo fuera del plano. Los subíndices  $s$  y  $a$  hacen referencia a la simetría o asimetría, y  $op$  e  $ip$  a las vibraciones fuera del plano o en el plano.

A continuación en las figuras 3.20 y 3.21 se presentan los espectros calculados y su comparación con los espectros IR sobre matriz de KBr y Raman con la línea 633 nm, fuera de la absorción del criseno. En la tabla 3.7 se encuentran las frecuencias características del espectro IR y Raman del criseno.

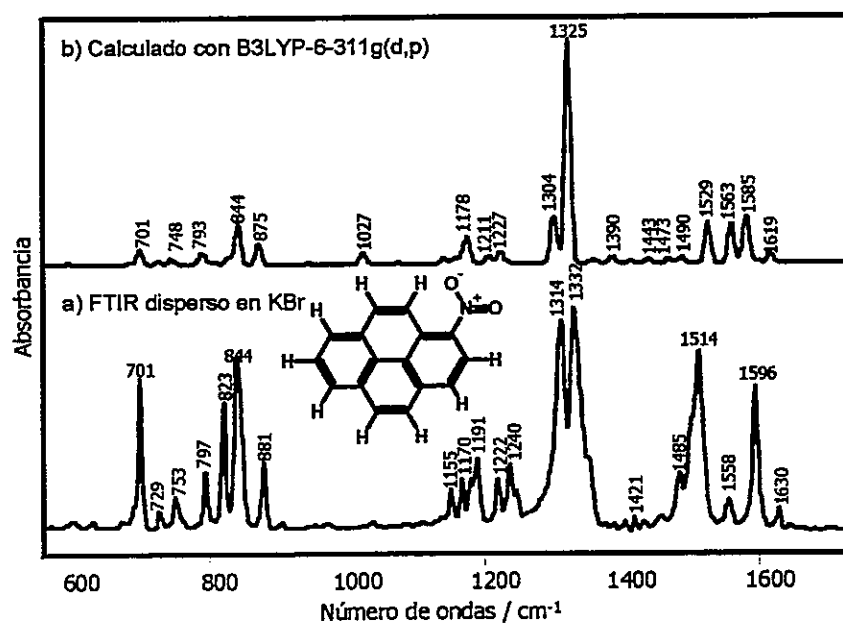


Figura 3.20 Espectros a) IR disperso en matriz de KBr y b) espectro calculado del 1-nitropireno.

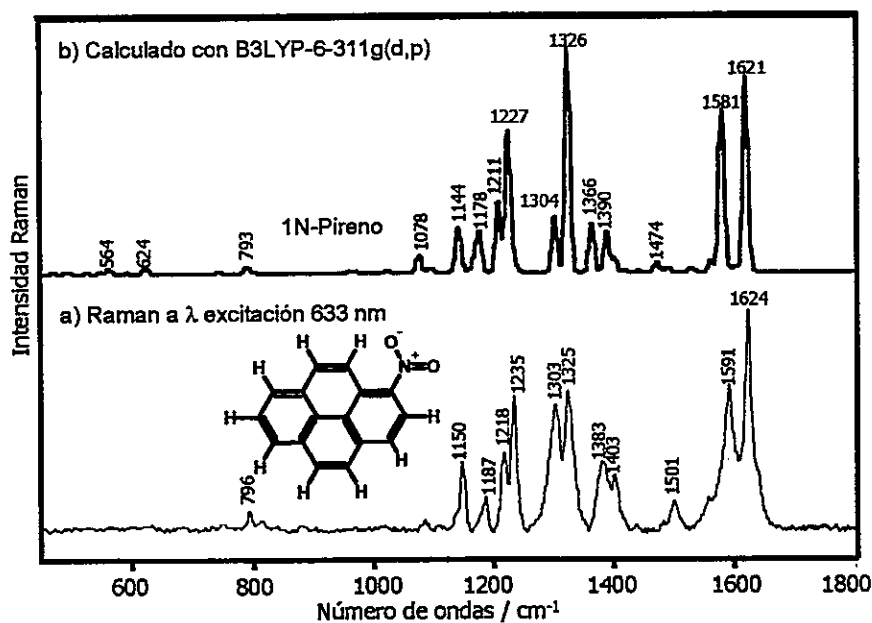


Figura 3.21 Espectros a) Raman a 633 nm y b) espectro Raman calculado del 1-nitropireno.



### 3.2.2.3. 6-Nitrocriseno (6NC)

#### 3.2.2.3.1. Optimización de geometría, estructura electrónica y espectro vibracional.

Para la optimización de la geometría del 6NC, se utilizó como nivel de teoría B3LYP con la base 6-311G (d, p) prediciendo que en el sistema 6NC el grupo NO<sub>2</sub> está fuera del plano del cromóforo formando un ángulo diedro de 50°. Esta posición del grupo nitro podría ser un factor importante en la determinación de la actividad biológica del nitrocriseno <sup>39</sup>. El cálculo del momento dipolar es de 4.1 Debye con carga negativa de 0.258 (Mulliken) sobre ambos átomos de oxígeno del grupo nitro. El grupo de simetría es C<sub>1</sub> y, por consiguiente todas las fundamentales son activas en IR y Raman. La molécula tiene 32 átomos con 90 vibraciones fundamentales, de las cuales 35 corresponden a vibraciones de estiramientos, incluyendo también 4 modos vibracionales de respiración de anillo y 55 deformaciones de ángulos.

El espectro de absorción electrónica del 6NC en diclorometano (ver Figura 3.22) a tres diferentes concentraciones muestra un máximo a 374 nm. En la misma figura se puede observar un esquema de energía HOMO-LUMO, para ilustrar el dramático cambio en la densidad electrónica cercana al grupo NO<sub>2</sub> en el LUMO. El cálculo de energía para el HOMO es de -6.0779 eV y para el LUMO es -2.46931 eV, lo que da una brecha de energía de 3.6 eV, o bien de 344 nm, lo cual está en concordancia con lo observado experimentalmente.

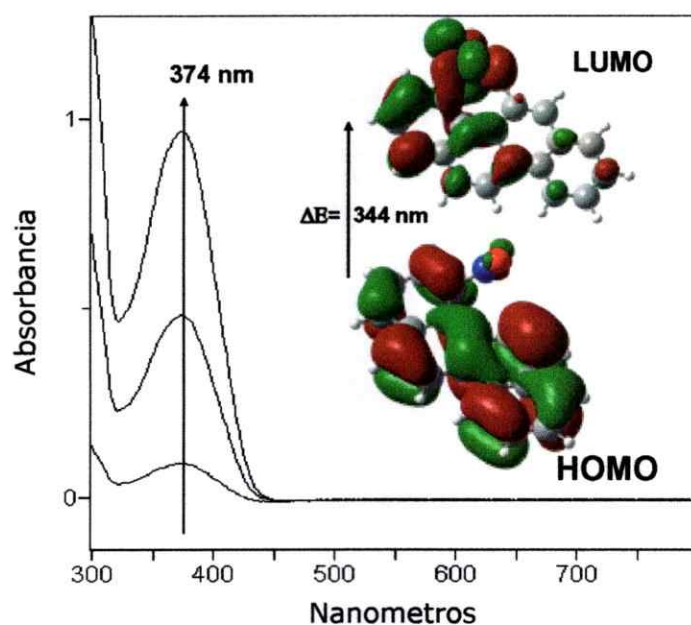


Figura 3.22 Espectro electrónico y OA (HOMO y LUMO) del 6-nitrocriseno.

Cuando en el diagrama de la estructura electrónica del 6NC (F. M.  $C_{18}H_{11}NO_2$ ; M. M. 273.09) se incluye la función de trabajo para la plata, se puede ver que existe la posibilidad para la *transferencia de carga* a la interfase molécula-metal, requiriendo para ello una energía de radiación sobre un eV.

### 3.2.2.3.2. Análisis vibracional

Del espectro vibracional IR y Raman del 6NC, como se observa en la Figura 3.23, se hace evidente que los modos vibracionales característicos que predominan en el espectro infrarrojo son los modos  $\rho C-H$  del anillo aromático a  $754$  y  $819 \text{ cm}^{-1}$ , y las vibraciones de estiramiento  $NO_2$  simétrico y antisimétrico observadas a  $1353$  y  $1509 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

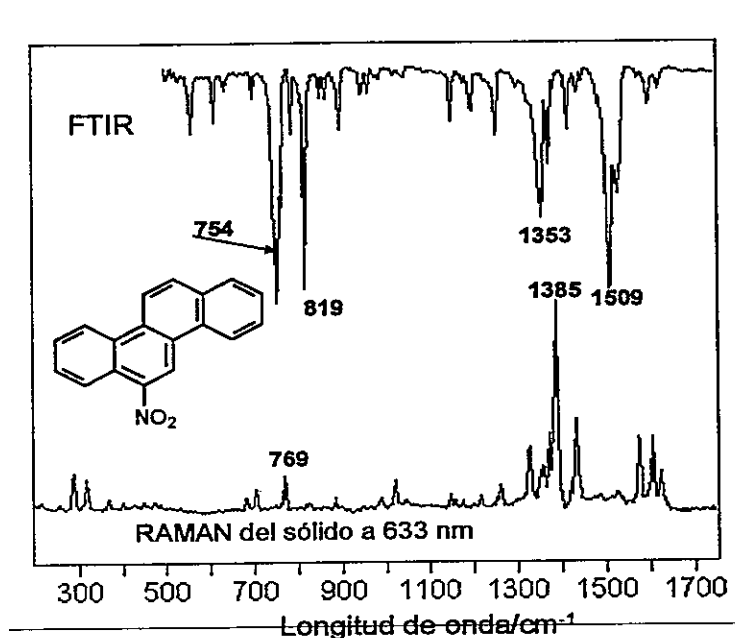


Figura 3.23 Espectro Raman y FTIR disperso en KBr del 6-nitrocriseno.

En contraste, ninguno de los últimos modos presenta alta intensidad relativa en el espectro Raman; las bandas Raman más intensas se relacionan principalmente con los modos planos del anillo aromático y modos de torsión C-H.

El espectro Raman resonante fue registrado con la línea 325 nm, en resonancia con la absorción UV del compuesto. Ver Figura 3.24. El espectro calculado está en buen acuerdo con las intensidades relativas observadas en el espectro Raman registrado con todas las líneas láser utilizadas (514.5, 633 y 780 nm). Esas líneas están fuera de la región de resonancia, como se puede ver en la Figura 3.24.

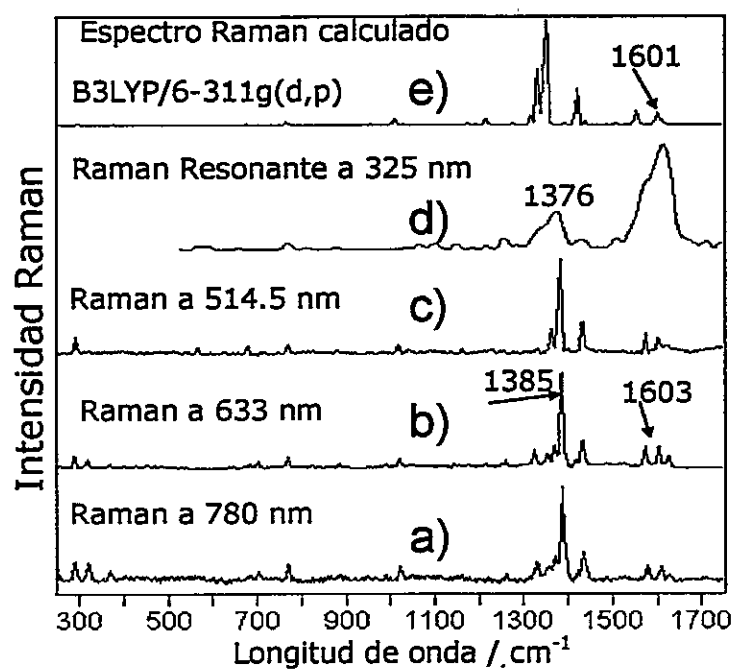


Figura 3.24 Espectro Raman a) 780, b) 633 y c) 514.5 nm. d) Espectro Raman resonante y e) espectro calculado del 6-nitrocriseno.

Cuando la frecuencia de excitación se acerca a la de resonancia, la intensidad relativa de los modos de estiramiento  $\nu_{CC}$  de los anillos aromáticos aumenta notoriamente, tal como se observa en la Figura 3.23. Por otra parte, no se observan amplificadas las intensidades de las vibraciones de estiramiento del grupo  $\text{NO}_2$  en el espectro de RRS, lo que indica que la transición electrónica observada es principalmente debida al cromóforo del precursor criseno.

La banda intensa a  $1353\text{ cm}^{-1}$  es asignada a un estiramiento simétrico  $\text{NO}_2$ , y la banda a  $1509\text{ cm}^{-1}$  es el modo de estiramiento antisimétrico. Dos de los modos  $\rho_{C-H}$ , caracterizados por su fuerte intensidad relativa en el IR, son observados a  $754$  y  $819\text{ cm}^{-1}$ . Esta última asignación es fuertemente apoyada por los cálculos. La asignación propuesta se da en Tabla 3.8.

Tabla 3.8. 6-Nitrocriseno. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ), intensidades (I) IR ( $\text{Km/mol}$ ) y Raman (en  $\text{\AA}^4\text{amu}^{-1}$ ) calculadas. Frecuencias experimentales, intensidades IR y Raman y asignación de bandas IR y Raman, en la región  $500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ .

| $\text{cm}^{-1}$ | Calculado |       | Experimental |       |      | Asig. Vib                             |  |
|------------------|-----------|-------|--------------|-------|------|---------------------------------------|--|
|                  | IR        | Raman | IR           | Raman |      |                                       |  |
| 143              | 1         | 2     |              | 130   | 3    | Ring wag + NO <sub>2</sub> wag        |  |
| 168              | 0         | 4     |              | 145   | 5    | Ring wag + NO <sub>2</sub> wag        |  |
| 179              | 1         | 1     |              | 170   | 4    | Ring wag                              |  |
| 211              | 2         | 2     |              | 192   | 3    | Ring twisting + NO <sub>2</sub> wag   |  |
| 270              | 1         | 3     |              | 259   | 2    | Ring twisting + NO <sub>2</sub> twist |  |
| 299              | 0         | 13    |              | 290   | 12   | Ring twisting + NO <sub>2</sub> twist |  |
| 331              | 2         | 4     |              | 318   | 9    | Ring twisting + NO <sub>2</sub> twist |  |
| 376              | 1         | 9     |              | 370   | 3    | Ring twisting + NO <sub>2</sub> twist |  |
| 402              | 2         | 7     |              | 402   | 2    | Ring def.                             |  |
| 413              | 5         | 1     |              | 428   | 1    | Ring def.                             |  |
| 458              | 5         | 2     |              | 450   | 2    | Ring def.                             |  |
| 478              | 2         | 4     |              | 472   | 1    | Ring def.                             |  |
| 528              | 2         | 1     | 521          | 2     | 531  | 1                                     | Ring def.                              |
| 552              | 0         | 2     | 560          | 16    |      |                                       | Ring def.                              |
| 568              | 1         | 4     | 567          | 4     |      |                                       | Ring def.                              |
| 624              | 6         | 3     | 616          | 15    |      |                                       | Ring def.                              |
| 671              | 5         | 1     | 639          | 5     |      |                                       | C-H wag                                |
| 675              | 5         | 9     | 683          | 1     | 682  | 3                                     | Ring def.                              |
| 713              | 17        | 3     | 704          | 8     | 703  | 7                                     | Ring def.                              |
| 745              | 79        | 3     | 754          | 100   |      |                                       | C-H wag                                |
| 761              | 2         | 1     | 763          | 30    |      |                                       | C-H wag                                |
| 768              | 8         | 27    |              |       | 769  | 10                                    | Ring def. + NO <sub>2</sub> twist      |
| 793              | 4         | 1     | 791          | 20    |      |                                       | C-H wag                                |
| 814              | 1         | 1     | 819          | 63    |      |                                       | C-H wag                                |
| 822              | 50        | 0     | 824          | 19    | 823  | 1                                     | C-H wag                                |
| 826              | 18        | 2     | 857          | 7     |      |                                       | NO <sub>2</sub> twist symm + ring def. |
| 852              | 3         | 3     | 866          | 8     |      |                                       | C-H wag                                |
| 858              | 9         | 1     | 873          | 2     |      |                                       | C-H wag                                |
| 866              | 3         | 4     | 886          | 4     | 886  | 3                                     | Ring def.                              |
| 902              | 1         | 1     | 898          | 19    | 896  | 1                                     | C-H wag                                |
| 942              | 0         | 1     | 947          | 2     | 947  | 1                                     | C-H wag                                |
| 954              | 2         | 6     | 951          | 3     |      |                                       | C-H wag                                |
| 958              | 2         | 4     | 962          | 6     |      |                                       | C-H wag                                |
| 962              | 3         | 4     | 981          | 1     | 964  | 1                                     | C-H wag                                |
| 969              | 0         | 0     | 990          | 2     | 989  | 3                                     | C-H wag                                |
| 1010             | 0         | 55    | 1022         | 2     | 1022 | 8                                     | Ring def. + C-C-H bending              |
| 1031             | 6         | 9     | 1047         | 3     | 1048 | 2                                     | Ring def. + C-C-H bending              |
| 1146             | 3         | 2     |              |       | 1143 | 4                                     | C-N str + C-C-H bending                |
| 1153             | 1         | 7     | 1154         | 14    | 1154 | 2                                     | C-C-H bending                          |
| 1174             | 2         | 18    | 1177         | 3     | 1175 | 2                                     | C-C-H bending                          |
| 1193             | 0         | 10    | 1199         | 12    |      |                                       | C-C-H bending                          |
| 1217             | 1         | 54    |              |       | 1217 | 3                                     | C-C-H bending                          |
| 1247             | 19        | 4     | 1253         | 21    | 1253 | 1                                     | C-C-H bending                          |
| 1276             | 5         | 16    |              |       | 1259 | 5                                     | C-C-H bending                          |
| 1334             | 21        | 479   | 1327         | 2     | 1326 | 17                                    | Ring stretch + CH bend                 |
| 1348             | 8         | 402   |              |       | 1352 | 2                                     | Ring stretch + CH bend                 |
| 1352             | 90        | 502   | 1353         | 46    | 1356 | 1                                     | NO <sub>2</sub> sym. stretch           |
| 1355             | 98        | 288   | 1371         | 26    | 1370 | 15                                    | Ring stretch + CH bend                 |
| 1393             | 8         | 14    | 1385         | 3     | 1385 | 100                                   | Ring stretch + CH bend                 |
| 1419             | 6         | 28    | 1417         | 19    | 1418 | 5                                     | Ring stretch + CH bend                 |
| 1439             | 4         | 25    | 1437         | 6     | 1432 | 26                                    | Ring stretch + CH bend                 |

|      |     |     |      |    |      |    |                                |
|------|-----|-----|------|----|------|----|--------------------------------|
| 1480 | 5   | 1   | 1484 | 3  | 1484 | 1  | Ring stretch + CH bend         |
| 1514 | 6   | 11  | 1509 | 65 |      |    | NO <sub>2</sub> antisymm. str. |
| 1554 | 50  | 113 | 1522 | 2  | 1525 | 1  | Ring stretch                   |
| 1561 | 208 | 25  | 1531 | 19 | 1573 | 20 | Ring stretch                   |
| 1592 | 11  | 6   | 1597 | 9  |      |    | Ring stretch                   |
| 1601 | 5   | 103 |      |    | 1604 | 19 | Ring stretch                   |
| 1608 | 7   | 27  | 1619 | 2  |      |    | Ring stretch                   |
| 1614 | 1   | 29  | 1625 | 1  | 1625 | 10 | Ring stretch                   |
| 3074 | 1   | 35  | 3050 | 2  |      |    | C-H stretch                    |
| 3084 | 6   | 294 |      |    | 3082 | 2  | C-H stretch                    |
| 3085 | 24  | 74  | 3088 | 1  |      |    | C-H stretch                    |
| 3098 | 30  | 326 | 3101 | 1  |      |    | C-H stretch                    |

**Abreviaturas:**  $\nu$ , tensión;  $\delta$ , deformación;  $\omega$ , aleteo (deformación fuera del plano),  $\rho$ , balanceo (en el plano);  $\gamma$ , tijera;  $\tau$ , torsión y  $\chi$  deformación del anillo fuera del plano. Los subíndices *s* y *a* hacen referencia a la simetría o asimetría, y *op* e *ip* a las vibraciones fuera del plano o en el plano.

La figura 3.25 y 3.26 presenta los espectros IR y Raman calculados del 6NC que están en buen acuerdo con los espectros experimentales. Ver Tabla 3.8 las frecuencias y asignaciones de este sistema molecular.

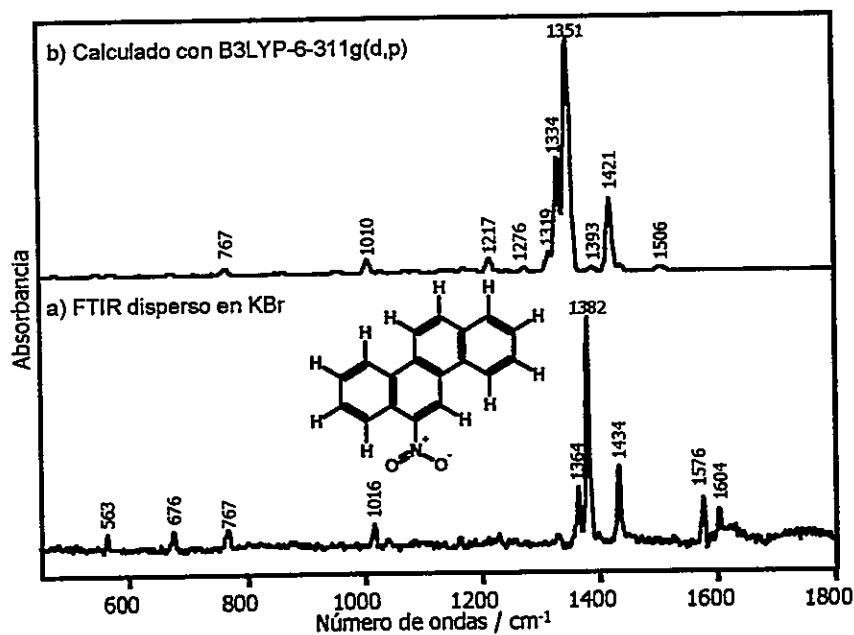


Figura 3.25 Espectros a) FTIR disperso en KBr y b) espectro IR calculado del 6-nitrocriseno.

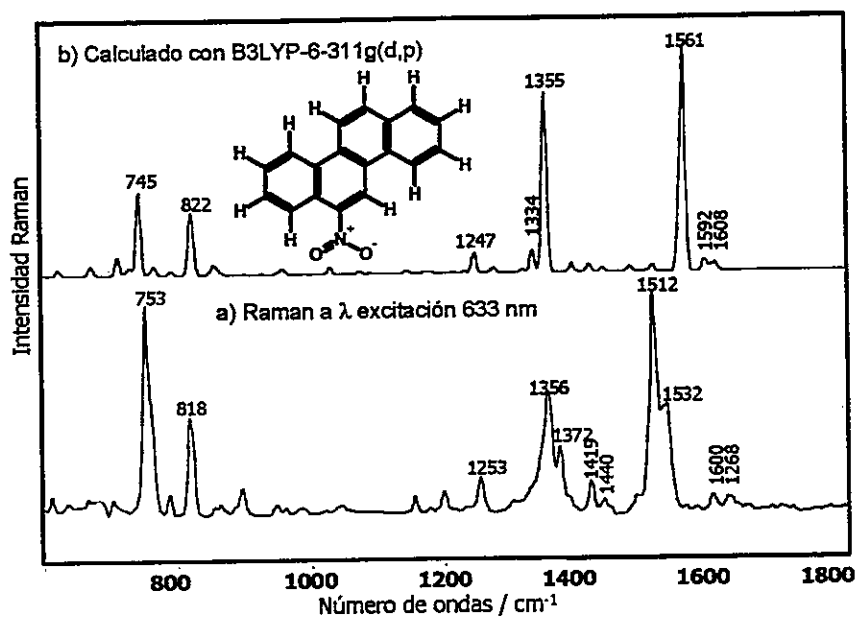


Figura 3.26 Espectros a) Raman y b) espectro Raman calculado del 6-nitrocriseno.

### **3.3 Aspectos Relevantes del Capítulo.**

Se realizó una exhaustiva revisión de datos de asignaciones espectrales IR y Raman de una serie de compuestos estructuralmente relacionados con los PAHs y nitroPAHs y numerosos PAHs tales como trifenileno, rubiceno, coroneno, benzo(c)fenantreno, antraceno, naftaleno, dibenz(a,h)antraceno. Sobre esa base y los datos propios vibracionales se ha propuesto una asignación espectral acabada para la serie en estudio: fluoreno, pireno y criseno, y sus derivados 2-nitrofluoreno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno. El conjunto de la información vibracional constituye una base de datos sólida. La comparación de los espectros de los precursores PAHs y los nitroderivados, permitió precisar la asignación de las bandas fundamentales de los anillos y las del grupo nitro. La mayor parte de las asignaciones fueron respaldadas por cálculos DFT, los que reprodujeron fielmente los espectros infrarrojo y Raman experimentales. Cálculos de coordenadas normales permitieron además, afinar la asignación espectral.



## Referencias.

- 1 S.R.Landhoff, C.W.Bauschlicher Jr., D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **102**, 1632 (1998).
- 2 L.J.Allamandola, D.M.Hudgins, and S.A.Sandford, *J.Astrophys. Letters*, **511**, L115-L119 (1999).
- 3 D.M.Hudgins and S.A.Sandford, *J.Phys.Chem.*, **102**, 344 (1998).
- 4 C.W.Bauschlicher, S.R.Langhoff, S.A.Sandford, and D.M.Hudgins, *J.Phys.Chem.*, **101**, 2414 (1997).
- 5 M.P.Berstein, S.A.Sandford, L.J.Allamandola, J.S.Gillette, S.J.Clemett, and R.N.Zare, *Science*, **283**, 1135 (1999).
- 6 L.J.Allamandola, S.A.Sandford, and B.Wopenka, *Science*, **237**, 56 (1987).
- 7 E.R.Lippencott and E. J. O'Reilly, *J.Chem.Phys.*, **23**, 238 (1955).
- 8 D.M.Hudgins and S.A.Sandford, *J.Phys.Chem.*, **102**, 353 (1998).
- 9 D.M.Hudgins, S.A.Sandford, and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **98**, 4243 (1994).
- 10 D.M.Hudgins and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **99**, 3033 (1995).
- 11 D.M.Hudgins and L.J.Allamandola, *J.Phys.Chem.*, **99**, 8978 (1995).
- 12 F.C.Witteborn, S.A.Sandford, J.D.Bregman, L.J.Allamandola, and M.Cohen D.Wooden, *J.Astrophys.*, **341**, 270 (1989).
- 13 G.C.Flickinger and T.J.Wdwiak, *J.Astrophys.*, **362**, L71 (1990).
- 14 B.N.Cyvin and S.J.Cyvin, *Spectrosc.Lett.*, **19**, 1161 (1986).
- 15 In preparation. Available in [http://www.who.int/pes/pubs/pub\\_ehc\\_alpha.htm](http://www.who.int/pes/pubs/pub_ehc_alpha.htm)  
**Environmental Health Criteria, No. 229.**
- 16 W.Schmidt, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics*, (D. Reudel Publishing Co., Dordrecht, 1987).
- 17 H.Busch, *the molecular biology of cancer* (Academic, New York, 1974).
- 18 K.D.Bartle, M.L.Lee, and S.A.Wise, *Chem.Soc.Rev.*, **10**, 213 (1981).
- 19 L.B.Ebert, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons* (Washington DC., 1988).
- 20 C.L.Ritter, S.J.Culp, J.P.Freeman, M.M.Marques, F.A.Beland, A.Frederick, and Malejka-Giganti, *Danuta Chemical Research in Toxicology*, **15**, 536-544. (2002).
- 21 D.Li, M.Wang, P.F.Firozi, P.Chang, W.Zhang, W.Baer-Dubowska, B.Moorthy, S.Vulimiri, R.Goth-Goldstein, E.H.Weyand, and J.DiGiovanni, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **39**, 193-200. (2002).
- 22 M.D.Bacolod and A.K.Basu, *Mutagenesis*, **16**, 461-465. (2001).
- 23 K.El-Bayoumy, B.E.Johnson, A.K.Roy, P.Upadhyaya, S.J.Partian, and S.S.Hecht, *Environ.Health Persp.*, **102**, 31. (1994).
- 24 J.S.Li, P.P.Fu, and J.S.Church, *J.Mol.Structure.*, **550-551**, 217 (2000).
- 25 N.Juchnovski and G.N.Andreev, *Bulg.Acad.Sci.*, **16**, 1983 (1983).
- 26 J.Trotter, *Acta Crystallogr.*, **12**, 237 (1959).
- 27 S.R.Langhoff, *J.Phys.Chem.*, **100**, 2819. (1996).
- 28 B.C.Wang, J.C.Chang, H.C.Tso, and C.Y.Cheng, *Huaxue* **59**, 545 (2001).
- 29 D.Lin-Vien, N.B.Colthup, W.G.Fately, and J.G.Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, (Academic Press.1st Ed., Boston, 1991).
- 30 G.Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- 31 K.Nakamoto., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, (W.-i. 5th Edition, London., 1997).
- 32 C.Passingham, P.J.Hendra, C.Hodges, and H.A.Willis, *Spectrochim.Acta.*, **47A**, 1235 (1991).

- 33 W.F.G.Maddams and I.A.M.Royaud, *Spectrochim.Acta.*, **46A**, 309 (1990).
- 34 Z.Q.Zeng, R.Aroca, A.M.Hor, and R.O.Loutfy, *J.Raman Spectrosc.*, **20**, 467 (1989).
- 35 E.Johnson and R.Aroca, *J.Phys.Chem.*, **99**, 9325 (1995).
- 36 D.Ross and R.Aroca, *J.Chem.Phys.*, **127**, 8095 (2002).
- 37 E.J.Heller, *Acc.Chem.Res.*, **14**, 368 (1981).
- 38 A.B.Myers, *J.Raman Spectroscopy* **28**, 389 (1997).
- 39 S.T.Lin, Y.F.Jih, and P.P.Fu, *J.Org.Chem.*, **61**, 5271-73. (1996).

*Si he visto más lejos ha sido porque he subido a hombros de gigantes. (If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.) Sir Isaac Newton (1643-1727)*

CAPITULO IV  
**SUBSTRATOS ACTIVOS EN ESPECTROSCOPIA  
VIBRACIONAL AMPLIFICADA POR SUPERFCIE  
(SEVS).  
RESULTADOS Y DISCUSION.**

## 4. SUPERFICIES METÁLICAS

### 4.1. Coloides

#### 4.1.1. Propiedades y estabilidad de los coloides

Los coloides son sistemas integrados por nanopartículas de un determinado material. Normalmente se trata de nanopartículas de los metales Ag, Au y Cu en suspensión acuosa. El coloide se encuentra suspendido en un medio de naturaleza distinta a la de la partícula en suspensión (medio de dispersión). Los sistemas que más se adecuan a esa definición son partículas sólidas suspendidas en gases, fluidos e incluso sólidos, aunque también se pueden encontrar propiedades coloidales en macromoléculas o asociaciones supramoleculares en suspensión. Lo que realmente caracteriza las suspensiones coloidales o macromoléculas en suspensión es el tamaño de las partículas. El tamaño de las partículas en suspensión en los coloides es intermedio entre  $200 \mu\text{m}$  y  $1 \mu\text{m}$ .

Los coloides metálicos son conocidos hace mucho tiempo y son muy frecuentes en la naturaleza, como por ejemplo: partículas de polvo suspendidas en el aire, partículas suspendidas en aguas de ríos o mares, los materiales del suelo, muchos alimentos, el humo, bruma, etc. Ya se empleaban en la antigüedad los coloides de oro como sustancias colorantes en la fabricación de vidrio <sup>1</sup>. Las propiedades especiales de los "metales finamente divididos" son conocidas desde los tiempos de Faraday, quién definió las suspensiones coloidales de los metales <sup>2</sup>. Los colores de las suspensiones variaban según el método de preparación que se empleara. Mie<sup>3</sup> propuso el mecanismo preciso de dicha coloración, mostrando que los

colores de los coloides metálicos considerados como suspensiones de partículas esféricas, eran una consecuencia tanto de la absorción como de la dispersión o difusión de la luz.

El interés en tales sistemas está estimulado por el hecho que las propiedades electromagnéticas de partículas metálicas aún no son entendidas a cabalidad. Por ejemplo, aún no está claro hasta que punto su constante dieléctrica es dependiente del tamaño <sup>4-8</sup>. Sin embargo, una comparación detallada entre la teoría <sup>5-9</sup> y los experimentos <sup>10</sup> para los coloides de Ag muestra algunas diferencias las cuales habría que mirar con detalle. Si los espectros de absorción calculados de partículas coloidales aisladas (modelo de la esfera) se ajustan para tener el mismo máximo como el observado (ajustando el radio de la partícula), uno encuentra que las formas de los cálculos y de los espectros de absorción son diferentes. El origen de esta diferencia no está claro. Ellos pueden ser causados por problemas experimentales, como la agregación del coloide, la polidispersión de las partículas, o la no esfericidad. Además, no es cierto que la constante dieléctrica de las partículas coloidales sea igual que la de los metales. Recientemente, Nie <sup>11</sup> ha propuesto una idea que explica la correlación entre los estudios ópticos y topográficos de nanopartículas que revelan una relación fuerte entre el tamaño de la partícula y la longitud de onda de la excitación. Para una intensificación eficiente, no sólo juegan un rol importante el tamaño de la partícula y la línea de excitación, sino también la existencia de los iones activos tales como  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ . En paralelo deben considerarse otras propiedades ópticas o electrónicas de las nanopartículas

que dependen de su forma y tamaño. Una clara evidencia, es la existencia de una banda de absorción fuerte en los espectros UV-visible de tales metales; ésta absorción es proveniente de las oscilaciones de los electrones libres (plasmón superficial). Las frecuencias de resonancia son moduladas por el tamaño de la partícula y la forma, así como por su entorno. Ver Figuras 2.11 y 2.12.

En el último tiempo, la fabricación y modificación de coloides metálicos o semiconductores se ha canalizado enormemente hacia la obtención de partículas con propiedades y morfologías adecuadas y controlables, de modo de poder ser utilizadas con aplicaciones diversas como los dispositivos electrónicos, ópticos, espectroscópicos, etc.

El gran problema de las partículas en suspensión es su gran inestabilidad. Son sistemas inestables que tienden a precipitar con el tiempo. Esto es característico de los coloides.

Sánchez-Cortés <sup>12</sup>, ha explorado muchos conceptos relacionados con coloides y con las bandas anómalas resultado de la reducción de iones metálicos que podrían interferir con las bandas SERS reales para las especies estudiadas. Estas bandas pueden eliminarse aumentando la concentración del adsorbato o por la adición de iones cloruro a la mezcla; otra manera es reduciendo el potencial eléctrico, en particular, agregando el agente reductor borohidruro ( $\text{BH}_4^-$ ), el cual podría inducir la desorción del citrato de la superficie de la partícula del coloide. Con respecto a la activación SERS, ésta se puede modificar variando la cantidad y naturaleza de iones agregantes como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc. <sup>13-16</sup>.

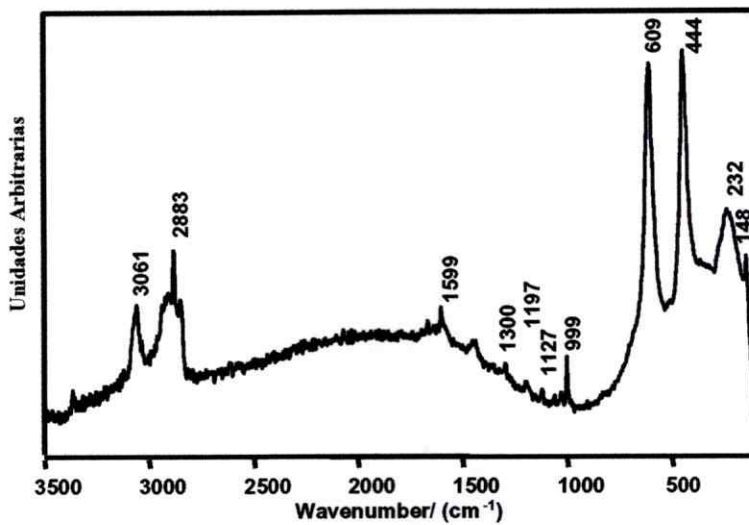


Figura 4.1 Espectro Raman de partículas de coloide de Ag reducido con borohidruo, muestra algunas bandas anómalas interferentes.

Las Figuras 4.1 y 4.2, corresponden a espectros de coloides de plata utilizando como agentes reductores borohidruo y citrato, respectivamente. Debe tenerse cuidado en el tratamiento del material de vidrio que debe estar extremadamente limpio. A raíz de ello pueden aparecer bandas Raman anómalas en las muestras, especialmente en los coloides reducidos con citrato.

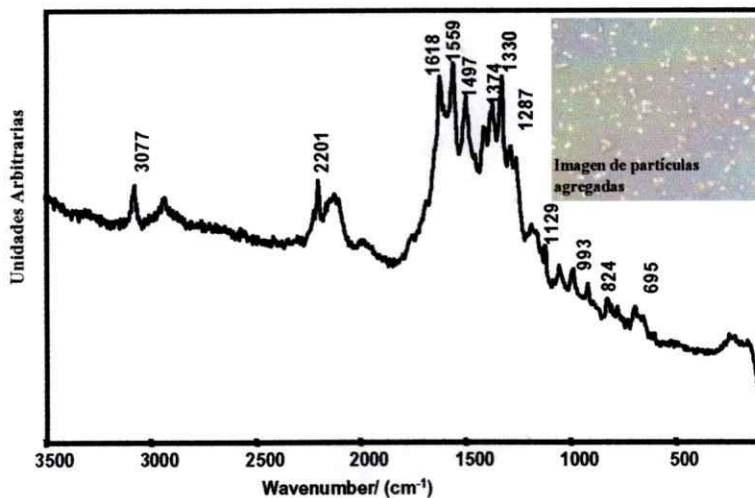


Figura 4.2 Espectro Raman de partículas agregadas de Ag preparadas usando citrato; claramente se observan contaminantes.

La estabilidad de los coloides representa la capacidad de la dispersión para resistirse a la precipitación o máxima agregación. La estabilidad de dispersión puede ser cinética o termodinámica. La estabilidad cinética es una consecuencia de una barrera de fuerza entre las colisiones de las partículas y la posible precipitación. La agregación es distinguible debido a la reducción resultante de la energía libre termodinámica, pero la barrera de energía de interacción de la energía interpartícula es más grande que la energía térmica. Hay otra fuerza entre las partículas que no pueden descuidarse: las llamadas fuerzas de van der Waals, normalmente atractivas, y operando a corta distancia. Por consiguiente, si no hay ninguna interacción repulsiva entre las partículas, la dispersión será inestable y el agregado coagula.

#### 4.1.1.1. Propiedades ópticas y eléctricas de los coloides metálicos. Plasmón metálico.

Los coloides en general poseen propiedades ópticas derivadas del tamaño de las partículas en suspensión; una de ellas es la de dispersar la luz incidente por sucesivas reflexiones y refracciones; éste fenómeno se conoce como efecto Tyndall <sup>17</sup>.

Los coloides metálicos en particular presentan propiedades ópticas específicas de su naturaleza metálica. Sin embargo, en numerosos aspectos pueden diferir respecto a las de los metales, entendidos como materiales compactos. Las nanopartículas metálicas, pueden ser consideradas intermedias entre un simple átomo y un material compacto <sup>18</sup>.



Las propiedades de los materiales mesoscópicos (materiales macroscópicos miniaturizados) difieren en algunos aspectos de los materiales macroscópicos<sup>19</sup>, siendo una característica importante el hecho que sus niveles electrónicos son discretos, lo que da lugar a la manifestación de los efectos cuánticos. Son plasmones superficiales, nombre que reciben las colisiones colectivas de los electrones libres existentes en metales<sup>20</sup>, los que llevan asociada energías discretas de manera tal que las transiciones electrónicas entre las mismas dan lugar a la extinción (absorción + dispersión) de una parte de la luz incidente, generando un efecto de coloración en tales sistemas. Cuando las partículas metálicas son de pequeño tamaño, en relación con la longitud de onda, la absorción predomina por sobre la dispersión, pero para partículas grandes la dispersión determina en gran medida el color de la suspensión. La energía de los plasmones depende de la naturaleza del metal así como de la morfología y tamaño de las partículas implicadas.

Para entender este fenómeno habría que plantear el cálculo del campo eléctrico en el interior de una partícula metálica<sup>21</sup>. Se debe tener presente que la polarización  $P$  en el interior de una partícula metálica depende del campo exterior  $E_0$ . Mediante la relación  $\varepsilon E_{in} = E_{in} + 4\pi P$ , donde  $\varepsilon$  es la *constante dieléctrica relativa* del metal respecto al medio, se deduce que el campo interior viene dado por la siguiente expresión:

$$E_{in} = \frac{1}{1 + (\varepsilon - 1)A} E_0 \quad (4.1)$$

$A$  es la *constante de despolarización* de la partícula, término que depende de la forma y del tamaño de la misma.

En un metal, donde existen electrones libres, la constante dieléctrica puede ser descrita mediante el modelo de Drude en función de los electrones ligados a los núcleos y electrones libres o de valencia del metal:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^B(\omega) + \varepsilon^F(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.2)$$

donde  $B$  corresponde a los electrones ligados y  $F$  a los electrones libres.

La condición de resonancia de los plasmones del metal implica el cumplimiento simultáneo de las siguientes condiciones:

$$1) 1 + [\varepsilon_1(\omega) - 1] A = 0 \quad (4.3)$$

$$2) \varepsilon_2(\omega) \rightarrow 0 \quad (4.4)$$

Los valores de  $\omega$  que dan lugar a estas condiciones serán aquellos a los que el metal tendrá un mayor poder de absorción debido a las oscilaciones colectivas de los electrones del metal. La resonancia de los plasmones metálicos se cumple para valores negativos de  $\varepsilon_1(\omega)$ , dependiendo también del tamaño y la forma, siendo  $\varepsilon_1(\omega) = -2$ , para el caso de una esfera de Ag. Se infiere de esto que la morfología de las partículas coloidales determinan el valor de la frecuencia a la que se alcanza la resonancia de los plasmones, y por lo tanto, el color de las suspensiones coloidales.

#### 4.1.1.2. Propiedades eléctricas de las superficies de nanopartículas metálicas. Estabilidad y agregación de suspensiones coloidales metálicas.

Las propiedades superficiales de los coloides metálicos son de gran importancia para su ulterior aplicación. Las nanopartículas metálicas presentan una interfase con cargas positivas, debida a un efecto de electrones en los átomos de la superficie que pasan al medio que las envuelve. Dicha carga es neutralizada por iones negativos, usualmente procedentes de las sales empleadas en la reducción o preparación del coloide, formándose una *doble capa eléctrica* que da lugar a la *capa de Stern* (Figura 4.3), integrada por iones rígidamente unidos a la superficie del metal. Posteriormente se encuentra la capa de dispersión o difusión, en la que los iones presentan una mayor movilidad, como se ve en la Figura 4.3.

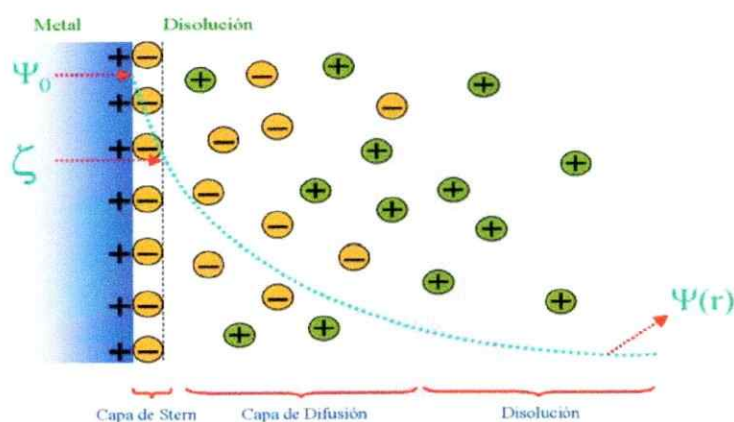


Figura 4.3 Distribución de iones sobre la superficie de la nanopartícula metálica y curva de potencial eléctrico ( $\Psi$ ) en función de la distancia a la superficie.

Como consecuencia de la distribución de carga positiva y negativa sobre la superficie, la partícula metálica presenta una carga neta negativa.

La carga residual del metal en su superficie es una propiedad importante que asegura la estabilidad de las partículas metálicas en suspensión. El potencial eléctrico en la superficie ( $\Psi_0$ ) es difícil de determinar. Sin embargo es más fácil determinar el potencial en la interfase entre la capa de Stern y la de dispersión o difusión, el cual recibe el nombre de *potencial zeta* ( $\zeta$ ). El que es dependen en buena parte de las propiedades físico-químicas de las nanopartículas, tales como su movilidad, difusión y estabilidad <sup>22</sup>.

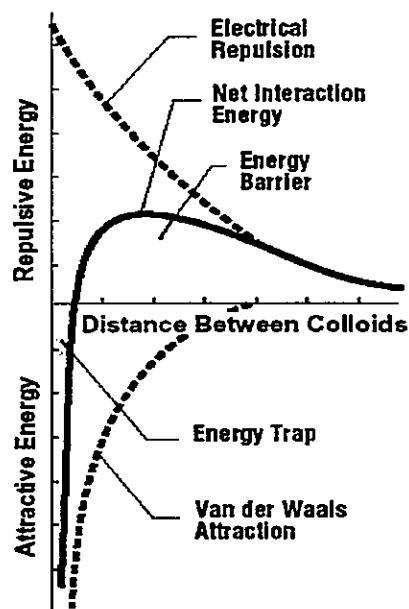


Figura 4.4 Fuerzas de atracción y repulsión entre nanopartículas (teoría DVLO).

Según la teoría DLVO (Deryagin-Landau-Verway-Overbeek) <sup>23,24</sup>, la estabilidad de estos sistemas está gobernada por un balance entre fuerzas atractivas, de tipo van der Waals y fuerzas repulsivas electrostáticas entre nanopartículas cargadas eléctricamente (Figura 4.4).

Las fuerzas electrostáticas de repulsión entre partículas dependen de la distancia según  $1/r^2$ , mientras que las fuerzas de atracción son de mucho

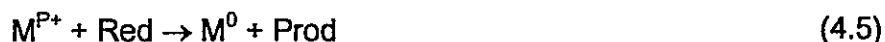
menor alcance, ya que dependen de  $1/r^6$ . Del balance entre ellas resulta una curva (Fig.4.4) con un máximo correspondiente a la barrera de potencial que las partículas han de vencer para poder aproximarse lo suficiente como para adherirse y agregarse las partículas. La barrera energética depende del potencial  $\zeta$  de las nanopartículas.

La reducción en el potencial  $\zeta$  puede inducirse bien por adsorción de una molécula neutra sobre el metal, bien por neutralización de la carga residual de la partícula o bien por otros métodos, lo que da lugar a una consiguiente reducción de la barrera de potencial y a la agregación de las partículas. Por otra parte, la agregación puede tener lugar a través de distintos mecanismos, conduciendo a morfologías y, por lo tanto, propiedades ópticas también diferentes.

#### 4.1.2. Métodos de preparación de coloides metálicos en suspensión acuosa.

Los métodos más utilizados son los basados en una reducción química de los iones metálicos correspondientes. Sin embargo, también se han descrito otros métodos;

A) Reducción química. Consiste en la reducción de una sal del metal mediante un reductor químico. La naturaleza del reductor determina en gran medida la forma, el tamaño y las propiedades eléctricas de las partículas resultantes, por lo tanto, su elección dependerá de la aplicación ulterior de las nanopartículas obtenidas. La reacción de reducción que tiene lugar sigue el siguiente esquema:



Hay que tener en cuenta que los productos de la reducción (el metal, el ión metálico ( $M^{P+}$ ) y la especie resultante de la oxidación (Prod) estarán presentes en el medio una vez ocurrida la reacción. Una vez formados los átomos del metal, se produce un proceso de crecimiento de nanopartículas que todavía no se conoce en detalle. Algunos experimentos respaldados por cálculos teóricos, sugieren que en primer lugar se forman agrupaciones oligoméricas (clusters), según el siguiente esquema.



Los reductores más comúnmente utilizados son el borohidruro sódico y el citrato trisódico. En el primero caso, es necesario llevar a cabo la reacción en frío para evitar una agregación extensa de las partículas iniciales. El citrato, sin embargo, es un reductor más débil y necesita una alta temperatura durante un tiempo prolongado para poder reducir el metal. Últimamente se han ensayado otros reductores como la hidroxilamina. Este presenta la ventaja de poder hacer la reducción a temperatura ambiente, generando  $N_2$  o  $CO_2$ , los cuales se desprenden en estado gaseoso desde la suspensión.



Figura 4.5 Micrografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de coloides de Ag obtenidos por reducción con a) hidroxilamina y b) citrato. Las micrografías se obtuvieron tras evaporación del disolvente.

Según se muestra en la Figura 4.5, la morfología de las nanopartículas resultantes de la reducción está íntimamente relacionada con el método de preparación de las mismas. Las nanopartículas preparadas con citrato dan lugar a una mayor distribución de tamaños y formas, (Figura 4.5.b), mientras que las partículas obtenidas por reducción con borohidruro o hidroxilamina presentan una distribución de tamaños más homogénea, con formas esferoidales. (Figura 4.5.a). Los coloides preparados con borohidruro dan lugar a partículas con tamaños más reducidos (Figura 4.6.a), lo que se atribuye al mayor poder reductor del borohidruro, el cual induce la formación de un mayor número de puntos de nucleación de átomos del metal.

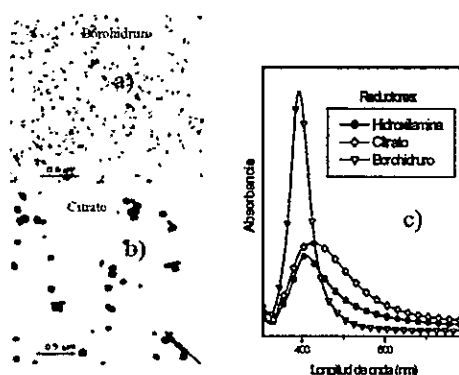
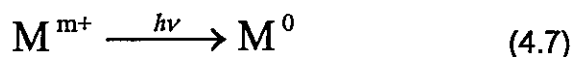


Figura 4.6 Micrografía (TEM) de coloides de Ag obtenidos por reducción con a) borohidruro sódico y b) citrato, c) espectros de extinción de coloides de plata preparados mediante el empleo de diferentes reductores.

El diámetro medio de las partículas preparadas por reducción con borohidruro es de 15 nm, mientras que el de las preparadas por reducción con citrato es de 45 nm (Figura 4.6.b). Asimismo, un mismo reductor puede dar lugar a diferentes tamaños medios de partículas y distribución de tamaños, dependiendo de la naturaleza del metal, lo que da lugar a diferentes plasmones metálicos al cambiar el tamaño (Figura 4.6.c).

Los diámetros de las partículas obtenidas a partir de sales de Ag, Au y Cu, empleando como reductor citrato siguen el siguiente orden: Ag (45 nm) > Au (15 nm) > Cu (3-5 nm).

B) *Fotorreducción (Ag)*. En el caso de Ag, la reducción puede inducirse mediante radiación láser de una disolución del ión metálico según la siguiente reacción:



C) Reducción fotoquímica. En ocasiones el reductor necesita de una activación previa mediante la luz, tras lo cual puede inducir la reducción del metal



D) Ablación láser. Es un método basado en el crecimiento de las nanopartículas. Consiste en la dispersión de un metal mediante la irradiación del mismo con un haz láser pulsado. Mediante este método, el tamaño de las partículas puede controlarse modificando los parámetros experimentales de la ablación, tales como: energía del pulso, frecuencia de la radiación incidente, frecuencia de los pulsos, etc. Este método presenta la ventaja de proporcionar nanopartículas desprovistas de otras especies contaminantes (contraiones y productos de oxidación), pero resultan menos estables al presentar un menor potencial  $\zeta$  en su superficie.



Los métodos de preparación, caracterización y modificación de coloides metálicos de distinta naturaleza se encuentran descritos con más detalle en la bibliografía adjunta <sup>25-27</sup>.

Después de su descubrimiento en 1977 <sup>28-30</sup>, la espectroscopía SERS se ha vuelto una herramienta útil para la investigación de adsorbatos sobre superficies metálicas, principalmente de metales como la plata y el oro, permitiendo obtener información respecto de la estructura, orientación, y de los mecanismos de intensificación <sup>31-34</sup> involucrados en los fenómenos de superficie y la interacción adsorbato-sustrato. Varios metales como oro, plata, cobre y otros se han convertido en potenciales coloides metálicos de nanopartículas; estas nanopartículas también presentan el fenómeno SERS, en el cual la sección eficaz dispersada se intensifica enormemente por la adsorción de moléculas en superficies rugosas apropiadas.

En las últimas dos décadas, se han desarrollado estudios usando plata y oro como substratos en SERS y en resonancia Raman intensificada por superficie (SERRS). Los registros espectrales fueron obtenidos para un gran número de moléculas adsorbidas; estos dos substratos también se utilizan para la registros espectrales de orientación molecular y para los estudios cinéticos <sup>32-35</sup>.

Sánchez-Cortés <sup>12</sup> informó que hay bandas anómalas observadas en los espectros SERS de coloides de borohidruro y citrato; algunas de estas bandas también pueden observarse al emplear otros substratos SERS como son los electrodos. Estas bandas anómalas son debidas a los iones restantes (no reaccionantes) resultado de la reducción química de sales

(AgNO<sub>3</sub>, HAuCl<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O) en sus iones metálicos, proponiéndose diferentes maneras de eliminarlos. En un estudio exclusivo hecho por Sánchez-Cortes <sup>26</sup> se muestra la efectividad de los agregados de iones al solvente y el papel que ellos juegan en la estructura morfológica de las partículas de la superficie. Recientemente, varios grupos han examinado las propiedades de la dispersión Raman intensificada por superficie inherentes sólo a nanopartículas de Ag y Au <sup>29,36,37</sup>. Los resultados indican que un fragmento muy pequeño de las nanopartículas coloidales permite mejoras ópticas eficaces, alcanzando factores de amplificación del orden de 10<sup>14</sup> a 10<sup>15</sup>. Nie <sup>11</sup> ha informado acerca de la idea de usar el método de fraccionamiento, para preparar diferentes tamaños de partículas metálicas que varían entre 30 y 100 nm.

Moskovits <sup>38</sup> ha intentado obtener SERS de la ftalazina. Este sistema es adsorbido sobre agregados coloidales de plata, tipo racimo. Es sabido que el coloide de Ag es resistente al láser. En ese estudio se utilizó la descomposición inducida <sup>39</sup>, produciendo los racimos coloidales microclasificados según tamaño, los cuales son conocidos como objetos fractales; las propiedades ópticas de los fractales es tema de discusión en muchos grupos <sup>40-42</sup>.

El primero en informar acerca de coloides de cobre usados como superficies activas en SERS y de sus propiedades, fue Creighton <sup>43</sup>. Los resultados de los espectros de absorción sugieren que los agregados de cobre son polidispersantes. Además, los coloides de cobre son fáciles de

preparar en solución, aún cuando son más inestables que los coloides de Ag o Au.

#### 4.1.2.1. Características de nanopartículas metálicas. Estudio de la agregación.

La caracterización de nanopartículas metálicas puede hacerse mediante métodos espectroscópicos (absorción visible-UV, Raman, difusión de la luz dinámica, etc.) o microscópicos (microscopías electrónicas de transmisión, de barrido, microscopía de fuerza atómica, etc.).

#### 4.1.2.2. Caracterización de nanopartículas metálicas. Absorción UV-visible.

A través de los espectros de extinción es posible conocer la energía de los plasmones metálicos, los cuales están relacionados con el tamaño y morfología de las mismas. Los mecanismos de agregación de coloides pueden deducirse también de los cambios observados en los espectros de extinción una vez transcurrida la agregación. Cuando tiene lugar la agregación, la banda de extinción correspondiente a los plasmones de partículas sin agregar (ver Figura 4.7) decrece, apareciendo una nueva banda a mayores valores de  $\lambda$ , debida a plasmones de partículas agregadas. La posición de esta segunda banda está estrechamente relacionada con el mecanismo de agregación.

Para que ocurra la agregación, el potencial  $\zeta$  de la partícula ha de reducirse por desplazamiento de los iones adsorbidos por un adsorbato de

carga cero. Cuando mayor sea la concentración del adsorbato mayor será la reducción y, por lo tanto, menor la barrera de potencial que tengan que vencer las partículas. Por otra parte, el mecanismo de agregación de las partículas metálicas depende estrictamente de la densidad de carga existente sobre la superficie de la partícula. A altas concentraciones de adsorbato, la densidad de carga se reduce mucho, produciéndose una agregación del coloide la cual es controlada por difusión (DLCA, *diffusion-limited colloid aggregation*), obteniéndose morfologías (Figura 4.7) más globulares con absorción de plasmones a menores valores de  $\lambda$ . En cambio, a bajas concentraciones, la agregación está controlada por la adhesión partícula-partícula (RLCA, *reaction-limited colloid aggregation*), debido a la alta carga residual, dando lugar a morfologías más ramificadas y a plasmones desplazados hacia mayores valores de  $\lambda$ . En definitiva, se obtienen agregados de morfología fractal cuya mayor o menor ramificación se puede expresar mediante la dimensión fractal  $d_f$ . Se observa que  $d_f$  disminuye a medida que aumenta la longitud de onda a la que los plasmones de la partícula son resonantes. Las nanopartículas metálicas pueden ser también caracterizadas mediante técnicas microscópicas, las cuales permiten un seguimiento del proceso de agregación.

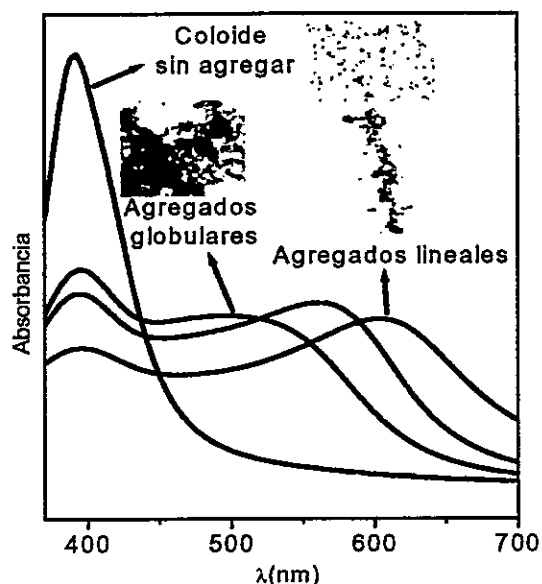


Figura 4.7 Agregación en coloides de plata para diferentes concentraciones de absorbato.

## 4.2. Películas delgadas.

Las películas finas o delgadas se depositan sobre materiales (substratos) para lograr propiedades inalcanzables o no fácilmente asequibles exclusivamente sobre substratos aislados. El rango de aplicaciones de las películas delgadas es bastante amplio, incluyendo áreas como: óptica, electrónica, magnetismo, química y aplicaciones térmicas. La funcionalidad adicional de las películas delgadas puede lograrse depositando múltiples capas de diferentes materiales. Cuando las multicapas se combinan con el dibujo litográfico en el plano de las películas, pueden construirse nano-estructuras de interminables variedades.

En este capítulo introduciremos brevemente la deposición de películas delgadas desde la fase de vapor. La técnica de películas delgadas

en fase vapor tiene tres ventajas significativas por sobre las técnicas en fase líquida: la adaptabilidad a cualquier material, la amplia adaptación a la temperatura del sustrato y, un acceso a la superficie durante la deposición.

#### 4.2.1. Fabricación de películas finas evaporadas

La fabricación de películas finas contiene cuatro o cinco pasos consecutivos. Se proporciona una fuente o material. El material se transporta al sustrato sobre el que posteriormente tiene lugar la deposición. A veces el soporte (vidrio, Ge u otros) se calientan previo a la deposición. Finalmente se analiza la película para evaluar el proceso. Se usan los resultados del análisis para ajustar las condiciones a los diferentes pasos para las posibles modificaciones de las propiedades de las películas metálicas.

La fuente para formar películas puede ser un material sólido, líquido, vapor, o gas. En esta Tesis, se usaron materiales sólidos.

Los materiales sólidos necesitan ser vaporizados para transportarlos al sustrato, lo que puede ser realizado por calor o por un haz de electrones, fotones (ablación láser). Estos métodos se clasifican como una deposición física de vapor (PVD). Entre ellos, nosotros seleccionamos la evaporación termal. A veces la fuente sólida se convierte químicamente a vapor.

La contaminación también es un problema en los pasos de transporte y deposición.

La tasa de flujo de abastecimiento, en otras palabras, es importante, porque las propiedades de las películas varían con la tasa de la deposición versus la razón del elemento proporcionado para la película compuesta.

En el paso transporte, el mayor problema es la uniformidad en la tasa de llegada para cubrir el área del sustrato. Los factores que afectan esta uniformidad son muy diferentes, dependiendo si el medio de transporte es de alto vacío o de fluido gaseoso. En un sistema de alto vacío, las moléculas viajan de la fuente al sustrato en línea recta. Por consiguiente, en un sistema de alto vacío, la uniformidad de la tasa de llegada al sustrato (fuente-material) es determinada por la geometría. El grado de vacío confiere también, importantes diferencias respecto de las películas depositadas, obteniéndose normalmente una buena calidad de películas con un incremento de los niveles de vacío, aunque el costo aumenta dramáticamente para lograr rangos de ultra alto vacío. En el transporte a alto vacío, existen importantes ventajas teniendo un acceso despejado hacia la superficie de la deposición. Esto permite el uso in-situ de técnicas analíticas que involucra una emisión de electrones, como la difracción de electrones. En esta Tesis, aparte del uso del oscilador de cristal de cuarzo para controlar el espesor de la película, no se usó ninguna otra técnica de observación in-situ. El análisis se realizó posterior a la deposición.

El tercer paso en el proceso de películas finas es la deposición de la película sobre la superficie del sustrato. El comportamiento de la deposición es determinado por la fuente y por factores de transporte y por las condiciones de deposición de superficie. Hay tres factores de la superficie que determinan el comportamiento de las deposiciones. Estos factores son las condiciones de superficie del sustrato, la reactividad del material de llegada y la entrada de energía. Las condiciones de superficie del sustrato

incluyen, la rugosidad, el nivel de contaminación, el grado de enlace químico con el material de llegada, y los parámetros cristalográficos. El factor de reactividad se refiere a la probabilidad de llegada de moléculas al reaccionar con la superficie y situarse incorporadas dentro de la película. Esta probabilidad es conocida como "coeficiente de adherencia". El tercer factor de la deposición es la temperatura de la superficie entregada por la energía cinética a las moléculas. Pueden entrar en muchas formas y puede tener un efecto profundo tanto en la reactividad del material como en la composición y estructura de la película. La temperatura del sustrato es la fuente básica de entrada de energía, pero hay muchas otras fuentes. En resumen, los tres factores de deposición: condición del sustrato, reactividad, y temperatura de trabajo determinan la estructura y composición de la película depositada.

El paso final en el proceso de la deposición es el análisis de la película. Un nivel de análisis consiste en medir esas propiedades que son importantes para aplicaciones directamente, tales como la dureza del revestimiento de herramientas, el índice de refracción de una película óptica. Un nivel más profundo de análisis implica un sondeo de la estructura de la película, y de la composición de la misma, siendo estos los factores que determinan el control de las propiedades de las películas metálicas. Este tipo de análisis es generalmente más difícil, pero proporciona un puente entre el paso de la deposición y las propiedades de las películas finales. Este puente lleva a un buen entendimiento del proceso global y eso es lo que se piensa en esta Tesis.



#### 4.2.2. Sistema de fabricación o preparación de películas delgadas.

Se ha seleccionado en esta tesis la deposición física de vapor como la técnica de preparación de películas finas para los materiales estudiados. Se empleó evaporación térmica a alto vacío.

La tecnología de vacío es un tema que se trata bien en los libros <sup>44-46</sup>. Los propósitos aquí son específicos: primero, orientarse en el tema general, y segundo, describir ciertos aspectos de tecnología de vacío que es pertinente para el método de deposición de películas.

Los equipos usados en nuestro trabajo han sido mencionados en el Capítulo II.

##### 4.2.2.1. Selección de la bomba y manejo de la descarga

La opción de bombas dependerá del nivel de vacío del proceso y de las propiedades de los vapores para ser manipulado. Las bombas entran en dos categorías por principio de bombeo: aquellas que cambian de sitio el gas de la cámara de vacío y lo conducen a la atmósfera, y las que atrapan dentro de la propia bomba. Las bombas del desplazamiento son a menudo de aceite lubricado, del cual debe tenerse gran cuidado para evitar la contaminación de la cámara de vacío. Por otro lado, ellas pueden bombear grandes cantidades de gas de flujo continuo sin saturarse como es el caso de las bombas del tipo atrapadoras.

#### 4.2.2.2. Medidor de presión.

Los sistemas de bombas (difusora, vacío, rotatoria) permiten lograr un nivel apropiado de vacío para operar en el proceso de la deposición. Es necesario luego medir la presión del proceso. Se han desarrollado muchos indicadores de presión de vacío diferentes, pero se citarán sólo los más usados en este trabajo.

Los calibradores termocuplas o termopar y Pirani son instrumentos simples, baratos y cuyo funcionamiento consiste en hacer pasar una corriente constante a través de un alambre que como consecuencia se calienta. La temperatura del alambre se controla con un manómetro. La presencia de gas reduce la temperatura del alambre debido al intercambio térmico entre las moléculas de gas y el alambre. El rango de operación es de aproximadamente  $10^{-3}$  Pa, porque el traslado de calor a través del gas se vuelve despreciable en comparación a la radiación o a las pérdidas conductivas del alambre.

#### 4.2.2.3. Medida de espesor de las películas

Para controlar el proceso de fabricación de las películas delgadas es necesario saber cuánto del material que está en la fuente se deposita en el substrato. Hay varias aproximaciones para la observación o control del flujo de la deposición entre ellas la utilizada en esta tesis fue la deposición de masa sobre un cristal de cuarzo oscilante adyacente a la sustancia.

Sólo la deposición de la masa sobre un cristal de cuarzo se explicará en esta sección.

El cristal de cuarzo oscilante que controla la deposición de la masa, o cristal microbalanza de cuarzo, es uno de los instrumentos más eficaces y ampliamente usados en el diagnóstico de las películas delgadas.

#### 4.2.2.4. Fuentes de contaminación.

La sensibilidad del proceso de deposición a la contaminación varía considerablemente con los materiales involucrados y depende de si las películas incorporan o rechazan los contaminantes que llegan a su superficie. Esto, a su vez, depende de la reactividad química de la superficie con los contaminantes. Por ejemplo, el oro no es muy reactivo y puede ser depositado con alta pureza con un pobre vacío, en relación al aluminio, el que reacciona e incorpora casi todos los contaminantes con excepción de los gases inertes. Aunque pueden introducirse los contaminantes en los cuatro pasos del proceso de la deposición (la fuente, transporte, deposición y análisis), aquí sólo tendremos relación con contaminantes que entran en el ambiente de vapor entre la fuente y el sustrato. Los contaminantes pueden estar absorbidos en el sustrato antes que comience la deposición de la película; y se mezclan con el material de la fuente siendo transportados durante la deposición. Evitar la presencia de estos contaminantes, es de vital importancia, debido al enorme factor de intensificación que una molécula contaminante podría mostrar. Los contaminantes pueden aparecer durante el proceso de la preparación de los sustratos activos en SERS o SEIRA. La reducción de las moléculas contaminantes requiere de la aplicación de un

vacío bueno, el proceso se puede desarrollar operando con un ultra alto vacío (UHV), o al alto vacío que es nuestro caso.

Las fuentes principales de contaminación que entran en el proceso de ambiente de vapor son: aceite proveniente de la bomba, la evolución gaseosa de los materiales en la cámara, y el polvo de las superficies.

Puede ocurrir que el aceite difunda hacia la cámara, por ejemplo, el aceite usado en la bomba que conduce fluidos o lubricantes. La razón en la que ocurre es mucho más alta de lo que uno pudiese predecir para la relativa baja presión de vapor de las temperaturas de aceites, usados en tecnología de alto vacío. Esto es porque las bombas normalmente operan en caliente y las presiones de vapor del aceite se elevan mucho más con las subidas de temperatura. La manera común de evitar que el aceite se vierta en la cámara es poner en el tubo una conexión que no permita el paso de una molécula de aceite a través de él sin encontrar una superficie donde condensarse. Una trampa fría de nitrógeno líquido rodea la conexión mejorando la condensación del aceite y reduciendo la parte vertida, considerando que es posible agregar una válvula extra para bloquear la cámara de proceso. Esta forma de operar es de gran ayuda. A pesar de estas consideraciones, hay todavía un gran riesgo de contaminación de aceite al trabajar con las bombas de aceite.

Los sistemas de evaporación que se usó en la preparación de películas tenían una trampa fría (nitrógeno líquido) y una válvula extra de separación entre el aceite de la bomba rotatoria y la bomba de difusión de

alto vacío (que incluye su propia trampa fría). Un cuidado especial se tuvo siempre cuando se prepararon muestras.

La segunda fuente de contaminación es la evolución de gas. Todos los materiales constantemente desprenden gases y vapores, una conducta conocida como contaminantes de salida. Por consiguiente, los materiales usados en los sistemas de deposición de películas delgadas deben escogerse y tratarse cuidadosamente para minimizar la contaminación de la fuente. Estos gases contaminantes provienen ambos desde el material o fuente y desde la superficie o sustrato, y ellos entran en el ambiente del proceso, en una razón, la cual es poco afectada por la presión de los procesos gaseosos. Esto significa que los mismos problemas existen y las mismas soluciones pueden aplicarse, si uno está evaporando con UHV a  $10^{-8}$  Pa o presión atmosférica CVD a  $10^5$  Pa. Todas las superficies que se exponen al aire del ambiente se cubren con contaminantes que consisten en aceite y agua. El aceite viene tanto de la maquinaria como de los dedos, y debe quitarse con un solvente tal como acetona. El agua proviene de la adsorción de humedad atmosférica. El agua no condensa si la humedad relativa es  $<100\%$ , pero las primeras monocapas absorben o purgan con un flujo de gas del proceso seco. Entonces, esta agua es lentamente "desorbida" en el ambiente del proceso.

Los contaminantes de salida no sólo vienen de la superficie sino también de materiales que contiene el proceso, sobre todo en los elastómeros y otros polímeros usados para sellar la empaquetadura (sellos o anillo-O). Algo más difícil es controlar los contaminantes de salida, los que

proviene de metales presentes en la cámara de proceso, como los materiales de los botes o soportes del material, o de las paredes de acero de la misma cámara. Se recomiendan W, Ta y Mo para aplicaciones de alta temperatura como la evaporación termal.

En la preparación de muestra se usaron siempre guantes de látex para el manejo del sustrato y de la muestra para evitar huellas digitales y de esta manera evitar la contribución de contaminación externa al proceso de deposición. Siempre el sustrato fue enjuagado con solventes orgánicos como acetona o etanol (con excepción de las pastillas de KBr usados en IR) y luego se secaron en aire seco o bajo flujo de gases de N<sub>2</sub>. Todas las muestras se guardaron en desecadoras y fuera de la luz, en ambientes limpios para evitar la presencia de contaminantes externos. Antes de la deposición, la muestra se deja siempre por una noche bajo alto vacío para favorecer así la desorción del agua y otros contaminantes y para lograr niveles altos de vacío ( $\sim 10^{-8}$  Pa). La deposición de estos contaminantes no deseados en la fabricación de la película, se evitó cubriendo el sustrato con una contraventana durante los momentos iniciales de evaporación térmica. Todos los materiales usados en este trabajo, fueron comprados a compañías comerciales que aseguraron un nivel alto de pureza. Por otro lado, para evitar la auto contaminación por parte de los metales de los elementos de la cámara de proceso, siempre se usaron botes de tantalio como soportes para los metales de partida (Ag, Au, Cu, Al, etc.).

La tercera fuente de contaminación en la deposición al vacío de películas finas viene de partículas submicrométricas (polvo) presentes en la

cámara, las que pueden intervenir en los resultados del proceso o fabricación. Irónicamente, los sistemas de deposición de películas delgadas o finas son generadores abundantes de tales partículas. Esto es porque las películas siempre se depositan no sólo en el sustrato de interés sino también en otras superficies en la cámara de proceso. Las películas sobre estas otras superficies eventualmente comienzan a dividirse en hojuelas debido a una combinación de una pobre adhesión y un aumento de la tensión. En los procesos del alto vacío se pueden usar protecciones reemplazables alrededor de la fuente para reducir la deposición sobre los componentes de la cámara. Esta es una solución costosa que no resuelve el problema completamente.

En nuestro caso se ha reducido esa situación con el uso de dos sistemas de evaporación diferentes. En la preparación del sustrato metálico usado para SEVS (típicamente oro y plata, también usando cobre, aluminio, indio, estaño), y en la otra evaporadora para el material orgánico estudiado. Siempre, antes de montar la muestra, es necesario realizar una profunda limpieza con acetona (u otros solventes orgánicos) a los sistemas. Además, ambos sistemas de evaporación tenían una defensa cilíndrica alrededor del bote calentado, con una cavidad circular en la cúspide. Esta geometría tiene la propiedad de dirigir el cono del material evaporado directamente sobre el sustrato y el detector de espesor, manteniendo dentro del bote recipiente los materiales que pueden ser lanzados en otras direcciones.

### **4.3. Aspectos Relevantes del Capítulo**

Los coloides metálicos de Ag reducidos con borohidruro resultaron ser más activos que los reducidos con citrato en SERS. Los coloides de oro son menos activos.

Los substratos ZNS/Ag y ZnS/Au resultaron ser de carácter universal en el sentido que son activos tanto para SERS como para SEIRA.

Películas de islotes metálicas evaporadas al vacío de diferentes metales fueron preparadas y utilizadas, obteniéndose buenos espectros SERS. Los mejores resultados SERS y SEIRA se obtuvieron con superficies construidas con espesores entre 6 y 10 nm de Ag o Au o bicapas de esos metales sobre vidrio. A mayores espesores de masa los resultados SEIRA son menos confiables.

Todas las superficies fueron caracterizadas mediante diferentes microscopías, AFM, TEM y SEM.



Referencias

- 1 J.M.Thomas, Pure & Appl.Chem., **60**, 1517 (1988).
- 2 A.Henglein, J.Phys.Chem., **97**, 5457 (1993).
- 3 G.Mie, Ann.Physik **25**, 377 (1905).
- 4 D.J.Ganiere, R.Rechsteiner, and M.A.Smithard, Solid State Commun., **16**, 113 (1975).
- 5 D.S.Wang, H.Chew, and M.Kerker, Appl.Opt., **19**, 2256 (1980).
- 6 I.Smova, M.Prochazka, B.Vickova, J.Stephanek, and P.Maly, Langmuir, **14**, 4666. (1998).
- 7 M.Prochazka, P.Mojzes, J.Stepanek, B.Vickova, and P.Y.Turpin, Anal.Chem., **69**, 5103 (1997).
- 8 R.Ruppin and H.Yatom, Phys.Status Solidi (B) **74**, 674 (1976).
- 9 D.S.Wang, H.Chew, and M.Kerker, Appl.Opt., **19**, 3373 (1980).
- 10 M.Kerker, D.S.Wang, and H.Chew, Appl.Opt., **19**, 3373 (1980).
- 11 D.J.Maxwell, S.R.Emory, and S.Nie, Chem.Matter, **13**, 1082-1088. (2001).
- 12 S.Sanchez-Cortes and J.V.García-Ramos, J.Raman Spectroscopy., **29**, 365-371. (1998).
- 13 C.Lee and D.Meisel, Chem.Phys.Lett., **99**, 262 (1983).
- 14 S.Sanchez-Cortes and J.V.García-Ramos, Vib.Spectrosc., **4**, 185 (1993).
- 15 S.Sanchez-Cortes, P.Miscovisky, and D.J.Pertoluzza, J.Phys.Chem., **100**, 1938 (1996).
- 16 O.Siiman, L.A.Bumm, R.Callaghan, C.G.Blachford, and M.Kerker, J.Phys.Chem., **87**, 1014 (1983).
- 17 J.A.Babor and J.Ibarz, *Química General Moderna* (Barcelona, 1973).
- 18 A.Henglein, Ber.Bunsen Phys.Chem., **99**, 903 (1995).
- 19 R.Kubo, J.Phys.Soc.Jnp., **17**, 975 (1962).
- 20 M.Kerker, J.Colloid Interface Sci., **105**, 297 (1985).
- 21 A.Wokaun, Mol.Phys., **56**, 1 (1985).
- 22 M.Smoluchowski, *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*, Vol. 2 (Leipzig, Germany, 1914).
- 23 B.V.Deryagin and L.Landau, Acta Physicochim **14**, 633-662 (1941).
- 24 E.J.Verwey and J.Th.G.Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1948).
- 25 S.Sanchez-Cortes and J.V.García-Ramos, J.Mol.Struct., **274**, 33 (1992).
- 26 S.Sánchez-Cortes, J.V.García.Ramos, G.Morcillo, and A.Tinti, J.Colloid Interface Sci., **175**, 358 (1995).
- 27 M.Procházka, P.Mojzes, J.Stepanek, B.Vickova, and P.Y.Turpin, J.Colloid Inter.Sci., **69**, 5103 (1995).
- 28 R.P.van-Duyne and D.L.JeanMarie, J.Electroanal. Chem., **84**, 20 (1977).
- 29 S.R.Emory, W.E.Haskins, and S.Nie, J.Am.Chem.Soc., **120**, 8009-8010 (1998).
- 30 M.G.Albrecht and J.A.Creighton, J.Am.Chem.Soc., **99**, 5215-5217 (1977).
- 31 R.K.Chang and T.E.Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum Press, New York, 1982).
- 32 M.Moskovits and J.S.Suh, J.Phys.Chem., **88**, 5526 (1984).
- 33 J.A.Creighton, C.G.Blachford, and M.G.Albrecht, J.Chem.Soc.Faraday Trans.II, **75**, 790 (1979).
- 34 M.Takahashi, H.Furukawa, M.Fujita, and M.Ito, J.Phys.Chem., **91**, 5940 (1987).
- 35 M.Moskovits, J.Chem.Phys., **77**, 4408 (1982).
- 36 S.Nie and S.R.Emory, Science, **275**, 1102-1106 (1997).
- 37 T.L.Hasiell, L.Tay, and M.Moskovits, J.Chem.Phys., **113**, 1641-1646 (2000).

- 
- 38 M.Moskovits, X.J.Gu, and B.Vlckova, *J.Phys.Chem. B*, **101**, 1588-1593 (1997).
- 39 B.Vlckova, P.Matejka, J.Simonova, P.Pancoska, K.Cermakova, and V.Baumruk, *J.Phys.Chem.*, **97**, 9719-29 (1993).
- 40 D.A.Weitz and M.Oliveria, *Phys.Rev.Lett.*, **52**, 1433 (1984).
- 41 D.A.Weitz, M.Y.Lin, and C.J.Sandroff, *Surf.Sci.*, **158**, 147 (1985).
- 42 T.J.Joo, K.Kim, and M.S.Kim, *J.Molec.Struct.*, **162**, 191-200 (1987).
- 43 J.A.Creighton, M.S.Alvarez, D.A.Weitz, S.Geroff, and M.W.Kim, *J.Phys.Chem.*, **87**, 4793 (1983).
- 44 D.L.Smith, *Thin Film Deposition. Principle and Practice* (McGraw-Hill, New York, 1995).
- 45 J.F.O'hanlon, *User's Guide to Vacuum Technology*, 2nd Ed. ed. (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- 46 M.H.Hablanian, *High Vacuum Technology, a Practical Guide* (Marcel Dekker, New York, 1990).

*Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas. **Albert Einstein** (1879-1955)*

**CAPITULO V**  
**ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA POR**  
**SUPERFICIE (SERS).**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

## 5.1. Raman amplificada por superficie (SERS).

El efecto SERS fue detectado por primera vez en 1974 por Fleischmann *et al.*<sup>1</sup>. Desde entonces, se han realizado numerosos estudios teóricos<sup>2-6</sup> y experimentales<sup>7-11</sup> para explicarlo.

Dicho efecto se basa en el aumento de la difusión inelástica (señal Raman), procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica rugosa especialmente preparada, cuya intensidad excede un factor de  $10^5$  -  $10^6$  del que cabe esperarse cuando la molécula no está adsorbida a la superficie metálica.

El origen del extraordinario aumento de la dispersión Raman en presencia de nanoestructuras metálicas es todavía materia de discusión. La mayoría de los trabajos de investigación llevados a cabo para explicar la naturaleza del fenómeno conduce a la consideración de dos modelos fundamentales a) el modelo electromagnético (EM), y b) el modelo químico o de transferencia de carga (TC). Todos los indicios experimentales encontrados hasta la fecha, apuntan a considerar que ambos se dan simultáneamente, aunque no existe un acuerdo definitivo acerca de la contribución de cada uno de ellos en el factor de intensificación total. Ambos efectos están basados en la necesidad de una superficie rugosa.

## 5.1.2. Mecanismos involucrados en el efecto SERS

### 5.1.2.1. Modelo electromagnético.

El efecto SERS está relacionado con la existencia de una geometría rugosa en la superficie metálica. El modelo EM puede simplificarse considerando que la intensificación de la señal Raman ocurre cuando una radiación de frecuencia  $\omega_0$  incide sobre una partícula esférica o esferoidal aislada<sup>12</sup>. Es lo que se conoce como modelo de la esfera metálica y constituye la aproximación más simple al estudio teórico de estos sistemas.

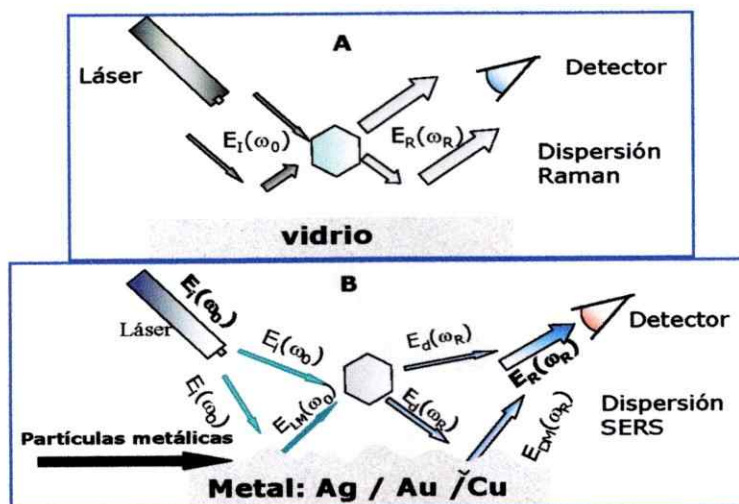


Figura 5.1 Procesos de dispersión Raman en ausencia (A) y en presencia (B) de partículas metálicas esféricas.

Según este modelo, la polarizabilidad de la molécula no se ve afectada por la presencia del metal<sup>13</sup>.

La Figura 5.1 muestra de forma esquemática el fenómeno que tiene lugar en un proceso de dispersión Raman en ausencia y en presencia de estas partículas metálicas. La enorme intensificación que experimenta la radiación Raman se debe a dos procesos fundamentales: a) por una parte,

se produce, un considerable aumento de la intensidad del campo electromagnético incidente total que llega a la molécula, situada en posición  $r'$ . Dado que este campo está compuesto, no solamente de la radiación que incide directamente en la molécula  $E_i(r', \omega_0)$ , sino que también del campo que, a la misma frecuencia, es dispersado por el propio metal  $E_{LM}(r', \omega_0)$ <sup>14</sup>. El campo dispersado por la partícula metálica resulta ser muchísimo más grande cuando la frecuencia  $\omega_0$  se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal, es decir, de las oscilaciones de los electrones en el seno de la partícula metálica<sup>15</sup>. Entonces, el campo eléctrico total  $E_t$  de frecuencia  $\omega_0$  que incide sobre la molécula en  $r'$  será:

$$E_t(r', \omega_0) = E_i(r', \omega_0) + E_{LM}(r', \omega_0) \quad (5.1)$$

Este campo incidente induce en la molécula un momento dipolar  $p(r', \omega_0)$  que, modulado por las vibraciones moleculares, emitirá radiación Raman de frecuencia  $\omega_R$ . El momento dipolar puede ser expresado en función de la polarizabilidad de la molécula  $\alpha$  de la siguiente forma:

$$p(r', \omega_0) = \alpha E_t(r', \omega_0) \quad (5.2)$$

Por otra parte, el campo eléctrico asociado con la radiación Raman, de frecuencia  $\omega_R$ , contempla también una amplificación análoga a la del campo incidente. El campo eléctrico total dispersado, de frecuencia  $\omega_R$ , que se observa en la posición  $r$ , es una composición del campo dispersado directamente por la molécula,  $E_d(r', \omega_R)$ , y del campo dispersado por la partícula metálica cuando son excitadas por los plasmones superficiales con

una frecuencia  $\omega_R$ ,  $E_{DM}(r', \omega_R)$ . En consecuencia, el campo eléctrico total dispersado  $E_R(r', \omega_R)$  será:

$$E_R(r, \omega_R) = E_d(r, \omega_R) + E_{DM}(r, \omega_R) \quad (5.3)$$

A partir del campo  $E_R(r, \omega_R)$  se puede calcular la intensidad de campo eléctrico dispersado inelásticamente,  $I_R$ , en el punto  $r$ . Si  $I_R^0$  es el valor de esta intensidad en ausencia de metal, puede, entonces, definirse un factor de intensificación  $G$  de la siguiente forma:

$$G = \frac{I_R}{I_R^0} \quad (5.4)$$

Por lo tanto, el valor de  $G$  depende del tamaño de la partícula, de la distancia  $r$  a la superficie, siendo inversamente proporcional a  $r_{12}$ , y de las funciones dieléctricas del metal  $\varepsilon(\omega)$  y del medio que lo rodea,  $\varepsilon_0$ . Estas funciones dieléctricas poseen forma compleja y pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re}[\varepsilon(\omega)] + \text{Im}[\varepsilon(\omega)]i \quad (5.5)$$

$$\text{y} \quad \varepsilon_0 = \text{Re} \varepsilon_0 + \text{Im} \varepsilon_0 i \quad (5.6)$$

sobre la superficie,  $G$  viene dado por la expresión:

$$G = 5 \left| 1 + 2g_0 + 2g_R + 4g_0 g_R \right| \quad (5.7)$$

donde  $g_0$  y  $g_R$  son los valores de la función  $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2)$  evaluados a las frecuencias  $\omega_0$  y  $\omega_R$  respectivamente, siendo  $\varepsilon$  la constante dieléctrica relativa del metal respecto al medio, es decir:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} \quad (5.8)$$

El valor de  $G$  aumenta significativamente cuando se cumple simultáneamente que  $\text{Im}(\epsilon)$  es muy pequeño y  $\text{Re}(\epsilon)=-2$ . Esta es ineludiblemente la condición de resonancia de los plasmones superficiales del metal. Esta condición sólo ocurre para algunos metales cuando se utiliza la luz visible como fuente de excitación, especialmente Ag, Au, Cu y los metales alcalinos.

Si se considera una partícula esferoidal en lugar de una esfera, es posible encontrar una nueva expresión de  $G$  en la que se pone de manifiesto la dependencia de este factor de intensificación con la forma de la partícula. En este caso, se obtiene una mayor intensidad de radiación dispersada en las zonas de más curvatura, por acumularse en ellas una mayor densidad de campo eléctrico. En un sistema compuesto por un gran número de partículas adyacentes, la mayor densidad de campo se centraliza en las regiones estrechas que separan a las partículas.

El modelo electromagnético predice un factor de intensificación de la señal Raman del orden de  $10^6$ , que coincide bastante bien con los valores de  $G$  obtenidos experimentalmente. Este modelo también predice la dependencia del fenómeno con la naturaleza del metal, de manera que sólo Ag, Au y Cu son capaces de dar lugar a una intensa dispersión SERS. Esta dependencia del efecto tiene relación con la forma y el tamaño de las partículas metálicas. Esto está de acuerdo con la necesidad que para que el efecto SERS ocurra la superficie debe ser rugosa. Otras importantes propiedades del efecto SERS que es capaz de explicar este modelo son: la despolarización de la dispersión elástica e inelástica que se genera en el



sistema, y la considerable atenuación de la fluorescencia debida a la molécula adsorbida.

#### 5.1.2.2. Modelo químico o de transferencia de carga.

El modelo electromagnético es capaz de explicar un gran número de resultados encontrados con la técnica SERS; sin embargo, existen algunos hechos experimentales que no pueden ser justificados recurriendo a él, y que pone de manifiesto que este modelo no es suficiente para describir estos sistemas. Entre estos hechos se puede citar: *i)* la dependencia del efecto SERS de la naturaleza de la molécula empleada: si la intensificación derivada de la presencia del metal fuera debida únicamente al aumento en intensidad del campo electromagnético todas las moléculas poseerían un factor de intensificación similar. No obstante, esto no ocurre así, según se ha observado en numerosas experiencias y utilizando diferentes soportes metálicos; *ii)* la importancia que ejerce la presencia de monocapas en las observaciones: en minuciosos estudios consistentes en el depósito de varias capas sobre superficies metálicas, se ha visto que el factor de intensificación es mucho mayor para las moléculas que componen la primera capa, las cuales se encuentran íntimamente unidas a la superficie<sup>16,17</sup>. También es posible observar un notable aumento de la intensidad SERS cuando una película delgada de plata es depositada sobre un substrato inactivo<sup>18,19</sup>; *iii)* la dependencia que existe entre los perfiles de excitación y el potencial de trabajo, cuando, por ejemplo, los espectros SERS se obtienen usando electrodos metálicos como soporte<sup>20,21</sup>. Este hecho constituye la prueba

más evidente de que algún otro mecanismo, distinto al electromagnético, interviene en la producción del efecto.

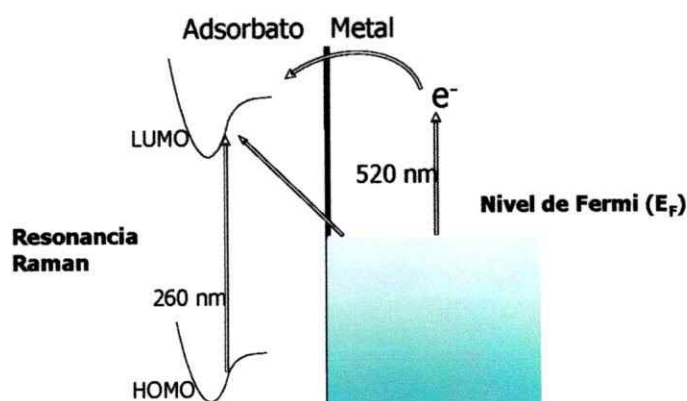


Figura 5.2 Proceso de transferencia de carga en el complejo metal-adsorbato según el modelo químico.

Con el fin de explicar todas estas observaciones, se propuso un nuevo modelo basado en la formación de un complejo de transferencia de carga entre el adsorbato y el metal (Figura 5.2), el cual fue llamado modelo químico o de transferencia de carga. En el complejo formado tienen lugar transiciones electrónicas distintas a las que se dan en la molécula en estado libre, de manera que la unión química de la molécula al metal produce un aumento considerable de la sección eficaz Raman, mediante un mecanismo similar al que ocurre en la espectroscopía Raman de resonancia. La formación de este complejo de transferencia de carga, explica el hecho que, sólo la monocapa adyacente a la superficie, es la responsable del aumento de la intensidad de la dispersión Raman observada. El efecto SERS depende fuertemente de la naturaleza del adsorbato empleado, ya que no todas las moléculas presentan la misma afinidad química por el metal. De esta manera, la posibilidad de que se produzcan excitaciones por

transferencia de carga desde el nivel de Fermi del metal ( $E_f$ ), hasta un nivel electrónico desocupado de la molécula del adsorbato y viceversa, explica la dependencia observada en electrodos metálicos entre el perfil de excitación Raman, obtenido a varias longitudes de onda de excitación, y el potencial de trabajo del electrodo. De esta manera, si este potencial se hace más negativo, se produce un desplazamiento del nivel de Fermi hacia mayores energías; bajo estas condiciones, se hace menor la diferencia de energía existente entre este nivel y el de la molécula. Esto da lugar a un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda obteniéndose un máximo de intensidad Raman <sup>22</sup>.

Este modelo explica también los desplazamientos de las frecuencias que normalmente se observan en las bandas de los espectros SERS, los cuales se deben a la modificación de la estructura de la molécula al producirse la interacción metal-adsorbato para formar el complejo de transferencia de carga <sup>23</sup>. También explica la aparición de una nueva banda de vibración, en la región de las bajas frecuencias, atribuida a la vibración  $\nu(\text{metal-adsorbato})$ .

Por otra parte, algunas experiencias llevadas a cabo con diversos tipos de superficies, demuestran que también existe una relación directa entre el mecanismo que implica este modelo y la geometría de las superficies implicadas <sup>24</sup>. En este sentido, se ha demostrado que gran parte de la intensificación producida por la presencia del metal es debida a la existencia de defectos en la superficie del mismo. Estos defectos están formados por pequeñas protuberancias constituidas, a su vez, por

agregados metálicos a escala atómica, conocidos con el nombre de átomos adsorbidos "adatoms" <sup>25-27</sup>. Estas agrupaciones podrían ser las responsables de la formación de los complejos de transferencia de carga descritos por el modelo químico <sup>28</sup>. Los "adatoms" constituyen un tipo de rugosidad diferente a la rugosidad de gran escala, que se considera la base del modelo electromagnético, y que se debe a partículas de un tamaño del orden de 5 a 10 nm <sup>29</sup>. El hecho que los espectros Raman varíen de manera irreversible, al modificar el potencial eléctrico del electrodo <sup>30,31</sup>, o por efecto de la temperatura <sup>32</sup>, se ha considerado como una prueba de la existencia de esta rugosidad a escala atómica.

### 5.1.3. Regla de selección del efecto SERS.

El efecto SERS posee unas reglas de selección distintas a las que se dan en la espectroscopía Raman convencional. El uso de estas reglas distintas puede proveer una valiosa información acerca de diversos aspectos estructurales de las moléculas estudiadas <sup>33</sup>. Las reglas de selección del efecto SERS se aplican sobre los modos vibracionales permitidos en Raman, de tal manera que se establece una diferencia entre unos modos más activos, los cuales aparecerán con una mayor intensidad en el espectro SERS, y otros menos activos y, por lo tanto, menos intensos. Este fenómeno puede explicarse, dentro del marco del modelo electromagnético, partiendo del hecho de que en el exterior de la partícula causante del efecto SERS, las intensidades de campo polarizado paralela ( $E_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $E_{\perp}$ ) a la superficie del metal no poseen el mismo valor relativo. La relación que existe entre ambas magnitudes depende de la longitud de onda de excitación; así,

a una longitud onda cercana a la de excitación de los plasmones superficiales del metal, se cumple que  $\text{Re}(\epsilon) \approx -2$ , por cuanto se deduce de esto que  $E_n \approx 4E_t$

Las diferencias en intensidad existentes entre los campos perpendicular y paralelo, afectarán de manera distinta a las componentes de polarizabilidad de la molécula. Esta diferencia puede expresarse en términos de una polarizabilidad efectiva,  $\alpha_{ef}$ , que en el modelo de esferas metálicas tiene la forma <sup>33</sup>:

$$\alpha_{ef} = \frac{9}{(\epsilon(\omega_0) + 2)(\epsilon(\omega_R) + 2)} \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{xz} \\ \alpha_{yz} & \alpha_{yy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{yz} \\ \epsilon(\omega_0)\alpha_{xz} & \epsilon(\omega_0)\alpha_{yz} & \epsilon(\omega_0)\epsilon(\omega_R)\alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

donde x e y son los ejes ortogonales paralelos a la superficie metálica, y z es el eje perpendicular a dicha superficie;  $\epsilon(\omega_0)$  y  $\epsilon(\omega_R)$  son las constantes dieléctricas relativas del metal respecto al medio, a las frecuencias de excitación ( $\omega_0$ ) y de dispersión ( $\omega_R$ ), respectivamente. Si se considera que la molécula es lo suficientemente simétrica como para atribuir cada modo vibracional a un componente distinto del tensor de polarizabilidad, (Ec. 5.9) se deduce que los modos vibracionales de la molécula pueden dividirse en tres grupos distintos <sup>34</sup>: i) aquellos modos que se transforman según las componentes  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xy}$ , que sólo son excitados por la componente del campo eléctrico paralela a la superficie; ii) aquellos que se transforman según las componentes  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yx}$ , que son excitados tanto por la componente paralela como la perpendicular a la superficie y, iii) aquellos que se

transforman según la componente  $\alpha_{zz}$ , y que sólo son excitados por la componente perpendicular.

Teniendo en cuenta la clasificación anterior, la distinta intensidad de los campos paralelo y perpendicular establece una opción entre estos tres grupos. La relación cuantitativa entre el factor de intensificación de los modos vibracionales correspondientes a cada uno de estos grupos puede ser deducida desde la ecuación 9. Asimismo, considerado un desplazamiento Raman suficientemente pequeño como para que  $\epsilon(\omega_0) \approx \epsilon(\omega_R) = \epsilon$ , los modos del grupo iii) serán  $|\epsilon|^4$  veces más intensificados que los del grupo i); mientras que los grupos ii) lo serán  $|\epsilon|^2$  veces. El valor de  $\epsilon$  depende de la longitud de onda de excitación y, por consiguiente, dependerá también de ella, la relación de intensidades de los modos vibracionales paralelos y perpendicular de la molécula. Así, cuando la longitud de onda se desplaza, dentro del intervalo del visible, hacia el azul, puede suceder que la relación de intensidades se modifique y sean entonces los modos paralelos los que den una mayor intensidad Raman.

Otro resultado que evidencia la existencia de distintas reglas de selección en el efecto SERS respecto al Raman convencional, es la aparición de bandas debidas a modos vibracionales prohibidos según las reglas de selección de la espectroscopía Raman convencional. Conjuntamente, cuando estos modos ocultos se manifiestan en el espectro, suelen hacerlo con una gran intensidad y un desplazamiento de frecuencia muy pequeño. La posibilidad de que su expresión sea debida a una reducción de la simetría de la molécula cuando ésta se halla interactuando

con la superficie metálica, al igual que ocurre en complejos metálicos, se ha descartado<sup>35</sup>. Esto se debe a la enorme intensidad de estas bandas y del leve desplazamiento en frecuencia que presentan. Otra explicación alternativa a este fenómeno es la que considera a estos modos vibracionales derivados de la aparición en la molécula de cuadrupolos inducidos, los cuales son activados por la existencia, sobre la superficie metálica, de un enorme gradiente de campo eléctrico. Estos cuadrupolos están gobernados por un tensor de polarizabilidad  $A$  que posee sus propias reglas de selección atendiendo a la simetría de la molécula<sup>36</sup>.

#### 5.1.4. Interpretación espectral SERS.

Hay que tener en cuenta que la adsorción química sobre el metal puede causar cambios importantes en el perfil de los espectros SERS, en relación con el espectro Raman de las disoluciones acuosas. Estos cambios consisten básicamente en<sup>23</sup>: i) una modificación de las intensidades relativas de las bandas observadas; ii) un desplazamiento de frecuencias de dichas bandas; iii) la aparición de nuevas bandas; iv) la desaparición de otras existentes en el Raman de la disolución; y v) el ensanchamiento de algunas de las bandas del espectro. Entre las nuevas bandas que aparecen en los espectros SERS destaca la debida a vibraciones  $\nu$ (metal-adsorbato) que, por la elevada masa de las especies implicadas en esta tensión, aparecen a bajas frecuencias. Otras bandas acentuadas en estos espectros, cuando se emplean coloides metálicos como soportes, son las que aparecen a 800 y 914  $\text{cm}^{-1}$ , cuyo origen se debe a las especies iónicas derivadas de

los compuestos de partida empleados en la obtención del coloide. Una desventaja de la espectroscopia SERS, frente a la espectroscopia Raman convencional, corresponde a la pérdida de información que supone la despolarización de todas las bandas del espectro, lo que imposibilita el estudio de la simetría de los modos vibracionales responsables de las mismas. No obstante, a pesar de las diferencias observadas entre los espectros SERS y los Raman convencionales, éstas pueden ser utilizadas para estudiar la interacción metal-adsorbato y la orientación que la molécula adsorbida adopta sobre la superficie del metal.

#### 5.1.4.1. Asignación vibracional

Aun cuando pueden existir diferencias considerables entre los espectros SERS y Raman convencionales, la asignación de los primeros se realiza, fundamentalmente, por la comparación con los segundos. En ocasiones, los cambios detectados u observados son tan marcados que resulta muy difícil establecer una correlación entre ambos espectros. Por otra parte, resulta muy conveniente una comparación de los espectros SERS con los espectros Raman de las disoluciones obtenidas a varios valores de pH. Otros elementos de interés, bajo el punto de vista de la asignación, lo constituyen la comparación de los espectros SERS con los espectros Raman o infrarrojo de los complejos metálicos de los adsorbatos estudiados, así como la obtención de espectros SERS de los derivados deuterados.



#### 5.1.4.2. Efecto de la vecindad

El enorme gradiente de campo electromagnético existente sobre la superficie metálica hace que aquellos modos vibracionales más cercanos a la superficie den lugar a una mayor intensificación SERS, esto es, por estar sometidos a un campo más intenso que los modos situados a una mayor distancia respecto de ella. Este efecto de la proximidad puede ser utilizado en la determinación del grupo molecular que se encuentra más cercano a la superficie y sirve, por tanto, para conocer el mecanismo por medio del cual se produce la interacción entre el adsorbato y el metal. Este estudio resulta ser de gran utilidad en el caso concreto de las biomoléculas, en las que las grandes diferencias en distancia existentes entre las distintas partes de la molécula, provocan una mayor diferencia en la intensidad de los modos vibracionales más cercanos y los más alejados, por cierto, cuando la molécula está adsorbida sobre la superficie<sup>35,37</sup>.

#### 5.1.4.3. Orientación del adsorbato.

Las reglas de selección del efecto SERS permiten distinguir, como ya se ha visto, entre los modos vibracionales de las moléculas orientadas paralelamente a la superficie y los orientados perpendicularmente a ella. Estas características constituyen una herramienta de gran utilidad en la determinación de la orientación de la molécula sobre la superficie. Así, en moléculas de muy alta simetría como en el caso del benceno o la piridina, de las que se dispone de una detallada asignación en la bibliografía, el análisis

de los espectros SERS ha permitido dilucidar con bastante certeza la orientación que la molécula adopta sobre las superficies empleadas<sup>38,39</sup>.

El problema que este método plantea es el de encontrar bandas apropiadas para llevar a cabo este estudio, es decir, aquellas que correspondan a modos vibracionales que se transformen mayoritariamente según una sola componente de polarizabilidad. En este caso, las diferencias en intensidad relativa que se producirán entre una orientación paralela o perpendicular de estos modos estarán aún más resaltadas. La vibración  $\nu(\text{C-H})$  cumple bien estos requerimientos, al modificar fundamentalmente la componente de polarizabilidad en el plano; así, la intensidad relativa de la banda debida a esta vibración, ha sido ampliamente utilizada para la determinación de la orientación que adopta el adsorbato sobre el metal y cuando se emplean coloides metálicos como soportes SERS<sup>35,40,41</sup>.

Asimismo, puede obtenerse una información adicional acerca de la orientación que adopta la molécula adsorbida y de la forma cómo se establece la interacción metal-adsorbato, cuando se estudia el efecto que ejercen, sobre esta orientación, diversos factores. Estos pueden ser la concentración del adsorbato, la presencia de aniones  $\text{Cl}^-$  en el medio, la modificación del pH, o la variación de la longitud de onda de excitación<sup>36</sup>.

#### 5.1.4.4. Interacción metal-adsorbato

El desplazamiento en frecuencia de las bandas de los espectros SERS y la modificación de su ancho medio, con respecto a las equivalentes de los espectros Raman convencional, son una consecuencia de la interacción química que tiene lugar entre el metal y el adsorbato. En general,

las bandas de los modos más directamente implicados en esta unión experimentan desplazamientos en frecuencia netos y suelen presentar un mayor ancho, respecto a las mismas bandas en el Raman en disolución. Este ensanchamiento en el SERS se debe, posiblemente, a la heterogeneidad de la geometría de la superficie metálica, hecho éste que da lugar a numerosos centros de adsorción distintos sobre dicha superficie.

Una de las características más importantes de los espectros SERS es la aparición de una nueva banda, en muchos casos de gran intensidad, correspondiente a la vibración de tensión del enlace que se establece entre el metal y la molécula adsorbida. Esta nueva banda suele aparecer en el intervalo de frecuencia 200-400  $\text{cm}^{-1}$ , dependiendo del átomo de la molécula implicada en esta interacción y de la fuerza con que se produce la unión de la molécula al metal. Esta banda suele presentar un gran ancho medio, lo que indica la existencia de muchos centros de unión sobre la superficie. La observación de esta banda en el espectro constituye una prueba inequívoca de la formación del complejo metal-adsorbato.

El estudio de las modificaciones que se observan en el espectro SERS y la frecuencia de la tensión metal-adsorbato son, por tanto, elementos a tener en cuenta en la determinación de los grupos moleculares que intervienen en la unión con el metal.



## **5.2. Resultados y Discusión.**

### **5.2.1. SERS de PAHs**

Los resultados obtenidos mediante la caracterización espectral UV-vis, IR y Raman de los sistemas nos permitieron conocer la "huella digital" de cada uno, punto de partida del presente estudio.

Los primeros intentos para lograr una interacción PAH-superficie y una cierta organización, se realizaron con 9 PAH (naftaleno, antraceno, fluoreno, pireno, criseno, trifenileno, dibenzo(a,h)antraceno, rubiceno y coroneno). Se utilizaron numerosos y diferentes tipos de superficie (Ag, Au, Cu, Ge, KBr, CaF<sub>2</sub>, ZnS, vidrio), en solución (coloides metálicos de Ag y Au, reducidos con citrato), rugosas (islotos metálicos evaporados al vacío) y superficies comerciales y evaporadas tipo espejo. Los resultados respecto de la amplificación de señales no fueron alentadores principalmente debido a que la interacción esperada necesaria para la amplificación no se verificó bajo esas condiciones experimentales. Tampoco se encontró una organización preferencial de las moléculas sobre las superficies tipo espejo. La explicación que ahora parece evidente para no observar un efecto de amplificación para una interacción adsorbato-substrato metálico en los sistemas estudiados, resulta después de una larga investigación. Tanto en solución acuosa como en medio coloidal de reductores citrato y borohidruro, medio polar al igual que la superficie metálica, la interacción del PAH eminentemente apolar, con las superficies hasta ese momento probadas era altamente improbable. Se llegó a una conclusión preliminar la que contempló la utilización como adsorbato de nitroderivados de PAH, NPAH. Se postuló

entonces que el grupo nitro actuaría como ensamblador proporcionando la parte polar en la molécula necesaria para la interacción con la superficie.

## 5.2.2. 2-Nitrofluoreno

### 5.2.2.1. SERS del 2-Nitrofluoreno

La Figura 5.3 muestra el espectro del 2NF en sólido (Fig.5. 3a), y el espectro de una disolución concentrada ( $10^{-2}$  M) de 2NF depositado sobre una superficie de Au/Ge, en la Figura 5.3b y diluido ( $10^{-7}$  M) en la Figura 5.3c. El espectro del compuesto sobre coloide de Ag usando como agente reductor al borohidruro se encuentra en la Figura 5.3d.

El espectro SERS de la muestra sobre el coloide de Ag muestra un fraccionamiento de la banda  $\nu_s\text{NO}_2/\nu\text{CN}$ , a 1323 y 1338  $\text{cm}^{-1}$ . La banda observada a 1591  $\text{cm}^{-1}$  en el sólido se intensifica cuando la molécula está adsorbida sobre el coloide. Así, la interacción más probable ocurre a través de los dos átomos de oxígeno del grupo  $\text{NO}_2$ .

Se realizaron numerosos esfuerzos por obtener un espectro SERS del 2NF sobre películas de Au/Ge a baja concentración sin éxito. Esto podría deberse a una interacción débil de esta molécula con la película de Au o al hecho que el sistema molecular 2NF es parcialmente fotodegradado por la radiación del láser, cuando es absorbido sobre el metal; esto se infiere por la aparición de dos bandas anchas centradas a 1390 y 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que aparecen a 1030 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  son debidas a impurezas en la superficie de Au.

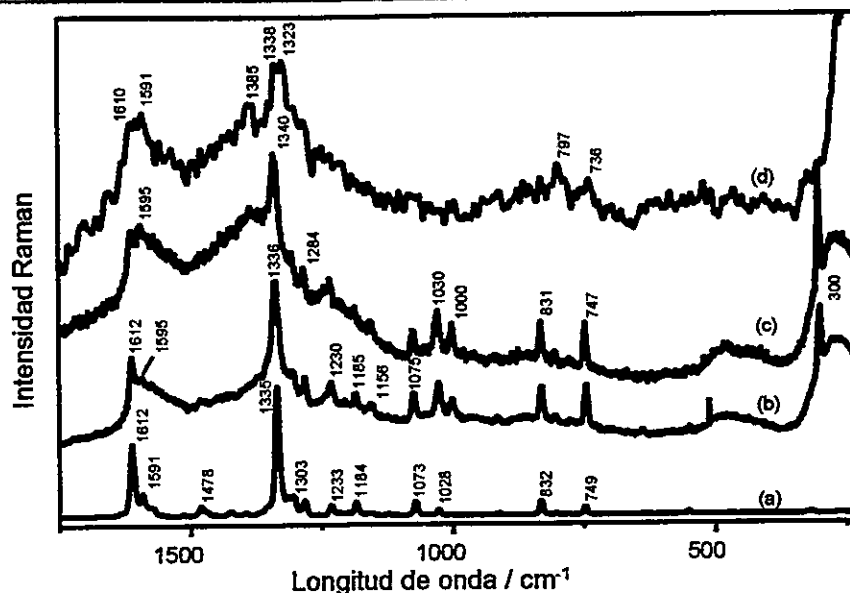


Figura 5.3 Espectro Raman y SERS de 2NF a) sólido a 1064 nm, b) depositado sobre superficie de Au/Ge a 782 nm, c) primer lavado en etanol y d) espectro SERS sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm.

Sin embargo, hemos intentado hacer un experimento inverso en el que una muestra concentrada ( $10^{-3}$  M) se depositó sobre la película de Au/Ge; allí la película fue lavada para alcanzar concentraciones más diluidas del compuesto sobre la superficie. El espectro de la muestra concentrada (Fig. 5.3b) no es diferente al del sólido (Fig. 5.3a). Al diluir la muestra lavándola (Fig. 5.3c) se observaron pequeños cambios espectrales que hacen pensar en un efecto de superficie. Esto es, una intensificación de la banda a  $\sim 1594$  cm<sup>-1</sup> y un corrimiento de la banda simétrica NO<sub>2</sub> desde 1336 a 1340 cm<sup>-1</sup>. Estos cambios respaldan una orientación bidentada del analito sobre la superficie.

### 5.2.2.2. SERS sobre películas de islotes metálicos mixtos

En el presente caso hemos obtenido el espectro SERS de 20 nm del sistema 2NF depositado por evaporación sobre una superficie de islotes metálicos de 10 nm de una mezcla de Ag y Au utilizando la línea 633 nm, ver Figura 5.4. Los plasmones de esta mezcla se muestran en una intercalación en la Figura 5.4.

Según las reglas de selección SERS, el perfil espectral del adsorbato depende fuertemente de la orientación de ejes moleculares principales a la superficie. De hecho, los modos asociados a las bandas con una componente de la polarizabilidad paralela a la normal (o perpendicular a la superficie) tendrían una mayor intensificación<sup>13,42,43</sup>. Así, las intensidades SERS proporcionan una valiosa información sobre la orientación molecular que el adsorbato adopta una vez adsorbido sobre el metal.

Las modificaciones de la intensidad relativa de varias bandas por efecto de la superficie hacen pensar en una orientación preferencial del adsorbato hacia la superficie. El espectro SERS del 2NF muestra el efecto de fotodisociación, lo que se explica por las cumbres de carbono quemado observadas llamadas "Catedrales de carbono".

A pesar de esta situación se observan varias modificaciones espectrales por efecto de la superficie: el cambio de frecuencia de las bandas  $\nu_s\text{NO}_2$  y  $\nu\text{CN}$  en la región de 1300-1360  $\text{cm}^{-1}$  y el aumento de la intensidad de algunas bandas vibracionales en el plano observadas en las regiones espectrales de 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$  y 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$ .

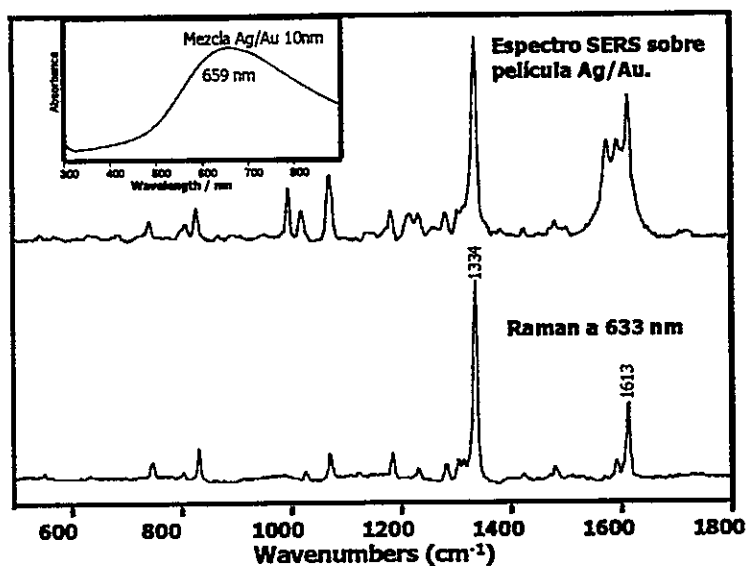


Figura 5.4 Espectro SERS de 20 nm de 2NF sobre 10 nm de una película de islotes metálicos mixta de Ag/Au y espectro Raman del sólido a 633 nm. La inserción muestra el plasmón de la película de islotes metálicos mixta de Ag/Au.

Las frecuencias se encuentran en la Tabla 5.1. Ambos efectos apoyan la idea de una interacción adsorbato-substrato, verificada a través del grupo del nitro. La molécula debe orientarse cercana a la perpendicularidad respecto a la superficie (ver modelo bidentado, Figura 5.5b).

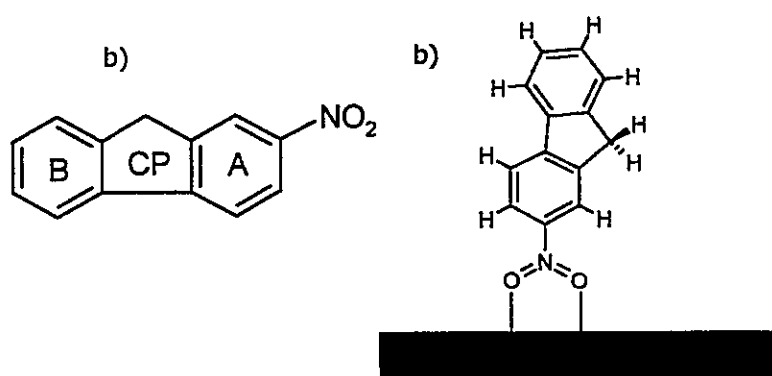


Figura 5.5 Estructura molecular de a) 2-nitrofluoreno, y b) Modelo de adsorción sobre una superficie metálica.



Estos resultados sugieren que las características de polaridad del grupo  $\text{NO}_2$  son más importantes que las diferencias en las propiedades físicas de las superficies.

### 5.2.3. 1-Nitropireno

#### 5.2.3.1. SERS sobre coloides de Ag

El espectro Raman del 1NP fue registrado en estado sólido con la línea 1064 nm (ver Figura 5.6). En esta figura se muestra también el espectro SERS del 1NP sobre un coloide de Ag reducido con borohidruro y excitado con una línea a 514.5 nm. La razón de usar estas dos líneas láser se explica en términos que el espectro del sólido con la línea 514.5 nm presenta una fuerte fluorescencia que solapa la señal Raman, mientras en el coloide de Ag no existe ese problema.

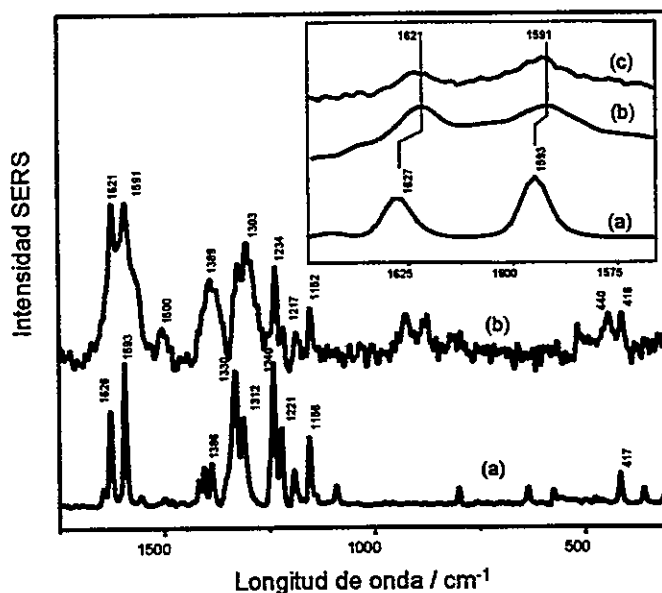


Figura 5.6 Espectro Raman y SERS del 1NP a) sólido a 1064 nm, y b) sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm. Inserto, el espectro en la región 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$  del a) sólido; b) SERS sobre coloide de Ag reducido con borohidruro a 514.5 nm y c) SERS sobre coloide de Ag reducido con citrato a 785 nm.

El espectro del sólido se obtiene a 1064 nm. Por otro lado, los mejores resultados fueron obtenidos usando el coloide de Ag reducido con borohidruro. El coloide reducido con citrato mostró una baja intensidad SERS y las bandas más intensas fueron debidas al citrato.

Las diferencias espectrales más evidentes entre el sólido y el coloide de Ag reducido en borohidruro corresponden a bandas que se relacionaron con la porción nitro del sistema molecular y las bandas pertenecientes al fragmento aromático cercano al sitio de sustitución, en la región 1100-1700  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 5.6). De hecho, bandas  $\nu_s\text{NO}_2/\nu\text{CN}$  que aparecen a 1312 y 1330  $\text{cm}^{-1}$  en el sólido, se observan en el coloide a 1303 y 1324  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad relativa de estas bandas es inversa, observando una extensa intensificación de la banda que aparece a 1303  $\text{cm}^{-1}$ , probablemente debido a la alta contribución del modo  $\nu\text{CN}$ . La banda débil observada a 1500  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona al modo  $\nu_{as}\text{NO}_2$  que se intensifica en SERS apareciendo con una intensidad media. El modo  $\delta\text{NO}_2$  esperado en la región de 600-650  $\text{cm}^{-1}$  no se observa en SERS.

Las dos bandas  $\nu\text{CC}$  observadas con gran intensidad a 1593 y 1626  $\text{cm}^{-1}$  muestran modificaciones en sus intensidades relativas y frecuencias cuando la molécula esta adsorbida sobre plata. La segunda banda disminuye su intensidad relativa y se corre hacia frecuencias menores (1621  $\text{cm}^{-1}$ ). La primera banda sólo sufre un cambio ligero hacia bajas frecuencias.

Para estudiar con más detalle el comportamiento de los modos  $\nu\text{CC}$  a 1593 y 1626  $\text{cm}^{-1}$  (ver figura 5.6 intercalada), se comparan los espectros SERS del 1NP sobre dos diferentes coloides de Ag (reducidos con citrato y

borohidruro) con respecto del Raman del sólido. En el espectro SERS registrado a 514.5 nm (en coloide de Ag reducido con borohidruro) se observa un aumento de la intensidad relativa de la banda a  $1623\text{ cm}^{-1}$ . En contraste, en el SERS registrado con la línea 785 nm (sobre coloide de Ag reducido con citrato), la intensidad relativa de estas bandas es similar a la observada en el espectro del sólido. Estos fenómenos se atribuyen a los efectos pre-resonantes al excitar el sistema con la línea 514.5 nm. Los espectros UV-visible de los NPAHs muestran bandas por debajo de 400 nm. Por consiguiente, el efecto resonante debe asociarse al mecanismo de transferencia de carga desde el metal al absorbato.

La banda ancha que aparece en SERS a  $1389\text{ cm}^{-1}$  se asignó a los modos  $\nu_{\text{CC}}$  del anillo-A (Fig. 5.7a) directamente unido al grupo nitro. Su significativa intensificación en el espectro SERS puede atribuirse a la proximidad de esta parte de la molécula a la superficie de metal. Además, las bandas que corresponden a los anillos aromáticos entre  $1200$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ , debida al acoplamiento de los modos  $\nu_{\text{CC}}$  con los modos  $\delta_{\text{CH}}$ , muestran un cambio de frecuencia por efecto de la superficie, sufriendo variaciones en la intensidad relativa la que depende de la geometría de tales modos vibracionales. Las bandas anchas observadas en la región  $850$ - $900\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse al producto de la oxidación del borohidruro usado como agente reductor en la preparación del coloide de Ag.

Finalmente, hemos observado una nueva banda a  $444\text{ cm}^{-1}$  en el coloide, así como un cambio de frecuencia a menor energía de la banda a

417  $\text{cm}^{-1}$  por efecto de la superficie; estas bandas fueron asignadas a vibraciones del esqueleto.

La intensificación de los modos  $\nu_{\text{CC}}$  en el plano revelan una orientación cercana a la perpendicularidad del 1NP con respecto a la superficie metálica, mientras que los cambios que le ocurren al grupo nitro, indican que la interacción ocurre a través de los átomos de oxígenos del grupo nitro. La interacción induce una redistribución electrónica  $\pi$  concentrándose principalmente alrededor de ambos oxígenos; esta redistribución electrónica ocurre tanto en el nitro como en la parte aromática, cercana al sitio de sustitución. Esta interacción es muy similar a la del nitrobenzeno <sup>44</sup> cuya banda  $\nu_{\text{e}}\text{NO}_2/\nu_{\text{CN}}$  cambia a bajas frecuencias cuando la molécula está absorbida sobre una película de Au. La adsorción ocurre a través de los átomos de oxígeno. Suponiendo que la orientación de la molécula es perpendicular, como en el caso de nitrobenzeno, sugerimos que la orientación más probable del sistema molecular 1NP adsorbido sobre la superficie de Ag sea también perpendicular con el grupo nitro interactuando con el metal a través de un átomo de oxígeno. Esta interacción daría lugar a un complejo con una configuración monodentada (ver Figura 5.7b). Esta interacción asimétrica del 1NP con la superficie, puede ser inducida por el impedimento estérico del anillo-B adyacente al grupo nitro (Figura 5.7a).

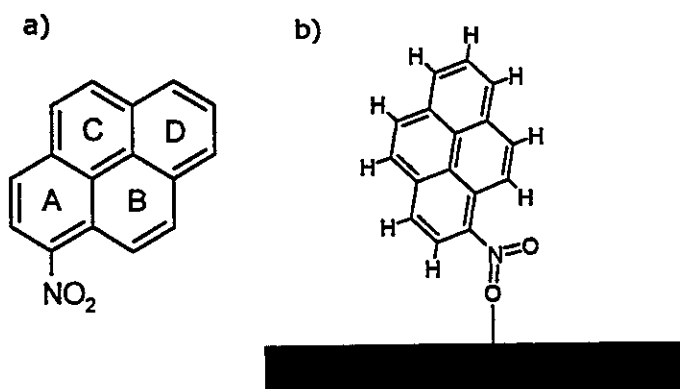


Figura 5.7 Estructura molecular de a) 1-nitropireno, y b) Modelo de adsorción sobre una superficie metálica.

### 5.2.3.2. SERS sobre superficies coloidales de Au.

No se obtuvo SERS sobre los coloides de oro, aún usando diferentes líneas de excitación, probablemente debido a la débil afinidad de este compuesto hacia este metal.

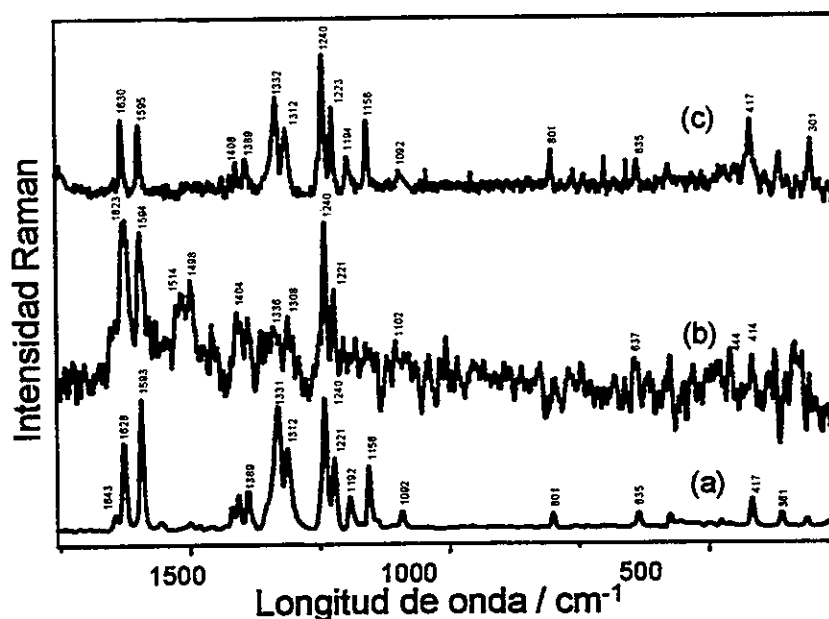


Figura 5.8 Espectro Raman del 1NP sólido a 1064 nm (a) y espectro SERS sobre superficie de Au/Ge a baja concentración ( $10^{-8}\text{M}$ ) (b) y alta concentración (c) excitados con la línea 785 nm.

Al contrario, el espectro SERS sí se obtuvo sobre una película de Au/Ge (Fig. 5.8). Diferentes espectros SERS fueron obtenidos al aumentar la concentración del 1NP sobre la superficie; las Figuras 5.8b y 5.8c muestran los espectros SERS que corresponden a dos concentraciones extremas, la menor concentración ( $10^{-8}$  M) y la mayor concentración ( $10^{-2}$  M).

El espectro a  $10^{-2}$  M (Fig. 5.8c) es similar al del sólido (Fig. 5.8a), salvo por la intensidad relativa de la banda a  $1595\text{ cm}^{-1}$  donde se observan disminuciones por efecto de la interacción con la superficie, y la intensificación de la banda a  $300\text{ cm}^{-1}$  que parece ser sensible a la reorganización molecular sobre la superficie. Este hecho indica que a mayor concentración el adsorbato presenta una organización de tipo multicapa sobre la superficie de metal. El espectro a  $10^{-8}$  M (Fig. 5.8b) muestra un tipo espectral diferente comparado al del sólido (Fig. 5.8a), sugiriendo que corresponde directamente a las moléculas del 1NP unidas al metal. Se observa un cambio notable de la intensidad relativa de los modos  $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$  y  $\nu\text{NO}_{2\text{asim}}$ , y un leve cambio de sus frecuencias por efecto de superficie. Aunque la interacción con la superficie de Au ocurre a través de uno de los átomos de oxígeno del grupo  $\text{NO}_2$ , esta interacción parece ser más débil que la observada sobre superficies coloidales de Ag, sugiriendo de esta manera, que las moléculas están diferentemente organizadas sobre ambos metales. En particular, la marcada intensificación del modo de estiramiento asimétrico del  $\text{NO}_2$  comparado con los modos simétricos sobre Au indica que la molécula se orienta en forma diferente a como lo hace sobre plata (Fig. 5.6), porque bajo tal orientación los modos simétricos tienden a estar paralelos a

la superficie. La aparición en el espectro SERS de una banda a  $264\text{ cm}^{-1}$  del compuesto a baja concentración parece corresponder al modo  $\nu_{\text{Au-O}}$  lo que sugiere la formación de una interacción adsorbato-substrato.

### 5.2.3.3. SERS sobre películas metálicas evaporadas

Se prepararon muestras evaporando el metal y formando películas metálicas de Ag de 6-10 nm y de cobre de 6-10 nm separadamente sobre un substrato de Ge. Se obtuvieron espectros SERS sobre islotes metálicos de películas orgánicas de 1NP evaporadas al vacío, con un espesor de 10 nm. Los resultados se muestran en Figura 5.9. El espectro Raman de pireno y 1NP son incluido como punto de referencia y para ayudar a la discusión de las observaciones SERS. El SERS del sistema 1NP sobre islotes de Au/Ge se muestra en la parte superior de la figura 5.9. El registro SERS del 1NP para substratos de Ge cubierto por plata u oro, tienen el mismo patrón observado en los espectros SERS registrados sobre islotes de plata de 6 nm evaporados sobre vidrio; esto puede verse en los dos espectros inferiores de la Figura 5.9. En los espectros SERS registrados usando las líneas láser 514.5 nm, y 633 nm, se observó una fuerte evidencia de fotodescomposición (photobleaching). El efecto de incremento de la potencia del láser se hace evidente bajo la observación del microscopio óptico. Los cambios observados en el color de la película de 1NP depositada sobre islotes metálicos fueron notables al utilizar esas líneas láser y 1mW de potencia. En el espectro registrado fue indiscutible la presencia de carbono (fondo espectral) y la desaparición de los modos  $\nu_{\text{NO}_2}$ . Las frecuencias se

encuentran en la Tabla 5.1. Se obtuvieron resultados SERS similares cuando se depositaron las soluciones de 1NP en etanol o acetona sobre islotes metálicos de plata.

El SERS de 1NP pudo obtenerse bajando la potencia del láser a 10  $\mu\text{W}$  (ver segundo espectro de abajo hacia arriba en la Figura 5.9); la comparación con el espectro Raman del 1NP permite observar algunas variaciones en la intensidad relativa. Sin embargo, el fondo debido al photobleaching está presente en todos los espectros. El espectro marcado como "lavado" se obtuvo después de sumergir todo el sistema en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tratando de dejar sobre la película metálica de plata una monocapa de la película orgánica evaporada.

A continuación se discute la evidencia de una interacción a través del grupo de  $\text{NO}_2$  del nitropireno y la plata. Esto se deduce a partir de los resultados SERS de la Figura 5.9. La intensidad relativa de las vibraciones características del grupo  $\text{NO}_2$  y su entorno molecular está fuertemente afectada, y se ve que el SERS de la primera capa (*espectro lavado*) no tiene las bandas del grupo  $\text{NO}_2$ .



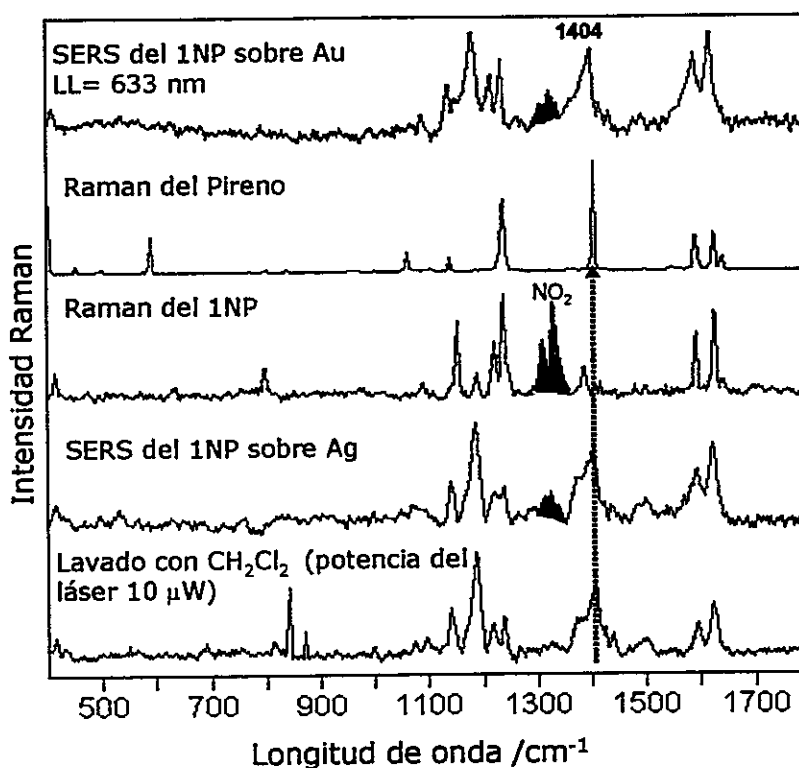


Figura 5.9 Espectro SERS de 1NP sobre película de islotes metálicos de plata y oro. Se incluyen los espectros Raman del pireno y 1NP sólidos como referencia.

Los espectros SERS obtenidos sobre islotes metálicos de Ag, Au y de mezclas de estos metales son similares observándose una intensidad relativa despreciable respecto a las bandas intensas del fragmento C-NO<sub>2</sub> a 1308 y 1329 cm<sup>-1</sup> de los espectros Raman convencionales. Esta es la característica mas marcada del espectro SERS del 1NP. Por otra parte, estos mismos resultados se obtuvieron un mes después que las muestras fueran preparadas sin observar excesiva oxidación por parte de la película metálica.

Una banda intensa SERS observada a 1404 cm<sup>-1</sup> del 1NP es equivalente con la banda más intensa observada para el pireno a 1405 cm<sup>-1</sup>

(ver el espectro de referencia en la Figura 5.9) indicando que el producto principal de la fotodisociación pudiera ser pireno o una estructura relacionada con el pireno <sup>45</sup>. Una comparación del espectro SERS del 1NP con el Raman espontáneo usando la línea 633 nm muestra otras diferencias significativas que pueden ser sólo resultados de una quimisorción (y fotodisociación). Por ejemplo, una intensa banda presente en espectro SERS del 1NP a  $1155\text{ cm}^{-1}$  disminuye en intensidad relativa y se observa un corrimiento de frecuencia de la banda  $1143\text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias menores.

La banda a  $1187\text{ cm}^{-1}$  observada en el Raman con mediana intensidad se vuelve una banda más intensa en el espectro SERS. Hay, sin embargo, cuatro vibraciones características que se encuentran en el espectro de Raman normal y SERS de 1NP: los modos  $\delta\text{C-C-H}$  observados a  $1218$  y  $1239\text{ cm}^{-1}$  y los modos  $\nu\text{C-C}$  a  $1594$  y  $1627\text{ cm}^{-1}$ .

Al mismo tiempo, el espectro del pireno también muestra bandas Raman intensas a  $1240$ ,  $1594$  y  $1627\text{ cm}^{-1}$ . Puede concluirse que el SERS del 1-nitropireno es observado probablemente debido a formación de una especie quimisorbida sobre las superficies de plata y oro. Este complejo es claramente sensible a la luz, y la fotodisociación ocurre instantáneamente con las líneas láser que caen en el rango del visible.

**Tabla 5.1.** Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de 2-nitrofluoreno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno calculadas utilizando nivel de teoría B3LYP/6-311G (d,p). Frecuencias observadas Raman y SERS, y asignación más probable.

| 2-Nitrofluoreno |       |      | 1-Nitropireno |       |      | 6-Nitrocriseno |       |      | Asignación   |
|-----------------|-------|------|---------------|-------|------|----------------|-------|------|--|
| Calc.           | Raman | SERS | Calc.         | Raman | SERS | Calc.          | Raman | SERS |  |
| 544             |       |      |               |       |      | 528            |       |      | def. anillo  |
|                 |       |      | 566           |       |      | 552            |       |      | def. anillo  |
|                 |       |      | 597           |       |      | 568            |       |      | def. anillo  |
| 635             | 637   |      | 626           | 635   |      | 624            |       | 624  | def. anillo  |
|                 |       |      | 686           |       |      | 675            | 680   |      | def. anillo  |
|                 |       |      | 702           |       |      | 713            | 703   |      | def. anillo  |
| 739             |       | 736  | 729           | 731   |      | 745            |       |      | respiración anillo   |
|                 | 748   | 747  | 754           | 753   |      | 761            |       |      | C-H wag  |
| 766             |       |      |               |       |      | 768            | 768   |      | C-H wag  |
| 799             | 782   | 797  | 794           | 797   |      | 793            |       |      | $\rho$ CH + CH <sub>2</sub> t.                               |
|                 | 804   |      | 810           |       | 814  | 814            |       |      | $\chi$ anillo + $\nu_s$ NO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> w. |
| 832             | 832   | 831  |               |       | 842  | 826            |       | 823  | C-H wag  |
| 903             | 913   |      |               |       | 871  | 902            |       |      | C-H wag  |
|                 |       | 1000 |               |       |      | 969            | 987   | 990  | C-H wag  |
| 1020            | 1028  | 1030 | 1027          | 1041  | 1043 | 1031           | 1023  |      | $\delta$ CH  |
| 1059            | 1072  |      | 1079          | 1088  | 1095 |                |       |      | $\delta$ CH  |
| 1132            | 1123  |      | 1145          |       | 1146 | 1146           |       | 1147 | $\delta$ CH  |
|                 | 1156  | 1156 | 1160          | 1156  | 1152 | 1153           | 1155  |      | $\delta$ CH  |
| 1188            | 1185  | 1185 | 1179          | 1189  | 1188 | 1193           |       | 1176 | $\delta$ CH + CH <sub>2</sub> w.                             |
| 1218            |       |      | 1211          | 1221  | 1217 | 1217           | 1219  | 1209 | CH <sub>2</sub> t.   |
|                 | 1232  | 1230 | 1227          |       |      |                |       |      | $\delta$ CH  |
|                 | 1238  |      | 1237          | 1240  | 1234 | 1247           | 1259  | 1247 | $\delta$ CH  |
| 1312            |       | 1323 | 1304          | 1312  | 1308 |                |       |      | NO <sub>2</sub> symm. stretch                                |
| 1332            | 1336  | 1338 | 1326          | 1330  | 1329 | 1334           | 1328  |      | NO <sub>2</sub> symm. stretch                                |
|                 |       |      |               |       | 1373 | 1355           | 1356  | 1359 | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
|                 | 1396  | 1385 | 1390          | 1386  | 1389 | 1393           | 1385  | 1382 | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
| 1410            |       |      | 1403          | 1404  | 1404 |                |       |      | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
| 1415            | 1424  |      | 1419          | 1419  |      | 1419           | 1421  | 1429 | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
| 1459            |       |      | 1443          | 1459  | 1438 | 1439           | 1435  |      | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
| 1468            | 1480  |      | 1473          | 1482  |      | 1480           |       |      | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
| 1547            | 1513  |      | 1529          | 1501  | 1500 | 1514           | 1527  |      | NO <sub>2</sub> antisymm. str.                               |
|                 |       |      | 1563          | 1556  |      | 1554           |       |      | $\nu$ CC   |
| 1589            |       |      | 1580          |       |      | 1561           | 1573  | 1569 | $\nu$ CC   |
|                 |       |      | 1586          |       |      |                |       |      | $\nu$ CC + $\nu_s$ NO <sub>2</sub>                           |
| 1606            | 1592  | 1591 |               | 1593  | 1591 | 1592           |       | 1597 | $\nu$ CC + $\nu_s$ NO <sub>2</sub>                           |
|                 |       |      | 1620          |       |      | 1608           | 1607  |      | $\nu$ CC   |
|                 | 1613  | 1610 |               |       |      | 1614           |       | 1616 | $\nu$ CC   |
|                 |       |      | 1620          | 1627  | 1621 |                | 1629  |      | $\nu$ CC   |

El cálculo de la estructura electrónica de 1NP predice la posibilidad de transferencia de carga a la interfase molécula-metal, la cual sólo requiere de energía sobre 1.6 eV en comparación con la función de trabajo de la plata. Los espectros SERS presentados aquí han sido sólo posibles de obtener a densidades de energía muy bajas.

## 5.2.4. 6-Nitrocriseno

### 5.2.4.1. SERS sobre películas metálicas evaporadas

Se registraron los espectros SERS de muestras de 20 nm de 6NC depositadas sobre una película de islotes metálicos de Ag de 6 nm de espesor de masa. Estos espectros SERS se registraron con las líneas 514.5 nm y 633 nm. El mejor espectro SERS se obtuvo usando la línea 514.5 nm y 10  $\mu\text{W}$  de potencia del láser, después de lavar la muestra con una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y etanol. Debería por tanto, la muestra corresponder directamente a las moléculas adsorbidas sobre la superficie. El espectro Raman del sólido y el SERS del 6NC depositado sobre una superficie de Ag se muestra en la Fig.5.10. Las frecuencias se encuentran en la Tabla 5.1. Los espectros SERS obtenidos que se muestran arriba en la Figura 5.10 presentan fotodisociación, incluso utilizando intensidades de radiación muy bajas; lo que se manifiesta por las típicas cumbres de carbono observadas en el fondo de los espectros. Estos resultados sugieren que la interacción adsorbato-substrato puede estar ocurriendo a través del grupo  $\text{NO}_2$  preponderando la rápida fotodisociación bajo la luz de excitación visible. El espectro SERS muestra todos los modos vibracionales vistos en el espectro Raman (abajo), con variaciones en las intensidades relativas y frecuencias. Las bandas de  $\text{NO}_2$  observadas en la región espectral  $1300\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$  en el espectro SERS son influenciadas por efecto de la superficie. En particular, los cambios de frecuencia observados indican que el grupo  $\text{NO}_2$  probablemente interactúa con la superficie; este efecto no se observa en el caso de las bandas correspondientes a la parte del criseno.

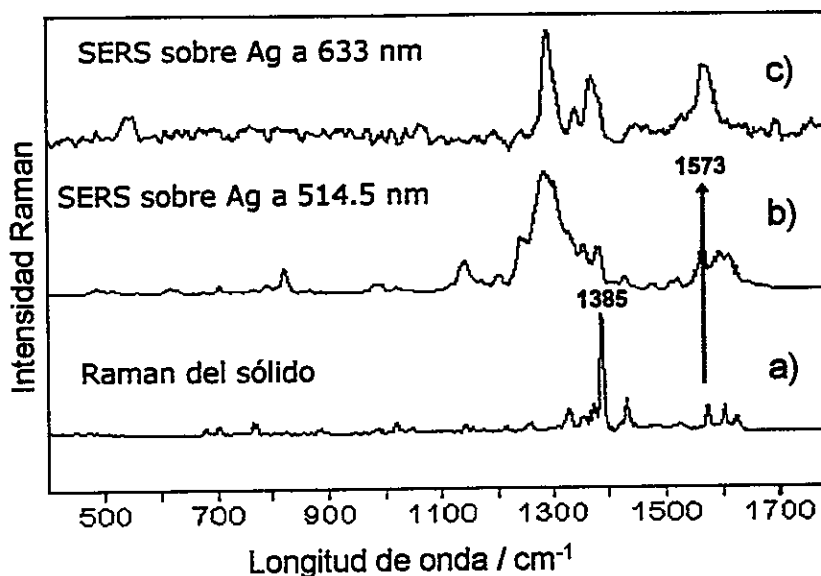


Figura 5.10 Espectro a) Raman del sólido 6-nitrocriseno, b) SERS sobre Ag a 514.5 nm y c) SERS sobre Ag a 633 nm

Por lo menos una de las bandas en la región 1300-1340 cm<sup>-1</sup> debe atribuirse a un modo  $\nu_{\text{CN}}$ , sugiriendo que la interacción de la superficie induce una redistribución electrónica  $\pi$  principalmente en torno del grupo nitro y en la parte aromática en la vecindad del sitio de sustitución. Esta interacción es muy similar a la vista en el nitrobenzeno<sup>46</sup> cuya banda  $\nu_{\text{sNO}_2}/\nu_{\text{CN}}$  se corre a bajas frecuencias por adsorción sobre una película de Au; esta interacción se verifica a través de los átomos de oxígeno. En el espectro SERS no se han observado nuevas bandas en la región espectral 200-300 cm<sup>-1</sup> donde debería aparecer el modo  $\nu_{\text{Ag-O}}$ ; este hecho sugiere que la interacción es bastante débil.

Las modificaciones de las intensidades relativas de varias bandas por efecto de la superficie, sugieren una orientación preferencial del adsorbato

sobre la superficie. De hecho, la mayoría de las bandas en el plano del cromóforo (criseno) (bandas  $\nu_{CC}$  en la región espectral 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$  y los modos  $\delta_{CH}$  y  $\nu_{CC}$  en la región espectral 1100-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) aumentan su intensidad relativa por el efecto de la superficie. No se observó cambios de intensidad evidente en el espectro SERS de las bandas  $\rho_{CH}$  fuera del plano por debajo de 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Se intentó obtener el SERS del precursor criseno usando las mismas condiciones experimentales empleadas para 6NC sin éxito.

Por otro lado, la banda del modo asimétrico  $\text{NO}_2$  alrededor de 1510  $\text{cm}^{-1}$  muestra una intensidad que aumenta más que la banda simétrica observada a 1320  $\text{cm}^{-1}$ . Estos resultados sugieren que la interacción adsorbato-substrato ocurre principalmente a través del grupo  $\text{NO}_2$  involucrando principalmente uno de los átomos de oxígeno. Así, se concluye que la interacción del 6NC sobre la superficie se verifica a través del grupo nitro, orientándose la molécula cercana a la perpendicularidad respecto a la superficie. La interacción adsorbato-substrato se realiza mediante un átomo de oxígeno en una configuración monodentada (Fig.5.11b.). Esta interacción asimétrica del 6NC con la superficie puede inducirse por el impedimento estérico del anillo-B, adyacente al grupo nitro, ver Figura 5.11a.

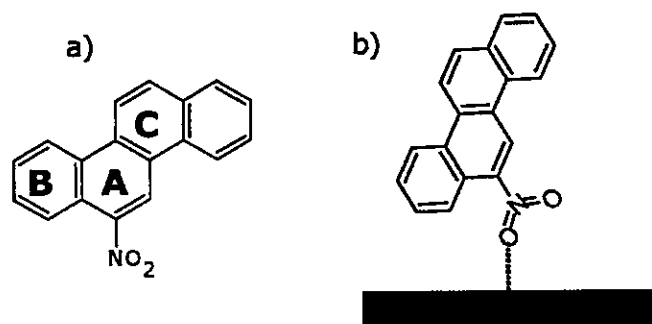


Figura 5.11 Estructura molecular de a) 6-nitrocriseno, y b) Modelo de adsorción sobre una superficie metálica.

### 5.3. Cálculos para los sistemas adsorbato-substrato

#### 5.3.1. Modelo de interacción adsorbato-substrato

Se realizó un análisis de coordenadas normales NCA basado en la resolución de la ecuación matricial  $GFL = L\lambda$ . para los NPAHs el que se completó con cálculos del tipo PM3, HF y DFT; el cálculo DFT contempla un conjunto de bases triplemente polarizadas de Sadlej. Este tipo de cálculo se utilizó para determinar los espectros Raman e IR de los sistemas aislados como interactuando con superficies de Ag y Au (cálculo de los espectros SERS). Dado que los sistemas son de gran tamaño hubo que proponer modelos moleculares de interacción, con una descripción muy reducida de la superficie metálica. Aún con el uso de modelos reducidos de interacción los cálculos SERS toman como promedio 16 a 20 días.

Seleccionamos los compuestos 2NF, 1NP y 6NC y sus respectivos precursores PAHs aislados para la descripción y discusión de los cálculos realizados para los complejos adsorbato-substrato.

Los resultados de los cálculos fueron satisfactorios en términos de la buena aproximación obtenida para las frecuencias e intensidades calculadas y experimentales de los espectros SERS, utilizando el modelo de interacción adsorbato-sustrato. Sobre esta base, inferimos que el mecanismo de intensificación de señales vibracionales debe involucrar, además de una contribución electromagnética, una de transferencia de carga o mecanismo químico.

### 5.3.2. Espectro calculado del complejo adsorbato-sustrato.

Se realizaron modelaciones de la posible interacción adsorbato-sustrato, es decir, modelaciones del NPAH con un cluster metálico de plata, usando el nivel de teoría SVWN/LANL2DZ. Se obtuvo información acerca de las energías de interacción adsorbato-sustrato, además de una mejor y más completa asignación espectral del complejo de interacción.

Se obtuvieron los espectros calculados para los sistemas libres  $X = 2NF$ ,  $1NP$  y  $6NC$  y para los complejos  $X/Ag_2$  y  $X/Ag_{10}$ , donde el subscrito indica el número de átomos de plata de la superficie. Estos espectros se comparan con el espectro Raman del sólido  $2NF$  en la Figura 5.12. La comparación de las frecuencias teóricas con las experimentales exigió ajustar los valores con factores de escala en el rango 0.953-0.963 para el conjunto base usado. En general, los modos  $\nu_{CH}$  requirieron un factor cercano al límite bajo este rango mientras los modos  $\nu_{CC}$  requirieron un factor cercano al límite superior. Se utilizó un factor promedio de 0.958 para reproducir adecuadamente la mayoría de las frecuencias calculadas.



Los espectros calculados en presencia de Ag revelan que la interacción con la superficie provoca un reordenamiento electrónico en el adsorbato.

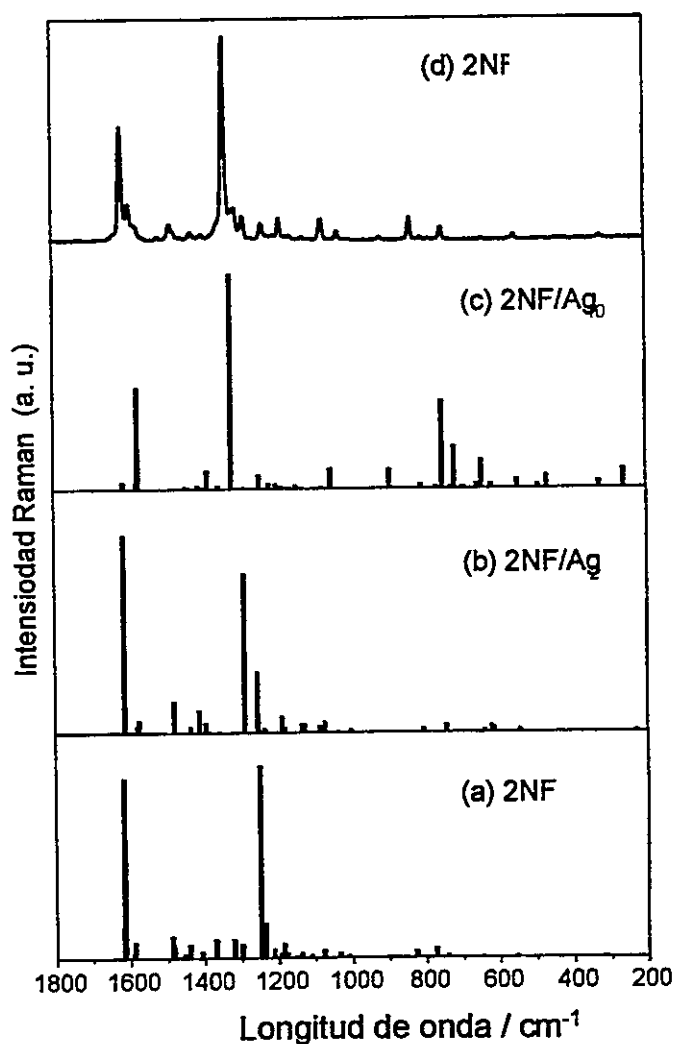


Figura 5.12 Espectro SERS calculado para el a) 2NF, b) complejo 2NF con dos átomos de plata, y c) complejo 2NF con 10 átomos de plata. Espectro SERS del 2NF.

En general y para todos los compuestos, hemos observado que las bandas correspondientes a los modos de estiramientos en el plano sobre

1500  $\text{cm}^{-1}$  cambian a bajas frecuencias, indicando que la interacción con el metal induce una deslocalización electrónica  $\pi$  en los anillos aromáticos. El corrimiento de frecuencia sigue la tendencia  $X < X/\text{Ag}_2 < X/\text{Ag}_{10}$ .

En el caso del 2NF las bandas observadas a 1580 y 1615  $\text{cm}^{-1}$  sufren un corrimiento de frecuencia hacia menor energía y una inversión de sus intensidades que va de la molécula libre al complejo 2NF/Ag<sub>10</sub>. La banda de menor energía se desplaza a 1570  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la otra banda sufre un cambio mucho más débil a 1612  $\text{cm}^{-1}$ . Según los cálculos, la banda a 1580  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al anillo benceno-A (el anillo unido directamente al grupo NO<sub>2</sub>). En los espectros SERS (Fig. 8) se observa una inversión similar de la intensidad de las bandas a 1591 y 1612  $\text{cm}^{-1}$ , similar a lo observado en el espectro calculado del 2NF aislado.

Hay otras bandas del anillo A que experimentan cambios por efecto de la interacción con la superficie, tal como se observa en la amplificación de las bandas a 1316, 750 y 716  $\text{cm}^{-1}$ .

Los modos  $\nu_s\text{NO}_2$  y  $\nu\text{CN}$  contribuyen a varias vibraciones en la región 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ . En todos los casos se ha observado un corrimiento hacia mayor energía (1380  $\text{cm}^{-1}$ ) como consecuencia de la interacción con el metal. Este cambio sugiere una interacción bidentada del 2NF con el metal a través del grupo nitro, respaldando los resultados encontrados en SERS. Además, la intensificación de la banda  $\delta\text{NO}_2$  a 644  $\text{cm}^{-1}$ , en el espectro teórico es una consecuencia de la interacción del grupo nitro con el metal.

El cálculo de varios modos por debajo de 300  $\text{cm}^{-1}$  involucrando las vibraciones  $\nu\text{Ag-O}$  confirma que las moléculas de NPAHs están

quimisorbidas al metal a través de uno o de los dos átomos de oxígeno del grupo nitro. En general, la optimización de geometría de todo el sistema (complejo NPAH-Ag) muestra que el adsorbato no es exactamente perpendicular a la superficie. La optimización de geometría involucra también a la superficie, la que se modifica en el sentido de adquirir una conformación más bien convexa; el modelo plano para la superficie inicial desaparece. Cuanto más exacta es la representación de la superficie, con mayor cantidad de átomos de Ag en el cluster, más globular es la superficie después de la optimización, ver figura 5.12. Los mejores espectros Raman teóricos deberían ser aquellos obtenidos tomando en cuenta una geometría optimizada con una superficie representada por un gran número de átomos de Ag. En la tabla 5.5, se muestran las frecuencias e intensidades Raman de los modelos descritos en la Fig. 5.5b, 5.7b, y 5.11b.

La distancia entre el adsorbato y el sustrato para el modelo adsorbato-sustrato optimizado es aproximadamente 0.214 nm. En otro modelo, el adsorbato y sustrato se situaron y fijaron a la distancia 0.236 nm, correspondiente a la suma de los radios atómicos. Con respecto a la forma de los espectros calculados (para 2NF, 1NP y 6NC) así como las intensidades relativas observadas es posible ver que la mejor representación corresponde al modelo optimizado. Sin embargo, la banda más intensa fue calculada a  $1220\text{ cm}^{-1}$  con una contribución importante del modo  $\nu_{\text{CN}}$ , pero esta intensidad no se corresponde con la del espectro SERS. Este problema es más bien inherente al cálculo de DFT para este tipo de molécula que al modelo propuesto para explicar el espectro SERS. Finalmente, el cálculo

---

predice un acoplamiento importante entre varios modos normales, lo que se espera en los sistemas moleculares con un gran sistema electrónico  $\pi$  deslocalizado.

## 5.4. Aspectos Relevantes del Capítulo.

La interacción superficie metálica NPAHs se verifica a través del fragmento  $\text{NO}_2$ : los sistemas moleculares adoptan una orientación perpendicular preferencial en la superficie. El mecanismo de interacción y la naturaleza de la interacción son diferentes para 2NF, 1NP y 6NC, principalmente debido a la diferente estructura de las moléculas. Estas moléculas muestran una afinidad diferente sobre las superficies metálicas usadas en este trabajo. El sistema 2NF interactúa con la superficie metálica con ambos átomos de oxígeno mediante un complejo bidentado, en cambio los sistemas 1NP y 6NC son adsorbidos sobre la superficie a través de un complejo monodentado interactuando con ella mediante sólo un átomo de oxígeno del grupo nitro.

Los mejores resultados SERS fueron obtenidos utilizando coloides de Ag reducidos con borohidruro, debido principalmente a la mayor afinidad de las moléculas por este metal. La fuerza de interacción es más débil en superficies de Au.

En términos generales la barrera energética que deben vencer los analitos cuando evolucionan hacia la superficie metálica en soluciones coloidales es mucho menor que cuando se depositan directamente sobre una película metálica. De esta manera las moléculas moviéndose más lentamente en solución tienen mayor facilidad de acomodarse y adoptar sobre la superficie coloidal una ordenación y orientación menos aleatoria que sobre una película de islotes metálicos. La organización y orientación de las moléculas depositadas sobre una película podría mejorarse mediante un

templado. Sin embargo en el caso de las NPAHs este proceso de templado puede generar una destrucción molecular. Otra fuente de modificación estructural o incluso de destrucción del material son las condiciones experimentales de irradiación, las cuales deben extremarse a límites de muy baja potencia del láser (menor de 1  $\mu$ W).

Los espectros SERS mas intensos se lograron utilizando superficies coloidales de Ag reducida con borohidruro. No hubo señales SERS utilizando superficies coloidales de Au probablemente debido a la baja afinidad de los analitos por ese metal.

Los cálculos DFT de frecuencia e intensidad predicen un reordenamiento electrónico en los sistemas moleculares interactuando con el metal. La interpretación experimental de los espectros SERS de las moléculas no es trivial; es así que, los cálculos son útiles para complementar el análisis espectral. Finalmente, los cálculos DFT apoyan las conclusiones SERS experimentales y confirman tanto la perpendicularidad del adsorbato sobre la superficie como que la interacción adsorbato-substrato se verifica a través del fragmento nitro del sistema molecular.

Referencias

- 1 H.Fleischmann, P.J.Hendra, and A.J.MacQuillan, *Chem.Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974).
- 2 R.K.Chang and T.E.Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering* (Plenum Press, New York, 1982).
- 3 H.Metiu and P.Das, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **35**, 507 (1984).
- 4 T.E.Furtak and D.Roy, *Surf.Sci.*, **158**, 126 (1985).
- 5 J.I.Gersten, R.L.Birke, and J.R.Lombardi, *Phys.Rev.Lett.*, **43**, 147 (1979).
- 6 S.S.Jha, *Surf.Sci.*, **158**, 190 (1985).
- 7 H.Baltruschat and J.Heitbaum, *Surf.Sci.*, **166**, 113 (1986).
- 8 Q.Feng and T.M.Cotton, *J.Chem.Phys.*, **90**, 983 (1986).
- 9 H.Ishida and A.Ishitani, *Appl.Spectrosc.*, **37**, 450 (1983).
- 10 T.Watanabe, O.Kawanabi, H.Kato, and K.Honda, *Surf.Sci.*, **158**, 341 (1985).
- 11 T.Vo-Dinh, M.Y.K.Hiromoto, G.M.Begun, and R.L.Moody, *Anal.Chem.*, **56**, 1667 (1984).
- 12 M.Kerker, D.S.Wang, and H.Chew, *Appl.Opt.*, **19**, 3373 (1980).
- 13 M.Moskovits, *Rev.Mod.Phys.*, **57**, 783 (1985).
- 14 G.Mie, *Ann.Physik* **25**, 377 (1905).
- 15 M.Kerker, *J.Colloid Interface Sci.*, **105**, 297 (1985).
- 16 C.A.Murray, D.L.Allara, and M.Rhinewine, *Phys.Rev.Lett.*, **46**, 57 (1981).
- 17 C.A.Murray and D.L.Allara, *J.Phys.Chem.*, **76**, 1290 (1982).
- 18 B.H.Loo and T.E.Furtak, *Chem.Phys.Lett.*, **68**, 71 (1980).
- 19 X.Jiang and A.Campion, *Chem.Phys.Lett.*, **140**, 95 (1987).
- 20 T.E.Furtak and S.H.Macomber, *Chem.Phys.Lett.*, **95**, 328 (1983).
- 21 J.Billmann and A.Otto, *Solid State Commun.*, **44**, 105 (1982).
- 22 A.Campion, *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **36**, 549 (1985).
- 23 B.I.Lundquist, *Surface Studies with Lasers*, Vol. 33 (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- 24 D.Schmeiser, J.E.Demuth, and Ph.Avoiris, *Chem.Phys.Lett.*, **87**, 324 (1982).
- 25 A.Otto, J.Billmann, J.Eickmans, V.Ertürk, and C.Pettenkofer, *Surf.Sci.*, **138**, 319 (1984).
- 26 H.Wetzel, H.Gerischer, and B.Pettinger, *Chem.Phys.Lett.*, **78**, 392 (1981).
- 27 T.Watanabe, O.Kawanami, K.Honda, and B.Pettinger, *Chem.Phys.Lett.*, **102**, 565 (1983).
- 28 H.P.Kung and T.T.Chien, *Chem.Phys.Lett.*, **139**, 311 (1986).
- 29 D.Roy and T.E.Furtak, *Chem.Phys.Lett.*, **124**, 299 (1986).
- 30 B.Pettinger, M.R.Philpott, and J. G. G. II, *J.Chem.Phys.*, **74**, 934 (1981).
- 31 J.F.Owen, T.T.Chien, and B.K.Chang, *Surf.Sci.*, **131**, 195 (1983).
- 32 D.H.Ha and J.J.Kim, *Phys.Rev.B*, **38**, 12704 (1988).
- 33 J.A.Creighton, *Surf.Sci.*, **158**, 211 (1985).
- 34 M.Moskovits and J.S.Suh, *J.Phys.Chem.*, **88**, 5526 (1984).
- 35 M.Moskovits, D.P.DiLella, and K.J.Maynard, *Langmuir* **4**, 67 (1988).
- 36 J.A.Creighton, *The selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy*, Vol. 16 (Wiley, Chichester, 1988).
- 37 E.Koglin, H.H.Lewinsky, and J.M.Séquanis, *Surf.Sci.*, **158**, 370 (1985).
- 38 J.A.Creighton, *Surf.Sci.*, **124**, 209 (1983).
- 39 X.Gao, J.P.Davies, and M.J.Weaver, *J.Phys.Chem.*, **94**, 6858 (1990).
- 40 M.Moskovits and J.Suh, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**, 6826 (1985).
- 41 M.Moskovits and J.S.Suh, *J.Phys.Chem.*, **92**, 6327 (1988).
- 42 S.Corni and J.Tomasi, *J.Chem.Phys.*, **116**, 1156 (2002).

- 43 A.Kudelski and B.Petinger, *Chem.Phys.Lett.*, **321**, 356 (2000).
- 44 K.Figueroa, M.Campos-Vallette, and M.Rey-Lafon, *Spectrochim.Acta*, **46A**, 1659 (1990).
- 45 S. Langhoff, R., *Journal of Physical Chemistry* **100**, 2819-2841 (1996).
- 46 W.Karcher, R.J.Fordham, and J.J.Dubois, *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 13 (D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, Boston, Lancaster, 1985).



*Ciencia es todo aquello sobre lo cual siempre cabe discusión. José Ortega y Gasset (1883-1955)*

**CAPITULO VI**  
**ESPECTROSCOPIA INFRARROJA AMPLIFICADA**  
**POR SUPERFICIE (SEIRA).**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

## 6.1. Absorción Infrarroja Amplificada por superficie SEIRA.

Los espectros de absorción infrarroja de moléculas son de 10 a 1000 veces más intensos cuando se encuentran en la vecindad de nanopartículas metálicas, que los correspondientes espectros en ausencia del metal. Este efecto de intensificación de la absorción infrarroja tiene muchas semejanza con el SERS por lo que recibe el nombre de SEIRA (*Surface-enhanced infrared absorption*)<sup>1</sup>. Aunque la intensificación IR por efecto de superficie es varios órdenes de magnitud menor que la intensificación en Raman, la mayor sensibilidad inherente a la espectroscopia IR sobre la espectroscopia Raman, convierte a SEIRA en una herramienta tan poderosa y útil como la espectroscopia SERS. Como en el caso de las espectroscopias infrarroja y Raman normales, SEIRA y SERS no son técnicas competitivas sino complementarias.

En 1980 fue descubierto el efecto SEIRA por Harstein *et al*<sup>1</sup> en medidas ATR (*Attenuated Total Reflection*) de ácidos carboxílicos aromáticos adsorbidos sobre películas de oro y plata obtenidas por evaporación en vacío. Aunque las bandas intensificadas observadas en tales medidas correspondían a hidrocarburos contaminantes de la superficie, poco después<sup>2,3</sup> se realizaron otros experimentos más completos que demostraban claramente la existencia de la intensificación infrarroja SEIRA en los espectros de los ácidos *m*- y *p*-nitrobenzoicos. Estos estudios pioneros no recibieron mucho interés en su momento pero constituyeron el

punto de partida de las sucesivas investigaciones sobre SEIRA realizadas especialmente por varios grupos que, desde comienzos de los años 90 (M. Osawa en Japón), o mediados de los 90 (R. Aroca en Canadá, P. R. Griffiths en USA y E.H. Korte en Alemania), han estado trabajando en este tema de modo invariable y continuo.

En la mayoría de las investigaciones SEIRA se han utilizado películas metálicas como soportes activos y los estudios han estado orientados a aclarar los mecanismos que contribuyen a este efecto. Numerosos son los trabajos en los que se ha hecho uso del efecto intensificador de ésta técnica, y por ende aumento de sensibilidad, básicamente con fines analíticos y de caracterización molecular. Los avances que se han realizado en ambos tipos de trabajos han sido incorporados inmediatamente al mundo de los sensores. En este sentido, se augura un interesante campo de aplicación para esta técnica.

El efecto SEIRA depende ampliamente de la naturaleza de la especie química próxima a la superficie metálica, del tipo de metal, del espesor de la película metálica y, muy especialmente, de la morfología de dicha superficie, es decir del tamaño y forma de los islotes metálicos. Estas características están determinadas por el método de preparación de la superficie, el material del substrato, la velocidad de depósito del metal, etc. Además, hay que tener en cuenta la configuración experimental empleada para obtener los espectros SEIRA, es decir, transmisión o reflexión, interna (ATR) o externa, así como el ángulo de incidencia del haz infrarrojo sobre la superficie metálica y la polarización usada si se trata de espectros de

reflexión. Considerando el gran número de variables experimentales, que juegan un papel importante sobre el espectro SEIRA de una especie química, resulta fácil comprender la aparente "no reproducibilidad" de algunos resultados obtenidos a partir de estudios SEIRA.

### 6.1.1. Naturaleza del efecto SEIRA.

Las principales características del efecto SEIRA pueden ser explicadas a través de los espectros de transmisión de *ácido para-nitrobenzoico*, PNBA, para una capa delgada 1.7 nm de espesor, depositada sobre películas de plata con espesor entre 0 y 14 nm<sup>4</sup>. Las películas se prepararon en ese trabajo por evaporación de la plata sobre CaF<sub>2</sub> en vacío. Se define la magnitud  $d_{Ag}$  como el espesor en masa es medido con una microbalanza de cristal de cuarzo durante el proceso de deposición. La capa orgánica se formó poniendo una gota de una disolución del PNBA en acetona sobre la superficie de plata y dejando evaporar el solvente.

Lo que se observa<sup>4</sup> es que la intensificación de la absorción IR es una realidad puesto que no se observa espectro correspondiente a una película de PNBA cuando no hay plata. Varias bandas (algunas de ellas correspondientes al PNBA<sup>-</sup> quimisorbido) aumentan de intensidad hasta que el espesor de la película metálica llega a 10 nm; luego su intensidad disminuye bruscamente al aumentar el espesor.

### 6.1.2. Mecanismos involucrados en SEIRA

Al menos dos son los mecanismos que contribuyen en la intensificación total del efecto SEIRA, el electromagnético (EM) y el químico o transferencia de carga <sup>4-6</sup>, al igual que ocurre en SERS <sup>7</sup>. La absorción infrarroja,  $A$ , puede escribirse como:

$$A \propto \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \cdot E \right|^2 = \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right|^2 \cdot |E|^2 \cos^2 \theta$$

donde  $\partial \mu / \partial Q$  es la derivada del momento dipolar respecto de la coordenada normal  $Q$ ,  $E$  es el campo eléctrico que excita a la molécula y  $\theta$  es el ángulo que forman  $\partial \mu / \partial Q$  y  $E$ . La absorción puede verse intensificada tanto por un aumento en el campo eléctrico local en la superficie,  $|E_{\text{loc}}|^2 \geq |E|^2$ , del que debe dar cuenta el mecanismo EM, como por un aumento en  $|\partial \mu / \partial Q|^2$ , es decir, el aumento del coeficiente de absorción debido a interacciones de la molécula con la superficie del metal. Este es el mecanismo químico. Además, las moléculas adsorbidas están a menudo orientadas en una dirección específica respecto de la superficie. El promedio espacial de  $\cos^2 \theta$  es 1/3 para moléculas orientadas al azar. El efecto "orientador" de la superficie proporciona un factor adicional de intensificación, con un valor máximo de 3 para vibraciones moleculares con cambio en el momento dipolar paralelo a  $E$ .

#### 6.1.2.1. Mecanismo electromagnético

Existe un acoplamiento entre los fotones que inciden sobre las nanopartículas y las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción del metal o de los plasmones superficiales, que reciben el nombre de

“Localized Surface Plasmon Resonance” (LSPR). Se manifiesta como una banda de absorción con un máximo en la zona UV-visible del espectro y cuya cola se extiende hasta el IR medio. Como consecuencia de esta interacción las nanopartículas metálicas se polarizan y el dipolo  $p$  inducido en ellas crea a su alrededor un campo local EM <sup>8,9</sup>, como se ilustra en la Figura 6.1.

En la región visible del espectro IR este campo local intensificado es mucho mayor que el incidente y puede excitar fuertemente el efecto Raman de las moléculas adsorbidas sobre nanopartículas metálicas, dando lugar al efecto SERS. El mismo mecanismo EM existe también en SEIRA.

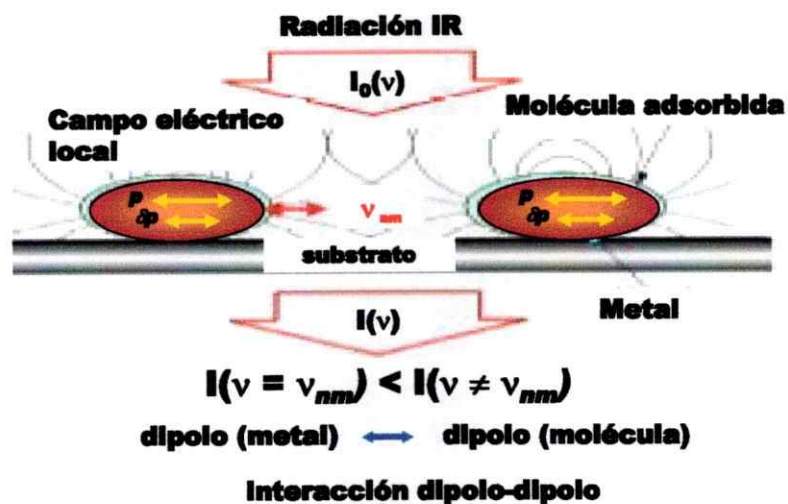


Figura 6.1 Mecanismo electromagnético propuesto por Osawa <sup>11</sup>.

El campo EM intensificado está polarizado en la dirección perpendicular a la superficie en cada punto de las nanopartículas metálicas, y decae fuertemente a medida que aumenta la distancia a la superficie <sup>10</sup>. Este mecanismo resulta muy conveniente para explicar las reglas de selección en SEIRA y la intensificación de corto alcance o campo cercano. Sin embargo, la intensificación del campo EM está estimado teóricamente

por un valor de 10 para la región IR media, debido al elevado valor de la parte imaginaria, de la constante dieléctrica de los metales, es decir, al fuerte amortiguamiento de los plasmones localizados. Por consiguiente este campo EM local no puede ser el único responsable de la intensificación SEIRA observada, que puede llegar a ser de hasta 1000 veces.

La perturbación de las propiedades ópticas de la película de islotes metálicos debida a la presencia de moléculas en la superficie es otro efecto EM importante. Los dipolos oscilantes de las moléculas de la superficie pueden inducir dipolos  $\delta p$  en las nanopartículas metálicas, cuyo resultado es un cambio en la función dieléctrica del metal. La perturbación es mayor a la frecuencia de las vibraciones moleculares. Conviene recordar que en la zona del IR medio a la que se hace referencia, las absorptividades de los metales son mayores que las de las moléculas. Al mismo tiempo la fracción de volumen correspondiente al metal es mayor que la correspondiente a las moléculas adsorbidas. De todo ello se deduce que el cambio de las propiedades ópticas de la película de islotes metálicos debe ser el principal responsable del espectro SEIRA observado. En otras palabras, la película metálica constituida por islotes puede funcionar como un amplificador de la absorción infrarroja.

A partir de aquí se trata de establecer un modelo para la *película continua compuesta* consistente en islotes metálicos, moléculas adsorbidas y medio circundante "*host*". Así se puede calcular la función dieléctrica efectiva de la misma y simular los espectros intensificados de transmisión

<sup>8,11</sup> utilizando las ecuaciones de Fresnel <sup>12</sup>, y los de reflexión <sup>11,13</sup> utilizando las ecuaciones de Fresnel modificadas <sup>14</sup>.

Basándose en las imágenes SEM de las películas utilizadas en SEIRA y en trabajos teóricos previos de otros autores, Osawa *et al.* <sup>11</sup> consideran que los islotes metálicos son elipsoides de tamaño uniforme con el eje de rotación perpendicular a la superficie del sustrato, según se muestra en la Figura 5.1. Estos elipsoides se caracterizan por su volumen  $V$ , la función dieléctrica del metal  $\epsilon_m$  y la relación  $\eta$  entre los semiejes mayor y menor del elipsoide ( $\eta=a/b$ ).

Las moléculas adsorbidas recubren de modo uniforme estos islotes. Tenemos entonces un sistema de 3 fases: aire/película-compuesta/sustrato, caracterizado por sus constantes ópticas respectivas  $n_1$ ,  $n_2^*$  y  $n_3$ , siendo  $n_2^*$  el índice de refracción complejo de la capa compuesta, ( $\epsilon_2 = n_2^{*2}$ ). Las fases *aire* y *sustrato* son semiinfinitas en comparación con el espesor de la capa compuesta. Como los islotes metálicos son mucho más pequeños que la longitud de onda de la radiación infrarroja, la capa compuesta puede considerarse como una película continua paralela al sustrato y de espesor uniforme.

La función dieléctrica efectiva de la capa compuesta,  $\epsilon_2$ , se puede relacionar con la polarizabilidad de los islotes,  $\alpha$ , a través de la teoría de medio efectivo (Effective Medium Theory) <sup>15</sup>. En la aproximación de *Maxwell-Garnett* (MG)  $\epsilon_2$  promediada en el espacio, viene dada por:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \left( \frac{3 + 2F\alpha}{3 - F\alpha} \right) \quad (6.1)$$



$F$  es la densidad de empaquetamiento del metal en la capa compuesta y se define como  $F = d_{masa} / d_{opt}$ , siendo  $d_{masa}$  y  $d_{opt}$  los espesores en masa y ópticos del metal, respectivamente.  $\epsilon_h$  es la constante dieléctrica del medio que rodea los islotes (=aire).

La polarizabilidad  $\alpha$  de un islote metálico recubierto por una capa dieléctrica de moléculas adsorbidas, para campos eléctricos paralelos (||) al substrato, es <sup>16</sup>:

$$\alpha_{||1} = \left\{ \frac{(\epsilon_d - \epsilon_h)[\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)[\epsilon_d(1 - L_2) + \epsilon_h L_2]}{[\epsilon_d L_2 + \epsilon_h(1 - L_2)][\epsilon_m L_1 + \epsilon_d(1 - L_1)] + Q(\epsilon_m - \epsilon_d)[\epsilon_h - \epsilon_h]L_2(1 - L_2)} \right\}_{||1} \quad (6.2)$$

donde,  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_d$ ,  $\epsilon_h$ , son las funciones dieléctricas del metal, de la molécula adsorbida y del medio, respectivamente;  $Q$  es la relación entre el volumen del elipsoide aislado  $V_1$  y recubierto de moléculas  $V_2$  ( $=V_1/V_2$ ), que permite introducir en los cálculos el tamaño de los islotes y el espesor de la capa molecular;  $L_1$  y  $L_2$  representan las funciones de despolarización de los elipsoides aislado y recubierto respectivamente, y se encuentran tabulados en función de  $\eta$ . A través de este parámetro, en los cálculos, se tiene en cuenta la forma de los elipsoides.

La aproximación MG incluye las interacciones débiles entre los islotes únicamente a través del campo Lorentz, y proporciona una buena descripción de las películas finas, con  $d_{masa}$  pequeño e islotes bien separados unos de otros. Cuando el empaquetamiento de los islotes es mayor (por ejemplo, películas más gruesas), hay que tener en cuenta las interacciones bipolares entre islotes. Entonces es mejor utilizar la

aproximación de *Bruggemann* (BR), en la que la función dieléctrica efectiva se representa como:

$$\epsilon_{BR} = \epsilon_h \frac{3(a-F) + F\alpha'}{3(a-F) - 2F\alpha'} \quad (6.3)$$

En esta aproximación se considera que los islotes metálicos se encuentran "incrustados" en el medio efectivo y la polarizabilidad  $\alpha'$  se obtiene sustituyendo  $\epsilon_h$  en la ecuación 6.3 por  $\epsilon_{BR}$ .

Para la simulación de los espectros intensificados, es necesario introducir valores para las funciones dieléctricas del metal, las moléculas adsorbidas y el medio.  $\epsilon_m$  se calcula con el modelo de electrones libres de Drude <sup>17</sup>,  $\epsilon_d$  se simula con la aproximación de osciladores armónicos amortiguados <sup>18</sup> y se hace  $\epsilon_h=1$  porque se considera que los islotes están rodeados por aire.

Los espectros SEIRA calculados con los modelos y teorías propuestas reproducen todas las características del efecto descritas en la naturaleza del efecto SEIRA. Así se puede demostrar con claridad la intensificación del espectro IR de transmisión de una molécula en presencia de nanopartículas metálicas, y que el factor de intensificación depende de la forma de las nanopartículas a través de  $\eta$ . Además prueban que las interacciones entre los islotes tienen un papel muy importante en la intensificación. Las simulaciones también dan cuenta de los cambios observados en los espectros de reflexión. Se reproduce cuantitativamente la intensificación de corto alcance y la relación lineal entre la intensidad de una banda molecular SEIRA y la absorción IR de la película metálica a la misma

frecuencia. A menudo las bandas SEIRA son muy asimétricas o presentan perfiles "derivada" y en algunos casos se observan como bandas (absorciones) negativas. También estas características son reproducidas con el modelo EM descrito<sup>19,20</sup>.

Este modelo EM se ha utilizado igualmente para simular las propiedades ópticas de películas finas metálicas de oro, que dan cuenta de los datos de elipsometría infrarroja de dicha película<sup>21</sup>. Se encuentra experimentalmente que dichas películas tienen índices de refracción,  $n \approx 7$  (paralelo a la superficie del sustrato), y de absorción  $k \approx 1$ , que difieren considerablemente en los valores para el metal ( $n \approx 1.5$ ,  $k \approx 17-40$ ), más alto el primero y mucho más bajo el segundo. Además ambos índices de la película son prácticamente constantes en un amplio rango espectral. Este es el comportamiento de un aislante; a este estado se aproxima la película de islotes cuando la conductividad lateral queda disminuida, al menos, sino completamente interrumpida, como consecuencia de la partición del metal en islotes desconectados.

#### 6.1.2.2. Mecanismo químico o de transferencia de carga (TC).

En general, las moléculas quimisorbidas presentan factores de intensificación mayores que las fisisorbidas, lo que sugiere la contribución de algunos efectos químicos a la intensificación total en SEIRA. Es conocido que la quimisorción origina cambios en la polarizabilidad de la molécula adsorbida sobre la superficie metálica. También se sabe que las vibraciones de grupos funcionales polarizados dan lugar a factores de intensificación

mayores que las vibraciones de otros grupos, lo que ha sido explicado como interacción donador-aceptor con el metal <sup>6</sup>.

Algunas consideraciones teóricas sugieren que las oscilaciones de carga entre los orbitales moleculares y la superficie del metal aumentan el coeficiente de los adsorbatos. Existen algunos resultados experimentales que parecen apoyar tales teorías. Por ejemplo, el CO adsorbido sobre islotes de hierro evaporado sobre MgO (001) presenta una banda SEIRA, en transmisión, muy asimétrica <sup>22</sup>. Tanto el perfil de la banda como el factor de intensificación, que varían con el espesor de la capa de hierro, se explican considerando una resonancia tipo Fano de la vibración molecular con transiciones electrónicas entre el metal y el adsorbato. No parece correcto dividir la intensificación SEIRA en intensificación EM y efecto químico.

Hasta el momento, no está claramente explicado el mecanismo químico del efecto SEIRA y por lo tanto son necesarios más estudios experimentales y desarrollos teóricos sobre el mismo.

### 6.1.3. Nanopartículas metálicas activas en SEIRA.

El método más utilizado para preparar superficies metálicas activas en SEIRA es el de evaporación del metal en vacío sobre un sustrato sólido. Se han utilizado sustratos transparentes en el infrarrojo (Si, Ge, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, KBr, ZnSe, ZnS, KRS-5, zafiro, MgO) que permiten obtener tanto espectros de transmisión como de reflexión, y otros sustratos que son solamente útiles para reflexión externa (vidrio, carbón vítreo, polímeros y metales). El factor de intensificación depende del índice de refracción y de la naturaleza del

substrato. Los substratos poco reflectores son óptimamente favorables porque producen menos distorsión de las bandas de los espectros SEIRA. La naturaleza química del substrato influye mucho en la morfología de la película metálica depositada lo que determina de modo decisivo la intensificación. Por esto se hace necesaria una cuidadosa limpieza del substrato previo al depósito del metal.

En cuanto a los metales en los que se ha observado efecto SEIRA están no sólo Ag, Au y Cu que son los que presentan un fuerte efecto de intensificación en SERS, sino también In, Li, Sn, Pb, Fe, Pt, Rh, Ir y aleaciones Pt-Fe. Para que exista intensificación del campo eléctrico a través de los plasmones superficiales del metal es necesario que la parte real de la función dieléctrica del metal sea mucho mayor que la parte imaginaria. En el visible, donde se excitan habitualmente los espectros Raman, esta condición solo la cumplen los metales nobles, pero en el infrarrojo la cumple la mayoría de los metales. De ahí que sea posible obtener efecto SEIRA en muchos metales. Los metales menos nobles, si se exponen al aire, dan lugar a intensificaciones menores que los nobles debido a la formación espontánea de capas de óxido.

El proceso de depósito en vacío del metal en fase vapor para formar nanopartículas metálicas tiene una influencia decisiva en la morfología de las mismas y, por lo tanto, en el efecto SEIRA que produzcan. Para cada metal hay que encontrar los parámetros óptimos de tasa de depósito, espesor de la película, etc., que conducen al mayor factor de intensificación. Para un

control más preciso de la morfología a veces se utilizan, por ejemplo, moldes creados mediante la técnica de litografía de nanopartículas esféricas<sup>23</sup>.

El *depósito electroquímico* es un método alternativo y barato para formar superficies metálicas rugosas en el rango nanométrico. Se puede depositar metales en sustratos conductores aplicando potencial o corriente a una disolución electrolítica que contenga sales de metales. En ocasiones se añaden aditivos a la disolución para controlar la morfología de la película, cuyo espesor se estima a partir de la carga pesada durante el depósito. Gran parte de los metales mencionados anteriormente han sido utilizados en este método. En particular los metales (Pt, Pd y Ru) tienen un gran interés por su amplia utilización en electrodos para electroquímica y como catalizadores heterogéneos en muchos procesos industriales.

Aunque su uso es menos extendido, también se emplean otros métodos para obtener superficies metálicas rugosas, como el depósito químico, el ataque químico ("etching") y la pulverización catódica ("sputtering").

Los *coloides metálicos* también pueden actuar como superficies intensificadoras. Se preparan por reducción de iones metálicos con reductores adecuados. Los de Ag y Au son también comerciales. Pueden quedar esparcidos sobre el sustrato o bien fijados a él. Si se trata de fijarlos al vidrio, es necesario derivatizar antes el vidrio con silano.

Como ya se ha dicho, los espectros SEIRA pueden ser de transmisión, reflexión interna ATR o reflexión externa. En el caso de coloides metálicos también se puede utilizar reflexión difusa. Los espectros de

reflexión interna múltiple y los de reflexión externa suelen presentar mayor intensidad. Sin embargo, dado que los islotes metálicos absorben fuertemente la radiación infrarroja, las configuraciones de reflexión múltiple solo se pueden utilizar para películas metálicas muy finas. Los espectros de reflexión dependen del ángulo incidente y la polarización de la radiación.

La aplicación de las *reglas de selección de la superficie* ya mencionadas en los espectros SEIRA de moléculas en contacto con una nanosuperficie metálica, o próxima de ella, permite determinar la orientación de la misma respecto de la superficie <sup>24</sup>.

## 6.2. Resultados y Discusión

Se ha discutido acerca de la naturaleza y propiedades del SEIRA y se ha investigado la geometría y propiedades de la polarización de los experimentos de SEIRA<sup>5</sup>.

En general, se espera una intensificación de la señal IR cuando la dirección de la radiación, normal a la superficie, es perpendicular al momento dipolar permanente de la vibración <sup>5,15</sup>.

### 6.2.1. 2-Nitrofluoreno

#### 6.2.1.1. SEIRA sobre superficies de Au

Las Figuras 6.2d y 6.2e contienen los espectros IR del 2NF disperso en KBr y SEIRA del compuesto depositado sobre una película de Au/CaF<sub>2</sub>, respectivamente. Sobre una película de Au/Ge no pudo obtenerse su espectro SEIRA. El espectro SEIRA del 2NF muestra una banda a 1335 cm<sup>-1</sup>

debido a los modos  $\nu_s\text{NO}_2/\nu\text{CN}$ , la que sufre una disminución moderada de la intensidad y un cambio de frecuencia a mayor energía ( $1340\text{ cm}^{-1}$ ), pero todavía es más intensa que la correspondiente al modo  $\nu_{as}\text{NO}_2$  observado a  $1520\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro SEIRA de una muestra preparada evaporando 40 nm de 2NF sobre una película de islotes metálicos de Au de 10 nm fabricada sobre un substrato de Ge se muestra en la Fig. 6.2. Este espectro se obtuvo después de utilizar diferentes superficies metálicas (Au, Ag y mezcla de estos metales) y soportes (Ge,  $\text{CaF}_2$ , ZnS); los espectros obtenidos son levemente diferentes del espectro del sólido disperso en KBr.

También la banda a  $1340\text{ cm}^{-1}$  sufre una ligera disminución de la intensidad y un cambio ascendente de frecuencia ( $1343\text{ cm}^{-1}$ ), pero es mucho más intensa que la banda del modo asimétrico a  $1522\text{ cm}^{-1}$ . Este modo también se hace más energético por efecto de superficie. Este efecto es consistente con una interacción de la molécula con la superficie, la que se verifica a través de los átomos de ambos oxígenos del grupo del nitrógeno. El cambio de frecuencia, debido a ese tipo de interacción se explica por una transferencia de carga del sistema electrónico  $\pi$  entre el anillo y el metal. Se obtuvieron similares resultados para la interacción del sistema 2NF-Au/ $\text{CaF}_2$ .

Por otro lado, la diferencia en el cambio de intensidad de la banda  $\nu_s\text{NO}_2/\nu\text{CN}$  puede atribuirse a la configuración bidentada de la interacción 2NF/Ag correspondiente a una transferencia de carga desde la parte aromática al metal lo que podría dar un cierto carácter  $\pi$  al enlace C-N.



Los espectros IR de la molécula dispersa sobre KBr y los SEIRA preparados evaporando 40 nm del compuesto, depositados separadamente sobre Ge y ZnS, son idénticos. El espectro de SEIRA de 2NF depositado sobre islotes de Au evaporados sobre un substrato de ZnS es muy similar a los ya discutidos.

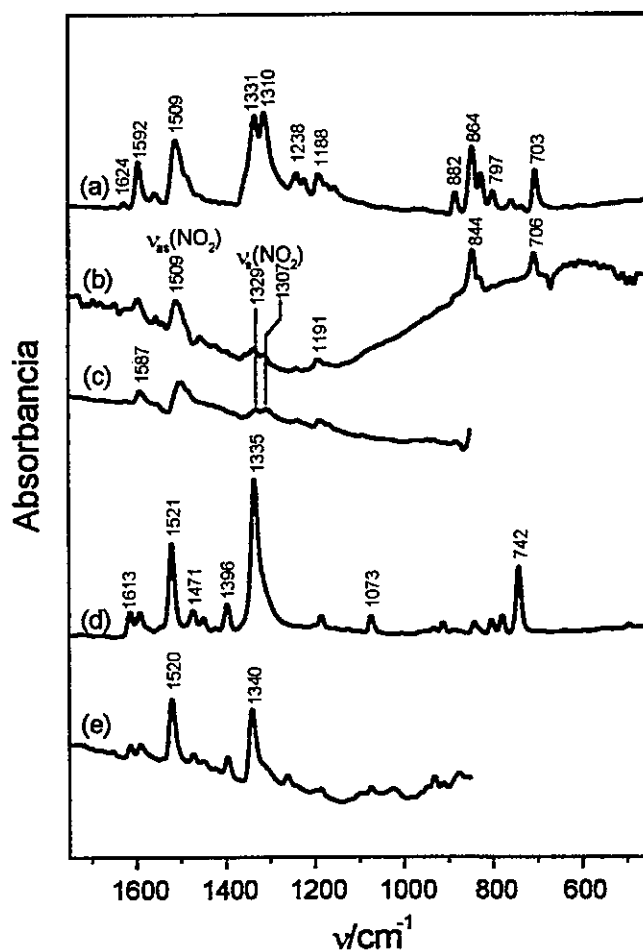


Figura 6.2 Espectro IR del a) 1NP y (d) 2NF. Espectro SEIRA del (b) 1NP sobre Au/Ge y (c) sobre Au/CaF<sub>2</sub> y (e) del 2NF sobre Au/CaF<sub>2</sub>.



## 6.2.2. 1-Nitropireno

### 6.2.2.1. SEIRA sobre superficies de Au

La Figura 6.2 muestra los espectros SEIRA de 1NP sobre un substrato de Au/Ge (Fig. 6.2b) y sobre películas de Au/CaF<sub>2</sub> (Fig. 6.2c) junto con el espectro IR en KBr (Fig. 6.2a). Los espectros SEIRA muestran muy bien bandas intensas de los modos  $\nu_{as}NO_2$  a 1509 cm<sup>-1</sup> (sobre una película de Au/Ge) y a 1499 cm<sup>-1</sup> (sobre una película de Au/CaF<sub>2</sub>). Las bandas correspondientes a los modos  $\nu_sNO_2/\nu_{CN}$ , a 1310 y 1331 cm<sup>-1</sup>, están muy disminuidas en intensidad (un 20% respecto a la banda  $\nu_{as}NO_2$  a 1509 cm<sup>-1</sup>). Este resultado apoya la suposición que 1NP está adsorbido sobre la superficie interactuando con ella a través de una configuración monodentada (ver Figura 5.7b), como también se dedujo de los resultados SERS.

La banda a 1624 cm<sup>-1</sup>, asignable a un modo  $\nu_{CC}$  simétrico del anillo-A experimenta un ligero aumento de intensidad y un corrimiento a bajas frecuencias, como consecuencia de la proximidad del anillo a la superficie y de su orientación perpendicular a ella (Fig. 6.2a). En contraste, el modo a 1238 cm<sup>-1</sup> sufre un claro debilitamiento en intensidad, como en el caso del SERS. Esto nos lleva asignar esta banda a los modos  $\nu_{CC}$  lejos del grupo nitro.

La película de Au/Ge permitió estudiar la región SEIRA por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup>. El hecho que dos bandas fuertes aparezcan a las 706 y 844 cm<sup>-1</sup> sugiere que ellas corresponden a vibraciones en el plano del esqueleto. Por otro lado, las bandas adyacentes 755, 797, 824 y 882 cm<sup>-1</sup>, disminuyen

marcadamente en intensidad debido a la adsorción de la molécula sobre la superficie de Au. Esto indica que estas bandas corresponden a vibraciones  $\rho\text{CH}$ .

### 6.2.2.2. SEIRA sobre superficies de Ag y Cu

Las películas de plata y cobre de 10 nm fueron fabricadas por evaporación al vacío depositándolas sobre substratos de ZnS para posteriormente depositar sobre el todo, 20 nm de 1NP. La referencia utilizada fue la misma película de 20 nm de 1NP evaporada solamente sobre ZnS en ausencia de los islotes metálicos de plata o cobre. Las películas metálicas de plata y cobre por separado produjeron similares resultados y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 6.3.

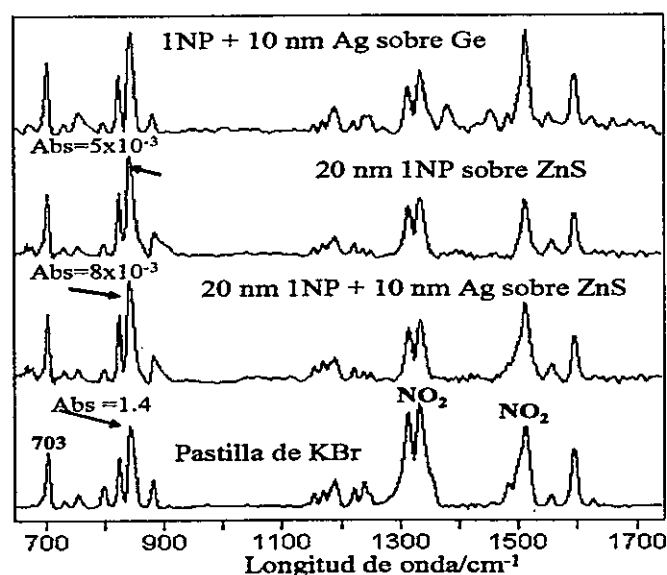


Figura 6.3 Espectro de transmisión IR del 1NP disperso en una matriz de KBr (abajo). Espectro SEIRA de 1NP sobre diferentes superficies.

A pesar del hecho que los espectros difieren por casi tres órdenes de magnitud en unidades de absorbancia, las características espectrales se establecen claramente en el espectro de menor intensidad permitiendo una discusión comparativa. El espectro de la película de 20 nm es similar al observado en el sólido en la matriz de KBr pero con una intensidad relativa amplificada para los modos vibracionales  $\rho$ C-H, lo que indicaría que el 1NP estaría orientado de canto sobre la película. El efecto SEIRA se ha investigado usando películas de cobre, plata y oro<sup>15</sup>. El espectro de arriba en la Figura 6.3 muestra el espectro SEIRA de una película plata evaporada de 10 nm sobre Ge como soporte y sobre este sustrato (Ge/Ag) se evaporaron 20 nm de 1NP. También se obtuvieron resultados SEIRA reproducibles para películas evaporadas de 1NP sobre ZnS lo que se puede observar en el tercer espectro de arriba. En los espectros SEIRA, el modo  $\rho$ C-H a  $846\text{ cm}^{-1}$  y el modo antisimétrico  $\nu\text{NO}_2$  a  $1511\text{ cm}^{-1}$  incrementan su intensidad relativa. Los cambios en intensidades relativas sugieren una interacción particular del sistema molecular con la superficie metálica y por consiguiente una orientación molecular específica. Puesto que el modo de estiramiento simétrico  $\text{NO}_2$  a  $1332\text{ cm}^{-1}$  disminuye en intensidad relativa mientras el modo antisimétrico aumenta, la interacción del grupo  $\text{NO}_2$  con la superficie del metal debe verificarse a través de uno de los átomos de oxígeno y no de ambos. La interacción involucra un átomo de oxígeno, lo que explicaría que la molécula 1NP estaría casi plana sobre la superficie.

Los espectros SEIRA obtenidos para plata y oro sobre ZnS o Ge son prácticamente idénticos. Un mapeo SEIRA registrado tomando puntos de

100  $\mu\text{m}$  entre un punto y otro en el plano x-y se muestra en el lado izquierdo de la Figura 6.4, para ilustrar el hecho que el mismo espectro e interacción molécula-metal son observadas en cualquier sector de la superficie. En la misma figura 6.4, esta vez del lado derecho, se muestra un espectro IR que corresponde a un punto cualquiera a lo largo del eje x. El aumento en la absorción infrarroja, o intensificación SEIRA, es moderado correspondiendo a un factor de intensificación  $EF=1.5$  a  $2$  ( $EF=$  factor de intensificación o *Enhanced-Factor*). Los resultados no mejoraron al cambiar el tamaño de la partícula o espesor de masa de plata a partir de  $12$  nm. De estos experimentos puede extraerse que 1NP es adsorbido sobre la superficie de plata a través de uno de los oxígenos. Por consiguiente, los datos infrarrojos apoyan la asunción que la excitación con luz del láser visible debe inducir los cambios estructurales de las moléculas adsorbidas como se observó en los espectros SERS.

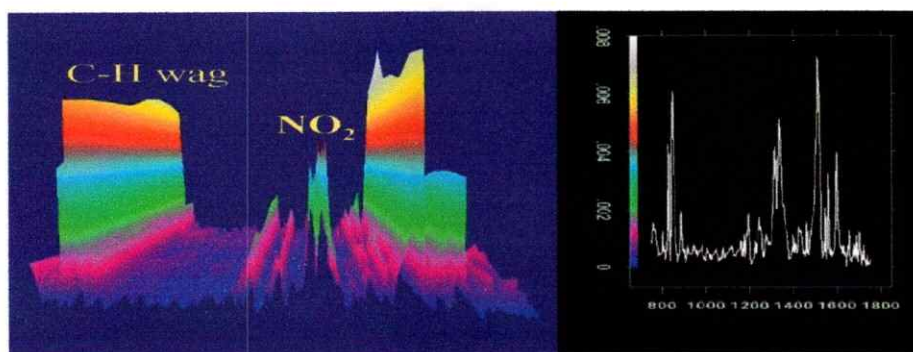


Figura 6.4 Espectro SEIRA sobre Ag (izquierda) y la sección FTIR en la región espectral ( $750$  a  $1750$   $\text{cm}^{-1}$ ) usada para el mapa SEIRA (derecha). La intensidad relativa de los modos aleteo CH y estiramiento simétrico  $\text{NO}_2$  son identificadas por comparación.

### 6.2.3. 6-Nitrocriseno

#### 6.2.3.1. SEIRA sobre superficies de Au

En la figura 6.6 (5) se muestra el espectro SEIRA de 25 nm de 6NC depositado sobre una película de islotes de Ag de 10 nm de espesor, previamente evaporada sobre un substrato de ZnS. Los espectros IR sobre el monocristal de KBr, del sólido dispersado en KBr y del SEIRA son muy similares (Figura 6.5). Las principales diferencias espectrales observadas entre el espectro del 6NC disperso en KBr y del compuesto depositado sobre la superficie metálica tienen que ver con las bandas del grupo  $\text{NO}_2$ .

El espectro SEIRA muestra las bandas del modo  $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$  a 1513 y 1533  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las correspondientes bandas  $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2/\nu_{\text{CN}}$  se observan 1354 y 1371  $\text{cm}^{-1}$ .

Por efecto de superficie la banda a 1533  $\text{cm}^{-1}$  permanece con la misma intensidad relativa; sin embargo, la intensidad de la otra banda nitro disminuye substancialmente.

Los presentes resultados respaldan la idea que la molécula 6NC interactúa con la superficie a través del grupo  $\text{NO}_2$ , como también se dedujo de los resultados SERS. Los experimentos SEIRA realizados para el precursor criseno apoyan fuertemente la idea de una orientación perpendicular en la superficie: la intensidad relativa de la mayoría de las bandas en el plano del criseno disminuyen respecto de las bandas fuera del plano ver Fig.6.7 (6).

Tabla 6.1. Frecuencias calculadas del 2-nitrofluoreno, 1-nitropireno y 6-nitrocriseno. Frecuencias IR y SEIRA observadas y asignación mas probable.

| 2-Nitrofluoreno |      |       | 1-Nitropireno |      |       | 6-Nitrocriseno |      |       | Asignación   |
|-----------------|------|-------|---------------|------|-------|----------------|------|-------|--|
| Calc.           | IR   | SEIRA | Calc.         | IR   | SEIRA | Calc.          | IR   | SEIRA |  |
| 635             | 638  |       | 626           | 606  | 606   | 624            | 616  | 616   | def. anillo  |
| 661             |      |       |               | 635  | 634   | 671            | 639  | 639   | def. anillo  |
| 684             | 686  | 686   | 671           | 678  |       | 675            | 681  | 681   | def. anillo  |
| 727             |      |       | 702           | 703  |       | 713            | 703  |       | $\rho$ CH + CH <sub>2</sub> t.                               |
| 739             | 741  | 741   | 729           | 732  | 732   |                |      |       | respiración anillo   |
| 766             | 780  | 780   | 754           | 756  | 756   | 745            | 753  | 753   | $\rho$ CH + CH <sub>2</sub> t.                               |
| 799             | 803  | 803   |               |      |       | 761            | 763  | 763   | $\chi$ anillo + $\nu_s$ NO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> w. |
|                 |      |       | 794           | 799  | 800   | 793            | 791  | 791   | $\rho$ CH + CH <sub>2</sub> t.                               |
| 820             |      |       | 810           | 823  |       | 822            | 824  | 824   | C-H wag  |
| 854             | 842  | 842   | 831           | 843  |       | 858            | 865  | 865   | C-H wag  |
| 888             | 887  | 887   | 845           | 846  |       | 866            | 896  | 896   | C-H wag  |
| 903             | 912  | 912   | 875           | 882  | 882   |                |      |       | C-H wag  |
|                 |      |       |               | 908  |       |                |      |       | $\delta$ CH  |
| 949             | 949  | 949   | 948           | 950  | 950   | 954            | 945  | 945   |  |
|                 | 1005 | 1003  |               |      |       | 1031           |      |       | $\delta$ CH  |
| 1059            | 1074 | 1074  | 1027          | 1041 | 1041  | 1075           | 1047 | 1047  | $\delta$ CH  |
| 1094            |      |       | 1099          | 1090 | 1091  | 1091           |      |       | $\delta$ CH  |
| 1114            | 1107 | 1107  |               |      |       |                |      |       | $\delta$ CH + CH <sub>2</sub> w.                             |
| 1132            | 1125 | 1127  | 1137          |      |       | 1146           | 1156 | 1156  | CH <sub>2</sub> t.   |
|                 | 1157 | 1160  | 1145          | 1155 |       | 1153           |      |       | $\delta$ CH  |
| 1188            | 1186 | 1189  | 1179          | 1183 | 1183  |                |      |       | $\delta$ CH  |
|                 |      |       | 1211          |      |       | 1193           | 1199 | 1198  | NO <sub>2</sub> symm. stretch                                |
| 1292            | 1206 | 1207  | 1227          | 1222 | 1222  | 1217           |      |       | NO <sub>2</sub> symm. stretch                                |
|                 | 1235 | 1235  | 1237          | 1239 | 1240  | 1247           | 1254 | 1254  | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
| 1312            |      |       | 1310          | 1313 | 1315  | 1319           |      |       | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
| 1332            | 1335 | 1335  | 1326          | 1332 | 1332  | 1334           | 1327 | 1327  | $\nu$ CC + $\delta$ CH + CN str.                             |
|                 |      |       | 1366          |      |       | 1352           | 1356 | 1356  | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
| 1410            | 1397 | 1400  | 1390          |      |       | 1355           | 1373 | 1373  | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
|                 |      |       |               |      |       | 1419           | 1421 | 1421  | $\nu$ CC + $\delta$ CH                                       |
| 1415            | 1423 | 1423  | 1403          | 1406 | 1406  | 1439           | 1440 | 1439  | NO <sub>2</sub> antisymm. str.                               |
|                 |      |       | 1419          | 1419 | 1419  | 1480           | 1488 | 1488  | $\nu$ CC   |
| 1459            | 1450 | 1450  | 1443          | 1432 | 1433  |                |      |       | $\nu$ CC   |
| 1468            | 1473 | 1473  | 1491          | 1484 | 1484  |                |      |       | $\nu$ CC   |
|                 | 1520 | 1521  | 1529          | 1511 | 1510  | 1514           | 1513 | 1515  | $\nu$ CC + $\nu_s$ NO <sub>2</sub>                           |
| 1547            |      |       | 1563          | 1555 | 1555  | 1554           | 1533 | 1532  | $\nu$ CC + $\nu_s$ NO <sub>2</sub>                           |
| 1575            |      |       | 1580          |      |       |                |      |       | $\nu$ CC   |
| 1589            | 1593 | 1595  | 1586          | 1594 | 1592  | 1592           | 1597 | 1560  | $\nu$ CC   |
| 1603            |      |       | 1602          |      |       | 1601           | 1602 | 1601  | $\nu$ CC   |
| 1606            | 1614 |       |               |      |       | 1608           |      |       | $\nu$ CC   |
|                 |      |       | 1620          | 1627 | 1627  | 1614           | 1629 | 1630  | $\nu$ CC   |
|                 | 1655 |       |               | 1643 |       |                |      |       | $\nu$ CC   |

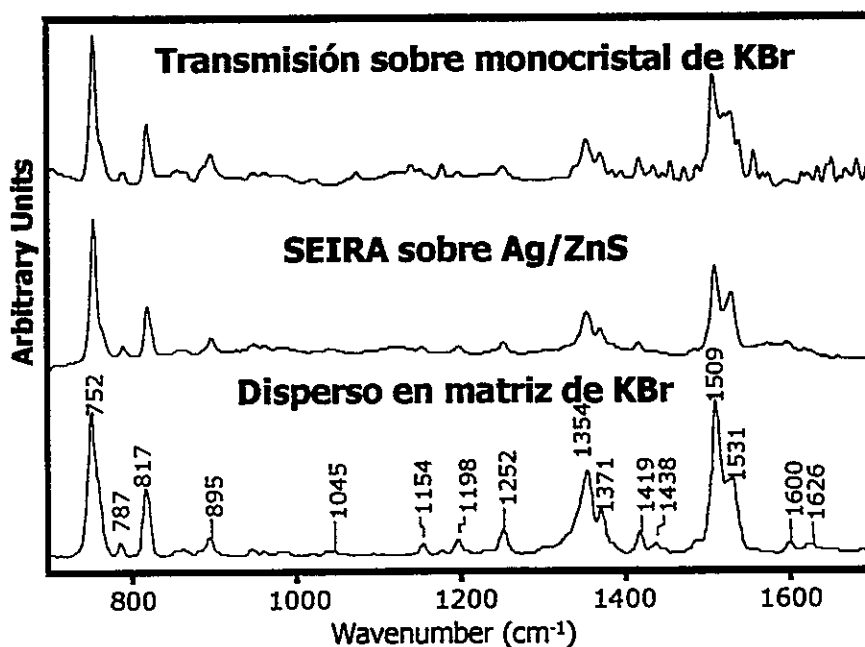


Figura 6.5 Espectro FTIR disperso en matriz de KBr (abajo). Espectro SEIRA sobre ZnS evaporando 10 nm de Ag (en medio). Espectro de transmisión; evaporación del compuesto sobre un monocristal de KBr (arriba).

El hecho que ninguna de las bandas del grupo  $\text{NO}_2$  o aquellas cercanas al sitio de sustitución del 6NC muestren cambios de frecuencia por efecto de la superficie indica que no hay transferencia de energía entre la parte aromática y la superficie metálica a través del grupo nitro. Este resultado y el hecho que las bandas  $\nu_s\text{NO}_2/\nu\text{CN}$  disminuyen significativamente su intensidad respecto de las bandas  $\nu_{as}\text{NO}_2$  apoya el supuesto que el sistema 6NC no está adsorbido sobre la superficie a través de una configuración bidentada del grupo nitro.

Por otra parte, puesto que los espectros SEIRA no muestran señales de degradación o fotoquímica en la superficie, debe concluirse que la fotodisociación observada en SERS es inducida por la energía de láser de excitación.



### 6.3. Aspectos Relevantes del Capítulo

Los espectros SEIRA de los sistemas NPAHs mostraron variaciones de intensificación de las bandas asociadas principalmente con las vibraciones del grupo nitro. La sola existencia de un espectro SEIRA en condiciones de concentración de una monocapa es un indicio de una verdadera interacción adsorbato-sustrato. La diferencia de intensificación relativa que observamos entre las bandas de los compuestos (aislado y sobre superficie metálica) es indicativa de una orientación diferente sobre la superficie metálica, aún cuando la interacción con la superficie ocurre siempre a través de los átomos de oxígeno del grupo nitro.

En general, la fuerza de interacción adsorbato-substrato es más débil sobre superficies coloidales de Au y Ag, aunque pudieron obtenerse mejores espectros SEIRA sobre películas de islotes de Au evaporado sobre Ge, Ag/Ge, y sobre Ag evaporada sobre un soporte de ZnS.

Referencias.

- 1 A.Harstein, J.R.Kirtly, and J.C.Tsang, *Phys.Rev.Lett.*, **45**, 201 (1980).
- 2 A.Hatta, T.Oshima, and W.Suëtaka, *J.Appl.Phys.A*, **29**, 71 (1982).
- 3 A.Hatta, Y.Suzuki, and W.Suëtaka, *Appl.Phys.A*, **35**, 135 (1984).
- 4 M.Osawa and M.Ikeda, *J.Phys.Chem.*, **95**, 9914 (1991).
- 5 E.Johnson and R.Aroca, *J.Phys.Chem.*, **99**, 9325 (1995).
- 6 G.T.Merklin and P.R.Griffths, *Langmuir* **13**, 6159 (1997).
- 7 A.Otto, I.Mrozek, H.Grabhorn, and W.Akemann, *J.Phys.:Condens.Matter*, **4**, 1243 (1992).
- 8 M.Osawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **70**, 2861 (1997).
- 9 M.Osawa, in *"Handbook of Vibrational Spectroscopy"*, edited by J.M.Chalmers and P.R.Griffths (John Wiley, New York, 2002).
- 10 M.Moskovits, *Rev.Mod.Phys.*, **57**, 783 (1985).
- 11 M.Osawa, K.Ata, K.Yoshii, and Y.Nishikawa, *Appl.Spectrosc.*, **47**, 1497 (1993).
- 12 O.S.Heavens, "Optical properties of Thin Solid Films", (1955).
- 13 Y.Nishikawa, K.Fujiwara, and M.Osawa, *Anal.Chem.*, **65**, 556 (1993).
- 14 J.A.Mielczarski and R.H.Yoon, *J.Phys.Chem.*, **93**, 2034 (1989).
- 15 D.Ross and R.Aroca, *J.Chem.Phys.*, **127**, 8095 (2002).
- 16 C.F.Eagen, *Appl.Opt.*, **20**, 3035 (1981).
- 17 P.B.Johnson and R.W.Christy, *Phys.Rev.B*, **B6**, 4370 (1972).
- 18 P.Schatz, S.Maeda, J.L.Hollenberg, and A.A.Dows, *J.Chem.Phys.*, **34**, 175 (1961).
- 19 G.T.Merklin and P.R.Griffths, *J.Phys.Chem.B*, **101**, 5810 (1997).
- 20 A.E.Bjerke, P.R.Griffths, and W.Theiss, *Anal.Chem.*, **71**, 1967 (1999).
- 21 A.Röseler and E.-H.Korte, *Thin Solid Films*, **313-314**, 732 (1998).
- 22 O.Krauth, G.Fahsold, and A.Pucci, *J.Chem.Phys.*, **120**, 3123 (1999).
- 23 T.R.Jensen, R. P. V. Duyne, S.A.Johnson, and V.A.Maroni, *Appl.Spectrosc.*, **54**, 371 (2000).
- 24 L.-J.Wan, M.Terashima, H.Noda, and M.Osawa, *J.Phys.Chem.B*, **104**, 3563 (2000).

*Aquel que tiene un porqué para vivir se puede enfrentar a todos los "cómos".*  
*Friedrich Wilhelm Nietzsche (1844-1900)*

CAPITULO VII  
**ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN-  
ABSORCIÓN (RAIRS).  
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

## **7.1. Espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción**

### **RAIRS.**

La espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción, RAIRS, ha demostrado ser una poderosa técnica para el estudio de adsorbatos sobre superficies metálicas, no sólo permitiendo la identificación de las especies sobre las superficies, sino que proporcionando una información que involucra la geometría molecular y el ambiente químico de un analito sobre una superficie. La aplicación de la espectroscopía de reflexión-absorción a las mediciones sobre superficies metálicas ha sido el tema de estudio de varios grupos<sup>1-9</sup> y los aspectos, tanto teóricos como experimentales se han discutido extensamente para mediciones sobre diferentes metales.

En el caso de un sustrato metálico, la respuesta dieléctrica del sustrato en IR produce alta reflectividad. La componente paralela al campo incidente interactúa con el dipolo dinámico del adsorbato. El resultado es que además de la regla de selección del dipolo (Figura 7.1), la absorción de radiación también es gobernada por la llamada regla de selección de superficie la cual requiere de un cambio del dipolo perpendicular a la superficie del metal. En el caso de una superficie semiconductor no absorbente, la reflectividad es baja, pero los componentes paralelos no están proyectados. Para considerar estas proyecciones extremas en RAIRS, y las posibles proyecciones intermediarias de superficies metálicas, es importante considerar las tres primeras capas de modos isotrópicos<sup>10,11</sup>.

Se considera un haz IR incidente (Figura 7.1) sobre la superficie a un ángulo  $\phi$  con respecto de la normal a la superficie.

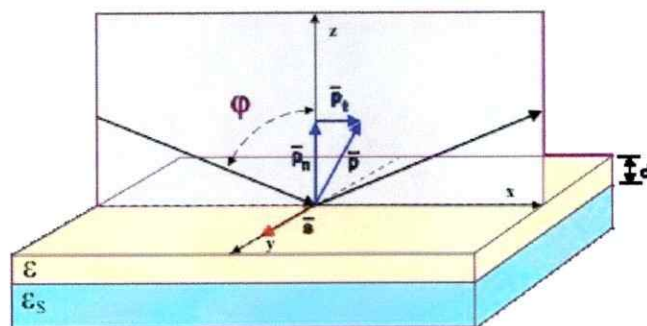


Figura 7.1 Reflexión de la radiación IR sobre una superficie. La figura muestra los vectores incidentes para la radiación P-polarizada y S-polarizada, y los componentes de la radiación P-polarizada a la superficie.

La radiación incidente puede resolverse en los componentes paralelo (S-polarizado) y normal (P-polarizado) al plano de incidencia.

La radiación S-polarizada sólo tiene un componente (S) paralelo a la superficie (en dirección  $y$ ). Sin embargo la radiación P-polarizada tiene los componentes paralelo o tangencial ( $P_t$ ) a la superficie, y perpendicular ( $P_n$ ) a la superficie.

Cada capa (en el vacío ( $\epsilon=1$ ), adsorbato ( $\epsilon$ ) y sustrato ( $\epsilon_s$ )) se caracteriza por una constante dieléctrica del complejo isotrópico ( $\epsilon$ ) que se define como  $\epsilon = (n + ik)^2$  donde  $n$  es el índice de refracción, y  $k$  es el coeficiente de absorción. El cambio en la reflectividad ( $\Delta R$ ) es el resultado de la capa del adsorbato de masa  $d$  para la radiación S- y P-polarizada, normalmente expresada como proporcional a la reflectividad ( $\Delta R/R$ ):

$$\frac{\Delta R_s}{R_s} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos \phi \operatorname{Im} \frac{\epsilon - \epsilon_s}{1 - \epsilon_s} \quad (7.1)$$

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} = \frac{8\pi d}{\lambda} \cos \phi \operatorname{Im} \frac{\epsilon - \epsilon_s \left(1 - \left(\frac{1}{\epsilon \epsilon_s}\right) (\epsilon + \epsilon_s) \sin^2 \theta\right)}{(1 - \epsilon_s) \left(1 - \left(\frac{1}{\epsilon_s}\right) (1 + \epsilon_s) \sin^2 \theta\right)} \quad (7.2)$$

Dado que para un metal  $|\epsilon_s| \gg |\epsilon| - 1$ , y  $d/\lambda \ll 1$  para las frecuencias de IR de  $\sim 10^{-6}$  m y  $d \sim 0.1$  nm, puede verse que los cambios de la reflectividad de luz S-polarizada son muy pequeños. Se considera el efecto de cambio en la respuesta óptica del sustrato entre los dos extremos de un metal ( $k_s=30$ ), y un no absorbente ( $k_s=0$ ) o semiconductores o aisladores ligeramente absorbentes ( $k_s=0.05$ ). Usando las ecuaciones 7.1 y 7.2 se pueden calcular los valores para  $\Delta R/R$  como una función de  $\phi$  para varios valores de  $k_s$ , con  $\epsilon_s = (3 + k_s i)^2$ . Un valor positivo de  $\Delta R$  corresponde a un adsorbato induciendo una absorción. Estos cálculos muestran porqué para un sustrato metálico ( $k_s=30$ ), no hay ningún acoplamiento del dipolo al componente S paralelo a la radiación, y el ángulo incidente óptimo para RAIRS usando una radiación P-polarizada es  $\phi = 80-90^\circ$  <sup>10-13</sup>. Bajo tales condiciones, se puede esperar una banda de absorción ( $\Delta R/R > 0$ ) a la frecuencia de resonancia del adsorbato. La influencia más importante del adsorbato cubierto sobre la radiación P-polarizada se observa a cualquier ángulo lateral de Brewster,  $\phi_B$ .

La espectroscopia RAIRS ha ido desarrollándose hacia el estudio de películas delgadas (monocapas y submonocapas) de adsorbatos sobre superficies metálicas altamente reflectoras. Esta técnica consiste en reflejar un haz de radiación IR fuera de la superficie de un metal a través de una

capa adsorbida y observar la pérdida de intensidad de la luz reflejada en bandas que corresponden a los modos vibracionales de las especies adsorbidas o como resultado de la interacción de estas especies con átomos de la superficie del sustrato <sup>14</sup>.

En espectroscopia RAIRS, un haz de radiación IR es reflejado fuera de la superficie lisa tipo espejo de un metal con un ángulo de incidencia rasante al plano de la superficie (ángulo de  $90^\circ$  con respecto a la normal) ver Figura 7.2. Greenler <sup>15</sup> et al. han demostrado que a este ángulo de incidencia se aumenta al máximo el campo eléctrico en la superficie. Las moléculas adsorbidas sobre una superficie metálica cerca de la interfase pueden absorber algo de esta radiación, pero sólo si el momento dipolar para la transición es perpendicular al plano de la superficie.

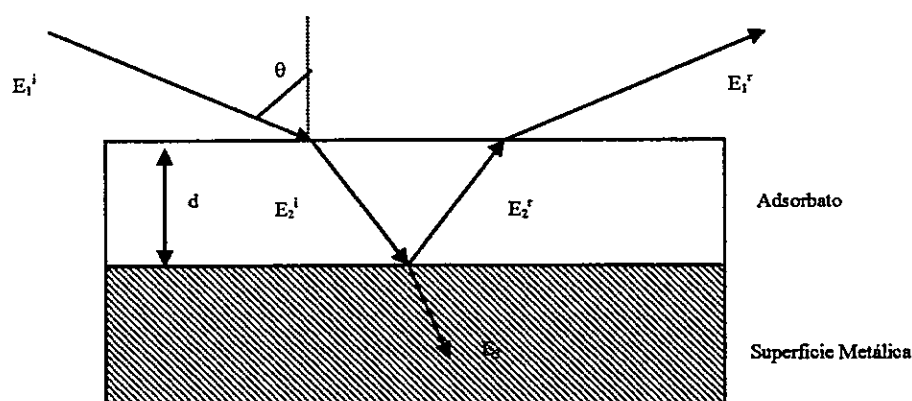


Figura 7.2 Interacción de la radiación electromagnética con la capa adsorbida.

En el caso de un ángulo de incidencia diferente a la normal de la radiación incidente sobre la superficie metálica, el campo eléctrico resultante depende del cambio de fase que sufran las componentes del campo electromagnético luego de la reflexión. Se debe considerar entonces que el

cambio de fase de la luz reflejada desde la superficie del metal depende del ángulo de incidencia y de la polarización de la luz. El campo electromagnético de la luz incidente está constituido por dos tipos de polarizaciones (ver Figura 7.3): una paralela al plano de la superficie o perpendicular a la normal y otra perpendicular a la superficie o paralela a la normal denominadas S-polarizada y P-polarizada, respectivamente.

Los componentes de la luz polarizada tienen un comportamiento distinto posterior a la reflexión. La componente S-polarizada de la radiación incidente sufre un cambio de fase de  $180^\circ$ , es decir, los vectores pertenecientes a la radiación incidente  $E_{iL}$  y reflejada  $E_{rL}$  se anulan en la superficie y en consecuencia, la luz S-polarizada no puede interactuar con los momentos dipolares de moléculas adsorbidas sobre la superficie.

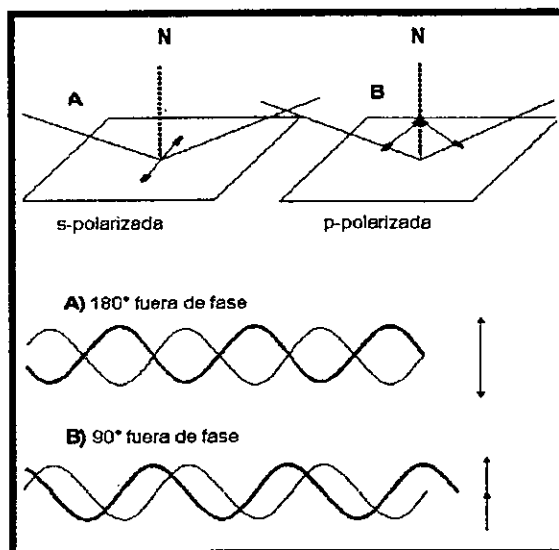


Figura 7.3 Polarización S-P de la radiación electromagnética incidente y reflejada.

Por otro parte, para la componente P-polarizada el cambio de fase depende del ángulo de incidencia; los vectores correspondientes a la



radiación incidente  $E_{i||}$  y reflejada  $E_{r||}$  se suman en las proximidades de la superficie. Existe un ángulo crítico en el que la resultante de la suma vectorial es máxima; a este ángulo es al que se le denomina *ángulo rasante*. Como resultado, la componente P-polarizada puede interactuar fuertemente con los modos vibracionales del momento dipolar perpendicular a la superficie del metal. Ver Figura 7.4.

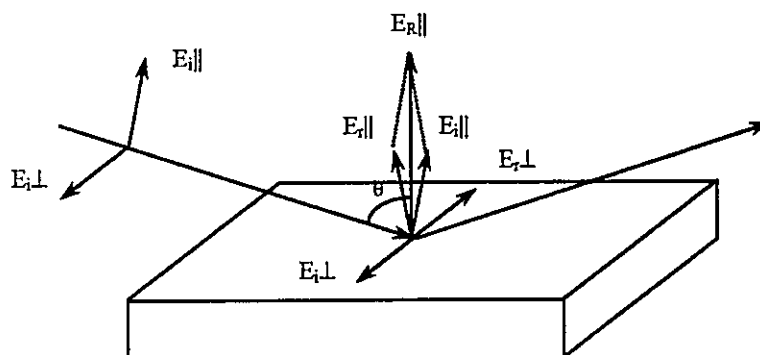


Figura 7.4 Interacción del campo magnético incidente paralelo  $E_{i||}$  e incidente perpendicular  $E_{i\perp}$

En la Figura 7.5 se observa que el ángulo óptimo de incidencia es cercano a  $80^\circ$  para la radiación polarizada paralela a la normal (o paralela al plano de incidencia)  $R_p$ . A este ángulo casi rasante el área de la superficie iluminada por la radiación entrante es máxima, produciendo una señal de absorción de mayor intensidad. Sin embargo, en la práctica un ángulo de  $80^\circ$  se usa a menudo como un compromiso entre el valor teórico óptimo y el ángulo de incidencia, de tal modo que el área de la superficie irradiada sea mayor que el área de la muestra.

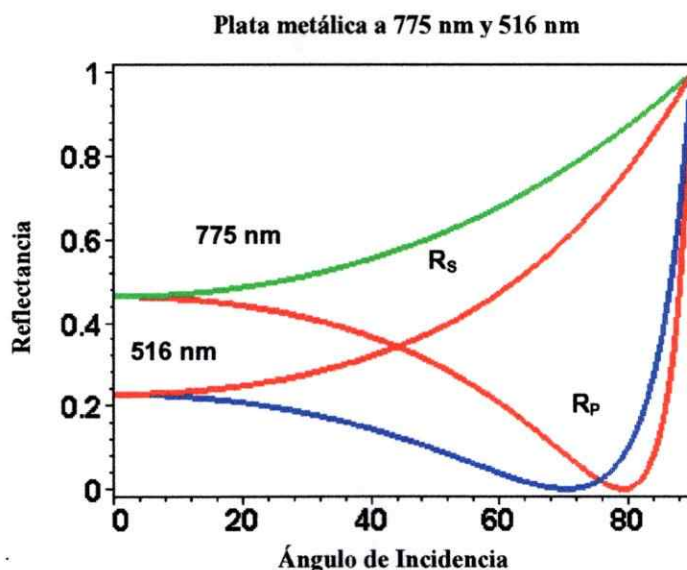


Figura 7.5 Reflectancia  $R_s$  y  $R_p$  como función del ángulo de incidencia.

### 7.1.2. Reglas de selección dipolar para superficies

El hecho que sólo los modos vibracionales de momentos dipolares en dirección a la normal o perpendiculares a la superficie puedan interactuar con la radiación P-polarizada rasante a la superficie, permite utilizar RAIRS para la determinación de la orientación de una molécula en películas delgadas. Esta es la principal regla de selección en superficies para RAIRS.

Otra forma de racionalizar esta regla de selección es a través del tratamiento de Moskovits de las imágenes de carga <sup>16</sup>. La radiación IR entrante no puede distinguir entre el dipolo real de una molécula y su imagen en la superficie. En este caso, si se considera al sistema que vibra constituido por una molécula adsorbida y a su imagen de carga conjugada en la superficie del metal, las vibraciones del momento dipolar de la

molécula que están paralelas a la superficie metálica, tendrán un dipolo de transición cero. Por otro lado, las vibraciones de momentos dipolares con una componente normal o perpendicular a la superficie metálica, interactúan con la radiación IR incidente Figura 7.6.

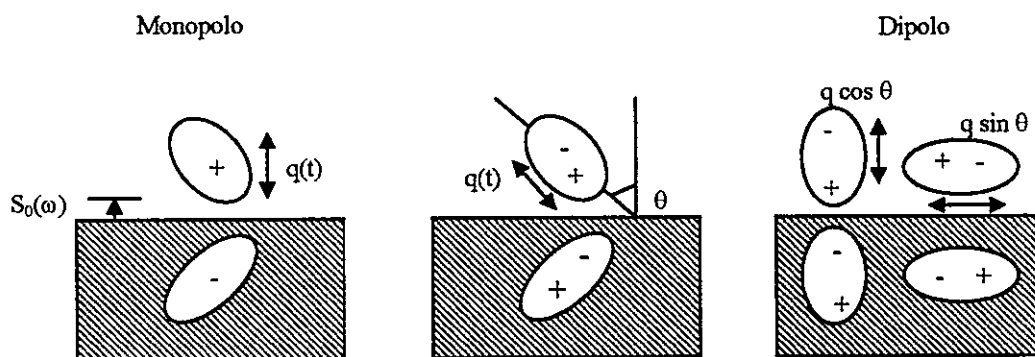


Figura 7.6 Imágenes de carga de los modos vibracionales del adsorbato (tratamiento realizado por Moskovits<sup>16</sup>).

En otras palabras, en los experimentos de reflexión-absorción para una molécula plana, orientada plana paralela a la superficie y de una organización cara a cara, los modos vibracionales fuera del plano deberían tener una intensidad relativa máxima en comparación con los modos vibracionales en el plano<sup>17</sup>. Por cierto esto es válido sólo si la radiación incidente es rasante o de ángulo cercano a 90°. Por otra parte, en el caso de la transmisión infrarroja, el campo eléctrico incidente siempre se encuentra en el plano del sustrato, independiente de la polarización. De esta manera, sólo vibraciones moleculares con una componente finita del momento dipolar paralelo a la superficie metálica serán detectables. Es así como al comparar los espectros de reflexión-absorción (RAIRS) con los espectros de los sistemas dispersos en KBr o depositados sobre monocristal de KBr, para una molécula con una orientación preferencial, se deberían observar

diferencias en intensidades de las vibraciones en el plano y fuera del plano. De esta manera es posible inferir sobre la orientación y organización de la molécula sobre una superficie lisa tipo espejo.

Hay que destacar que el ángulo de incidencia es crítico en la discusión del RAIRS. El ángulo de incidencia óptimo depende del metal utilizado en dichos experimentos, pero esta variable está entre  $75^\circ$  y  $80^\circ$  (ángulos de incidencia para diferentes metales  $\text{Ag}=78^\circ$ ,  $\text{Al}=76^\circ$ ,  $\text{Cu}=80^\circ$ ).

## 7.2. Resultados y Discusión

Las superficies metálicas lisas tipo espejo para RAIRS se fabricaron depositando 100 nm de cobre y plata sobre vidrio. Los espectros RAIRS se registraron con la luz P-polarizada y con variación del ángulo de incidencia a  $80^\circ$  de la normal a la superficie.

### 7.2.1. 2-Nitrofluoreno

#### 7.2.1.1. RAIRS sobre superficie tipo espejo de Cu y Ag.

En la figura 7.7 se muestran los espectros RAIRS del 2NF obtenidos cuando el ángulo de la radiación fue casi paralelo a la superficie ( $80^\circ$ ). El espectro RAIRS del 2NF depositado sobre una superficie lisa de Ag muestra algunas diferencias respecto del espectro del compuesto disperso en KBr donde las moléculas se orientan al azar: la intensidad relativa de las bandas a  $778$ ,  $842$  y  $933\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a modos  $\rho\text{C-H}$  aumentan por efecto de la superficie. Esto sugiere que las moléculas pueden orientarse paralelas a la superficie. Esta situación es diferente cuando las moléculas son

depositadas sobre una superficie lisa de Cu. De hecho, la intensidad relativa de las bandas  $\rho$ C-H a 741, 779 y 842  $\text{cm}^{-1}$  disminuye fundamentalmente por efecto de superficie, sugiriendo que la molécula está orientada preferencialmente perpendicular a ella.

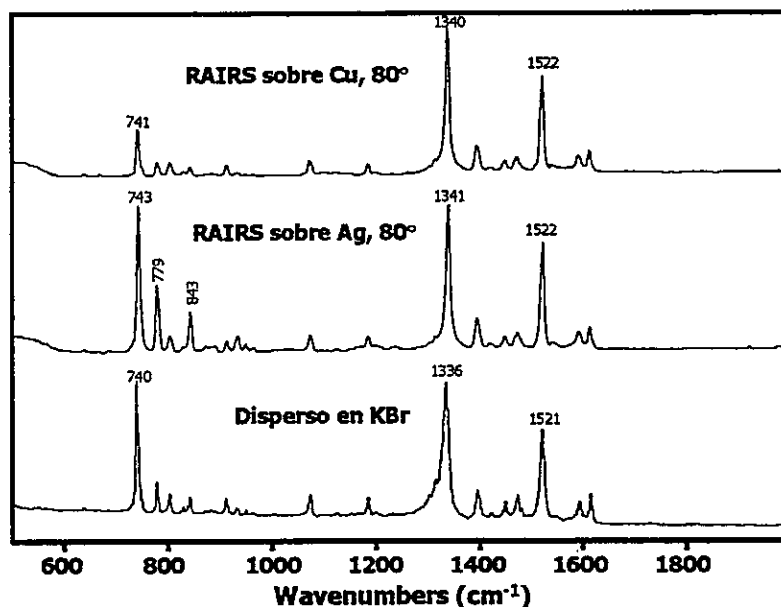


Figura 7.7 Espectro del 2NF disperso en matriz de KBr, RAIRS sobre superficie lisa tipo espejo de Ag a 80° y RAIRS sobre superficie lisa tipo espejo de Cu a 80°.

## 7.2.2. 1-Nitropireno

### 7.2.2.1. RAIRS sobre superficie tipo espejo de Cu y Ag.

Películas sólidas delgadas de 40 nm de espesor del 1NP fueron evaporadas al vacío sobre películas lisas tipo espejo de cobre y plata (preparadas evaporando 100 nm del metal los que fueron depositados sobre un soporte de vidrio templado a 200 °C). Los espectros RAIRS fueron registrados con la luz S-polarizada (el espectro no se observó) y con luz P-

polarizada a diferentes ángulos de incidencia. En la Figura 7.8 se presenta el espectro obtenido con un ángulo de incidencia de  $75^\circ$ , respecto a la superficie.

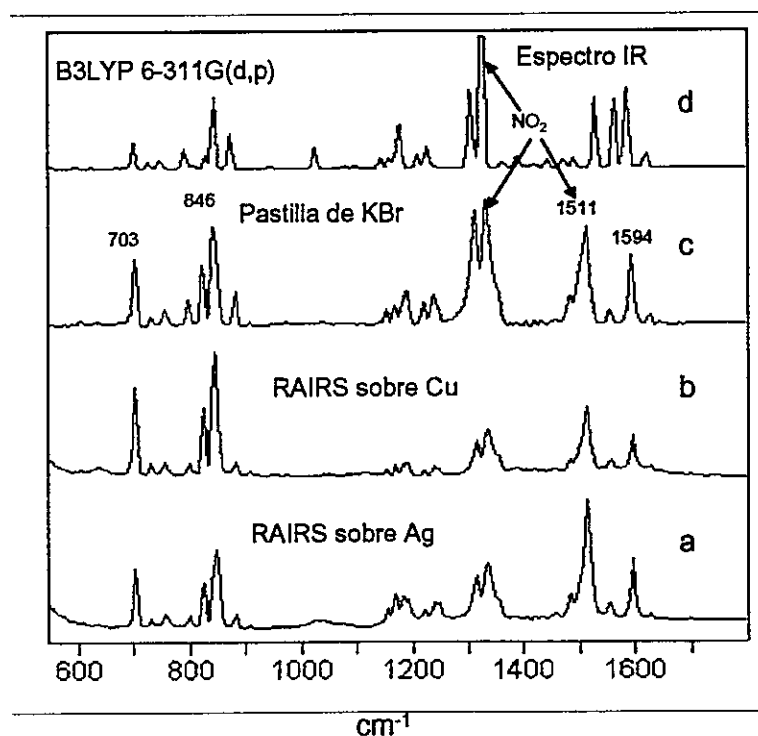


Figura 7.8 Espectros RAIRS del 1NP a) sobre superficie lisa tipo espejo de Ag a  $80^\circ$ , b) sobre superficie lisa tipo espejo de Cu a  $80^\circ$ , c) espectro IR disperso en KBr y d) espectro calculado.

Dos de los modos  $\rho$ C-H resaltan con claridad. La vibración fundamental observada a  $846\text{ cm}^{-1}$  contiene dos bandas que se solapan a  $843$  y  $846\text{ cm}^{-1}$ . Esto se ve claramente usando una mayor resolución espectral, ver Figura 7.8. Esto último se apoya en los cálculos computacionales donde dos modos C-H fuera del plano de intensidades IR similares fueron calculados a  $831\text{ cm}^{-1}$  y  $845\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La comparación del espectro RAIRS con el espectro del sólido disperso en KBr (usado como referencia para una distribución aleatoria de moléculas)

permite la extracción de información acerca de la orientación molecular en la película sólida delgada. Aplicando la reglas de selección de superficie<sup>18,19</sup>, los cambios en las intensidades relativas indican que la molécula 1NP absorbida sobre cobre tiende a organizarse sobre la superficie del metal, con el pireno quedando casi plano sobre la superficie. Los resultados obtenidos para una superficie lisa de plata son ligeramente diferentes respecto a los observados sobre una superficie lisa de cobre, y el principal efecto es el aumento en la intensidad relativa para los modos antisimétricos de estiramiento del grupo NO<sub>2</sub>, mientras que la razón de la intensidad de los modos de estiramiento del anillo (en el plano) y los modos C-H fuera del plano se mantienen. Puesto que los modos de estiramiento antisimétricos NO<sub>2</sub> tienen una gran componente del momento dipolar derivado a lo largo del eje más corto del pireno en el ciclo aromático, es razonable suponer una pequeña inclinación de canto de la porción pireno sobre la superficie de plata. Los espectros se muestran en Figura 7.8. De los resultados RAIRS, puede extraerse también que la interacción del grupo NO<sub>2</sub> con la superficie de plata es algo más intensa que sobre Cu.

### 7.2.3. 6-Nitrocriseno

#### 7.2.3.1. RAIRS sobre superficies tipo espejo de Cu y Ag.

Una película de 20 nm espesor del sistema 6NC fue evaporada sobre una superficie lisa de plata. El registro RAIRS se realizó usando luz P-polarizada y un ángulo de incidencia de 75°. Puesto que el NO<sub>2</sub> forma un ángulo diedro con el plano del fragmento criseno, se puede usar para la

discusión de orientación molecular, la variación de la intensidad relativa de los modos CH fuera del plano a  $754$  y  $819\text{ cm}^{-1}$ . Puede verse en la Figura 7.9 que los modos CH fuera del plano se observan con una intensidad relativa disminuida en el espectro de RAIRS. Ya que la luz P-polarizada tiene un campo eléctrico perpendicular a la superficie, una vibración molecular con una componente del momento dipolar tangencial a la superficie se suprime. Esto último sería el caso para una vibración fuera de plano de la porción criseno que estaría de canto sobre la superficie metálica

Puede inferirse de los datos espectrales que el 6NC se orienta parcialmente con una inclinación de canto sobre la superficie. El hecho que los modos normales del grupo  $\text{NO}_2$  no son afectados por la superficie metálica es una indicación que el adsorbato conserva su estructura molecular y no hay disociación química o una reacción química del 6NC evaporado sobre la plata lisa.

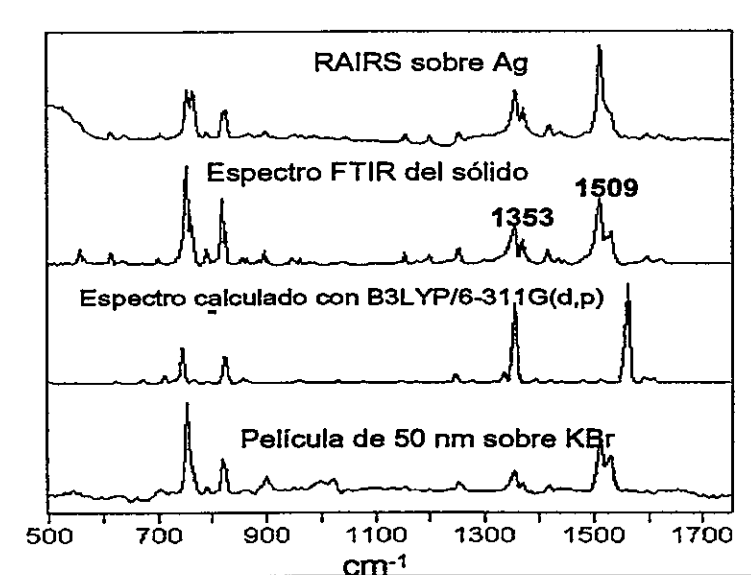


Figura 7.9 6-Nitrocriseno. Espectro IR de transmisión de 50 nm depositados sobre monocristal de KBr. Espectro calculado, espectro IR en matriz de KBr y RAIRS sobre Ag.



Un apoyo adicional para un alineamiento parcial del 6NC orientado de canto puede extraerse del espectro de la película sólida delgada depositado sobre un monocristal de KBr, ver Figura 7.9. En este último caso el espectro de transmisión se registró con un campo eléctrico paralelo a la superficie. Por consiguiente, la orientación de canto provoca que la intensidad de los modos fuera de plano se observen con una intensidad relativa más alta.

En el caso ideal de una molécula perfectamente plana o de canto a la superficie, una regla de la exclusión mutua se observará para los espectros de transmisión y RAIRS.

### **7.3. Aspectos Relevantes del Capítulo**

Los datos RAIRS indican que el 2NF tiene cierto grado de organización sobre la superficie metálica lisa tipo espejo de Ag. Del análisis de los espectros RAIRS registrados sobre películas lisas tipo espejo de cobre y plata del sistema 1NP se concluye que este sistema está organizado sobre la superficie metálica con el fragmento pireno quedando casi plano sobre la superficie. Por otra parte puede concluirse que el 6NC se orienta parcialmente con una inclinación de canto sobre la superficie, no siendo afectados los modos normales del grupo  $\text{NO}_2$  por la superficie metálica; esto sugiere que el adsorbato conserva su estructura molecular y no hay disociación química o una reacción química del 6NC evaporado sobre la plata lisa.

En general los sistemas NPAHs tienen a orientarse y organizarse sobre la superficie lisa tipo espejo con una mayor o mejor inclinación de la porción PAH sobre la superficie.

Referencias

- 1 J.Pritchard, *Chemical Physics of Solids and Their Surfaces*, Vol. 7 (Chemical Society, London, 1979).
- 2 F.M.Hoffmann, *Surf.Sci.*, **3**, 107 (1983).
- 3 A.M.Bradshaw and E.Schweizer, *Advances In Spectroscopy* (Wiley, New York, 1988).
- 4 P.Hollins, *Surf.Sci.*, **16**, 51 (1992).
- 5 P.Dumas, *Surface and Interface Analysis* **22**, 561 (1994).
- 6 M.A.Chesters, E.C.Hargreaves, M.Pearson, P.Hollins, D.A.Slater, J. M. Chalmers, B.Ruzicka, M.Surman, and M.J.Tobin, *Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics* **20**, 439 (1998).
- 7 B.E.Hayden, *Methods of Surface Characterisation*, Vol. 4 (Plenum, 1987).
- 8 A.Horn, (John Wiley and Sons.Ltd, 1998).
- 9 P.Dumas, M.K.Weldon, Y.J.Chabal, and G.P.Williams, *Surf.Rev.and Lett.*, **6**, 225 (1999).
- 10 R.G.Greenler, *J.Chem.Phys.*, **44**, 301 (1966).
- 11 J.D.E.McIntyre and D.E.Aspnes, *Surf.Sci.*, **24**, 417 (1971).
- 12 R.G.Greenler, *J.Chem.Phys.*, **50**, 1963 (1969).
- 13 R.G.Greenler, *J.Vac.Sci.Tech.*, **12**, 1410 (1975).
- 14 M.Trenary, *Annu.Rev.Phys.Chem.*, **51**, 381-403 (2000).
- 15 R.G.Greenler, *J.Chem.Phys.*, **44**, 310 (1966).
- 16 M.Moskovits, *J.Chem.Phys.*, **77**, 4408 (1982).
- 17 I.Gobernado-Mitre, R.Aroca, and J.A.DeSaja, *Chem.Mater.*, **7**, 118 (1995).
- 18 R. G. Greenler, *Journal of Chemical Physics* **44**, 310 (1966).
- 19 M. K. Debe, *Progress in Surface Science* **24**, 1 (1987).

*Lo que hacemos no es nunca comprendido, y siempre es acogido sólo por los elogios o por la crítica. Friedrich Wilhelm Nietzsche (1844-1900)*

CAPITULO VIII  
**CONCLUSIONES GENERALES.**

## 8.1 CONCLUSIONES GENERALES

En términos generales, uno de los aspectos más relevantes como contribución de esta tesis está relacionado con la proposición y uso de ensambladores moleculares. Este tipo de moléculas cumple la doble función de adherirse química o físicamente a una superficie metálica a través de grupos químicos eminentemente polares y ser anfitriones de otros sistemas moleculares nominalmente apolares mediante un fragmento de su estructura también apolar. El anfitrión ensamblador proporciona al huésped o analito en estudio un medio electrónico tal que permite se verifique el fenómeno de amplificación vibracional por efecto de superficie SEVS. Se utilizó al grupo nitro como ensamblador elemental adherido químicamente al analito, constituyendo en sí un nuevo analito. La función nitro interactúa con la superficie metálica verificándose un efecto de amplificación SERS y SEIRA en Raman e infrarrojo, respectivamente.

En particular, los resultados del estudio de NPAHs indican que el efecto SEVS se ha verificado para la serie de compuestos nitroderivados de pireno, fluoreno y criseno pudiendo detectarse concentraciones menores de  $10^{-8}$  M. El grado de eficiencia de la amplificación vibracional depende sustancialmente de la afinidad química de un dado metal con el analito. La orientación de esas moléculas sobre metales se ha detectado ser dependiente del tipo físico de la superficie, particularmente su rugosidad, como también de su naturaleza química. Sin embargo, todas las moléculas interactúan con la superficie metálica, cualesquiera que ella sea, a través de uno o dos de los átomos de oxígeno del grupo nitro. Esta afinidad es

además controlada por la estereoquímica de las moléculas, la que incide directamente en la formación sea de un complejo adsorbato-superficie del tipo mono o bidentado.

El mecanismo de interacción entre la superficie y los analitos estudiados involucra una transferencia de carga. Este mecanismo químico es el responsable de la amplificación de señales Raman e IR observadas en SERS y SEIRA. En particular en Raman el mecanismo de transferencia de carga o mecanismo químico, producto de la quimisorción, también se verifica por las variaciones espectrales observadas al modificar la longitud de onda de las radiaciones láser utilizadas. El mecanismo químico contribuye junto al electromagnético a la amplificación total de señales tanto Raman como infrarroja.

La estructura de los analitos es ligeramente modificada por la interacción, resultado deducido a partir de modificaciones principalmente de frecuencia, de numerosas y específicas bandas. Esas bandas pertenecen a vibraciones del grupo nitro y al fragmento molecular PAH próximo al grupo nitro.

Se ha verificado que un tipo de metal de la superficie puede ser muy eficiente en SEIRA pero no en SERS; otro metal puede serlo en sentido opuesto. El índice de refracción del metal juega un papel muy importante, y el sustrato sobre el que se deposita puede hacer variar la señal amplificada deseada.

El medio coloidal metálico en ambiente acuoso resultó ser el tipo de superficie más apropiado para obtener una interacción adsorbato-substrato

eficiente del punto de vista SEVS. Este hecho se explica muy simplemente en términos que el sustrato al acercarse a la superficie debe superar una barrera de energía menor que la que encontraría al ser depositado directamente sobre una superficie metálica inmovilizada. El tiempo de acomodo o adecuación del analito sobre la superficie juega un rol importante en la estabilización de una interacción eficiente.

Las superficies metálicas inmovilizadas, si bien dieron adecuados resultados SERS y SEIRA para los analitos, resultaron ser menos eficientes que los coloides. Los experimentos realizados sobre islotes u otras superficies rugosas requieren condiciones muy finas tanto de la longitud de onda de la línea láser como de su potencia sobre la muestra. La potencia del láser no debió exceder de 1  $\mu$ W en los sistemas estudiados.

La teoría del funcional de densidad resultó ser apropiada para la representación de los espectros SEIRA y SERS tanto de los sistemas aislados como de los complejos metal-adsorbato, bajo modelos de interacción simples. Se comprobó de esa manera que la interacción se verifica a través de los grupos nitro y particularmente mediante uno o de dos átomos de oxígeno dependiendo de las características estereoquímicas del fragmento PAH.

## 8.2 PROYECCIONES

La función descrita del ensamblador, su uso y los resultados favorables en la determinación e identificación de trazas de los hidrocarburos aromáticos policíclicos PAHs ha sido fundamental para proponer otros ensambladores moleculares llamados calixarenos, sobre los que se puede modificar las funciones que interactuarán con las superficies metálicas, como del ambiente apolar que acogerá al analito.

Ese ambiente apolar puede modificarse de tal modo de acoger analitos de cualquier tamaño. Este tema ha sido la base para abrir y desarrollar otra línea de investigación con resultados actuales relevantes y promisorios con fines analíticos.

Por otra parte en esta tesis se fabricaron películas ultrafinas orgánicas del tipo Langmuir-Blodgett (LB) con el fin de mejorar la interacción de los PAHs con la superficie metálica. Los ácidos grasos constituyentes de la película orgánica actúan también como ensambladores de modo que albergan los analitos apolar en su seno alifático, mientras que se unen a la superficie a través de la cabeza polar acídica. Este procedimiento se desarrolló en parte en esta tesis y dejó un camino abierto para la identificación de sistemas moleculares en concentraciones traza, buscando detectar una única molécula.



## PUBLICACIONES

1. *Vibrational spectra and Surface Enhanced Vibrational spectra and DFT Calculations of 2-Nitrofluorene*, E. A. Carrasco-Flores, R. E. Clavijo, M. M. Campos-Vallette, and R. Aroca. En redacción será enviado al J. Raman Spectroscopy en Noviembre del 2004.
2. *Vibrational and vibrational Enhanced spectra of 6-Nitrochrysene*, E. A. Carrasco-Flores, R. E. Clavijo, M. Campos-Vallette and R. Aroca. En prensa 2004. Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.
3. *SERS Spectrum and DFT Calculations of 6-Nitrochrysene on silver islands*, E. A. Carrasco-Flores, R. E. Clavijo, M. M. Campos-Vallette, G. Díaz F. and R. Koch. En prensa 2004 Vibrational Spectroscopy.
4. *Vibrational spectra and Surface-Enhanced Vibrational spectra of 1-nitropyrene*, E. A. Carrasco-Flores, R. E. Clavijo, M. Campos-Vallette and R. Aroca. Applied Spectroscopy, **58**(5) (2004) 555-561.
5. *Study of the interaction of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons pollutants with different metallic surfaces by surface-enhanced vibrational spectroscopies (SERS and SEIR)*. E. A. Carrasco-Flores, M. Campos-Vallette, P. Leyton, G. Diaz F., R. E. Clavijo, J. V. García-Ramos, N. Inostroza P., C. Domingo, S. Sanchez-Cortés and R. Koch. J. Phys. Chem. A, **107**, (2003) 9611.

## CONGRESOS Y CONFERENCIAS

1. *Detection of environmental pollutant applying LB technique and SERS spectroscopy.* E. A. Carrasco-Flores, C. J. L. Constantino, P. Antunes, M. M. Campos-Vallette and R. E. Clavijo. European Conference on Organized Films, ECOF. Valladolid, Spain July, 2004.
2. *Surface-Enhanced Vibrational Spectra of 1-Nitropyrene on Metal Island Films.* E. A. Carrasco-Flores, R. F. Aroca, M. Campos-Vallette y R. E. Clavijo XXV Jornadas Chilenas de Química, Antofagasta, Enero 2004.
3. *Espectroscopia Vibracional Amplificada por superficie 6-Nitrocriseno.* E. A. Carrasco-Flores, P. Leyton B., M. M. Campos Vallette, R. E. Clavijo C., G. Diaz F, R. Koch and R. Aroca. XXV Jornadas Chilenas de Química, Antofagasta, Enero 2004.
4. *Espectros SERS y cálculos DFT de nitroPAHs.* G. Diaz F., M. Campos-Vallette, E. A. Carrasco-Flores, R. E. Clavijo, P. Leyton B, C. Domingo, J. V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés y R. Koch. III Workshop de Química Computacional y Espectroscopía Molecular, Olmué, Octubre 2002.
5. *Espectroscopía vibracional intensificada por superficies de derivados nitrados de hidrocarburos poliaromáticos.* M. Campos-Vallette, E. A. Carrasco-Flores, G. Díaz F., R. E. Clavijo, N. Inostroza, C. Domingo, J. V. García-Ramos y S. Sánchez-Cortés. II Congreso Ibérico de Espectroscopía, Coimbra, Portugal Septiembre 2002.