



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE UN SISTEMA ÓPTICO PARA AMPLIFICACIÓN
RAMAN POR SONDA LOCAL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ALDO TORRE VALENZUELA



Ciudad de México

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Alejandro Pisanty Baruch
VOCAL: Profesor: Jesús Hernández Trujillo
SECRETARIO: Profesor: Carlos Javier Villagómez Ojeda
1er. SUPLENTE: Profesor: Silvia Citlalli Gama González
2° SUPLENTE: Profesor: Luis Alejandro Díaz Flores

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de espectroscopia óptica de átomos y moléculas individuales, Instituto de Física, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Carlos Javier Villagómez Ojeda

SUSTENTANTE:

Aldo Torre Valenzuela

Agradecimientos

- A la UNAM, que le debo toda mi educación, al haberme aceptado primeramente en iniciación universitaria, posteriormente como alumno de bachillerato en la ENP 2 y por último en la Facultad de Química.
- Al Dr. Carlos Javier Villagomez Ojeda por haberme recibido en su grupo de investigación en el Instituto de Física de la UNAM, así como por todo el apoyo y asesorías que me brindó.
- A los miembros del jurado por el tiempo invertido en leer el presente trabajo y por los comentarios hechos al respecto: Dr. Alejandro Pisanty y Dr. Jesús Hernández.

Resumen

Se diseñó e implementó un sistema óptico de excitación láser y recolección de luz Raman con un sistema de posicionamiento mecánico, que permite acoplar la excitación de luz coherente al ápice de la punta nanométrica de un microscopio de efecto túnel (STM) al aire. Este sistema óptico de espectroscopia Raman acoplado a un microscopio de sonda local se denomina Espectroscopia Raman Amplificada por Sonda o TERS (Tip enhanced Raman spectroscopy).

El sistema óptico de TERS, ilumina el ápice de la punta nanométrica del STM por la excitación de luz monocromática en el espectro electromagnético visible, la longitud de onda de la luz incidente es mayor al tamaño del radio de curvatura (ROC) del ápice de la punta, de tal manera que los plasmones polaritones de superficies (SPP) son excitados.

El decaimiento exponencial del campo eléctrico de las ondas evanescentes interactúa con las moléculas adsorbidas en la superficie. Al excitarse los modos vibracionales de la molécula, se producen fotones Raman inelásticos y estos son dispersados por la punta y recolectados por un espectrómetro en el campo lejano.

La intensidad Raman es amplificada varios órdenes de magnitud debido al efecto de la punta nanométrica del STM, lo cual, es análogo a una nanoantena para la señal Raman. Para tener una señal Raman amplificada es necesario que el material de fabricación de la punta permita excitar la resonancia de plasmones localizados de superficie de la punta, esto ocurre en metales nobles, por lo que se utilizó un hilo de oro de 0.25 mm de diámetro. Las puntas nanométricas cónicas se fabricaron por medio de un ataque electroquímico al sumergir el hilo de oro en una solución 1:1 de HCl y Etanol, aplicando 2.4 V en la celda y obteniendo puntas con ROC's de 30 nm a 40 nm.

El desarrollo central de este trabajo, se basó en el diseño y la realización del sistema óptico para iluminar la punta del STM con una fuente de luz monocromática en el volumen comprendido entre la punta del STM y la muestra de estudio durante el proceso de tunelamiento. Se diseñó el sistema óptico para que la salida de luz de un láser de 638 nm se pase por un filtro pasa banda y después se p-polarice, para que sea paralela al plano de incidencia. Una vez polarizada la luz, se hace pasar a un divisor de haz en 45 grados que dirige el haz hacia una lente esférica de precisión con una longitud trasera de enfoque (EFL) de 16.4 mm y alta apertura numérica de 0.5 para enfocar el haz al volumen comprendido entre la punta y la muestra. La luz retrodispersada es recolectada por la lente esférica y se pasa hacia el divisor de haz en 45 grados, dos espejos se encargan de redirigir la luz hacia una lente biconvexa que enfoca la luz

IV

en una sonda Raman con una salida de fibra óptica hacia el espectrómetro. Todo este sistema óptico está montado en plataformas mecánicas x,y,z capaz de desplazar el foco con precisión de $1 \mu m$ manualmente en los tres ejes cartesianos o hasta 200 nm mediante controladores piezoeléctricos. El trabajo muestra la caracterización del haz y se dan resultados de espectros Raman del sistema óptico.

Índice general

1. Introducción	1
2. Fundamentos de TERS	5
2.1. Microscopio de efecto túnel - STM	5
2.2. Espectroscopia Raman	11
2.3. Espectroscopia Raman amplificada por punta	19
3. Desarrollo de equipo experimental y mediciones	23
3.1. Sistema óptico	23
3.1.1. Camino óptico	25
3.1.2. Tamaño del haz	26
3.1.3. Recolección	28
3.2. Sistema mecánico	29
3.2.1. Sistema de referencia	31
3.2.2. Componentes	31
3.3. Método de fabricación de puntas	33
3.4. Alineación	36
3.5. Medición de espectroscopia Raman clásico de silicio y 4-metilbencentiol	40
3.5.1. Amplificación Raman por STM de óxido de cromo	40
4. Discusión y conclusiones	45
BIBLIOGRAFÍA	49

Capítulo 1

Introducción

Estudiar la materia a la escala atómica o molecular es una tendencia en varias ramas de la ciencia fundamental como la biología, física y química, así como en áreas de la tecnología para crear nuevos materiales y miniaturización de la electrónica. Todas estas ramas hacen uso de la microscopia como la herramienta principal para caracterizar y visualizar los materiales a dimensiones nanométricas. Estos cambian drásticamente sus propiedades a dimensiones menores de 100 nm por los efectos cuánticos que influyen en sus propiedades químicas, electrónicas, magnéticas y ópticas, por solo mencionar algunas. La funcionalización de materiales para modificar sus propiedades fisicoquímicas requiere que puedan observarse e identificarse grupos químicos en moléculas o en superficies, nanopartículas y nanoalambres metálicos, cúmulos metálicos con geometría específica o recientemente máquinas moleculares, etc. Sin embargo la microscopia óptica tiene el inconveniente de no poder visualizar la materia a dimensiones más pequeñas del límite de difracción de la luz.

$$\text{Sen}\theta = \frac{1,22\lambda}{D} \quad (1.1)$$

Sin embargo, la invención de los microscopios electrónicos, transmitidos como el Microscopio electrónico de transmisión (TEM), dispersados como el microscopio electrónico de barrido (SEM) o por tunelamiento como en el caso del microscopio de efecto túnel (STM) han permitido escudriñar la materia a la escala atómica y molecular con alta resolución. El Microscopio de efecto túnel (Scanning tunneling microscope - STM) desde su invención en 1982 [1, 2] ha permitido manipular átomos y moléculas en superficies, estudiar los modos vibracionales de moléculas por espectroscopia IETS [3], estudiar el autoensamblaje de moléculas, visualizar los orbitales moleculares citiorbitales, o la puesta en marcha de máquinas moleculares [4, 5], etc. Este microscopio se basa en el fenómeno de mecánica cuántica de tunelamiento, los electrones pueden atravesar una barrera de potencial energética mayor al aplicarse una diferencia de potencial entre una punta metálica (del orden de nanómetros) y una muestra conductora a muy corta distancia, aproximada de 10 Å.

La punta nanométrica se aproxima a la superficie por un piezo motor que avanza por un sistema de control, que lo detiene hasta que se mide la corriente de tunelamiento entre la punta y la superficie. Al existir una corriente entre ambos conductores, un piezo tubo desplaza la punta nanométrica en un área en x,y y la posición en z se controla por un sistema de retroalimentación para ajustar la corriente de tunelamiento a un valor

constante en cada punto de escaneo, la corriente túnel es proporcional a la densidad local de estados electrónicos y por consiguiente la corrugación (desplazamiento en z de la punta), es una imagen de la estructura electrónica de la superficie que es posible visualizar debido al acoplamiento electrónico en la unión túnel: punta-molécula-superficie. A pesar de que la espectroscopia por tunelamiento o IETS [3] permite estudiar los modos vibracionales de moléculas adsorbidas, la resolución energética de los modos vibracionales es bastante ancha y no es comparable a la resolución a las espectroscopias ópticas como la Raman o infrarroja.

Por otro lado, la espectroscopia Raman se ha utilizado para identificar enlaces químicos en una molécula por sus resonancias vibracionales y/o por sus movimientos rotacionales, los modos vibracionales de una molécula son una huella digital que identifica a esa molécula debido a las reglas de selección que son particulares de la estructura química de la molécula en particular. El efecto de espectroscopia Raman se da al interaccionar un campo electromagnético con moléculas o un sólido por medio de un haz de fotones, las moléculas se excitan normalmente del estado fundamental a un estado virtual y al relajarse, si la molécula cae a un estado diferente del inicial se emiten fotones inelásticos. El número de fotones inelásticos es muy pequeño en comparación del número de fotones Rayleigh (λ no cambia de la luz incidente) 1 fotón por 10^7 fotones.

La espectroscopia Raman clásica necesita de una sección transversal considerablemente grande, habitualmente de varios micrómetros del material, para poder medir fotones Raman a través de un espectrofotómetro, sin embargo el descubrimiento de la amplificación de espectroscopia Raman de superficie (SERS) [6, 7] a mediados de los 70's, ha permitido observar vibraciones de fracciones de monocapa de moléculas debido a la amplificación del efecto Raman por medio de plasmones localizados de superficie (LSPR's) a través de superficies nanoestructuradas o nanopartículas metálicas. SERS ha tenido un gran impulso al avanzar en la forma geométrica, control de tamaño y los materiales que componen las nanopartículas. El efecto de SERS, se da cuando luz monocromática λ_{exc} (normalmente en el espectro de luz visible) ilumina nanopartículas de menor tamaño <100 nm, la densidad de carga de los electrones se desplaza a un extremo de la nanopartícula y se crea una fuerza restitutiva de los núcleos centrales de los átomos en dirección contraria al desplazamiento de los electrones, este efecto forma un dipolo en la nanopartícula y se crea un campo evanescente muy intenso en la vecindad de la nanopartícula (campo cercano).

Cuando las moléculas son adsorbidas cerca de nanopartículas, el intenso campo cercano interactúa con el dipolo eléctrico de las moléculas, produciendo el efecto Raman de pocas moléculas y hasta moléculas individuales [6].

Existen diversos factores que determinan el incremento de la señal Raman, tales como el metal utilizado, estos normalmente son metales de acuñamiento (nobles), la sección transversal Raman de las moléculas, si son resonantes Raman, es decir si adsorben luz en la frecuencia de excitación del láser o bien poseen una sección transversal Raman muy grande, la frecuencia de resonancia del plasmón de las nanopartículas que son determinadas por el tipo de metal, tamaño y morfología de las nanopartículas. Sin embargo SERS tiene un inconveniente es muy difícil extraer información local de las superficies de forma controlada, en SERS la posición de las nanopartículas es aleatoria y las moléculas pueden o no adsorber en todas las nanopartículas a distancias de interacción donde las ondas evanescentes incrementan varios órdenes de magnitud la intensidad Raman que se denominan puntos calientes o "hot spots".

La combinación del microscopio de efecto túnel al utilizar la punta nanométrica en conjunto con un sistema óptico que ilumine la punta, idealmente al límite de difracción, es una potente herramienta para explotar el uso de la microscopía de tunelamiento y la espectroscopia Raman (así como la microscopía Raman) para estudiar localmente las superficies sean rugosas o monoatómicas.

El método de espectroscopia Raman amplificada por punta (Tip-enhanced Raman spectroscopy – TERS) [8], permite aproximar la punta de un STM a una muestra a la que se le desea obtener un espectro Raman. Con los materiales adecuados que permitan excitar plasmones de superficie, se puede crear un efecto de resonancia plasmónica en la punta, ésta resonancia aumenta por varios órdenes de magnitud la señal producida en el campo cercano utilizando la alta resolución espacial del microscopio de efecto túnel, podemos obtener información Raman de la superficie al mismo tiempo.

En 1985, John Wessel propuso el primer sistema para amplificar una señal Raman, éste consistió en un haz que se hizo incidir sobre una muestra (como en la espectroscopia Raman convencional), que interactuaba con una punta en un soporte transparente de tal manera que la superficie se encontraba en la proximidad del campo cercano [9]. Aunque Wessel ya había realizado experimentos Raman convencionales con plata sobre zafiro, su publicación se limitó únicamente a explicar el método de amplificación y eficiencia. Fue hasta el año 2000 dónde se pudo reportar un experimento de éste tipo.

A principios de este siglo, se reportaron los primeros resultados a los experimentos propuestos por Wessel 15 años atrás. En éstos experimentos, se probó que la intensidad de la señal tiene una dependencia directa con el tamaño de la punta, la propuesta de Wessel, era incorporar una sonda metálica nanométrica muy similar a la usada en el STM con un porta punta transparente en un sistema gobernado por piezoeléctricos. En este caso en particular, la propuesta de Wessel hace el análisis para una punta de plata que es la que permite la resonancia para la señal Raman durante una medición de Microscopía óptica de superficie amplificadas. Stockle et al. [10], realizaron un experimento similar propuesto por Wessel, en este trabajo se utilizó un AFM con una punta metalizada de plata y un SNOM como el equipo de escaneo, la línea de láser fue de 488 nm a 1.5 mW y el sistema óptico tenía una alta apertura numérica de 1.4 con un objetivo en inmersión de aceite [10]. La intensidad Raman de la molécula Brilliant Cresyl Blue (BCB) fue 30 veces más alta al llevarse la punta metalizada del AFM a interacción con la superficie, el factor de amplificación fue aproximadamente de 2000.

En el mismo año, Anderson también reportó incremento de la señal Raman [11], utilizando una punta de AFM metalizada de oro en lugar de una de plata, para probar su efectividad Anderson midió una capa de sulfuro en cuarzo, adquiriendo solo señal Raman amplificadas cuando el láser iluminó el ápice de la punta, sin obtener alguna señal moviéndose algunos micrómetros fuera de la punta. También reportó en ese experimento señal Raman de C_{60} adsorbido en la punta del AFM al remover algunas moléculas de una capa de C_{60} en mica. En ese mismo año Pettinger et al., reportaron el primer experimento de TERS utilizando un STM con una punta de plata, la cual se utilizó para lograr una señal TERS que ayudara a caracterizar las secciones transversales Raman de la molécula Brilliant Cresyl Blue [12]. A mediados del mismo año, se realizaron mediciones de TERS de Rodamina 6G adsorbida en islas de plata mediante

un cantiléver de AFM con recubrimiento de plata utilizando un microscopio óptico de campo cercano sin apertura (SNOM) [13].

Los experimentos anteriores abrieron una gama bastante amplia en la obtención de señales de TERS, debido a que se logró demostrar que la obtención era posible mediante microscopios a sonda local como el AFM o el STM y utilizando diferentes tipos de puntas que en el caso del cantilevers de AFM, se recubrieron con metales nobles como plata y oro, en el caso del STM se utilizó un hilo de plata atacado electroquímicamente. De ésta manera, las mediciones de TERS se volvieron un importante método de caracterización química [14]. En los años posteriores, se comenzó una carrera científica que incorporaba éste método en análisis de sistemas de todo tipo, haciéndose estudios en diversos sistemas tales como semiconductores [15], detección de moléculas individuales [16], catálisis [17], nanotubos de carbono [18], biología [19], grafeno [20] entre otras.

La técnica de TERS tiene una gran ventaja ante otras técnicas de espectroscopía y microscopía. Técnicas como SEM, TEM y la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), requieren de vacío para funcionar, mientras que las mediciones de TERS, se pueden realizar al ambiente y/o vacío, otra ventaja, es la posibilidad de realizar experimentos en medios acuosos, cuyo análisis por SEM y TEM no es prácticamente posible [21].

Capítulo 2

Fundamentos de TERS

Los sistemas de TERS surgen al acoplar una punta nanométrica por medio de un STM o AFM a un sistema óptico Raman, estas dos herramientas científicas son un área de investigación bastante extensas y al acoplar los dos sistemas se forma un sistema interdisciplinario donde se necesitan las dos áreas de experiencia para poder hacer un sistema que explote los límites máximos de estas dos áreas científicas. En este capítulo se analizará el microscopio de efecto túnel (STM), la espectroscopia Raman y el efecto TERS.

2.1. Microscopio de efecto túnel - STM

En 1982 apareció una publicación en Phys. Rev. Lett. titulada «Surface studies by scanning tunneling microscopy» [1, 2] realizada por G. Binnig, H. Rohrer, Ch Gerber and E. Weibel, en la que se reportaba el descubrimiento de un microscopio capaz de realizar imágenes de superficies conductoras o semiconductoras a escalas atómicas y nanométricas. El método fue tan relevante en los años posteriores que se convirtió en una herramienta tan poderosa en ciencia de superficies, que hizo acreedores a Gerd. Binnig y Heinrich Rohrer a ganar el premio Nobel de física en 1986. El microscopio de efecto túnel o STM (por sus siglas en inglés Scanning Tunneling Microscope) funciona principalmente para caracterizar superficies de materiales conductores y semiconductores, así como estudiar la absorción de moléculas en superficies conductoras Fig 2.1.

El movimiento de la punta nanométrica se hace por medio de elementos piezoeléctricos, la punta se realiza generalmente con tungsteno, aunque para los experimentos que se reportan en este trabajo se realizaron con oro, pero puede ser fabricadas también de tungsteno. 1) La configuración del piezoeléctrico principal, es un piezo tubo de 4 segmentos que es el encargado de escanear un área en x, y y desplazar en z la punta para establecer una corriente constante y 2) Este piezo tubo es montado en un piezo motor para aproximarse a la muestra, ya sea que este motor sea una rampa rotatoria que baja el piezo tubo principal que se llama beetle o bien un motor inercial en z. Al aproximarse la punta, se monitorea la corriente túnel por medio de un sistema de retroalimentación con un sistema de control automático que recibe un voltaje de un circuito de transimpedancia (Convertidor I-V) para detener el avance de la punta una vez que

se detecta la corriente túnel y se compara con un parámetro de corriente establecido, el sistema detiene el avance para evitar que la punta haga contacto con la muestra, y pierda su geometría cónica al deformarse. La corriente túnel es proporcional a la densidad de estados electrónicos de la superficie, y se calcula por el coeficiente de transmisión electrónico de los electrones dispersados a través de la unión y se relaciona a la corriente por la ecuación de Landauer [22]. El coeficiente de transmisión se calcula por la estructura química de todos los átomos que forman la unión: ápice de la punta - moléculas o átomos adsorbidos - superficie. Si se aplica un voltaje V entre la punta y la muestra, los estados electrónicos se desplazan (eV) de la punta y de la superficie según se asigne la polaridad, si el potencial negativo se asigna a la punta (muestra positivo) las imágenes STM visualizarán los estados desocupados de la muestra, en caso inverso, se tendrán imágenes de los estados ocupados de la muestra Fig. 2.1

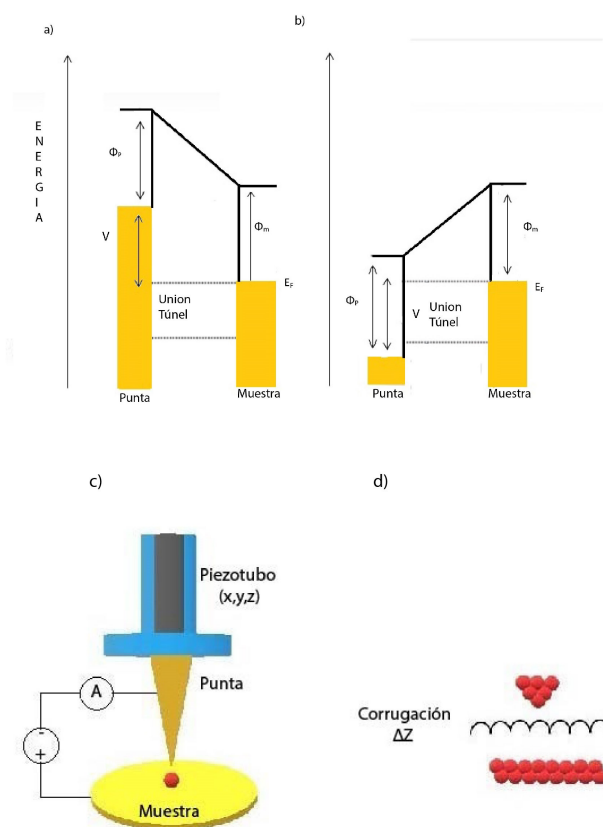


Figura 2.1: Funcionamiento de un STM. a) Al aplicar un potencial negativo a la punta y el positivo a la muestra, se desplazan los niveles energéticos del metal de tal manera que los electrones de la punta pueden tunear hacia los estados desocupados de la muestra, b) Si se polariza de manera inversa las imágenes STM puede visualizar los estados ocupados de la muestra, al dispersarse en sentido contrario los electrones, c) los piezoeléctricos colocan la punta a aproximadamente 10 \AA de distancia de la muestra y posteriormente. Manteniendo la corriente constante, es posible realizar escaneo de la muestra en x,y desplazando en z la punta para obtener la corrugación de la superficie

Efecto Túnel

El efecto túnel es un fenómeno en el cual, una partícula viola los principios de la mecánica clásica penetrando una barrera de potencial o impedancia mayor que la energía cinética propia.

El efecto túnel se describe por la mecánica cuántica y que no puede ser predicho por la mecánica clásica. En el caso más simple, el efecto se puede visualizar en el movimiento de una partícula microscópica que encuentra una barrera de potencial V . El movimiento de la partícula es modelado a partir de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula que se mueve unidimensionalmente en presencia de una barrera de potencial. Por simplicidad, es tomado el caso de un electrón de masa m , atravesando por efecto túnel, una barrera de potencial rectangular de ancho α y altura V .

Se parte de un Hamiltoniano del sistema, correspondiente a la energía cinética del electrón y la barrera de potencial:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_z\right)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (2.1)$$

Las soluciones de esta función de onda, están divididas en tres regiones:

- Antes de la barrera

$$\Psi_I = e^{ikz} + Ce^{-ikz} \quad (2.2)$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (2.3)$$

- Dentro de la barrera

$$\Psi_{II} = Ae^{wz} + Be^{-wz} \quad (2.4)$$

$$w = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\hbar^2}} \quad (2.5)$$

- Después de la barrera

$$\Psi_{III} = De^{ikz} \quad (2.6)$$

donde V es la altura de la barrera de potencial, E es la energía del electrón y A , B , C y D son constantes determinadas por las condiciones de frontera y el requerimiento de continuidad en las soluciones.

Posteriormente, se toma la definición de la probabilidad de corriente:

$$J = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial z} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial z} \Psi \right) \quad (2.7)$$

Cuyo coeficiente de transmisión D , depende de la probabilidad de corriente entre la punta y la muestra, de la forma $D = \frac{J_{III}}{J_I}$. En éste sistema D es de la siguiente forma:

$$D = \frac{(e)^{-ik\alpha} 2kq}{2kq \cos(q\alpha) - i(k^2 + q^2) \sin(q\alpha)} \quad (2.8)$$

En un experimento de STM, la altura de la barrera, es la función de trabajo del metal (la energía necesaria para arrancar un electrón del metal hacia el vacío), y el ancho corresponde a la separación entre la punta y la muestra. Comúnmente, se toman valores alrededor de 4.5 eV para la altura y 10 Å para la separación entre los dos metales. Bajo estas condiciones, el coeficiente de transmisión es proporcional a la siguiente razón de decaimiento:

$$T \propto e^{-2w\alpha} \quad (2.9)$$

Esto implica que la transmisión es dependiente de la separación de la punta y la muestra α . Esta dependencia exponencial es una característica principal de todos los problemas de tunelaje. El valor del exponente es una medida de la altura aparente de la barrera, siendo los movimientos en z (separación punta-superficie) la corrugación que el STM registra al establecer la corriente de túnel.

Corriente túnel

Este modelo de una barrera de potencial rectangular para un electrón libre es muy simple, sin embargo la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo es un método más realista para describir la dispersión de los electrones en la unión. Los estados electrónicos que puede visualizar el STM, dependen del voltaje que se aplica entre la punta y la muestra, si se aplica el potencial $-$ a la punta y el potencial $+$ al electrodo de la muestra, los estados electrónicos entre la punta y la muestra se desplazan, de tal manera que los estados ocupados de la punta pueden hacer tunelamiento a los estados electrónicos desocupados de la muestra; si se polariza de manera inversa, los estados ocupados de la muestra pueden hacer tunelamiento a los estados desocupados de la punta. En este modelo, la regla de oro de Fermi establece la probabilidad P de que se produzcan transiciones de un estado inicial $|\psi_i\rangle$ a uno final $|\psi_f\rangle$ está dada por:

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.10)$$

$P_{i \rightarrow f}$ es la probabilidad de que un electrón en el estado ψ_i en una energía E_i haga un tunelamiento al estado ψ_f a una energía E_f . M_{fi} es el elemento de matriz resultado de la interacción entre los estados iniciales y finales de los dos metales, δ siendo una δ de Dirac entre ambas energías. De acuerdo a la regla de oro de Fermi, se puede escribir la corriente como la corriente que fluye de la punta a la muestra y de la muestra a la punta:

$$I_{p \rightarrow m} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{pm}|^2 N_p(E - eV) N_m(E) f_p(E - eV) [1 - f_m(E)] dE \quad (2.11)$$

$$I_{m \rightarrow p} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{mp}|^2 N_p(E - eV) N_m(E) [1 - f_p(E - eV)] f_m(E) dE \quad (2.12)$$

donde los estados ocupados (N_i, f_i) pueden hacer tunelamiento hacia los estados desocupados $(N_f, [1 - f_i])$. Como los electrones pueden hacer tunelamiento en las dos

direcciones, la corriente total de tunelaje se describe como la diferencia de las dos corrientes:

$$I_t = I_{p \rightarrow m} - I_{m \rightarrow p} \quad (2.13)$$

Esto permite obtener una expresión para la corriente túnel de la forma:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{mp}|^2 N_p(E - eV) N_m(E) [f_m(E) - f_p(E - eV)] dE \quad (2.14)$$

A temperatura cero ($T \approx 0$), la función de distribución de Fermi-Dirac, se asemeja a una función escalón y la corriente de tunelamiento se reduce a:

$$I_{t,T=0} \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eV} |M_{pm}|^2 N_p(E - eV) N_m(E) dE \quad (2.15)$$

Aproximación de Bardeen al modelo de Tersoff y Hamann

Para calcular la corriente túnel usando la regla de oro de Fermi, Bardeen [23] propone solucionar la matriz de tunelamiento M_{ts} , utilizando un método parecido al sistema de perturbaciones dependiente del tiempo. En su modelo propone una función de onda que está dada por la combinación lineal de dos estados de muchas partículas en la región túnel. En ésta aproximación Bardeen asume que las partículas son ondas reflejadas que decaen exponencialmente dentro de la barrera y que la función de onda del electrón que se propaga hacia ambos lados de los metales decae casi a cero. La función de onda dada por la combinación lineal de las cuasi-partículas, se sustituye en la ecuación de Schrodinger y la matriz de transferencia como una integral de superficie S dentro del vacío (barrera) da:

$$M_{pm} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_s \nabla \Psi_p^* - \Psi_p^* \nabla \Psi_s) \cdot d\vec{S} \quad (2.16)$$

El modelo de Bardeen fue propuesto mucho antes del descubrimiento del STM para el tunelamiento de dos metales, sin embargo no considera que uno de los metales debe de ser una punta nanométrica, sin embargo, Tersoff y Hamman propusieron un modelo para utilizar el modelo de Bardeen para calcular la función de transferencia, proponiendo una función de onda para la punta y también para la muestra.

Tersoff y Hamman propusieron en 1983 un método para calcular la matriz de interacción de Bardeen por la que se pueden calcular imágenes experimentales de STM [24], utilizando cálculos como la teoría de DFT (éste método sigue siendo utilizado ampliamente para interpretar las imágenes STM). Sin embargo existen otros modelos como el desarrollado por Sautet y Joachim [25], donde se modela la propagación del electrón en celdas periódicas semiinfinitas tanto para el bulto, como para el electrodo de la punta y la unión túnel (ápice de la punta - moléculas y la superficie exterior). El modelo describe la dispersión electrónica elástica del electrón en el defecto y se calculan los coeficientes de transmisión electrónica para relacionarse finalmente a la

corriente túnel por la ecuación de Landauer [22]. Sin embargo, el modelo de Tersoff y Hamann modela la punta mediante una esfera descrita por orbitales atómicos, Fig. 2.2, por otro lado se modela el electrodo de la superficie (con adsorbatos) por otra función de onda y se calcula el acoplamiento electrónico de los dos electrodos que son dependientes de la distancia de separación.

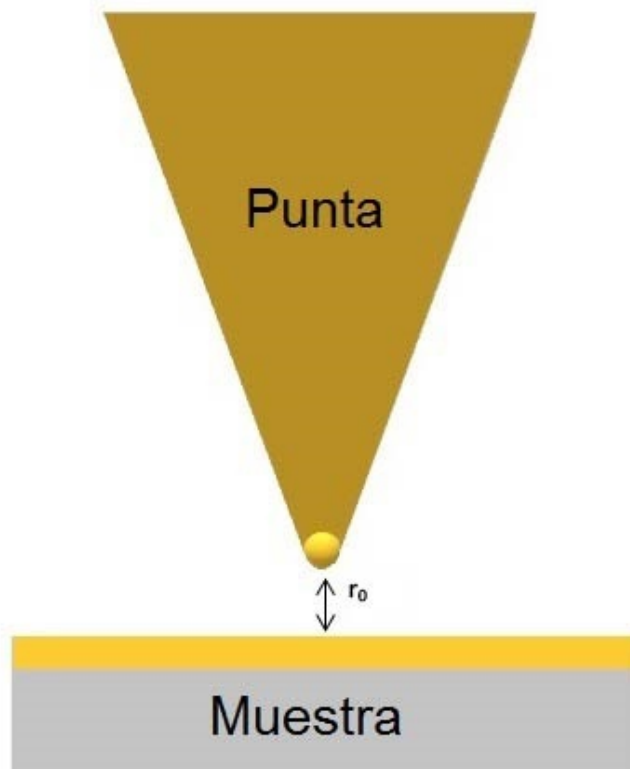


Figura 2.2: La aproximación de Tersoff y Hamann [24], define un radio de curvatura R y la distancia de un punto de la muestra al centro de curvatura de la punta r_0 .

Para valores de voltajes pequeños del orden de milivolts y baja temperatura $T \rightarrow 0$, la corriente total que fluye de la punta a la muestra se escribe como:

$$I_{t,T \rightarrow 0} = \frac{2\pi e}{\hbar} V \sum_{pm} |M_{pm}|^2 \delta(E_p - E_F) \delta(E_m - E_F) \quad (2.17)$$

Como la función de onda de la punta se encuentra altamente localizada en la esfera, esta ecuación puede aproximarse a:

$$I_{t,T \rightarrow 0} \propto \sum_m |\psi(\vec{r}_0)| \delta(E_m - E_F) \quad (2.18)$$

En esta ecuación, se observa que la matriz es proporcional a la amplitud de la función de onda de la superficie y a la posición \vec{r}_0

La función de onda de la superficie se calcula a partir de la función de Bloch, la cual se inserta en la ecuación de Schrodinger que resulta en la siguiente función de onda:

$$\Psi_m(r) = \sum_k a_G e^{-\sqrt{\kappa^2 + (k_{II} + K)^2} z} e^{i(k_{II} + K) \cdot r_{II}} \quad (2.19)$$

donde κ es

$$\kappa = \frac{(2m\Phi)^{1/2}}{\hbar} \quad (2.20)$$

donde Φ es la función de trabajo de la superficie.

$$\Psi_p(r) = \kappa R e^{\kappa R} \frac{e^{-\kappa|r-r_0|}}{\kappa|r-r_0|} \quad (2.21)$$

Sustituyendo las ecuaciones 2.21 y 2.19 en la matriz de transferencia de Bardeen, y calculando la corriente túnel por la regla de oro de Fermi a temperatura $T \rightarrow 0$, podemos expresarla como

$$I_t = 32\pi^3 \hbar e^2 V \cdot N_p(E_F) R^2 \kappa^{-4} e^{2\kappa R} \cdot \rho(r_0, E) \quad (2.22)$$

En ésta expresión, se observa que la corriente túnel es proporcional a la densidad local de estados electrónicos de la muestra, por lo que la corrugación de las imágenes STM, son imágenes de los estados ocupados y desocupados de la muestra, a pesar de que se mide una corriente macroscópica, la imágenes STM son una representación de la dispersión electrónica cuántica de la unión túnel.

2.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto organico y/o inorgánico. El análisis de la espectroscopia Raman, está basado en el estudio de la luz dispersada por un material después de hacerle incidir un haz de luz monocromática.

Los estudios de la interacción de luz y la materia, permitieron describir como una molécula al ser iluminada por luz monocromática, tiene una probabilidad de ser excitada desde un nivel energético a un estado energético virtual y decaer ya sea en el mismo nivel en el que se encontraba o bien, a uno de mayor energía (dispersión Stokes) o menor energía (en caso de haber sido excitado de un nivel energético superior al estado original se denomina dispersión anti-Stokes).

Los fotones que se dispersan cambiando su frecuencia con respecto a la de la luz incidente, son llamados fotones inelásticos, este proceso es conocido como el efecto Raman, el cual se distingue de la dispersión elástica o Rayleigh, debido a que los fotones en este caso, tienen la misma energía de la luz incidente (no cambian su frecuencia después de haber sido excitados). La dispersión Raman ha sido un método de espectroscopia óptica ampliamente utilizado en sólidos, líquidos o gases desde su descubrimiento por C.V. Raman en 1928. Debido a la importancia de este descubrimiento, que

previamente fue predicho por Adolf Smekal en 1923 [26], Raman fue galardonado con el premio nobel de Física en 1930 y también se hizo acreedor a llamar este efecto de dispersión inelástica de la luz por su apellido.

Cuando se ilumina una molécula por luz monocromática, solo algunos fotones son dispersados inelásticamente, de tal manera que el cambio energético de los fotones inelásticos $h\nu_{Raman}$ respecto a la energía de los fotones elásticos incidentes $h\nu_{inc}$, es igual al cambio de energía de la transición vibracional de llevar la molécula del estado base $h\nu_i$ a otro estado vibracional final $h\nu_f$, que se cumple por la ley de la conservación de la energía.

$$\Delta E = h\nu_{inc} - h\nu_{ine} = h\nu_f - h\nu_i \quad (2.23)$$

Al incrementarse la energía en la moléculas, se excitan vibraciones o rotaciones (generalmente visibles en moléculas de fase gaseosa) de los enlaces de su estructura química. Cada molécula puede absorber una cantidad específica de energía, de acuerdo a sus reglas de selección, lo cual provoca un movimiento único de rotaciones o vibraciones para cada material. De esta manera es posible determinar el compuesto que se está estudiando por su espectro vibracional ya que es una «huella digital» de su estructura química. Para analizar las señales de luz que llevan la información de estas vibraciones, se utilizan espectrómetros a los cuales se le interpone un filtro Notch o un filtro de pase largo de borde (en caso de solo medir los fotones Stokes) que atenúan la longitud de onda del haz incidente y solamente permiten pasar la luz que tiene un cambio en su longitud de onda. Es necesario hacer hincapie que los espectros Raman de las moléculas no dependen de la longitud de onda del haz incidente.

Aunque resulta una técnica bastante útil, en la espectroscopia Raman la tasa de fotones Raman es muy baja en comparación a la Rayleigh ya que solo se obtiene 1 fotón en 10^7 fotones dispersados sobre muestra.

Para una molécula no lineal, los modos vibracionales posibles son $3N - 6$ y en el caso de una molécula lineal $3N - 5$. Para todos los casos de este fenómeno, se deben cumplir tres reglas fundamentales que permiten una transición desde un estado de la molécula con energía E_i a otro estado final con energía E_f . Tales reglas son:

- La frecuencia radiada ν debe cumplir el tercer postulado de Bohr: $\Delta E = h\nu$
- El estado inicial ϕ_i debe estar ocupado
- Se deben cumplir las reglas de selección de las transiciones electrónicas entre los estados ϕ_i y ϕ_f .

La luz dispersada tiene la probabilidad de salir en cualquier dirección, sin embargo esta luz es recolectada por una lente que dirige el haz hacia un fotospectrometro y permite obtener las líneas espectrales de las vibraciones moleculares a partir del cambio del número de onda Raman al que corresponden los picos de las intensidades por arriba del ruido medidas respecto a la línea de láser. Es posible determinar la estructura y/o composición del material de la muestra, este espectro recolectado, es la señal Raman.

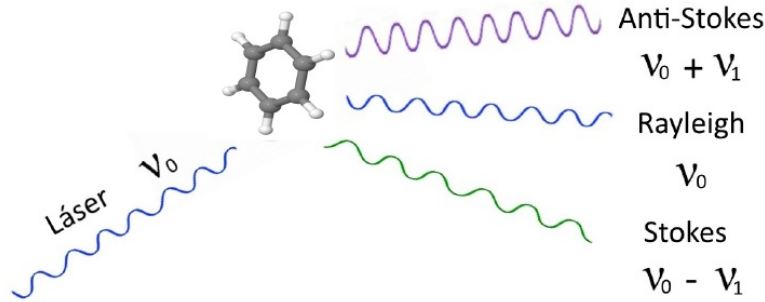


Figura 2.3: En la espectroscopia Raman, una haz de luz incidente con frecuencia ν_0 , puede excitar los modos vibracionales de una molécula a una energía $h\nu$, la luz dispersada puede tener tres frecuencias distintas por cada modo. Se denomina de Rayleigh si la dispersión fué elástica, de Stokes si los fotones incidentes cedieron energía a la molécula o de Anti-Stokes si la ganaron.

Excitación vibracional por un campo eléctrico externo

El análisis de la dispersión Raman de ésta sección, se basa principalmente en el tratamiento expuesto por Derek [27] y Schambach [28], que abordan clásicamente el efecto Raman. Se sabe que un campo eléctrico externo \vec{E} (luz incidente) induce un momento dipolar $\vec{\mu}$ a través de la polarizabilidad de la molécula:

$$\vec{\mu} = \hat{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.24)$$

$\hat{\alpha}$ es el tensor de polarizabilidad que es isotrópico para átomos, pero en el caso de moléculas es anisotrópico y depende de las coordenadas rotacionales y vibracionales de las moléculas, como es en el caso de moléculas lineales. Al interactuar el campo eléctrico con la nube electrónica, se induce un cambio en la distribución de la densidad de carga a partir de su estado de equilibrio. Esta matriz de polarizabilidad no es un término constante, sino que cambia con el movimiento del núcleo de los átomos respecto a su posición de equilibrio ajustando la densidad electrónica en cada posición momentánea. Si se toma a $\hat{\alpha}$ como el tensor de polarizabilidad, y se expresa como la expansión de Taylor alrededor de la posición de equilibrio del núcleo:

$$\hat{\alpha} = \alpha(Q) + \sum_{q=1}^N \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial q \partial q'} \right)_{q_0} qq' + O(q^3) \right] \quad (2.25)$$

Q es el conjunto de todas las coordenadas normales q del sistema. Una vez fuera de su posición de equilibrio Q_0 , cada coordenada q tendrá un comportamiento similar al de un oscilador armónico con frecuencia w_q

$$q = q_0 \cos(w_q t) \quad (2.26)$$

Si el campo electromagnético que ilumina las moléculas es monocromático, el campo eléctrico se expresa como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(w_0 t) \quad (2.27)$$

Con amplitud \vec{E}_0 y la frecuencia de oscilación. w_0

Se puede escribir el momento dipolar utilizando el termino de primer orden de la serie de Taylor de la polarizabilidad 2.25, y después manipular algebraicamente los terminos para expresar la ecuación como:

$$\vec{\mu}(t) = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(w_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \vec{E}_0 \cos[(w_0 - w_q)t] + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \vec{E}_0 \cos[(w_0 + w_q)t] \quad (2.28)$$

La ecuación 2.28, expresa el momento dipolar total inducido sobre la molécula. En los experimentos, se filtra idealmente gran parte de la dispersión de Rayleigh ya sea por un filtro notch o un filtro pase largo con la frecuencia de corte ajustado a la frecuencia de iluminación del láser, en el caso ideal la fuente de luz y el filtro son extremadamente estrechos en su longitud de onda de operación. Se trabaja habitualmente con la dispersión de Stokes, ya que la dispersión Anti-Stokes es probablemente menor, por lo que el término es eliminado de la ecuación 2.28 y las siguientes consideraciones se harán para la componente de Stokes, pero cabe mencionar que el análisis de intensidad y potencia es análogo para las radiaciones a las frecuencias de Rayleigh y Anti-Stokes. La componente del momento dipolar de Stokes es entonces:

$$\vec{\mu}^{Stokes}(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} \cdot q_0 \vec{E}_0 \cos[(w_0 - w_q)t] \quad (2.29)$$

Un dipolo de este tipo, radia en todas las direcciones a una potencia promedio:

$$\bar{P} = \frac{\bar{\mu}^2 w^4}{6\pi\epsilon_0 c^3} \quad (2.30)$$

Con $\bar{\mu}^2 = \frac{1}{2} \mu_0^2$ como el promedio de una oscilación entera. Sustituyendo la componente del dipolo de Stokes en la ecuación 2.30, se obtiene:

$$\bar{P} = \frac{q_0^2}{48\pi\epsilon_0 c^3} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0}^2 \vec{E}_0^2 (w_0 - w_q)^4 \quad (2.31)$$

En las mediciones espectrales Raman, la intensidad observada I es proporcional a la potencia promedio \bar{P} emitida por el momento dipolar inducido de Stokes, entonces:

$$I^{Stokes} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0}^2 (w_0 - w_q)^4 \vec{E}_0^2 \quad (2.32)$$

La intensidad de luz Stokes depende de la potencia del láser y se observa en la ecuación que conforme aumenta la diferencia en las frecuencias, esta aumenta a la cuarta potencia de tal manera que en los espectros Raman, los picos de mayor intensidad se encuentran más alejados de la línea láser.

Para el experimento, se describe un equipo típico de espectroscopia Raman por cuatro elementos principales (Fig. 2.4):

- La fuente de excitación. Comúnmente se utiliza un láser con una longitud de onda que depende directamente de la muestra, con el fin de obtener las menores interferencias posibles, como por ejemplo la fluorescencia.
- Sistema de iluminación y colección. Es un arreglo óptico de fibras, lentes y espejos, que permiten manipular el camino óptico del haz de luz hasta su destino. Debido a que la intensidad Raman es muy pequeña, se requiere una gran concentración de luz, lo cual se logra enfocando el haz del láser al mínimo tamaño posible.
- Filtros. Generalmente se utilizan filtros Notch que cortan la longitud de onda incidente, con el fin de quedarse únicamente con la luz Raman.
- Sistema de detección y análisis. Consta de un espectrómetro, que capta la señal Raman incidente, y mediante una cámara CCD envía información de la intensidad de cada pico Raman a un software.

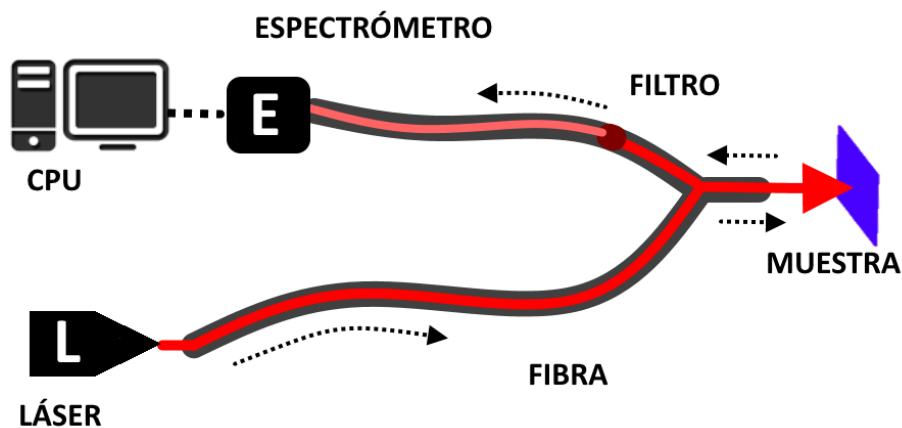


Figura 2.4: Esquema de un equipo experimental Raman. El haz del láser puede ser guiado por fibras ópticas hasta la muestra que se desea analizar. La cantidad de la señal recuperada dependerá de la apertura numérica de la fibra que produzca el foco. El espectro recolectado pasará por un filtro Notch que elimine la longitud de onda inicial y permita pasar el resto a un espectrómetro conectado a un equipo de análisis

Corrimiento Raman

Como existe un cambio de energía entre los fotones que inciden y los fotones que son dispersados por la molécula, se registra un valor que está directamente relacionado

a esta interacción: el número de onda, en lugar de ser representado por la longitud de onda, ya que el número de onda puede ser relacionado a la energía. El análisis de los picos Raman no tiene unidades de longitud de onda, al detectar las intensidades de cada longitud de onda Raman, los softwares especializados utilizan una conversión para obtener los números de onda

$$\Delta w = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (2.33)$$

Donde λ_0 es la longitud de onda incidente y λ_1 la longitud de cada pico Raman. Para expresar las unidades del número de onda, se utilizan las unidades de $(cm)^{-1}$ (Fig. 2.5). De ésta forma, se realiza la conversión del valor de las longitudes de onda en nanómetros al del número de onda en cm^{-1} . de la siguiente forma:

$$\Delta w(cm^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0(nm)} - \frac{1}{\lambda_1(nm)} \right) \frac{10^7 nm}{cm} \quad (2.34)$$

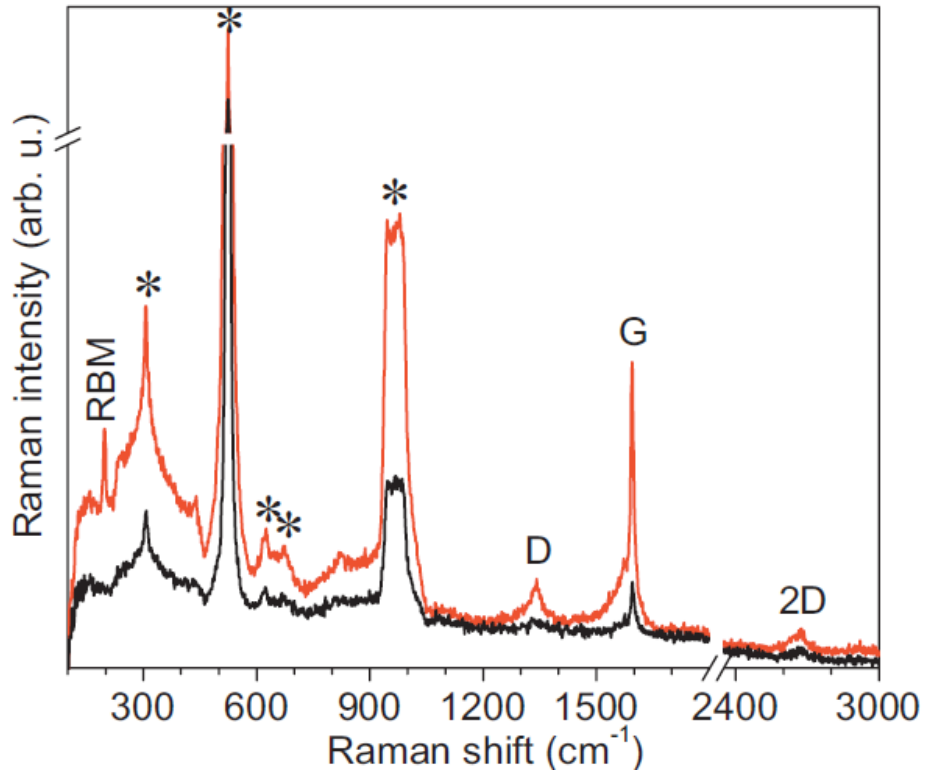


Figura 2.5: Señal Raman producida por un sistema confocal (gráfica negra) y señal de TERS (roja) para una muestra de nanotubos de carbono con señales de paredes (SWCNT's por sus siglas en inglés). El asterisco indica que las muestras están sobre un sustrato de Si/SiO_2 [29]. Se observan picos por TERS que en la espectroscopia Raman convencional no es posible distinguir.

Intensidad de los picos Raman por un modelo cuántico

Se puede utilizar un modelo de la mecánica cuántica para determinar la intensidad de los picos Raman. De manera similar a la forma clásica, en el modelo cuántico se desea calcular el momento dipolar eléctrico inducido de tal manera que pueda calcularse la intensidad Raman. Debido a que el campo aplicado es un campo eléctrico oscilatorio que induce un momento dipolar eléctrico re-radiativo se calcula la transición del momento dipolar eléctrico entre dos estados final $|f\rangle$ e inicial $|i\rangle$ con las funciones de onda Ψ_f y Ψ_i que son soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, este método fue desarrollado por Plazcek en los años 30 [30].

$$\mathbf{M}_{fi}(t) = \langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle \quad (2.35)$$

Se resuelve la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo utilizando teoría de las perturbaciones al aplicar un pequeño campo eléctrico que altere la función de onda Ψ_i para resolver la transición dipolar eléctrica \mathbf{M}_{if}

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \dots \quad (2.36)$$

Al resolver la función de onda con los términos de orden cero y primer orden para un campo eléctrico oscilatorio aplicado $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ y considerando estados adicionales de la molécula $|k\rangle$ que forman un conjunto de una base ortonormal se obtiene

$$\Psi_i^{(0)} = \psi_i^{(0)} e^{-iE_i t/\hbar} = \psi_i^{(0)} e^{-i\omega_i t} \quad (2.37)$$

$$\Psi_i^{(1)} = \frac{1}{2\hbar} \sum_k \psi_k^{(0)} \left(\frac{\vec{\mu}_{ki} \cdot E_0}{\omega_{ki} - \omega} e^{-i(\omega_i + \omega)t} + \frac{\vec{\mu}_{ki} \cdot E_0}{\omega_{ki} + \omega} e^{-i(\omega_i - \omega)t} \right) \quad (2.38)$$

En el caso de la dispersión Raman la transición del momento dipolar del estado inicial al final se resuelve como

$$\mathbf{M}_{fi}(t) = \langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle \approx \langle \Psi_f^{(0)} + \Psi_f^{(1)} | \vec{\mu} | \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.39)$$

La matriz de transición de primer orden da como resultado

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{fi}^{(1)}(t) = & \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{2\hbar} \sum_k \left(\frac{\vec{\mu}_{fk}(\vec{\mu}_{ki} \cdot E_0)}{\omega_{ki} - \omega} + \frac{\vec{\mu}_{ki}(\vec{\mu}_{fk} \cdot E_0)}{\omega_{fk} + \omega} \right) \\ & + \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{2\hbar} \sum_k \left(\frac{\vec{\mu}_{fk}(\vec{\mu}_{ki} \cdot E_0)}{\omega_{ki} + \omega} + \frac{\vec{\mu}_{ki}(\vec{\mu}_{fk} \cdot E_0)}{\omega_{fk} - \omega} \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

En esta ecuación se descarta el término de orden cero porque no contribuye a la dispersión Raman y también se descarta el segundo término de la ecuación ya que es interpretado como una transición de dos fotones. De esta última expresión obtenida por un modelo cuántico se puede calcular la intensidad de los picos vibracionales Raman.

$$\mathbf{M}_{fi}^{(1)}(t) = \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{2\hbar} \sum_k \left(\frac{\vec{\mu}_{fk}(\vec{\mu}_{ki} \cdot E_0)}{\omega_{ki} - \omega} + \frac{\vec{\mu}_{ki}(\vec{\mu}_{fk} \cdot E_0)}{\omega_{fk} + \omega} \right) \quad (2.41)$$

Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica basada en los modos vibraciones de las molécula pero que a diferencia de la espectroscopia Raman (cambio instantáneo del coeficiente de polarizabilidad respecto a la posición de los átomos) se produce por medio de la absorción del campo electromagnético en la región infrarroja del espectro producida por un cambio del momento dipolar [31]. Para que una molécula muestre absorciones en IR debe poseer un momento dipolar eléctrico que cambie durante la vibración.

En IR las vibraciones moleculares producen oscilaciones en las cargas eléctricas con frecuencias normales de vibración del sistema. Un dipolo puede interactuar con la radiación electromagnética de la misma frecuencia, lo cual produce que la energía sea absorbida por la resonancia, mientras que en la espectroscopia Raman, se estudia la luz dispersada en lugar de la absorbida o emitida.

Existen 2 reglas de selección en la espectroscopia infrarroja [31]:

- Regla de selección específica: Sólo están permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos; la banda fundamental de un modo de vibración, es la debida a la transición entre el estado más ocupado y el primer estado excitado.
- Regla de selección global: El momento dipolar eléctrico de la molécula, debe de cambiar durante la vibración. El momento dipolar de una molécula de este tipo cambia a medida que el enlace se expande y se contrae.

Las interacciones de la radiación infrarroja con la materia, se pueden entender en términos de cambios en los dipolos asociados con vibraciones y rotaciones. Una molécula se puede considerar como un sistema de masas unidas por enlaces, como si fueran un resorte.

Además, se pueden usar otros dos conceptos para explicar la frecuencia de los modos vibratorios, estos son:

- La rigidez del enlace
- Las masas de los átomos en cada extremo del enlace.

La rigidez del enlace puede ser caracterizada por medio de una constante de fuerza, κ (derivada de la ley de Hooke). La masa reducida, μ , combina las masas atómicas individuales, y se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \dots + \frac{1}{m_n} \quad (2.42)$$

La ecuación que relaciona la constante de fuerza, la masa reducida y la frecuencia de absorción es:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa/\mu} \quad (2.43)$$

Una molécula puede absorber radiación únicamente cuando la radiación infrarroja entrante es igual a uno de los modos fundamentales de vibración de la molécula. Lo anterior significa que, el movimiento vibratorio de un segmento de la molécula, aumenta mientras que el resto de la molécula no es afectado. Cuanto mayor sea este cambio, más intensa será la banda de absorción [31].

Límites y ventajas

Por su utilidad, la técnica de Raman se emplea bastante bien en áreas como biología, química (determinación de composición de muestras) y aplicaciones médicas (métodos de detección de enfermedades) y farmacología [32]). La espectroscopia Raman se emplea en una gran variedad de áreas de la ciencia, implica que tiene una gran cantidad de ventajas a comparación de otras técnicas de análisis entre las ventajas más notables se encuentran:

- La capacidad de usarse en sólidos, líquidos o gases.
- No es necesaria una preparación especial de la muestra.
- No es una técnica destructiva.
- No es necesario hacerse al vacío (aunque en condiciones ideales de preparación el vacío es primordial para estudios de alta pureza).
- El tiempo de adquisición de la señal es relativamente corto (dependiendo de cada muestra).
- Se pueden utilizar fibras ópticas para tener un control remoto de la señal.

Sin embargo, no es posible obtener un espectro Raman de cualquier muestra. En esta técnica existe una serie de inconvenientes que limitan su uso. Algunos ejemplos son:

- El efecto Raman es muy débil, por ello se necesita tener un sistema sensible.
- Si la molécula es fluorescente, la fluorescencia puede inhibir los picos Raman.
- Está limitada espacialmente por el límite de difracción.

2.3. Espectroscopia Raman amplificada por punta

La amplificación Raman por sonda local combina las técnicas de STM (o AFM) junto con la espectroscopia Raman, para amplificar localmente la intensidad de dispersión Raman, esta nueva herramienta científica explota el uso de la punta nanométrica del STM para aproximarse a 10 \AA de la superficie y se excitan los plasmones polaritones de superficie (SPP). La ventaja de usar TERS en comparación de SERS, es que se pueden hacer imágenes Raman utilizando la punta y extraer información química local de la superficie con una resolución lateral, que depende del radio de curvatura de la punta.

TERS es muy importante, porque puede estudiar los sitios de adsorción de moléculas en superficies (en condiciones ideales de preparación y medición en ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés), lo cual por el momento se encuentra en pleno desarrollo experimental por su complejidad tecnológica de realizar este tipo de experimentos), identificar especies de moléculas en la superficie y estudiar los efectos plasmónicos de nanoestructuras metálicas *ad hoc* fabricadas por litografía electrónica acopladas a la punta del SPM. Es importante hacer notar que la punta utilizada para TERS debe de ser de un metal que facilite la excitación plasmónica (absorción) y sea nanométrica, idealmente de 30-60 nm de radio de curvatura. Para comprender el proceso de amplificación es necesario analizar el factor de incremento que se explica a continuación.

Factor de incremento

La señal Raman es incrementada debido a la combinación de un microscopio de sonda de barrido (SPM), una punta y un espectrógrafo Raman.

El STM sirve para posicionar la punta del campo cercano con precisión sobre la superficie de la muestra. Esta punta es la responsable del efecto físico detrás de TERS; la luz monocromática incidente se acopla a las oscilaciones de los electrones libres en la punta metálica, los denominados plasmones-polaritones localizados de superficie (LSPP). Estos plasmones polaritones producen un campo electromagnético altamente mejorado cerca del vértice de la punta. Simultáneamente, el dipolo inducido se acopla nuevamente a los modos del plasmón de superficie correspondiente de la punta, de modo que también se potencia fuertemente la luz dispersada inelásticamente. El espectrógrafo Raman luego sirve para bloquear elásticamente luz dispersa y para detectar los componentes inelásticos. Estos llevan la información sobre los modos de vibración de la muestra útil para la identificación química.

El factor de incremento en la amplificación de TERS involucra la amplificación de excitación debido a la punta E_{punta} y a la radiación del láser E_{laser} , de tal manera que para el caso de la amplificación producida por la presencia de la punta se puede escribir la amplificación del campo eléctrico como:

$$g = \frac{E_{punta}}{E_0} \quad (2.44)$$

E_0 es el campo eléctrico incidente, dado que el factor de incremento de la intensidad (cuadrado del campo eléctrico) depende tanto de la amplificación producida por el láser y la amplificación producida por la luz Raman (fotones emitidos debajo de la punta), el factor de incremento de la intensidad puede escribirse como:

$$FI_{TERS} = g_{\lambda_{Laser}}^2 g_{\lambda_{Raman}}^2 \quad (2.45)$$

Si la desviación de frecuencia Raman es pequeña, puede considerarse que la amplificación producida por el láser y la señal Raman es la misma, de tal manera que el factor de incremento de la intensidad Raman puede escribirse como:

$$FI_{TERS} \approx g^4 \quad (2.46)$$

Por otro lado, si se asume que el punto del láser al iluminarse lateralmente no es un círculo, sino que forma una elipse y se considera el volumen comprendido por debajo de la punta dependiente del radio de curvatura de la punta, el factor de incremento de la intensidad Raman puede escribirse como [8]:

$$FI_{TERS} = \left(\frac{I_{cc} + I_{cl}}{I_{cl}} - 1 \right) \left(\frac{R_{punto\ laser}}{0,5 R_{punta}} \right)^2 \cdot \cos \alpha \quad (2.47)$$

Donde I_{cc} es la intensidad del campo cercano, I_{cl} es la intensidad del campo lejano, $R_{punto\ laser}$ es el tamaño del láser que irradia la muestra, R_{punta} es el radio de curvatura de la punta y α es el ángulo de irradiación respecto al eje perpendicular a la muestra.

Objetivo principal

Construir un dispositivo mecánico - óptico capaz de medir espectroscopia Raman, y que además pueda acoplarse a un AFM/STM del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM para hacer mediciones de TERS.

Objetivos particulares

Desarrollar el arreglo del sistema óptico y acoplarlo al STM.
Fabricar puntas nanométricas de oro.
Obtener el espectro Raman clásico de un material y moléculas.
Obtener un espectro de TERS.

Capítulo 3

Desarrollo de equipo experimental y mediciones

El sistema desarrollado para realizar experimentos de TERS, se puede dividir en cuatro secciones principales:

- El sistema óptico, el cual permite mandar y recolectar los fotones que generan las señales Raman.
- El sistema mecánico, el cual controla el movimiento del láser para colocar el foco de la lente en la superficie a analizar.
- La punta, la cual entra en resonancia con los plasmones de superficie y genera la amplificación buscada.
- La muestra, que es el objeto de estudio.

En este capítulo, se describen cada uno de estos elementos empleados para el sistema de TERS con el que se realizó este trabajo, asimismo, se mostrarán las mediciones realizadas.

3.1. Sistema óptico

Elementos

En un experimento de TERS, el sistema óptico es el encargado de la emisión y transmisión de la luz que genera la señal Raman. Existen múltiples configuraciones que permiten excitar a una muestra y recolectar la señal de salida. Con el fin de minimizar el espacio ocupado por el sistema óptico fig. 3.1, el sistema fue montado y alineado pieza por pieza, probando múltiples configuraciones de varios elementos disponibles, con el fin de obtener la mayor emisión y recolección posible de los fotones. (fig. 3.2).

La descripción general de cada elemento se enlista a continuación:

- Láser
Emite a 638 nm con una tolerancia de ± 5 nm. Su factor de calidad M^2 es de aproximadamente 1.5 y posee una divergencia de 5 mrad.

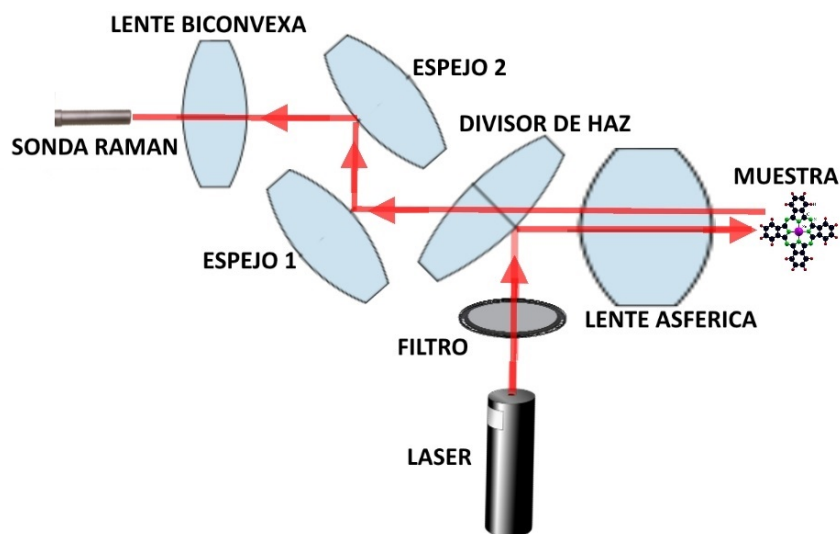


Figura 3.1: El arreglo óptico consiste en un haz cuya intensidad es controlada por un filtro variable continuo, que incide por un divisor de haz que refleja los fotones hacia una lente esférica cuyo foco excita a la muestra. La misma lente capta la señal Raman generada y la envía de nuevo al divisor de haz, que la transmite hacia dos espejos. Estos espejos corrigen la dirección del haz, para que pueda incidir sobre una lente biconvexa que acopla la señal a una sonda Raman. Una vez dentro de la sonda, la señal es enviada a un espectrómetro para su análisis.

- Filtro
Es un filtro variable continuo, que permite la transmisión de luz desde 0 % a 100 %. Su mínima escala corresponde a un grado, donde 0 es la transmisión total del haz. Posee una cubierta que minimiza las reflexiones secundarias.
- Divisor de haz
Tiene una relación de transmisión-reflexión de 50:50. Está diseñado para trabajar en el rango de 400 a 700 nm.
- Lente esférica
Es una lente esférica acromática de alta precisión. Posee una distancia focal efectiva trasera de 16.4 mm. Opera en el rango de 400 a 700 nm. En condiciones óptimas, es capaz de llegar al límite de difracción. Es el núcleo del sistema óptico.
- Espejos
Son espejos de silicio cubiertos de plata, tienen un diámetro de media pulgada. Poseen una reflectancia mayor al 97.5 % para longitudes de 450 a 2000 nm.
- Lente biconvexa
De media pulgada de diámetro, alcanza una distancia focal de 30 mm.
- Sonda Raman
Optimizada para 638 nm. Usa conectores FC para la excitación y SMA 905 para la colección. La señal de salida se dirige hacia un espectrómetro.

En conjunto, estas piezas conforman el sistema óptico del experimento. Para entender mejor el proceso de excitación y recolección, el camino óptico se describe a continuación.

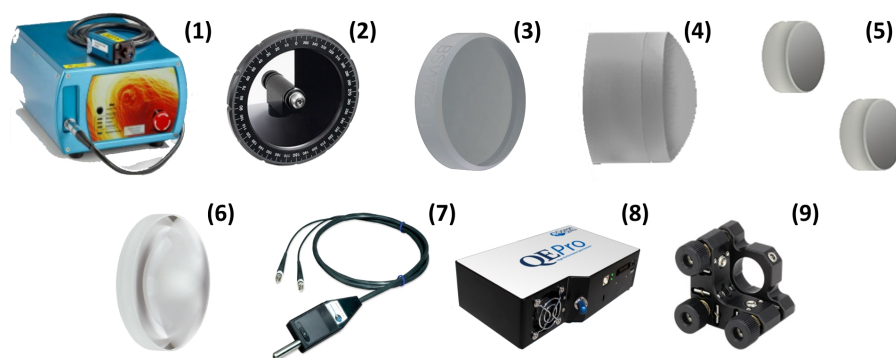


Figura 3.2: Equipo óptico empleado: (1) Láser de 638 nm (Innovative Photonics) (2) Filtro de densidad variable (3) Divisor de haz (5) Espejos (6) Lente biconvexa, (9) Monturas con tres tornillos micrométricos para alinear, (4) Lente esférica al límite de difracción (Edmund Optics), Sonda Raman (Inphotonics) (7), Espectrómetro QE Pro-Raman (Ocean Optics) (8).

3.1.1. Camino óptico

El camino óptico inicia con el láser, la luz que sale de la cabeza del láser que posee una divergencia de 2 mrad. Un haz láser con una divergencia de las características de este diodo puede considerarse como colimado, aun así, se tomó la menor distancia posible entre la cabeza del láser y el divisor para evitar abrir el haz.

Con el fin de tener un control en la intensidad de luz del sistema, se colocó un filtro el cual permite regular la cantidad de fotones que llegan a la muestra. Otro beneficio del filtro, es proporcionar luz de baja intensidad, la cual es útil para alinear el sistema manualmente, ya que el láser usado es de clase III b¹. Es posible una buena alineación con intensidades menores al 50 % del original.

Después de regular la intensidad de la luz, se debe de hacerla incidir en un divisor de haz. Éste elemento óptico está diseñado para transmitir únicamente un porcentaje de la luz que le llega, y reflejar el otro porcentaje. De acuerdo a la configuración seleccionada, la luz al interactuar con el divisor se refleja, de esta manera el haz que llega al siguiente objeto, es posible alinearlos mediante los tornillos micrométricos. Si el divisor se hubiera colocado para transmitir completamente el láser, no sería posible regular el haz mediante los tornillos del portalentes (que sujetan al divisor de haz). Un arreglo construido de ésta manera, haría que la dirección del haz que incide sobre el siguiente elemento (la lente esférica) únicamente dependiera de la dirección inicial de la salida del láser.

Posterior a la reflexión, la luz pasa por la lente esférica para excitar la muestra. El equipo experimental se acopla a un AFM/STM comercial, se requirió una distancia focal relativamente grande (16.4 mm en éste caso), para tener el espacio adecuado para la operación del equipo y la alineación del spot en la superficie próxima a la punta con una cámara CCD. Para una distancia focal grande, la apertura numérica de la lente

¹Los láseres de clase IIIb rondan entre los 5 y 500 mW de potencia. El contacto directo e indirecto con ellos, puede provocar creación de puntos negros y quemaduras en la piel, daños a la retina y una posible combustión de papeles y otros materiales

disminuye, por lo tanto, la cantidad de fotones Raman que se captan por la misma lente también disminuye.

3.1.2. Tamaño del haz

La lente utilizada está diseñada para recibir un haz colimado de hasta 25 mm de diámetro y enfocararlo en un spot de $1.5 \mu\text{m}$ (Fig. 3.3). Se utilizó el haz directo del láser. El diámetro de salida es de 7 mm. Con lo anterior, y de acuerdo a simulaciones, se tiene un diámetro del spot mayor al que la lente puede ofrecer ($\approx 20 \mu\text{m}$ Fig. 3.4), pero lo suficientemente pequeño para realizar mediciones de TERS.

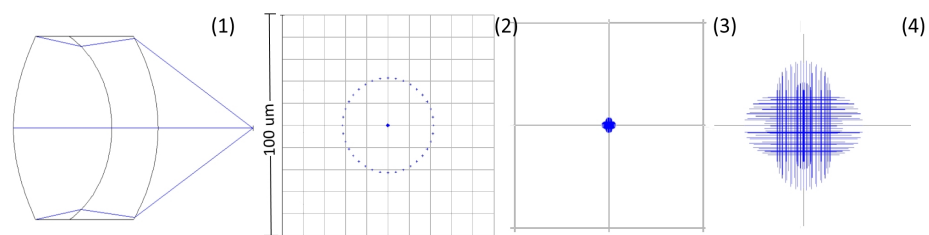


Figura 3.3: Simulaciones del diámetro del punto láser utilizando la lente esférica de precisión. La lente consta de dos superficies que reducen la aberración cromática y esférica (1). Para un haz incidente de 25 mm de diámetro, la lente puede producir un foco de aproximadamente $1.5 \mu\text{m}$ de diámetro. (2-4)

Para determinar el tamaño real (los $20 \mu\text{m}$ que produce la lente esférica), se realizaron varias pruebas para determinar el diámetro del foco producido por la incidencia directa del haz sobre la lente esférica. Las pruebas realizadas se hicieron por un M^2 , Fig. 3.5.

La ventaja de trabajar con un spot de ésta dimensión, radica en la profundidad del foco de la lente, para un diámetro menor, es mayor al que se ofrecería con una incidencia de 25 mm de diámetro, Fig. 3.3. Además, su distancia focal efectiva aumenta un par de mm, Fig. 3.6. Como el sistema óptico se regula con tornillos micrométricos, no se cuenta con la escala suficiente para alinear un foco de profundidad tan reducida, como el que produce un haz expandido. Lo anterior llevó a elegir la salida directa del láser como la fuente original para la lente esférica.

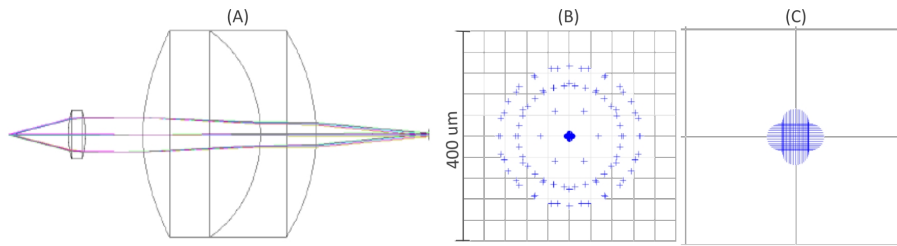


Figura 3.4: Simulación del foco producido por la lente esférica para un haz incidente con las mismas características del láser. Para recrear el haz, se utilizó una fuente puntual que colima la luz mediante una lente biconvexa en otro haz de diámetro similar al del láser moviendo un poco la lente sobre el eje óptico, es posible crear el efecto de la divergencia deseada. De ésta manera, fue posible recrear las especificaciones del láser (A). Se observa un foco mayor al de la fig. 3.3 (B). En este caso se tiene un foco de $20 \mu m$ (C)

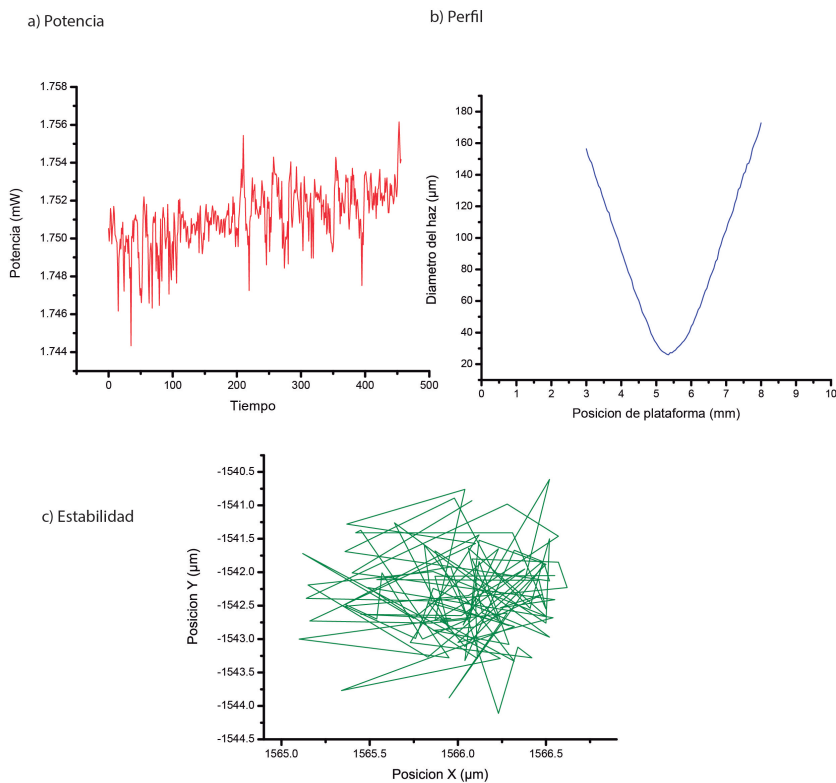


Figura 3.5: Valores del foco de la lente esférica obtenidos por un analizador de haz comercial. Se utilizó el analizador BP209-VIS (Thorlabs) para medir un diámetro del foco que la lente esférica produce al recibir el haz directo del láser. El dispositivo cuenta con una cámara CCD, que hace un barrido sobre el eje óptico por una distancia dada (se eligieron 15 cm de recorrido del sensor) y toma una cantidad de mediciones haciendo un refinamiento en el foco (la medición fue de 100 puntos). Se midió un diámetro de aproximadamente $20 \mu m$ por eje

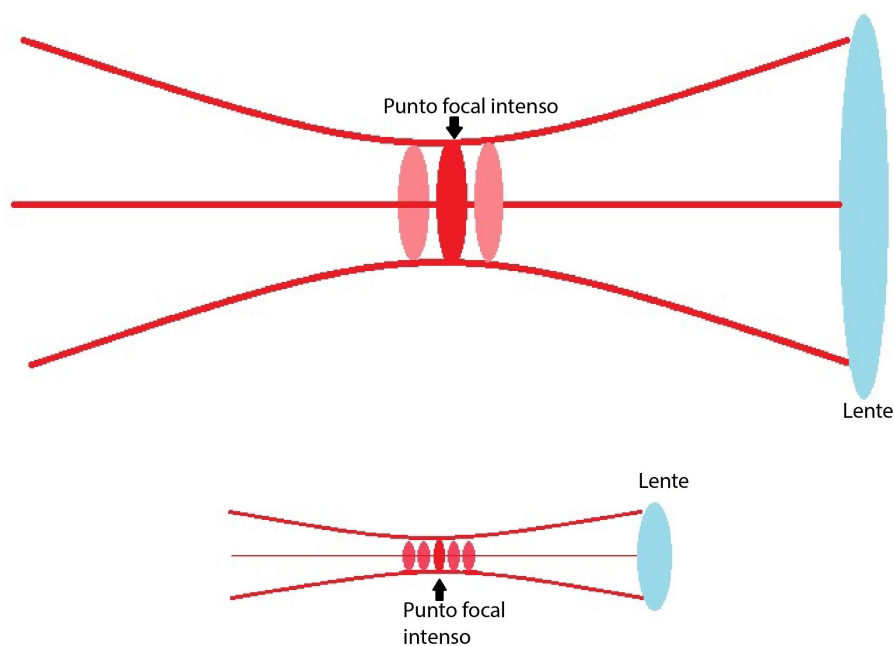


Figura 3.6: Esquema de la profundidad de foco en una lente. Una lente de diámetro grande, crea un foco pequeño con una profundidad reducida. En cambio una lente pequeña, produce un foco mucho más grande con una profundidad de la misma clase. Una lente del tamaño de la lente esférica utilizada, puede considerarse como el caso de la lente grande cuando el diámetro del haz que la incide cubre toda su superficie, o como la lente pequeña si solo cubre una porción.

3.1.3. Recolección

Los fotones Raman que emite la muestra, están localizados en el foco de la lente y regresan a ella para atravesarla en forma de un haz colimado, que se redirige al divisor de haz. El divisor transmite directamente la luz Raman que lleva una cantidad mucho mayor de fotones a 638 nm que no cedieron energía a la molécula. El haz es reflejado por los espejos, que permiten alinear el haz para redirigirlo completamente paralelo y colineal a la sonda Raman.

Para que la sonda Raman maximice la intensidad de la señal que puede recibir, es necesario enfocar la luz de tal manera que entre completamente por la apertura numérica de la lente de la fibra. La apertura de la lente no debe ser estrictamente igual a la apertura de la sonda. Un cono de luz de igual o menor tamaño, funciona de igual manera para lo que se requiere. La apertura numérica de la fibra es de 0.5 y la lente biconvexa, tiene una apertura numérica de 0.41.

El interior de la sonda es un sistema óptico con un filtro pase largo, para eliminar la longitud de onda de excitación de 638 nm. La luz filtrada se envía directamente al espectrómetro para analizar los conteos de fotones (fig. 3.7). Para el arreglo experimental, se utilizó la sonda comercial citada. Ésta sonda cuenta con su propio sistema

de excitación, pero se omitió por producir un foco de $\approx 200\mu m$, que es inservible para hacer mediciones de TERS. La incorporación de un sistema de excitación distinto, permitió conseguir un foco que fuera lo más pequeño con estos componentes. Hay que recordar que un foco de un orden menor a otro genera un factor de incremento 100 veces mayor.

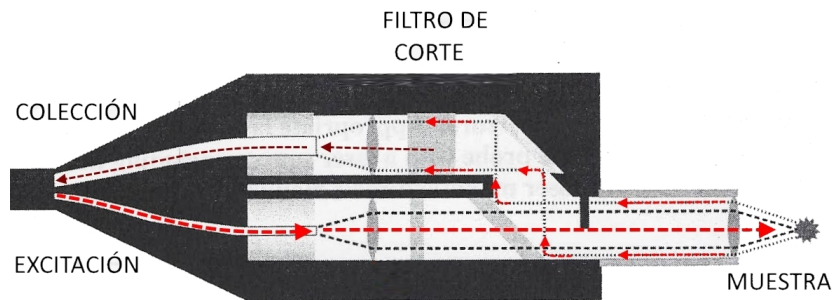


Figura 3.7: Esquema de la sonda Raman utilizada de *Inphotonics*. Ésta sonda está diseñada para trabajar a 638 nm. La sonda posee dos fibras, una de alimentación (excitación) y otra de salida (colección). La fibra de excitación manda y enfoca la luz a la muestra que se desea analizar, para posteriormente ser recolectada mediante un divisor de haz, se dirige la luz hacia un filtro de corte que bloquea la mayor cantidad de fotones a 638 nm, dejando pasar en su mayoría a los fotones Raman. La señal de salida va a un espectrómetro que codifica la información

El montaje óptico debe ser acercado manualmente a las proximidades de la punta del STM, por lo cual, se optó por montar todo el sistema en una placa de aluminio con distribución para tornillos M6. Con lo cual, se logró reducir al máximo el área de esta placa para disminuir el peso que el sistema mecánico debe soportar, así como también para reducir el espacio ocupado por la parte óptica. (fig. 3.8)

Una vez montado en la parte mecánica, se fijó la fibra óptica a la plataforma para evitar posibles movimientos no deseados que puedan desalinearse el sistema. Se fijó de tal manera que no desalineara la recolección de fotones pero se sujetó finamente para no dañar la fibra óptica.

3.2. Sistema mecánico

Consideraciones

Una vez alineada la óptica, es necesario un sistema mecánico capaz de desplazar el montaje óptico a la unión túnel para lograr acoplar el foco del láser a la muestra y la punta del STM. Existen muchos dispositivos que pueden funcionar para montar el sistema óptico, por lo tanto, los puntos que se consideraron para su elección fueron los siguientes:

- Practicidad

Montar el equipo experimental no debe ser una tarea tardada ni laboriosa. El objetivo es construir un dispositivo que sea desmontable (ya que el STM del Laboratorio Central de Microscopía es utilizado por diferentes usuarios y nos

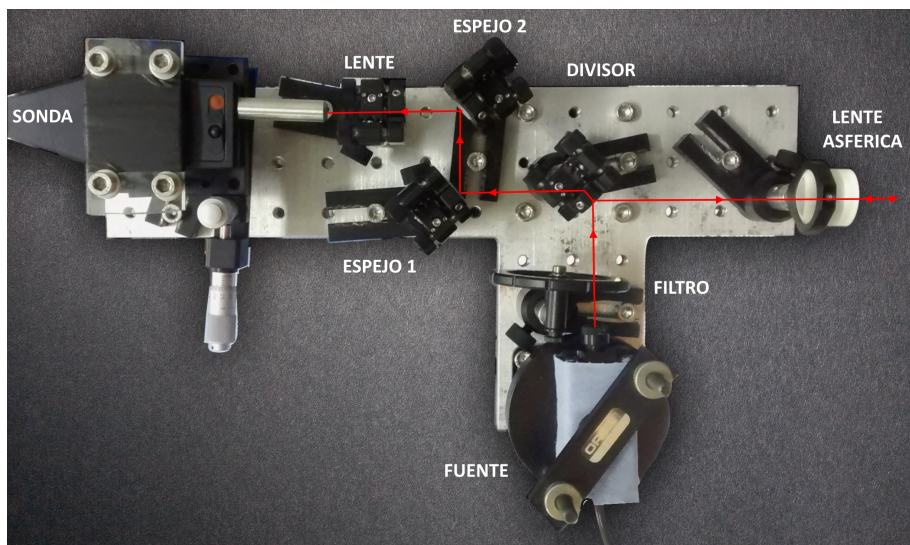


Figura 3.8: Sistema óptico del experimento. Es el mismo arreglo presentado en la Fig. 3.1, con los elementos ópticos seleccionados, montado sobre la placa de aluminio. La placa tiene un largo de 35 cm, un ancho máximo de 17.5 cm, y tiene un peso menor a 2 kg. La lente asférica se colocó lo más afuera posible de la placa, con el fin de tener la menor distancia posible a la punta del STM sin que la placa interfiriera.

es imposible dejar permanentemente acoplado el sistema óptico). El equipo se monta y desmonta a conveniencia, en el menor tiempo posible y de manera sencilla. Los componentes ópticos no pueden ser alineados cada vez que se va a realizar una medición, debido a que el tiempo de uso del STM es limitado.

- **Ligereza**
El sistema opto-mecánico está montado sobre una base de aluminio, la cual permite transportar todo el montaje ya alineado. El peso actual de todo el sistema es de aproximadamente 10 kg.
- **Compacidad**
Además de la óptica, es necesario colocar dispositivos y cables a una distancia relativamente cercana del sistema. Utilizar equipo extenso en espacio, vuelve inestable el sistema al manipularlo.
- **Rigidez**
Se necesitan dispositivos que sean capaces de moverse con la mayor precisión posible y el sistema opto-mecánico debe de ser lo más rígido posible para evitar vibraciones mecánicas y que sea lo suficientemente resistente.
- **Compatibilidad**
Es imposible conseguir un montaje mecánico comercial con las dimensiones y especificaciones deseadas. Por lo tanto, las piezas deben ser compatibles entre sí, para poder formar un solo sistema mecánico. Independientemente del método para unirse, la distribución de las conexiones debe ser precisa.

Durante la selección de componentes mecánicos individuales que forman parte del sistema, se probaron piezas de todo tipo y escala, (inclusive en algunos casos, fue nece-

sario mandar a hacer algunas de ellas) dadas las consideraciones anteriores y después de muchas modificaciones, se logró llegar a tener un sistema que cumple los requerimientos necesarios. A continuación se describe la estructura final de la parte mecánica.

3.2.1. Sistema de referencia

Se utilizaron diversas plataformas, que brindaron la altura adecuada y permitieron mover el sistema en 4 grados de libertad independientes y 3 dependientes. Con el fin de explicar las funciones de cada pieza, se establece un sistema de referencia para indicar los movimientos. El punto $(0,0,0)$, se encuentra en el volumen comprendido entre la punta del STM y la superficie de la muestra Fig. 3.9. Lo más importante del sistema mecánico, es que existen dos sistemas de ejes coordenados, un sistema mecánico mueve toda la plataforma de la óptica sobre la mesa en x,y,z y el segundo sistema de ejes coordenados, mueve el spot del láser en x,y,z para ajusta el punto focal sobre la punta del STM.

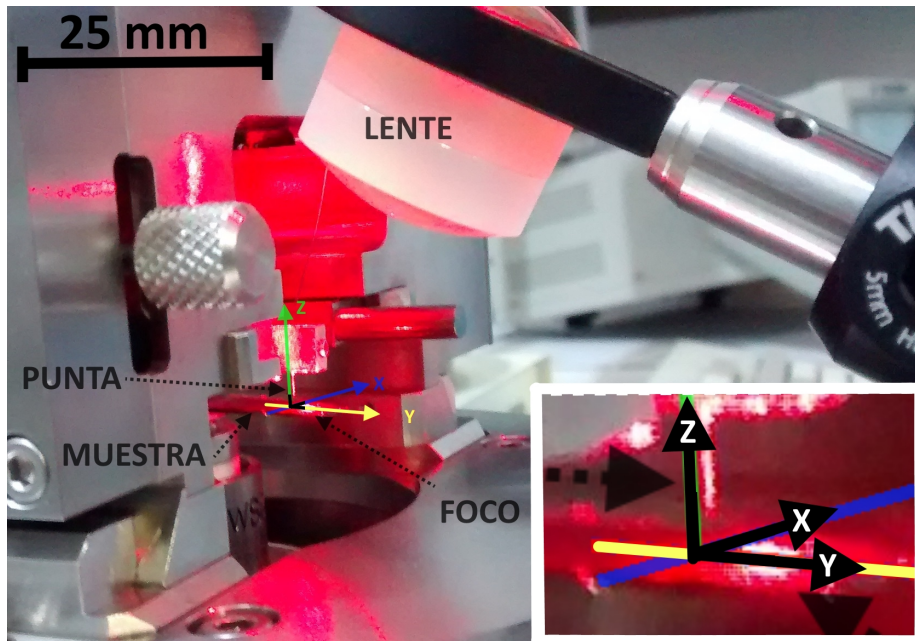


Figura 3.9: Sistema de referencia. La imagen muestra un acercamiento de la zona donde la punta y la muestra interactúan. A partir de este punto, se definen los tres ejes cartesianos principales, con los cuales es posible determinar la posición del foco que produce la lente esférica.

3.2.2. Componentes

La lista de componentes que conforman el sistema mecánico se enlistan a continuación:

- PT1/M
Es una base de traslación que posee un tornillo micrométrico. Brinda un desplazamiento total de 1 pulgada y está graduado cada $10 \mu m$, con 500 micras de

32CAPÍTULO 3. DESARROLLO DE EQUIPO EXPERIMENTAL Y MEDICIONES

traslación por revolución. Se utilizaron dos de estas piezas en la parte inferior del arreglo para controlar los ejes y y z del sistema. La incertidumbre de los tornillos, se toma como la mitad de la mínima escala ($5 \mu m$). La capacidad de carga máxima es de 9 kg en vertical y 4 kg en horizontal, su peso es de 580 g.

- **MT1/M**
Es idéntica a la pieza anterior, excepto en su tamaño y en el rango total de traslación (12.7 mm en vez de 25 mm), con un peso 400 g, esta base puede soportar hasta 40 kg en vertical o 9 kg en horizontal. Su función es regular el movimiento en x .
- **AP180/M**
Es una base con la capacidad de rotar en dos modalidades. Cada 15° en un intervalo de 270° , fijando los niveles por un tornillo que impide la rotación o continuamente, lo cual permite fijar a cualquier grado de inclinación. La desventaja de éste último es que en el modo continuo, la base no puede soportar más de un par de kg, o de lo contrario, el tornillo podría barrerse. La montura tiene una capacidad máxima de 15.8 kg a los 60° de inclinación. La plataforma ajustable contiene un arreglo de huecos para tornillos M6.
- **MAX302/M**
Es un controlador piezoeléctrico. Pesa 1.63 kg y puede soportar hasta un kg. Posee dos funciones, la primera consta de tres tornillos micrométricos que son los responsables de mover el mecanismo en los ejes X,Y,Z, sin embargo, al estar encima del AP180/M, los movimientos en los ejes del sistema de referencia de la muestra, se ven afectados en combinaciones lineales de estos 3. Cada tornillo, brinda un desplazamiento máximo de 8 mm, y una resolución de 200 nm. La segunda función es el control por piezoeléctricos, que permite una resolución en cada eje de 5 nm. El dispositivo piezoeléctrico, genera una corriente linealmente proporcional al desplazamiento, la cual es controlada por un dispositivo externo operable de manera manual o por un software. Para evitar forzar esta pieza, se omite el control piezoeléctrico, dejando únicamente el desplazamiento por los tornillos.
- **Bases**
Son una serie de plataformas que permiten unir el sistema. Como anteriormente se comentó, las piezas no están diseñadas para unirse naturalmente, por lo cual, las uniones no suelen estar posicionadas de la forma que sería más conveniente. Con el fin de corregir esto, dos piezas más fueron incorporadas, la RB13P1/M, la cual permite unir la PT1/M con AP180/M, y la segunda, es una base hecha en el taller del Instituto. Es una pieza de aluminio en forma de L que permite unir dos piezas en un ángulo de 90 grados, ésta pieza tiene cuatro huecos para tornillos M6 distribuidos en los vértices de cada cara, ubicados a una pulgada desde su centro.

En conjunto, estas piezas fueron montadas sobre una placa de aluminio portable, que permite transportar todo el sistema. La base de aluminio tiene huecos para tornillos M6 estandar, y posee una forma que le permite colocarse sobre la mesa que cubre el amortiguador del STM del laboratorio central de microscopía. La forma de la placa, a su vez, sirve como referencia para montar y desmontar el sistema.

3.3. Método de fabricación de puntas

La punta es muy importante al determinar el factor de incremento de una señal de TERS. La estructura y el material de la punta influyen directamente en la calidad de la intensidad de la señal de TERS. En el caso del STM, idealmente se desea un átomo al final de la punta aunque su geometría y forma no son indispensables, en el caso de TERS, debe existir una forma cónica gradual con el mínimo radio de curvatura de tres decenas de nanómetros. Las puntas se fabricaron por un ataque electroquímico [33]. En este proceso, los factores principales que afectan la geometría final de la punta son: la distancia a la que el hilo se introduce en la solución (preferencialmente deben ser un par de milímetros por debajo de los efectos de la tensión superficial, siempre de manera perpendicular), y el voltaje de referencia. Para realizar este proceso, se adaptó un microscopio óptico en desuso a modo de base para colocar la solución, y para regular la posición respecto a la punta y el anillo fijados (Fig. 3.10). El tiempo de reacción de cada punta varía de acuerdo al voltaje y la solución, en el caso del voltaje que utilizamos era de 2.4V y solución 1:1 HCl y etanol con una duración de ≈ 10 min - 15 min.

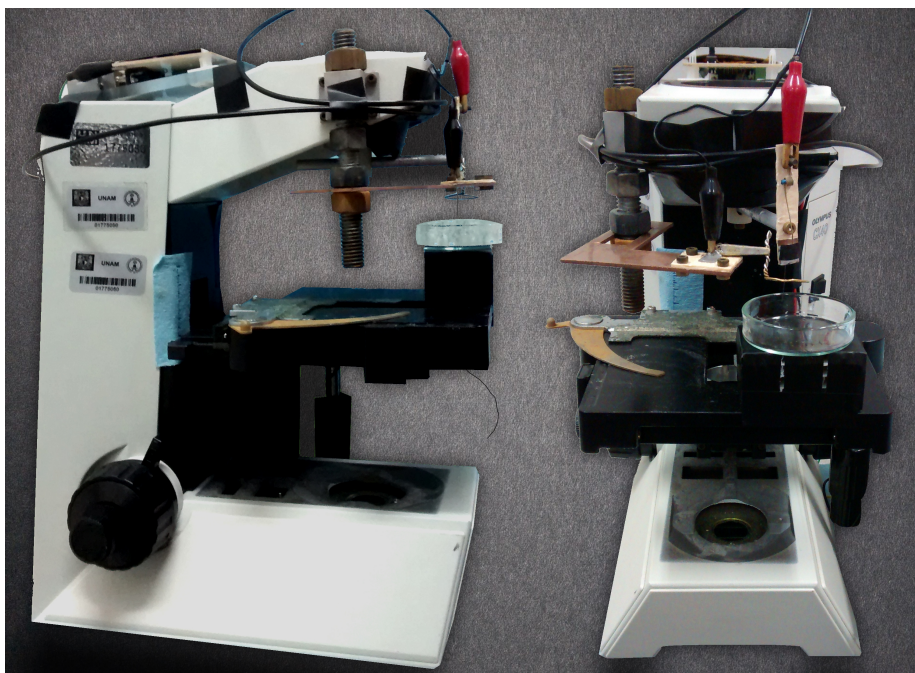


Figura 3.10: Microscopio adaptado para fabricar puntas de TERS.

• Puntas de oro

En un vaso de precipitado, se vertieron aproximadamente 15 mL de etanol (Sigma Aldrich), posteriormente, con una pipeta graduada, se tomaron 10 mL y se sirvieron en la caja de petri, el mismo proceso se repitió para el ácido clorhídrico al 37 % (Sigma Aldrich). Se utilizaron dos circuitos de corte fabricados en nuestro laboratorio, 1) con un tiempo de corte de 7.2 ns 2) 30 μ s, para evitar seguir aplicando el potencial a la punta y destruir su tamaño nanométrico al momento de terminar el ataque electroquí-

mico. Los dos circuitos dieron resultados parecidos, el voltaje que se aplicó a la celda electroquímica fue de 2.4 V y se utilizó un alambre de 0.25 mm de diámetro. Debido a que el oro es un material costoso y escaso, las puntas malogradas se reutilizaron, para lo cual es necesario limpiar las puntas con isopropanol.

Las siguientes reacciones [33] muestran los procesos electroquímicos por los cuales el oro se puede disolver en una solución concentrada de HCl (Fig 3.13) aplicando un voltaje apropiado:

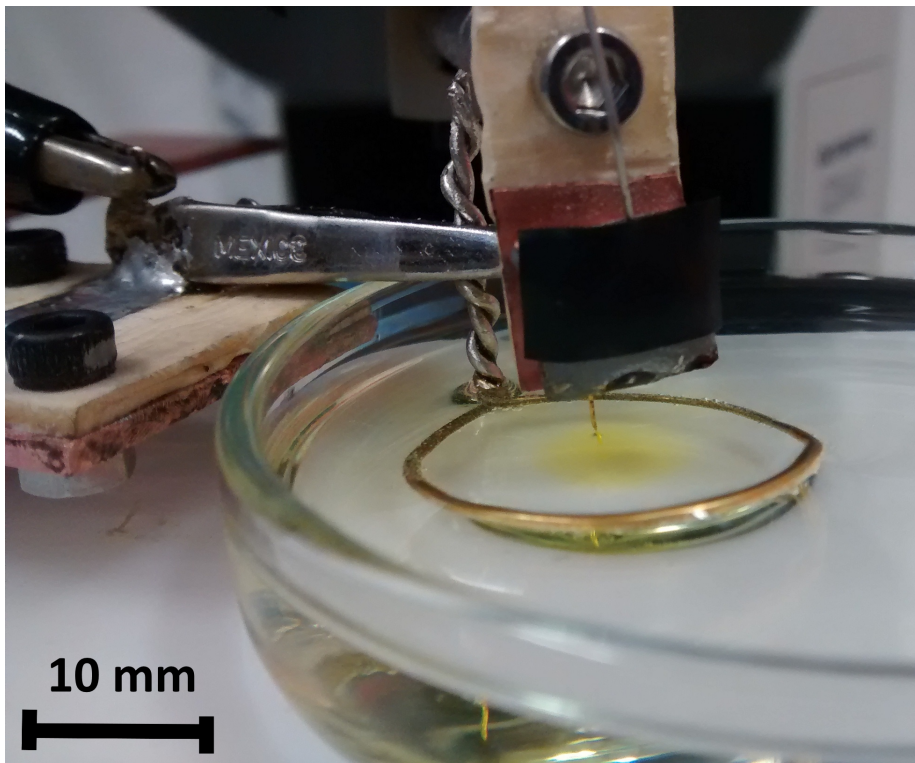
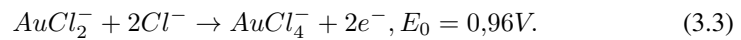
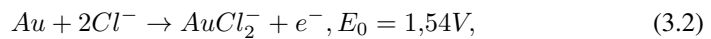
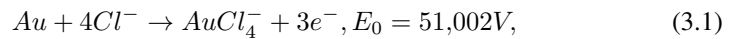


Figura 3.11: Proceso de fabricación de una punta de oro.

De acuerdo a la ecuación obtenida para el factor de incremento de la intensidad de la señal de TERS (2.47), existe una dependencia inversa al radio de curvatura de la punta de la forma R_{punta} , por esta razón, el factor de incremento alcanza un máximo en función de éste radio cuando se tiene únicamente una punta nanométrica menor a 50nm. En el proceso químico de fabricación de las puntas hay un factor físico importante. Este factor surge de la tensión superficial y de la capilaridad de la solución en el que está inmerso el alambre. A una escala cercana a los 100 μm [34], el alambre se afecta por la capilaridad que ejerce la solución. Conforme pasa el tiempo durante el ataque, el radio

del alambre puede reducirse debido a la corrosión en la forma $r(t) = r_0 - ct$ [34], donde C es una constante de corrosión. Se ha mostrado que al reducir el radio de la punta la altura h de la capilaridad se ve disminuida, esto se rige mediante la ecuación:

$$H(t) \approx r(t) \cos \theta_c \log \left(\frac{4a}{r(t)(1 + \sin \theta_c) - \gamma_E} \right) \quad (3.4)$$

θ_c es el ángulo de contacto, γ_E es la constante de Euler y a es la constante de capilaridad que se puede expresar como $a = \sqrt{\frac{\gamma_{AB}}{\Delta \rho_{AB} g}}$, con γ_{AB} la tensión interfacial entre los dos fluidos, $\Delta \rho_{AB}$ la diferencia de presión entre ellos y g la gravedad [34]. La fabricación de las puntas entonces, es un fenómeno que se comportará de distintas maneras según el material.

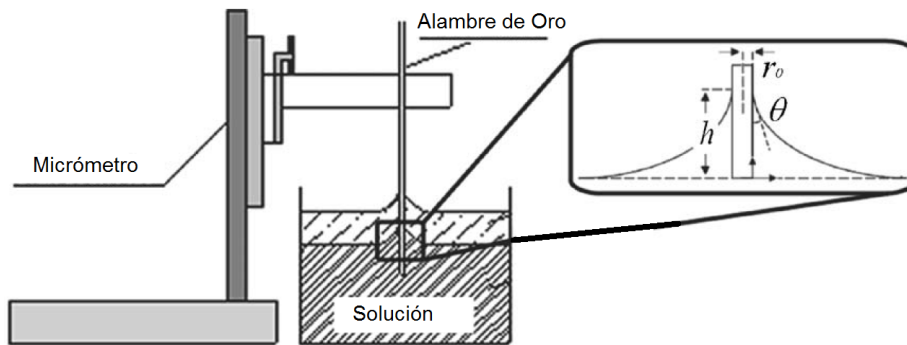


Figura 3.12: Esquema del proceso electroquímico. Al sumergir la punta en la solución, ocurre un fenómeno de capilaridad cuya altura varía en función al diámetro del alambre. Conforme el alambre se corroe, su diámetro disminuye y por consiguiente su altura [34]

Conforme el hilo es atacado, la solución se va contaminando con residuos del metal. Ésta contaminación aumenta la resistencia la corriente que fluye del ánodo (alambre) al cátodo. Como la corriente se mantiene constante, el voltaje que está en la interfaz comienza a aumentar también. Cuándo el hilo de oro está a punto de romperse, la corriente deja de pasar por la solución y ocurre un aumento drástico en la resistencia provocando un voltaje de corte. Al dejar de circular la corriente, el proceso electroquímico se detiene y en la interfaz de la solución queda una punta del alambre.

El potencial aplicado a la punta acelera el proceso electroquímico. Si se logra obtener una punta de las dimensiones correctas, seguir aplicando potencial provocaría una deformación de la misma, por esta razón es necesario regular el corte de corriente cuando la punta esté hecha. Para determinar el momento justo, se recurre a un circuito de corte. Cuando el proceso de corrosión está por concluir, se detecta la interrupción de la corriente por un circuito de corte que apaga el sistema. La corriente del circuito de corte es monitoreada por un transistor de efecto campo (FET), que alimenta a un circuito comparador compuesto de un amplificador operacional de alta velocidad. El FET se utiliza para que el tiempo de respuesta de corte sea lo más pequeño posible ya que si se deja la punta con un potencial aplicado por varios ms la punta se vuelve inservible.

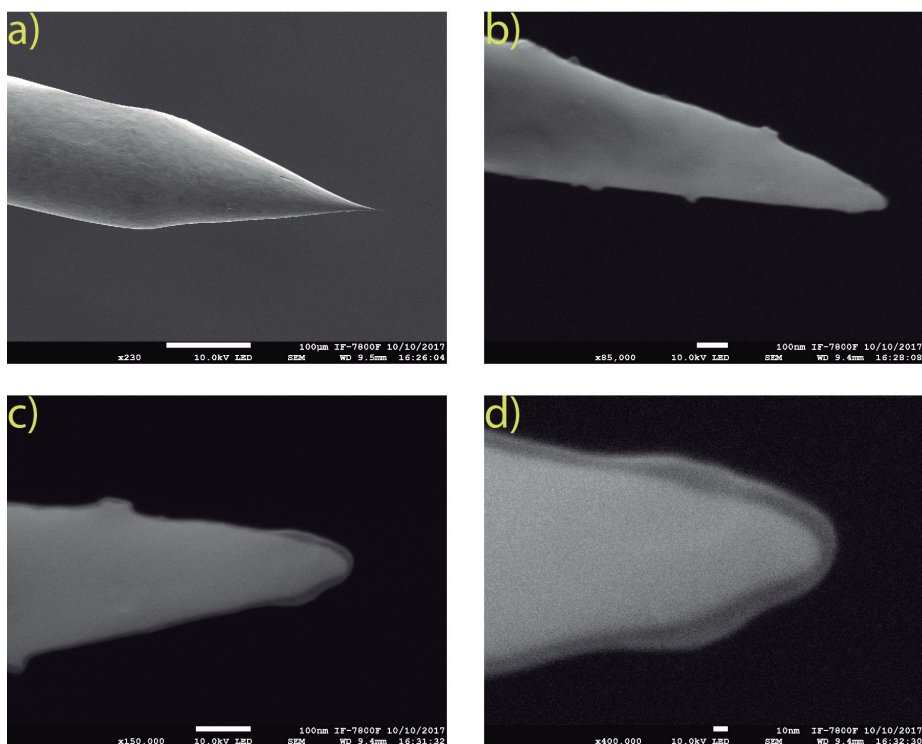


Figura 3.13: Punta de oro con radio de curvatura de 32 nm

3.4. Alineación

Si el punto láser generado por la lente es muy grande, la intensidad del campo lejano será mucho mayor al campo cercano, lo cual ocasionará una pérdida casi total de la señal. Por lo anterior, el ángulo de incidencia del haz, debe privilegiar un campo eléctrico paralelo a la punta y el punto laser el límite de difracción. Este límite es afectado por al menos dos factores: la aberración cromática y la esférica. La aberración cromática, se corrige por un doblete acromático de la lente y la aberración esférica, se corrige por la forma asférica de la lente de enfoque, no se usaron lentes de poca precisión como las utilizadas para acoplar la luz a la fibra. Con todas las consideraciones anteriores, es posible obtener un foco de aproximadamente 20 micras de diámetro. Por lo tanto, el factor de incremento de la señal Raman se logró mejorar en dos órdenes de magnitud, comparado con el factor de un arreglo de lentes estándares o el producido directamente por la sonda Raman.

Es fundamental tener control muy fino de su posición en la superficie de la muestra, lo anterior se logra por medio de los tornillos micrométricos de las bases. Cada pieza utilizada en el montaje mecánico tiene su propia resolución, una vez montado todo el sistema, se tomó la resolución total del sistema en función de las resoluciones individuales de cada componente mecánico. El foco que produce la lente tiene un diámetro aproximado de 20 μm , y se coloca manualmente el punto focal de la lente entre la superficie y la punta por medio de una cámara de CCD, para dar la profundidad y posición correctas debajo de la punta. La cámara CCD, brinda la posibilidad de observar

el punto láser en la proximidad de la punta en tiempo real con una amplificación de la imagen útil para alcanzar la alineación del láser.

La cámara se instaló sobre una base ajustable de movimiento continuo en los ejes lateral (hasta 180°) y vertical (360°), sobre la cual hay dos plataformas de traslación ortogonales entre sí, las cuales permiten un desplazamiento en x,y de hasta 10 mm. La cámara posee una resolución de 1280x1024 pixeles, y tiene adaptado un zoom de 12x, capaz de aumentar de 0.09 hasta 28 veces la imagen, con una distancia de trabajo de 36 a 356 mm. Usando el zoom máximo de la cámara, el área vista es de 1 mm², lo cual es suficiente para poder llevar a cabo la correcta alineación del spot. Todos los elementos están montados sobre una base de aluminio con huecos M6, para poder ser fijados en la placa que soporta todo el sistema mecánico - óptico.

El proceso de alineación, consiste en acercar manualmente la punta por medio de los tornillos micrométricos del STM, hasta una cierta distancia con respecto a la superficie lo suficientemente amplia para poder ser vista por la cámara. Después, se utiliza el control mecánico del set-up para colocar el spot del haz incidente entre la punta real y la reflejada, Fig. 3.14. El ajuste en cada dirección, debe ser lo más preciso posible, por que de lo contrario, el spot queda muy distante de la posición necesaria. Cuando el spot está sobre la superficie debajo de la punta, se minimiza lo más posible, para aproximarse nanométricamente con los piezoeléctricos del STM. Debido a la base general de aluminio acoplada, la posición de la cámara no se ve alterada.

La cámara permite tomar fotos y videos en vivo del evento. Sin embargo, se debe tener cuidado con la saturación de la lente CCD, debido a la intensidad del foco de la lente esférica al utilizar el 100 % de la señal del láser, la cámara sufre saturaciones, este exceso no daña la CCD, pero impide enfocar, y por lo tanto, no se lograría la alineación correcta, por lo anterior, se sugiere enfocar con la mínima intensidad posible y aumentarla al máximo justo antes de comenzar a realizar el experimento de TERS Fig. 3.15.

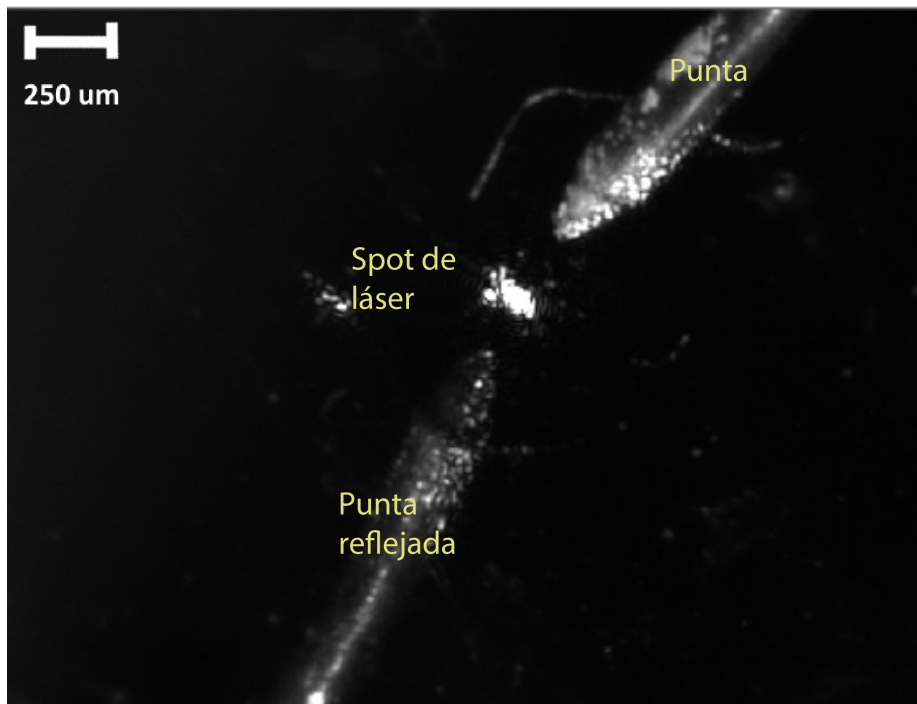


Figura 3.14: Imágenes adquiridas una vez que la punta se aproxima a la superficie, se puede observar a través de la cámara CCD la punta real y la imagen reflejada por la superficie, también se aprecia el punto láser sobre la muestra.

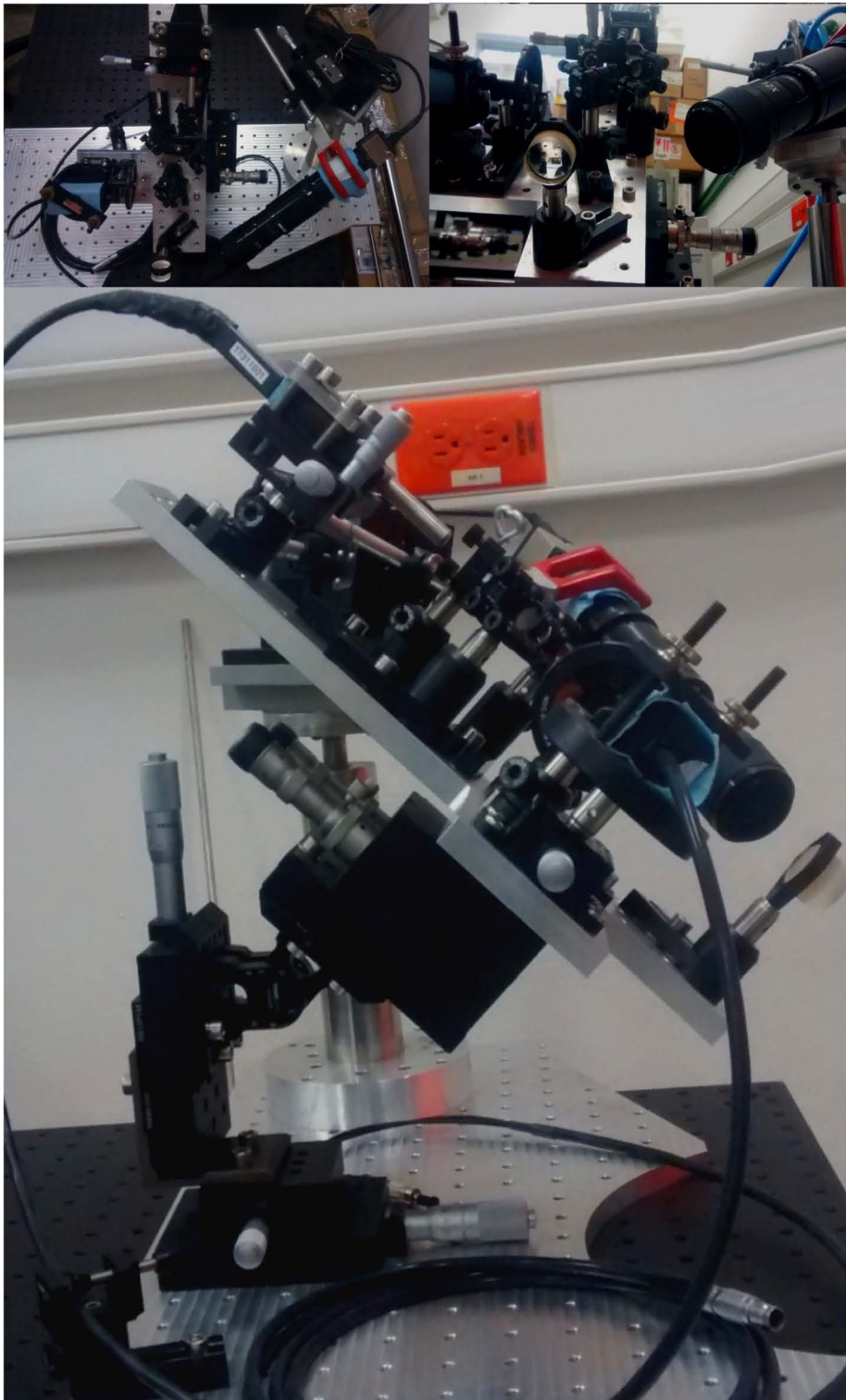


Figura 3.15: Parte mecánica óptica junto al sistema de alineación.

3.5. Medición de espectroscopia Raman clásico de silicio y 4-metilbenciol

Las primeras mediciones del sistema óptico, corresponden a la señal Raman sin amplificar. El primer experimento corresponde a una muestra de silicio, ésta medición se realizó sin la influencia de la punta y sin utilizar el STM. El espectro Raman clásico, Fig. 3.16, da la vibración fonónica del silicio Γ_{25} a 518cm^{-1} bien conocido en la literatura [35].

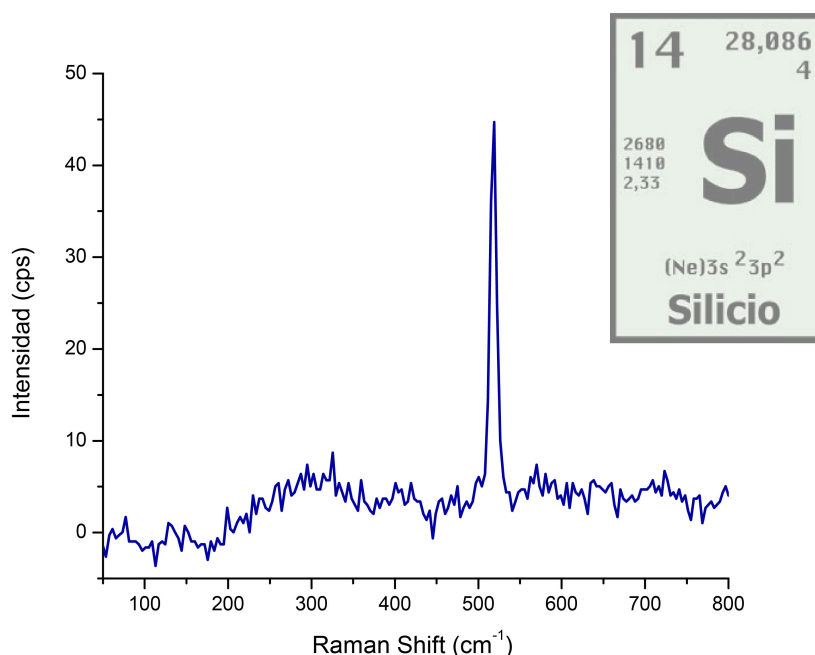


Figura 3.16: Ejemplo de un espectro Raman de una muestra de silicio. El tiempo de exposición de la muestra fue de 1 segundo, se observa la vibración fonónica de 518cm^{-1} .

El sistema óptico también probó su funcionalidad para medir el espectro vibracional de un compuesto orgánico, se expuso la molécula de 4-metilbenciol al punto focal del láser por 1 s, y se obtuvo el espectro vibracional de la Fig. 3.17, este espectro puede compararse con las líneas vibracionales del 4-metilbenciol reportado [36].

3.5.1. Amplificación Raman por STM de óxido de cromo

Para realizar el experimento de TERS, fue necesario mandar a fabricar las muestras por medio de la técnica de bombardeo iónico (sputtering por su nombre en inglés) con el grupo de trabajo del Dr. H. Cruz del Instituto de Física. El bombardeo iónico es una técnica que consiste en lanzar iones a altas velocidades contra la superficie de un material, sobre la que impactan creando defectos, ésta técnica es utilizada para limpiar superficies de contaminantes externos, asimismo, tiene la capacidad de crear láminas delgadas o heteroestructuras (una sucesión de capas finas de diferentes materiales que puede dar lugar a uno nuevo).

3.5. MEDICIÓN DE ESPECTROSCOPIA RAMAN CLÁSICO DE SILICIO Y 4-METILBENCENTIOL41

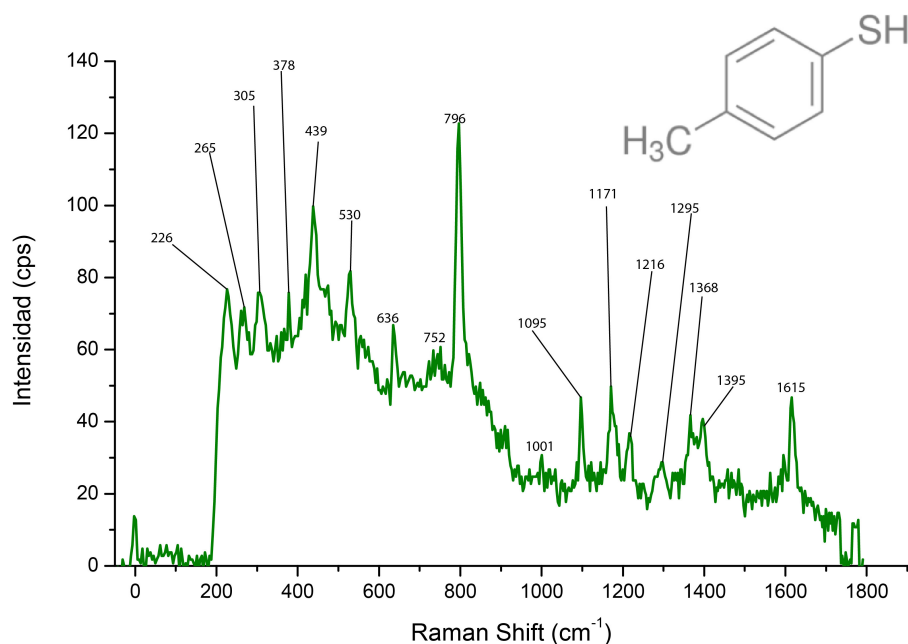


Figura 3.17: Espectro Raman convencional de 4-metilbencentiol, el tiempo de integración fue de 1 s.

En una placa de silicato de aluminio y potasio (muscovita V1), se depositó cromo por medio de bombardeo iónico en una cámara de alto vacío a 10^{-3} mbars. Posteriormente, igualmente por bombardeo iónico, se depositó oro a la mica sobre cromo, obteniendo una película fina de aproximadamente de 200 nm de grosor para cada material.

Antes de iniciar el experimento Raman TERS, la mica se expuso al medio ambiente, y se volvió a calentar en ultra alto vacío a 1000°C , por un lapso aproximado de 10 minutos y se dejó enfriar dentro de la cámara. Una vez que disminuyó la temperatura de la mica, se montó en el portamuestras del STM para observar la superficie de la muestra después de haberla calentado.

Posteriormente, se procedió a estudiar la muestra de la fina capa de óxido de cromo con recubrimiento de oro (calentado a 1000°C), por medio de imágenes de STM Fig 3.19. Se observó que esta temperatura es muy cercana a la del punto de fusión del oro, dado que la muestra se expuso al aire después de su fabricación, y se absorbieron moléculas del ambiente, al calentar la muestra a esta temperatura, muchas de las moléculas orgánicas absorbidas en el oro se destruyeron sobre la superficie y oxidaron el cromo. La fina capa de oro de 200 nm a esta temperatura, formó «racimos» (clusters por su nombre en inglés) metálicos de tamaños que variaban de los 800 nm a los 150 nm con alturas de 120 nm que son muy grandes para generar una señal de amplificación como SERS.

El resultado de TERS del óxido de cromo se observa en la Fig. 3.18, se muestra el

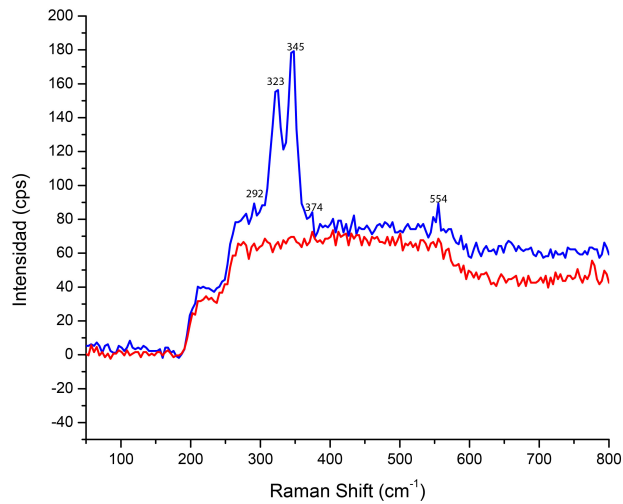


Figura 3.18: Espectro Raman TERS de óxido de cromo, el tiempo de integración fue de 2 s. Como se observa en [37] el espectro tiene picos base muy definidos a 292 cm^{-1} , 323 cm^{-1} , 345 cm^{-1} , 374 cm^{-1} y 554 cm^{-1} ., el análisis detallado de los picos se muestra en el texto.

efecto de posicionar el punto láser en el volumen comprendido entre la punta del STM y la muestra al estar en tunelamiento y con el punto láser alejado de la punta, situado a unos micrometros de distancia de la unión túnel. El espectro muestra líneas espectrales a 292 cm^{-1} , 323 cm^{-1} , 345 cm^{-1} , 374 cm^{-1} y 554 cm^{-1} . Estas líneas espectrales corresponden a las vibraciones del óxido de cromo, se observa claramente en la gráfica el nivel de ruido de la señal cuando no se obtiene TERS (punto de láser fuera de la punta). Los resultados se analizarán a detalle en el siguiente capítulo.

3.5. MEDICIÓN DE ESPECTROSCOPIA RAMAN CLÁSICO DE SILICIO Y 4-METILBENCENTIOL43

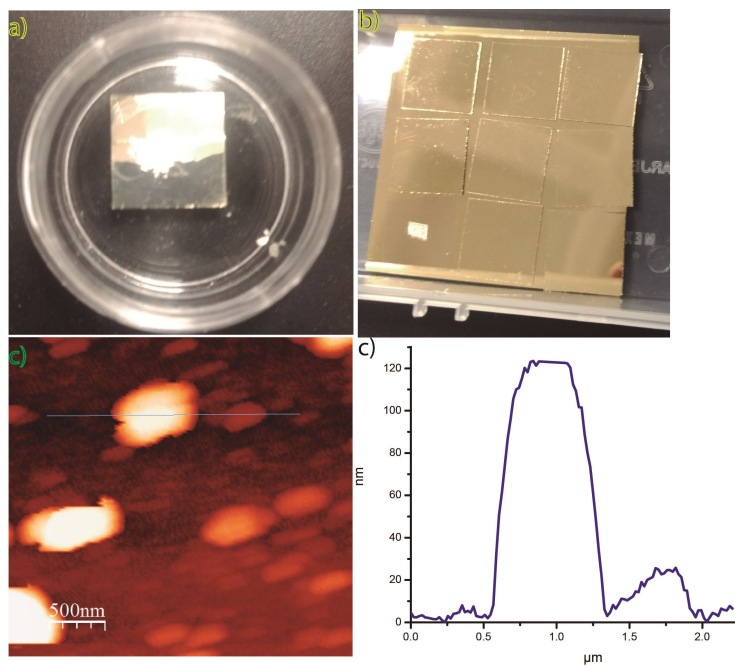
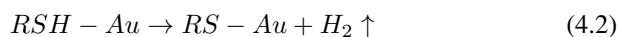
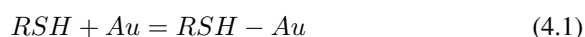


Figura 3.19: a) Muestra de oro calentada a 1000°C , b) muestras de oro fabricadas en el instituto, c) Imagen STM de la muestra, se observa la formación de clusters de oro metálico con dimensiones que van de los 800 nm a los 150 nm, d) perfil de la corrugación de los clusters.oro en cromo

Capítulo 4

Discusión y conclusiones

- Se evaluaron y probaron muchos elementos ópticos, configuraciones, materiales y diseño de algunas secciones específicas, con lo cual, se logró llegar a un diseño estructural adecuado para el sistema mecánico – óptico planeado, el cual tiene la capacidad de acoplarse al STM del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.
- El sistema diseñado permitió obtener el espectro Raman clásico al medio ambiente de muestras independientes de silicio y 4-metilbencentiol.
- Se obtuvo el espectro de una muestra de silicio, debido a que por su pico característico de modo fonónico $\Gamma_{25} = 518\text{cm}^{-1}$ [35], es recurrentemente utilizado para la verificación del correcto funcionamiento en sistemas Raman, el experimento se repitió en varias ocasiones con el fin de demostrar que el sistema diseñado funcionaba. Posteriormente, antes de empezar cualquier tipo de medición (sea Raman clásico o TERS), se hacían un par de mediciones de la muestra de silicio, con el fin de corroborar el correcto funcionamiento del sistema y evitar obtener malos resultados.
- El 4-metilbencentiol se eligió como muestra candidato, debido a su buena solubilidad en etanol, y por ser una molécula con un grupo tiol. Los tioles se adsorben sobre la superficie del metal y, por fuerzas intermoleculares, forman estructuras organizadas en la superficie del oro. Los grupos tiol cubren los núcleos de oro, y además, cambian su estructura geométrica y electrónica [38].



- Se fabricaron y utilizaron puntas nanométricas de oro, con un radio de curvatura aproximado de 30 nm cada una. Para la fabricación de éstas puntas, se utilizó un método electroquímico de corrosión. Cada punta realizada, fue caracterizada primeramente, por un microscopio óptico y posteriormente, por un SEM. Las micrografías obtenidas se analizaron con un software independiente, con la finalidad de conocer los radios de curvatura correspondientes. De acuerdo con las reacciones 3.1 - 3.3, el oro se puede disolver en una solución de HCl aplicando un voltaje apropiado. A gran velocidad estas reacciones

consumen una gran cantidad de Cl^- cerca de la interfaz, lo que lleva a una disminución de los iones Cl^- en esta región. Posteriormente, se formarán óxidos de oro que pasivarán la superficie del oro, lo que provocará una disminución drástica de la corriente de reacción. El rápido reabastecimiento de Cl^- a partir de la solución, facilitará la disolución de los óxidos de oro como $AuCl_4^-$, conduciendo a la reexposición de la superficie de oro a la solución de HCl y, por lo tanto, a un aumento de la corriente de reacción, este proceso ocurre una y otra vez. La evidencia de lo anterior es el cambio periódico de la corriente durante la reacción.

Se agregó una cierta cantidad de etanol a la solución de HCl para reducir el efecto de burbujeo con el objetivo de obtener la superficie de oro lo más lisa posible.

- Se elaboraron muestras de oro sobre cromo por medio del método de bombardeo iónico en mica. Sobre un sustrato de mica, se depositó una capa aproximada de 200 nm de cromo y por el mismo proceso, después se depositó oro, posteriormente se introdujo en una cámara de vacío para ser calentada a $1000^\circ C$ por 15 minutos y por último, se dejó enfriar en la misma cámara. Antes de iniciar el experimento TERS, se obtuvieron imágenes STM de la muestra. La muestra obtenida fue capaz de emitir una señal Raman TERS medible por el sistema construido.
- El resultado principal de esta tesis fue la obtención del espectro Raman TERS de óxido de cromo. De acuerdo a [37], el óxido de cromo presenta cinco picos Raman a temperatura ambiente. De esta referencia, se coincide con el mismo número de picos representativos (5), y en 2 longitudes de onda de estos picos. Una de las diferencias más significativas para la obtención de los resultados diferentes, radica en que en la referencia las muestras se fabricaron bajo una atmósfera de Ar, mientras que las propias se hicieron al vacío y se oxidaron por la destrucción de las moléculas adsorbidas al aire. En [39], se reporta que el pico Raman más representativo y/o de mayor intensidad para óxido de cromo, se encuentra aproximadamente en 540 cm^{-1} ; en nuestro caso, este pico se presenta a 554 cm^{-1} como en el trabajo reportado [40]. Lo anterior puede ser explicado ya que en la referencia se reportan resultados para α -óxido de cromo, lo cual abre la posibilidad a que nosotros estemos trabajando con algún polimorfo de este compuesto.

Haciendo una comparación de los resultados reportados por [40], con los propios, y continuando con la base de 5 picos representativos para el óxido de cromo de la referencia [37], es posible observar que en 4 de 5 picos, hay una coincidencia prácticamente exacta. Sin embargo, en el pico que la comparación no es tan exacta, en nuestro espectro, se presenta un pico a 292 cm^{-1} y ellos reportan a 271 cm^{-1} , lo cual muestra que a pesar de no ser tan precisa, tampoco presenta un desfase significativo, lo cual puede deberse a contaminaciones en la muestra, o la fase del material por mencionar algunas.

En conjunto los resultados citados comparados con los propios, confirman que se obtuvo una señal Raman TERS para óxido de cromo al medio ambiente, con lo cual se cumple satisfactoriamente con los objetivos principal y particulares planteados para este trabajo.

- El espectro Raman TERS se adquirió teniendo la punta en tunelamiento como fuera de tunelamiento (retractando y acercando), con el fin de obtener un factor de incremento de la señal, asimismo, este proceso fungió como medio de

verificación de que la señal obtenida era auténtica de TERS, debido a que al retractar la muestra, los picos más representativos empezaban lentamente a disminuir en intensidad al grado de eventualmente convertirse únicamente en ruido. Para calcular el factor de incremento, se tomaron los picos más representativos del espectro Raman TERS y se compararon con su intensidad original.

Como trabajo futuro se espera disminuir el punto del láser a 1 micra, así como mejorar la apertura numérica de las lentes ópticas, reemplazando la sonda Raman.

Bibliografía

- [1] G. Binnig et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 49, No. 1, 1982.
- [2] G. Binnig et al. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta* Vol. 55, 1982, 1982.
- [3] B.C. Stipe et al. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, Vol. 280, Issue 5370, pp. 1732-1735, 1998.
- [4] C.J. Villagómez et al. Bottom-up assembly of molecular wagons on a surface. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 16848 (2010), 2010.
- [5] S. Cantrill et al. Molecular machines: One-way traffic. *Nature* 479, 208–211 (2011), 2011.
- [6] P.L. Stiles et al. Surface-enhanced raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2008. 1:601–26, 2008.
- [7] S. Schlücker et al. Surface-enhanced raman spectroscopy: concepts and chemical applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014 , 53, 4756 – 4795, 2014.
- [8] B. Pettinger et al. Tip-enhanced raman spectroscopy: near-fields acting on a few molecules. *Annu Rev Phys Chem.* 2012;63:379-99, 2012.
- [9] J. Wessel. Surface-enhanced optical microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 2, No. 9f*, 1985.
- [10] R. Stockle et al. Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 318 (2000) 131-136, 2000.
- [11] M. Anderson. Locally enhanced raman spectroscopy with an atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* Vol 76, No. 21,22, 2000.
- [12] B. Pettinger et al. Surface enhanced raman spectroscopy: Towards single molecule spectroscopy. *Electrochemistry* 68 No. 12(2000), 2000.
- [13] N. Hayazawa et al. Metallized tip amplification of near-field raman scattering. *Opt. Commun* 183 (2000) 333-336., 2000.
- [14] C. Blum et al. Tip-enhanced raman spectroscopy - an interlaboratory reproducibility and comparison study. *J. Raman Spectrosc.*, 2013.
- [15] N. Lee et al. High contrast scanning nano-raman spectroscopy of silicon. *J. Raman Spectrosc.* 2007; 38: 789-796, 2007.

- [16] R. Zhang et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced raman scattering. *Nature* 82, Vol. 498, 2013.
- [17] v E. Van Schrojenstein. Catalytic processes monitored at the nanoscale with tip-enhanced raman spectroscopy. *Nature nanotechnology* Vol. 7, 2012.
- [18] Y. Okuno et al. Tip-enhanced raman investigation of extremely localized semiconductor-to-metal transition of a carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.* 216101 (2013), 2013.
- [19] S. Najjar et al. Tip-enhanced raman spectroscopy of combed double-stranded dna bundles. *J. Phys. Chem. C* 2014, 188, 1174-1181, 2013.
- [20] W. Su et al. Visualizing graphene edges using tip-enhanced raman spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. BJ. Vac. Sci. Technol. B* 31 (4), 2013.
- [21] T. Schmid et al. Performing tip-enhanced raman spectroscopy in liquids. *J. Raman Spectrosc.* 40, 1392-1399, 2009.
- [22] R. Landauer et al. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction (and comment). *J. Math. Phys.* 37, (10), 1996.
- [23] J. Bardeen. Tunneling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 6, No.2, 1961.
- [24] J. Tersoff et al. Theory of the scanning tunneling microscope. *APS Vol.* 31, No.2, 1985.
- [25] P. Sautet et al. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Phys. Rev. B* 38, 12238, 1988.
- [26] A. Smekal et al. Zur quantentheorie der dispersion. *Die Naturwissenschaften.* 11, Nr. 43, 1923, S. 873-875, 1923.
- [27] D. A. Long. The raman effect: A unified treatment of the theory of raman scattering by molecules. *John Wiley*, ISBNs: 0-471-49028-8 (Hardback); 0-470-84576-7 (Electronic), 2002.
- [28] P. Schambach. Tip-enhanced raman spectroscopy in ultra-high vacuum. *Tesis. eingereicht im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin*, 2010.
- [29] N. Peica et al. Tip-enhanced raman scattering along a single wall carbon nanotubes bundle. *Phys. Status Solidi.*, 2010.
- [30] L. Maschio et al. The raman spectrum of grossular garnet: a quantum mechanical simulation of wavenumbers and intensities. *J. Raman Spectrosc.* 2014, 45, 710-715, 2014.
- [31] B. Stuart. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. *Wiley. PP 1-13*, 2004.
- [32] K. Eberhardt et al. Advantages and limitations of raman spectroscopy for molecular diagnostics: an update. *Expert Rev. Mol. Diagn.* 1-15(2015)., 2015.

- [33] B. Ren et al. Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 75, No. 4, 2004.
- [34] F. Bonaccorso et al. Fabrication of gold tips by chemical etching in aqua regia. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 103702 (2007), 2007.
- [35] M. Khorasaninejad et al. Enhanced first-order raman scattering from arrays of vertical silicon nanowires. *Nanotechnology* 23 (2012) 275706, 2012.
- [36] J. Chen et al. Tip-enhanced raman scattering of p-thiocresol molecules on individual gold nanoparticles). *Appl. Phys. Lett.* 92, 093110, 2008.
- [37] J. Mougín et al. In situ raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination. *J. Raman Spectrosc.*, 2001.
- [38] G. Corthey. Estudio de interfases metal-tiol en superficies planas y nanopartículas. *Universidad Nacional de la Plata Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Química*, 2012.
- [39] L. Kotsedi et al. Femtosecond laser surface structuring and oxidation of chromium thin coatings: Black chromium. *Appl. Surf. Sci.*, 2014.
- [40] J. Maslál et al. The raman spectra of Cr_3O_8 and Cr_2O_5 . *J. Raman Spectrosc.*, 2001.