



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS:

“Soportes nanoestructurados para estudios por SERS
(Surface Enhanced Raman Spectroscopy)”

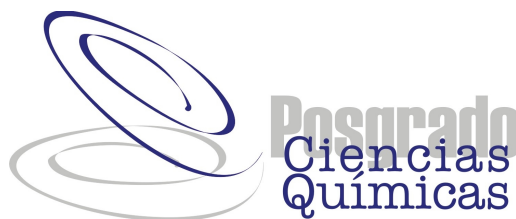
TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

Mediante examen general de conocimientos

PRESENTA

I.Q ESAÚ SOLANO RUIZ



TUTOR: DR. JOSE MANUEL SANIGER BLESA

AÑO: AGOSTO 2009



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.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. José Manuel Saniger Blesa por todo el apoyo que me dio durante la realización de la tesis. *MUCHAS GRACIAS*

A los Doctores Roberto Sato berru y José Ocotlan Flores Flores por las asesorías para llevar a cabo esta investigación que sin su punto de vista valioso no podría haberse realizado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias, por darme la oportunidad de formarme como profesional y como persona.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (CONACyT) por la beca de Maestría otorgada.

Al proyecto **PAPIIT-IN120508** “Estudio de coloides metálicos como sustratos activos en SERS” por el apoyo otorgado.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones durante la revisión de este trabajo.

- Dr. David Díaz Facultad de Química, UNAM
- Dr. Omar Jiménez Sandoval CINVESTAV, Qro.
- Dra. María Elena Villafuerte Castrejón Instituto de Inv. Materiales UNAM
- Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva CCADET, UNAM
- Dr. Marco Antonio Camacho López UAEMéxico

CON MUCHO CARIÑO A:

A mis padres Miguel Solano y Amanda Ruiz y a mis hermanas Juana y Belén así como a mis sobrinos Axel, Roberto y Karla.

A mi abuelita Juana Sorcia (Q.E.P.D) que todavía extraño mucho y a mi prima Adriana por alentarme a seguir adelante.

A mi novia Guadalupe Román por ayudarme a seguir adelante en momentos difíciles y apoyándome en todo momento en mis decisiones.

A Jesús Olmos Espejel por ser mi mejor amigo además de tu apoyo y ayuda, siempre te estaré agradecido por tratarme como un hermano.

A la familia Olmos Espejel por haberme abierto las puertas de su casa y tratarme como un miembro más de su familia, nunca tendré con que agradecer todo lo que me han dado. MUCHAS GRACIAS

A mis amigos Ismael, Fernando, Eloisa, Viviana, Ruth, Roberto y a todos aquellos que han regalado un poco de su tiempo gracias.

Esta tesis fue realizada bajo la dirección de la Dr. José Manuel Saniger Blesa del laboratorio de Materiales y Nanotecnología, del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

Parte de este trabajo fue presentada en:

Centro de Investigación de Estudios Avanzados del I.P.N
3rd Mexican Workshop on Nanostructured Materials
“Obtención de Nanopartículas de Ag y su aplicación en SERS”
Presentación de poster

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
V Congreso Estudiantil” el 15 de agosto de 2008.
Presentación Oral

LI Congreso Nacional de Física
“Obtención de Sistemas Ag/SiO₂ Mediante Irradiación Ultrasónica y su Aplicación como Soporte Activo SERS”
Presentación oral.

Se envió una publicación al *journal of Nano research* “Obtention of silver nanoparticles by sonochemical induced reduction. Application in SERS” el cual está en proceso de arbitraje.

Capítulo I: Introducción

1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Introducción.....	1
1.2.1 Dispersión de la luz.....	1
1.2.2 Dispersión Rayleigh y Raman.....	2
1.2.3 Efecto Raman.....	3
1.2.4 Espectroscopia Raman.....	3
1.2.5 Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).....	4
1.2.6 Mecanismo Electromagnético (EM).....	4
1.2.7 Mecanismo Químico o de transferencia de carga	6
1.2.8 Reglas de selección SERS.....	7
1.2.9 Sustratos metálicos para SERS.....	8
1.2.10 Coloides metálicos como sustratos en SERS.....	9
1.2.11 Reducción sonoquímica de iones metálicos.....	9
1.3 Objetivos.....	10

Capítulo II: Parte Experimental

2.1 Preparación de las muestras(EM).....	10
2.1.1 Coloides de plata	10
2.1.2 Esferas de SiO ₂	11
2.1.3 Esferas de SiO ₂ cubiertas de plata.....	11
2.2 Caracterización.....	11
2.2.1 Pruebas SERS.....	11

Capítulo III: Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de las nanoparticulas de Ag.....	12
3.2 Estudios a temperatura controlada.....	19
3.3 Microesferas de SiO ₂	20
3.4 Microesferas de SiO ₂ recubiertas de plata.....	22
3.4.1 Método 1	22
3.4.2 Método 2.....	24
Conclusiones.....	26
Bibliografía.....	27

1.1 Antecedentes

En los últimos años el estudio de propiedades de agregados de materiales de tamaño nanométrico ha tenido gran impulso. Dentro de esta área de estudio se encuentran las nanopartículas metálicas, cuyas propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, modulables en función de su tamaño y forma le confieren un gran potencialidad tecnológica.

Dentro de estas aplicaciones se encuentra el desarrollo de sistemas de nanopartículas de Ag y Au que encuentran un gran interés como soportes activos en la amplificación de la intensidad de la respuesta de las moléculas adsorbidas en ellos al ser estudiadas por espectroscopía Raman e infrarroja. Este fenómeno da lugar a lo que se conoce como “*espectroscopía Raman amplificada por superficie*” o SERS por su nombre en inglés “*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*”*.

1.2 Introducción

En los últimos tiempos la comunidad científico-tecnológica ha vuelto a centrar su interés en el estudio de algunos sistemas bien conocidos, pero que, bajo determinadas condiciones, presentan propiedades novedosas que podemos calificar como sorprendentes. Este es el caso del estudio de las propiedades de agregados de materiales bien conocidos, pero de tamaño nanométrico. Al día de hoy, es incuestionable que la nanociencia y el estudio de propiedades de nanoestructuras es un tema de absoluta actualidad.

La espectroscopía vibracional es una rama de interés principal para el estudio de una gran cantidad de materiales y de procesos físico-químicos. En el caso específico de la espectroscopía Raman, debido a la baja cantidad de moléculas que presentan el proceso de dispersión Raman, resulta especialmente importante el desarrollo de metodologías dirigidas a incrementar la detección de la señal de las moléculas en estudio.

En este sentido se conoce desde hace más de tres décadas que en determinadas condiciones las moléculas adsorbidas sobre una superficie rugosa metálica, especialmente en el caso de superficies de Ag, Au y Cu, pueden emitir una señal de dispersión Raman amplificada varios órdenes de magnitud. Este proceso se conoce como espectroscopía Raman amplificada en superficie y es generalmente conocida como SERS por sus siglas en inglés. En los últimos años esta metodología ha tenido un resurgimiento importante debido a la capacidad creciente de preparar sustratos nanométricos y dispersiones coloidales de Ag y Au controlando el tamaño y forma de sus nanoestructuras, que se utilizan ventajosamente en lugar de las superficies rugosas.

1.2.1 Dispersión de la Luz

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes (momento dipolar $p = \dots$). Esto lleva a tener

nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que re-emiten la radiación en todas las direcciones (la luz dispersada). Existen dos tipos básicos dispersión elástica: Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh. Dispersión inelástica donde existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente. Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes [1]. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes [1].

1.2.2 Dispersión de Rayleigh y Raman

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares (estructurales) se desean determinar y examinar de la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencias, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh (figura 1) y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman (figura 1). Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

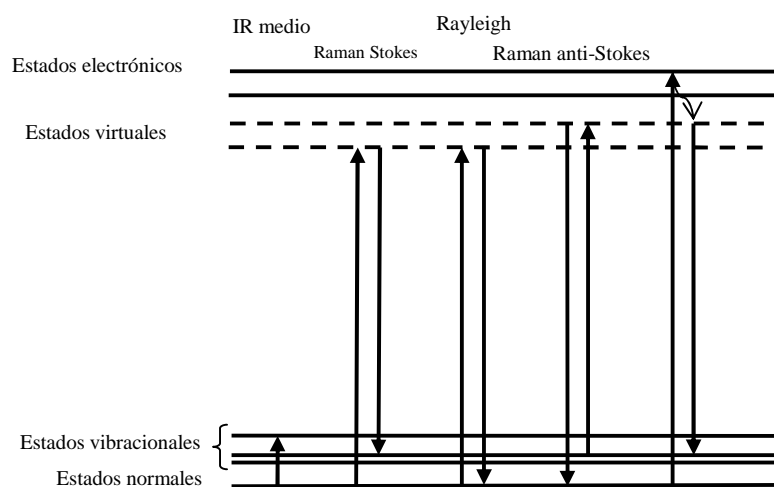


Figura 1.- Diagrama de nivel energético de la dispersión de Rayleigh y Raman [2].

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) es más grande a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula, colisionan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el siguiente proceso: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

1.2.3 Efecto Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, lo que le valió la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh.

En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado y atravesar, él y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su discípulo Krishnan, publicaron su famoso artículo donde describieron este nuevo tipo de radiación secundaria [1].

1.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material a analizar e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, no es destructiva.

1.2.5 Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)*

El SERS de la molécula de piridina adsorbida sobre la superficie de un electrodo de plata sometido a procesos cíclicos de oxidación-reducción, fue detectado por primera vez en 1974 por Fleischmann y etal. [3] ellos justificaron inicialmente la gran señal que observaron simplemente por el aumento del número de moléculas en la superficie debido al incremento del área superficial del electrodo sometido a estos procesos, pero no reconocieron la existencia de un efecto de amplificación intrínseco del sistema. En 1977, dos grupos independientemente notaron que la concentración de las especies no era suficiente para explicar el aumento de la señal y así, cada grupo propuso un mecanismo para la amplificación, los cuales aún constituyen las bases para las teorías modernas del efecto SERS. JeanMarie and Van Duyne [4] propuso el mecanismo electromagnético y Albrech and Creighton [5] propusieron el mecanismo químico o de transferencia de carga.

El efecto SERS se basa en el aumento de la dispersión inelástica (señal Raman), observada en diferentes sistemas formados por moléculas adsorbidas o con una interacción cercana a una nanoestructura metálica rugosa (figura 2), cuya intensidad físicamente excede por un factor de $10^3 - 10^6$ a la que habría que esperar si la molécula no estuviera ligada a la superficie metálica. Otra característica es la marcada dependencia de la intensificación observada con la naturaleza del metal empleado y su morfología superficial, la naturaleza de la molécula a estudiar y un gran número de variables experimentales como concentración, electrodo, etc.

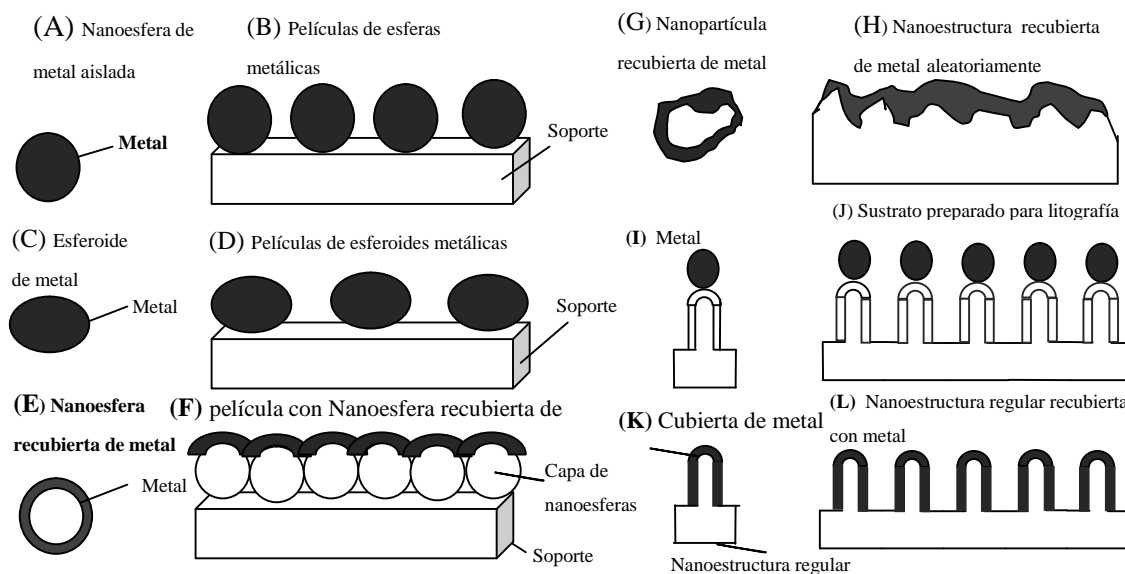


Figura 1.- Varios tipos de SERS activos en nanoestructuras[6].

1.2.6 Mecanismo Electromagnético (EM)

El incremento en intensidad de la señal Raman en superficies rugosas ocurre por la amplificación del campo eléctrico externo incidente. Cuando un haz de luz con una frecuencia adecuada alcanza la superficie de un

* En una buena cantidad de trabajos se hace referencia al “Surface Enhanced Raman Scattering” su traducción sería dispersión Raman amplificada por superficie.

soporte sobre el que se encuentran nanopartículas de Ag, Au o Cu, los plasmones superficiales de estas nanopartículas son excitados y al entrar en resonancia con el campo electromagnético del haz de luz incidente, se produce un efecto local de amplificación de dicho campo. El campo eléctrico dispersado $E_{CD}(\mathbf{r})$ por las nanopartículas metálicas es más grande cuando la frecuencia incidente se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal [7]. El campo electromagnético incidente total que llega a la molécula, situada en posición \mathbf{r}' (figura 3), está compuesto no solamente de la radiación que incide directamente en la molécula $E_i(\mathbf{r}', \omega_0)$, sino también del campo que a la misma frecuencia, es dispersado por el propio metal, $E_{LM}(\text{ligante-Metal})(\mathbf{r}', \omega_0)$ el cual fue descrito por Mie [8].

Además, para que la dispersión ocurra, las oscilaciones del plasmón deben ser perpendiculares a la superficie; si están en el plano de la superficie, la dispersión no ocurriría. Debido a lo anterior las superficies rugosas o arreglos de nanopartículas son especialmente adecuados para experimentos SERS, ya que esas superficies proveen un área en la cual se localizan esas oscilaciones colectivas [9].

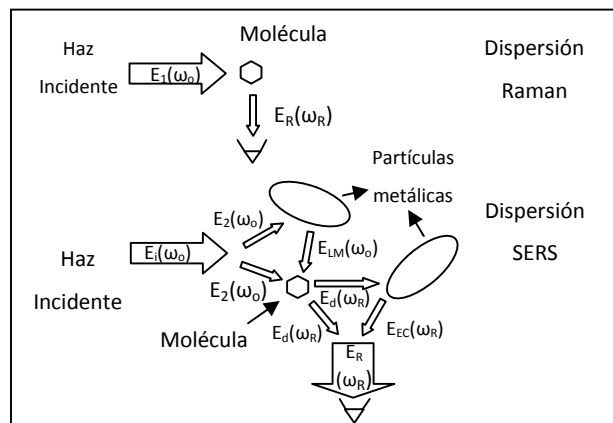


Figura 3.- Procesos de dispersión Raman e ausencia (arriba) y en presencia (abajo) de partículas metálicas esféricas [7].

La luz incidente en una superficie metálica puede originar una variedad de fenómenos complejos, aunque la complejidad de esta situación puede ser minimizada en el caso de que las superficies presenten dimensiones características mucho más pequeñas que la longitud de onda de la luz, ya que en este solo caso la contribución dipolar será reconocida por el sistema. El término dipolar contribuye a las oscilaciones del plasmón, lo cual conduce como ya se indicó a la amplificación de la dispersión Raman. Inicialmente el campo amplificado magnifica la intensidad de la luz incidente sobre la molécula y por lo tanto incrementa su señal de dispersión Raman.

El modelo electromagnético predice un factor de intensificación (G) de la señal Raman del orden de 10^6 , que coincide bastante bien con los valores experimentales encontrados para G , de la ecuación $G = \frac{I_R}{I_R^0}$ donde I_R es la intensidad del campo eléctrico dispersado inelásticamente en el punto \mathbf{r}' , I_R^0 es el valor de la intensidad en ausencia del metal [4].

Este modelo también predice la dependencia del fenómeno con la naturaleza del metal (de manera que sólo Ag, Au y Cu son capaces de dar lugar a una intensa dispersión SERS), así como la dependencia del efecto con la forma y el tamaño de las partículas (lo que está de acuerdo con la necesidad de una superficie rugosa y la necesidad en coloides de una agregación de los mismos); y finalmente predice también la dependencia del factor de intensificación con la distancia a la superficie metálica, tal como ha podido ser puesto de manifiesto con moléculas de gran tamaño. Otras importantes propiedades del efecto SERS que es capaz de explicar este modelo son: la despolarización de la dispersión elástica e inelástica que se genera en el sistema, y la considerable atenuación de la fluorescencia debida a la molécula adsorbida [10].

1.2.7 Mecanismo Químico o de Transferencia de Carga (CT).

Mientras que el mecanismo EM está presente en toda experiencia SERS, el mecanismo CT puede o no actuar dependiendo de las propiedades del complejo superficial. A pesar de ello, hay dos características del SERS que no son suficientemente explicadas por el mecanismo electromagnético (EM) [5].

La primera de ellas es la dependencia del SERS con la naturaleza de la molécula. En efecto, en el mecanismo EM el papel fundamental es desempeñado por el metal, por su superficie, por lo que la intensificación observada debería ser similar para dos moléculas diferentes y ya se ha mencionado que esto no es así.

La segunda característica no explicada por el efecto EM es la dependencia observada de las intensidades, especialmente de las intensidades relativas SERS, con el potencial del electrodo (figura 4). Esta dependencia ha sido explicada suponiendo una interacción directa entre el metal y la molécula prueba para dar lugar a una orientación superficial preferente de la molécula, que puede cambiar al variar el potencial eléctrico de la interfase. Esta hipótesis está avalada por los resultados de experiencias electroquímicas de las que se deduce que las moléculas se dirigen sobre el electrodo dependiendo del exceso superficial de carga que es controlado por el potencial eléctrico de la interfase [5].

Por lo anterior, actualmente se acepta que existe otro mecanismo adicional que se conoce como mecanismo químico. Este mecanismo supone que la formación del complejo superficial (M-A) entre una molécula (A) y un metal (M) puede presentar nuevas transiciones electrónicas, diferentes de las del propio metal o de la propia molécula. Estas nuevas transiciones electrónicas, si la energía del fotón láser coincide o está muy próxima a la de una transición electrónica permitida por el mecanismo de radiación de dipolo eléctrico se está en condiciones de resonancia Raman, en donde la molécula es excitada hasta un estado que generalmente coincide con el singlete excitado; en este caso el espectro Raman se ve intensificado [5].

Mientras que los cálculos realizados sobre modelos basados en el mecanismo EM predicen que la intensificación puede llegar a actuar incluso en moléculas situadas a distancias significativas (100 Å) de la superficie, el mecanismo CT se limita a aquellas que se encuentran adsorbidas directamente sobre el metal. Se trata de un fenómeno limitado a especies situadas en la primera capa de adsorción, con la consiguiente formación de un enlace químico (mecanismo químico) con el metal [11].

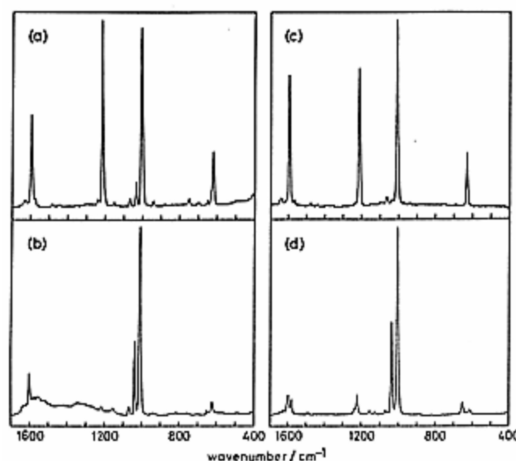


Figura 4.- (a) Espectro Raman de piridina registrado en medio acuoso y espectros SERS registrados en (b) coloide de plata, (c) coloide de cobre y (d) electrodo de plata [12].

1.2.8 Reglas de selección en SERS

El nombre de espectroscopía Raman amplificada por superficie, implica que proporciona la misma información que la tradicional espectroscopía Raman, simplemente con una señal mucho mayor. No obstante si bien los espectros de la mayoría de los experimentos de SERS son muy similares a los espectros clásicos de Raman sin amplificación, a menudo hay diferencias en el número de modos presentes en ellas. Algunos modos que no se encuentran en el tradicional espectro Raman pueden estar presentes en el espectro SERS, mientras que otros modos pueden desaparecer.

Las modalidades observadas en cualquier experimento espectroscópico están dictadas por la simetría de las moléculas y por lo general se resumen por normas de selección. Cuando las moléculas son adsorbidas en una superficie, la simetría del sistema puede cambiar, modificando ligeramente la simetría de la molécula, lo que puede dar lugar a diferencias en la regla de selección [13].

Una forma común de selección en la que se modifican las normas surge del hecho de que muchas moléculas tienen un centro de simetría característico que puede perder cuando son adsorbidas en una superficie. La pérdida de un centro de simetría elimina los requisitos de la regla de exclusión mutua, que dicta que los modos sólo pueden ser activos en Raman o infrarrojo. Así pues, los modos que normalmente sólo aparecen en el espectro infrarrojo de la molécula libre pueden aparecer en el espectro SERS [8].

La simetría de una molécula puede ser modificada en diferentes formas, dependiendo de la orientación con la que la molécula se adhiere a la superficie. En algunos experimentos, es posible determinar la orientación de adsorción a la superficie del espectro SERS, ya que los distintos modos estarán o no presentes en función de la forma en que la simetría se modifique [14,15].

1.2.9 Sustratos metálicos para SERS

La mayoría de los sustratos de metales usados para SERS caen cualitativamente dentro de varios grupos: metales de transición (p. ej. Ni, Pd, y Pt) dentro de estos se encuentran los metales acuñables (por ejemplo Ag, Cu y Au) y por último los metales representativos (p. ej. Al, Na y K). Los modelos de sustratos SERS generalmente se usan microesferas de metales las cuales adsorben las moléculas de interés en su superficie. Una explicación del mecanismo de resonancia dentro del modelo electromagnético se obtiene considerando la solución electrostática para nanosistemas donde las dimensiones de las partículas son mas pequeñas que la longitud del láser, una condición conocida como la “aproximación de Rayleigh” donde el campo eléctrico efectivo dentro de una partícula (E_e) esta dado por:

$$E_e = \frac{1}{1 + [\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0 - 1]A} E_{inc}$$

donde A es el factor de polarización E_{inc} es el campo incidente fuera de la partícula, $\varepsilon(\omega)$ y ε_0 son las constantes dieléctricas del bulto y los alrededores del metal.

E_e es máxima cuando el valor del denominador en la ecuación es igual a cero cuando $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0(1 - 1/A)$, una condición a la cual corresponde la resonancia del plasmón de superficie. Las constantes dieléctricas $\varepsilon(\omega)$ del metal son expresadas como valores complejos $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$. Para pequeñas esferas, la expresión de E_e puede ser aproximada por:

$$E_e = \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_0} E_{inc}$$

la ecuación indica que la resonancia del plasmón ocurre cuando la parte real del denominador es cero (la parte real de $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_0$), a esta condición de resonancia E_e es grande y la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)$ es pequeña.

Los metales como el oro la plata y el bronce son usados en SERS porque cumplen estas condiciones de la ecuación anterior en la región del visible, por esta razón con excitación con longitud de onda en la región del visible, el fenómeno SERS ocurre más eficientemente en superficies de metales preciosos [6].

Hay un número importante de variables experimentales que afectan el factor de amplificación, entre ellas pueden citarse las siguientes: propiedades dieléctricas del metal; propiedades dieléctricas del medio con el cual la superficie hace contacto (por ejemplo electrolitos, vacío, etc.); morfología de la superficie; distancia molécula-superficie; frecuencia de excitación, etc. [16].

1.2.10 Coloides de metales como sustratos en SERS

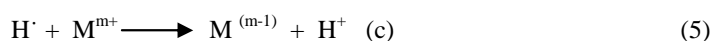
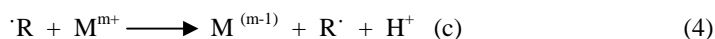
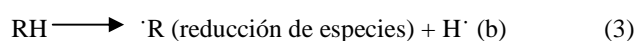
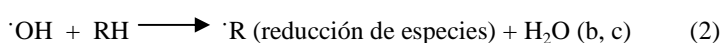
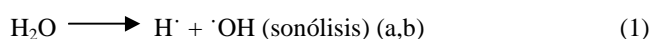
Como se mencionó anteriormente, los coloides metálicos son utilizados como sustratos en SERS. A continuación se describirán estos sistemas con mayor detalle, ya que son los usados en este trabajo. Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema físico-químico compuesto por dos fases: una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas; se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que la mayoría de las moléculas. Estos coloides metálicos no están formados por compuestos químicos con un enlace metal-metal bien definido y con una determinada nuclearidad, sino que son racimos de átomos rodeados en ocasiones de una corteza protectora o estabilizadora que evita la aglomeración.

Lo que realmente caracteriza a las suspensiones coloidales es el tamaño de las partículas o macromoléculas en suspensión, el tamaño de las partículas en suspensión en los coloides es intermedio entre los tamaños de las disoluciones verdaderas y las suspensiones, estando comprendido entre 5 nm y 1 μm [16], aunque estos límites son flexibles.

1.2.11 Reducción sonoquímica de iones metálicos

La reducción sonoquímica de iones metálicos es una técnica muy limpia y sencilla para preparar nanopartículas [17-19]. En sonoquímica, deben considerarse fundamentalmente tres zonas en la que se pueden darse los procesos responsables de las reacciones involucradas; (a) al interior de las burbujas que cavitan en el líquido, (b) la región interfacial entre las burbujas y el seno de la solución, (c) el seno de la solución.

Las siguientes reacciones básicas pueden ser propuestas para explicar el mecanismo de reducción:



En la región (a), se generan altas temperaturas (varios miles de grados) y altas presiones (varios cientos de atmósferas), y el vapor de agua es pirolizado dando lugar a radicales hidrógeno e hidroxilo (1). En la región (b) tiene lugar la descomposición térmica de los solutos, y se tiene una alta concentración de radicales

hidroxilo. En el seno del líquido (c), las reacciones de los solutos se producen en condiciones cercanas a las ambientales (4-6). RH denota un aditivo orgánico en la solución preparativa; en algunos casos puede referirse a agentes estabilizadores.

Uno de los efectos del ultrasonido es la formación de puntos calientes (hot spots) con temperaturas transitorias de aproximadamente de 5000 K, presiones de 1800 atm, y velocidades de enfriamiento en exceso de 10^{10} K/s. Estos puntos calientes son muy favorables para la formación de átomos de hidrógeno, los cuales son preparados a altas presiones y temperaturas [20].

Objetivos

- Obtener nanopartículas estables y con distribución estrecha e unimodal, mediante reducción sonoquímica de iones de Ag en medio acuoso y su aplicación como soporte en SERS.
- Obtener esferas de SiO₂ mediante irradiación ultrasónica e inducir el crecimiento de nanopartículas de Ag sobre la superficie de estas, para la formación de nanocompositos tanto en solución como en sólido y determinar su aplicación como soporte en SERS.
- Realizar estudios con piridina como molécula prueba en los análisis SERS, para determinar la mínima cantidad detectable, máximas amplificaciones, efectos del agente dispersante (NaCl) y el mejor coloide de Ag obtenido por irradiación como soporte activo en SERS.

2.- Parte Experimental

La radiación ultrasónica se realizó con un equipo Cole Parmer modelo CPX de 600 watts, 20 KHz trabajando al 33 % de su amplitud máxima. Los primeros ensayos se realizaron sin control de temperatura, la cual se le dio seguimiento que permitió observar que los coloides alcanzan una temperatura máxima de 343 ± 2 K a los 20 min. de irradiación ultrasónica y manteniéndose hasta los 90 min. que dura la reacción sonoquímica. También se obtuvieron los coloides manteniendo la temperatura constante a 273 ± 2 K y 298 ± 5 K, mediante una cámara con un enfriador y una bomba para mantener el flujo a la temperatura deseada.

2.1. Preparación de la muestras

A continuación se describen esquemáticamente los pasos seguidos para la preparación de los dos tipos de muestras utilizados en este trabajo.

2.1.1. Coloides de Plata

Se pesaron 8.49 mg AgNO₃ y 14.7 mg del reductor Na₃C₃H₅O (COO)₃ (citrato de sodio, el cual se describirá posteriormente como *CiNa*), y se disolvieron en 50 mL de agua tridestilada (conc. de la solución 1 m M). La disolución se coloca en la sonda de irradiación ultrasónica (abreviada a partir de aquí como *US*) y se deja reaccionar por 30, 60 y 90 min (20 Mhz, 200 watts).

2.1.2 Esferas de SiO₂

Síntesis de microesferas de SiO₂ se obtuvieron mediante dos métodos: el primero por agitación magnética (método Stöber-Fink-Bohn [21]) y el segundo por irradiación ultrasónica. Método de Stöber: Se disolvieron 1.5 mL de Si(OCH₂CH₃)₄ (tetraetil-ortosilicato, el cual se describirá como TEOS de aquí en adelante) en 50 mL de etanol y se añaden 3 mL de NH₄OH (25 %, 0.91grs/mL), para basificar el medio manteniéndolo en agitación magnética durante 3 horas.

Irradiación ultrasónica: se disolvieron 1.5 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS) en 50 mL de etanol y se añadieron 3 mL de NH₄OH (25 %, 0.91 g/mL), para basificar el medio, irradiándolo con ultrasonido por 60 min (20 Mhz, 200 watts)

2.1.3. Esferas de SiO₂ recubiertas de plata

Para la síntesis de estos compositos se probaron varios métodos de reacción, todos basados en la reducción sonoquímica:

I.- Se mezclaron 50 ml del coloide de Ag (30, 60 y 90 min) preparada según se describió anteriormente y 50 mL de la dispersión de esferas de SiO₂, obteniéndose una dispersión (0.5 mM) agua-etanol que se sometió a irradiación ultrasónica (20Mhz, 200 watts) durante 30 min.

II.- Se centrifugó la dispersión de SiO₂ a 40000 rpm durante 10 min, obteniéndose polvos de color blanco (0.34 g, 85 % rendimiento). Las esferas así separadas, se adicionaron a la solución de AgNO₃ y CiNa (citrato de sodio) 1mM y se colocó en la sonda de ultrasonido durante 30, 60 y 90 min (20 Mhz, 200 watts).

2.2. Caracterización

Las suspensiones coloidales fueron analizadas usando un espectrómetro UV-Vis modelo DT 1000 CE. Las imágenes de Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM) fueron obtenidas del equipo JEOL operando a 90 kV. Para ello se prepararon las muestras dejando caer una gota de coloide sobre la rejilla de cobre enlazada a carbón y dejando secar el agua a temperatura ambiente.

2.2.1. Pruebas de SERS

Una disolución de piridina 10³ ppm (0.25 mL) se le agrego a un coloide de Ag 1 mM (0.20 mL) conteniendo NaCl 5 mM (0.05 mL). El espectro Raman del coloide final se obtuvo usando un equipo Nicolet Almega XR Dispersive (láser Nd YAG 532 nm, tiempo de exposición 5 s, potencia del láser 100 %, apertura de 50 pinhole μm).

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las nanopartículas de Ag

Alícuotas de la solución precursora de nanopartículas de plata, se irradiaron (20 Mhz, 200 watts) por tiempos variables hasta 90 min (figura 5, se muestran algunos de ellos) sin control de temperatura, para determinar los tiempos de irradiación para los cuales se obtendrían las muestras representativas donde cambio en la banda absorción del plasmón para elegir los coloides estudio como substratos para SERS.

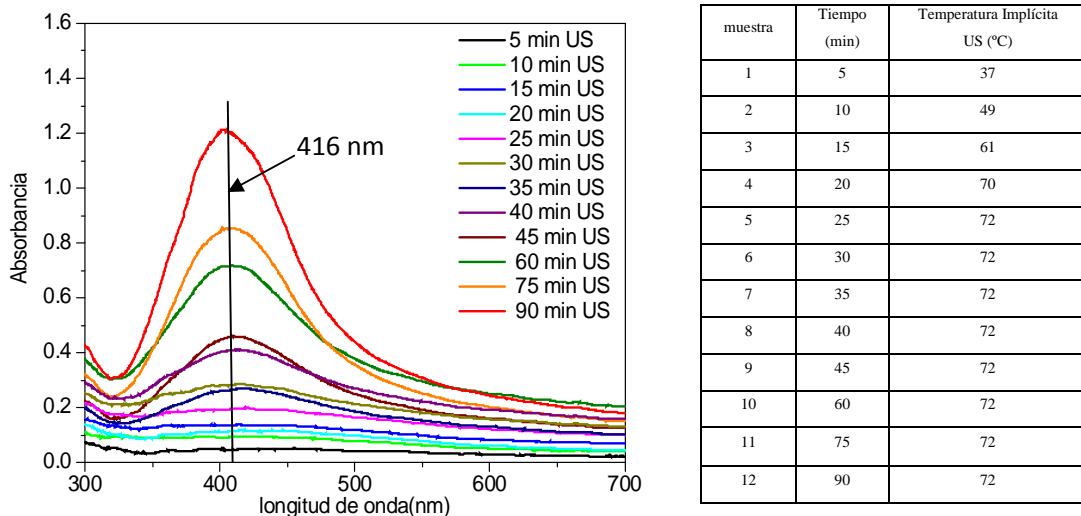


Figura 5.- Espectros de UV-vis del coloide de plata y tabla a diferentes tiempos y temperaturas obtenidas en el ultrasonido.

En la figura 6 se observa la aparición de una banda de absorción centrada en 416 nm con una intensidad creciente en función del tiempo de irradiación, que puede relacionarse con el plasmón de Np's de Ag. La forma del plasmón sugiere la presencia de Np's esféricas [22]; la variación de intensidad de la banda indica el grado de avance de la reacción (reducción de Ag^+ a Ag^0), con el consiguiente aumento del número de nanopartículas mientras que el ensanchamiento de la banda es indicativo de una mayor dispersión en la distribución de tamaños. De lo anterior se decidió utilizar los coloides obtenidos con 30, 60 y 90 min de irradiación ultrasónica

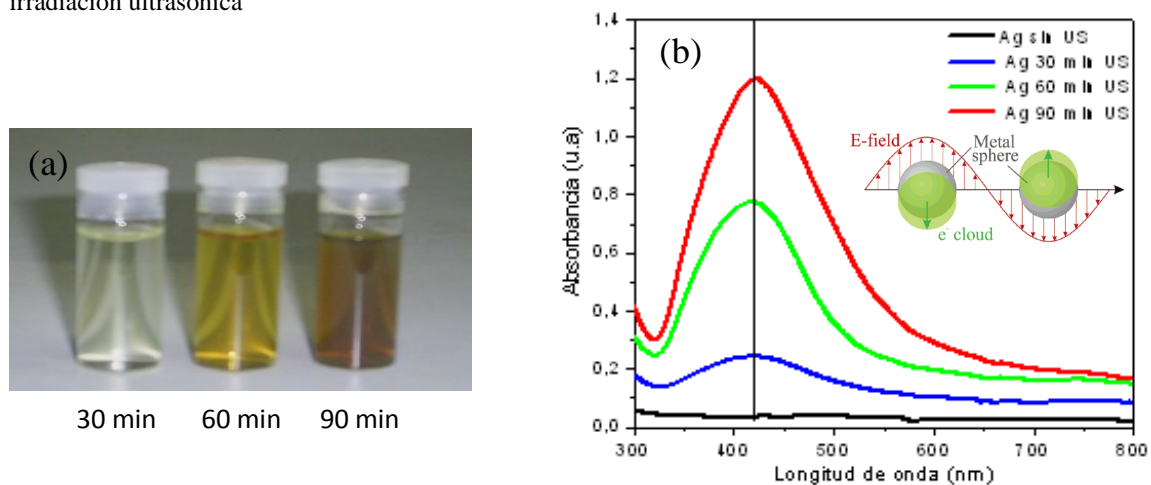


Figura 6.- (a) Fotografía de evolución de los coloides a 30,60 y 90 min US (b) Espectros de absorción de NP's de Ag y esquema de oscilación de los plasmones de una esfera, mostrando el desplazamiento de la nube de electrones, relativa al núcleo.

La solución inicialmente transparente de AgNO_3 presenta cambios visibles en el color en función del tiempo de irradiación y conforme se va formando el coloide, pasando de incoloro a amarillo tenue y finalmente a amarillo oscuro (figura 6a), debido a la formación e incremento de la concentración de las NP's de Ag.

Las formas de las partículas y la distribución de tamaños fueron determinadas por TEM. En la figura 7a, se observa la típica imagen de TEM correspondiente a las Ag-NP's irradiadas por 30 min, que confirma la formación de Ag-NP's esféricas con una amplia distribución de tamaño de partícula entre de 4-20 nm, preponderando las poblaciones de 8 y 10 nm (figura 7b). En las micrografías de las Ag-NP's obtenidas después de irradiar por 60 min (figura 7c) se observan fundamentalmente esféricas con una distribución de tamaños de entre 12 y 16 nm, y con las mayores poblaciones entre 18 y 20 nm (figura 7d), además de exhibir otros tipos de nanoestructuras minoritarias tales como, tetraédricas y varillas con longitud del orden de 27 nm y 47 nm respectivamente, que coexisten con el producto principal.

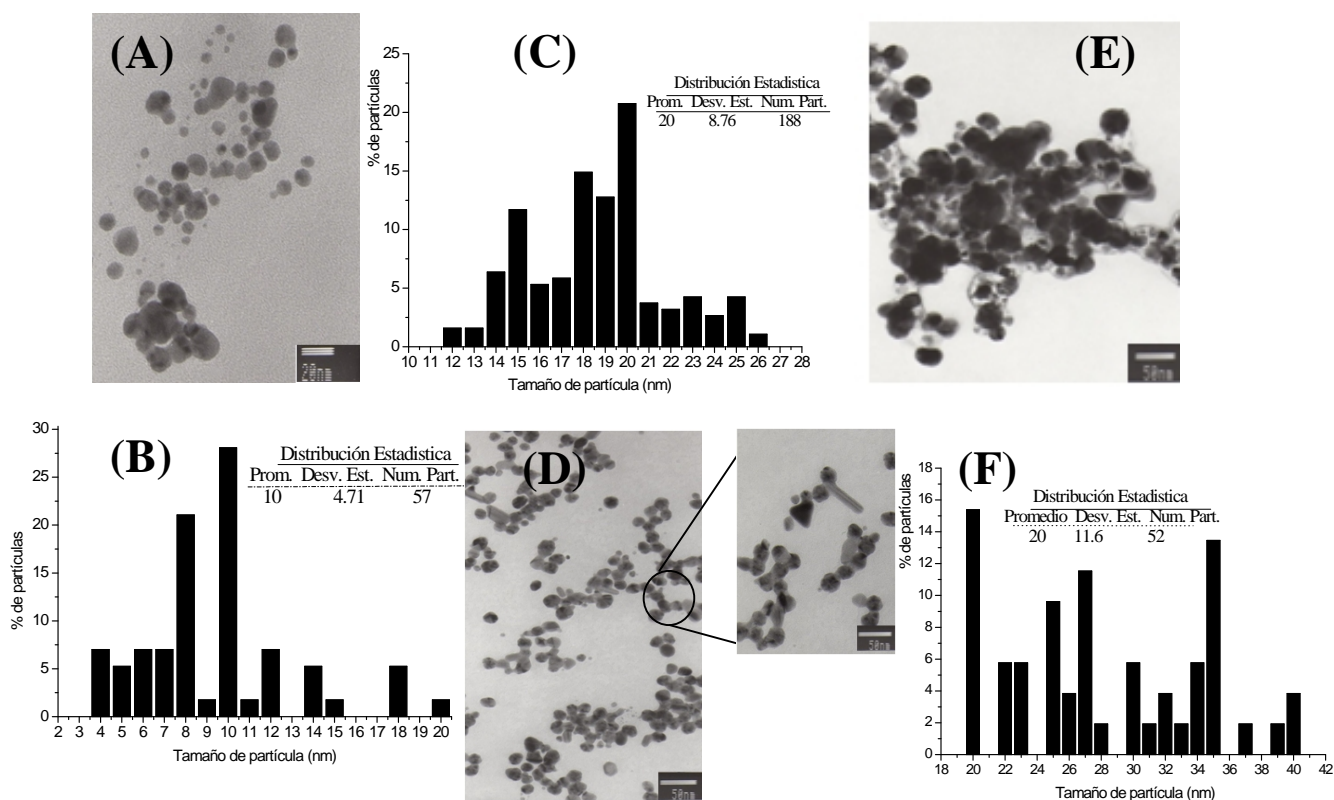


Figura 7.- (a) Imágenes TEM e histogramas de frecuencias de NP's de Ag obtenidas mediante irradiación ultrasónica; (A-B) escala a 20 nm, 30 min U.S, (C-D) escala a 50 nm, 60 min U.S y (E-F) escala a 50 nm, 90 min U.S.

Esto es muy importante debido al efecto de la estructura geométrica al realizar los estudios SERS, ya que cuando se obtienen nanopartículas esféricas se tiene un mejor efecto SERS [23]. Finalmente cuando la solución es irradiada durante 90 min se sigue observando la formación de Ag-NP's esféricas con mayor tendencia a la aglomeración (figura 7e) con una distribución de tamaños más compleja entre 20 y 40 nm

(figura 7f); también aparecen tetraedros y varillas de 40 nm de 70 nm. En general, se observa un crecimiento en el tamaño de las Ag-NP's esféricas, así como también en sus otras geometrías.

A modo de resumen se puede indicar que el principal producto generado al irradiar ultrasónicamente, en las condiciones indicadas, las disoluciones de nitrato de plata son nanopartículas de Ag esféricas con tendencia a incrementar su tamaño y dispersión conforme aumenta el tiempo de irradiación. Asimismo, para los periodos más largos de irradiación se observa la aparición de otras estructuras geométricas.

Para las pruebas de estos coloides como agentes SERS se utilizó como molécula de prueba la piridina, cuyo espectro Raman presenta varias bandas características, tales como las de 1008 y 1036 cm^{-1} al interactuar con los cúmulos metálicos de la plata, las cuales se asignan los modos vibracionales del anillo altamente simétrico y los modos trigonales deformados de acuerdo al estudio teórico del siguiente modelo de Mikkelsen et al. (figura 8)[24].

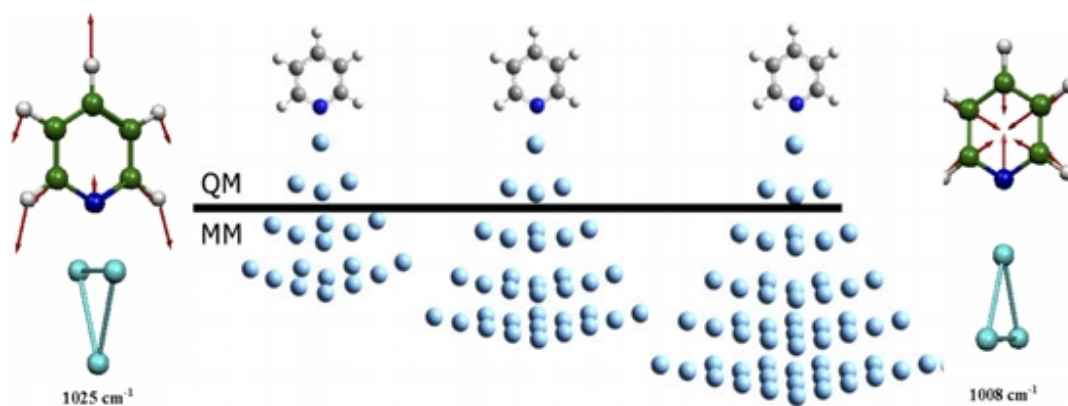


Figura 8.- Desplazamientos cartesianos de modos normales de vibración observados en el espectro SERS de la piridina con cúmulos de plata y modelo teórico (Quantum Mechanical- Molecular Mechanical)[24].

Con el fin de maximizar la amplificación de la señal Raman, se realizó un estudio sobre el efecto que tiene la adición de NaCl al coloide sobre el incremento de la señal de SERS de la señal de piridina a 1.26 mM (100 ppm) que como se discutirá mas adelante fue con la que se encontró la mejor amplificación. Se observó que, de conformidad con lo reportado en la literatura, sí tiene un gran efecto como se muestra en la figura 9 para el coloide obtenido a 30 min de irradiación. La adición de NaCl al coloide de NP's de Ag promueve la formación de cúmulos de dichas nanopartículas, lo que permite que las moléculas de piridina se adsorban sobre dichos cúmulos en lugar de hacerlo sobre partículas individuales y ello tiene como consecuencia un incremento del efecto de amplificación de la intensidad SERS [25].

Al analizar el efecto del NaCl añadido a la solución se observó que, dentro del intervalo de concentración estudiado, el incremento de la señal SERS es inversamente proporcional a la concentración de NaCl, esto para todos los coloides preparados (30, 60 y 90 min US). La concentración ideal encontrada fue 0.5 mM (0.05 mL), el NaCl promueve la formación de cúmulos de partículas y mejora la calidad del espectro SERS.

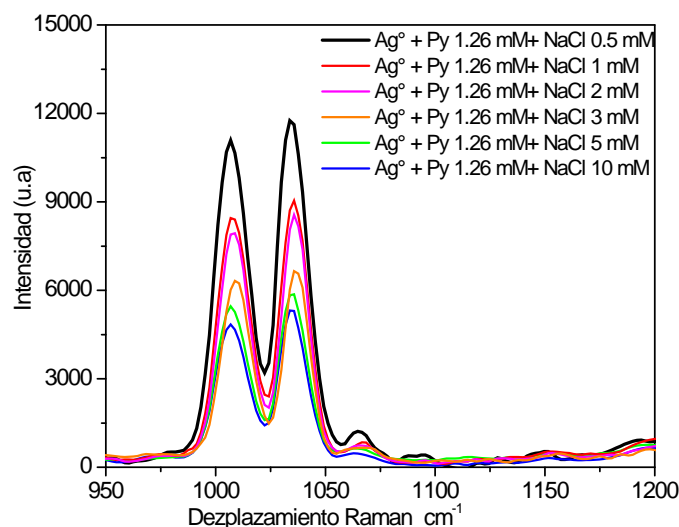
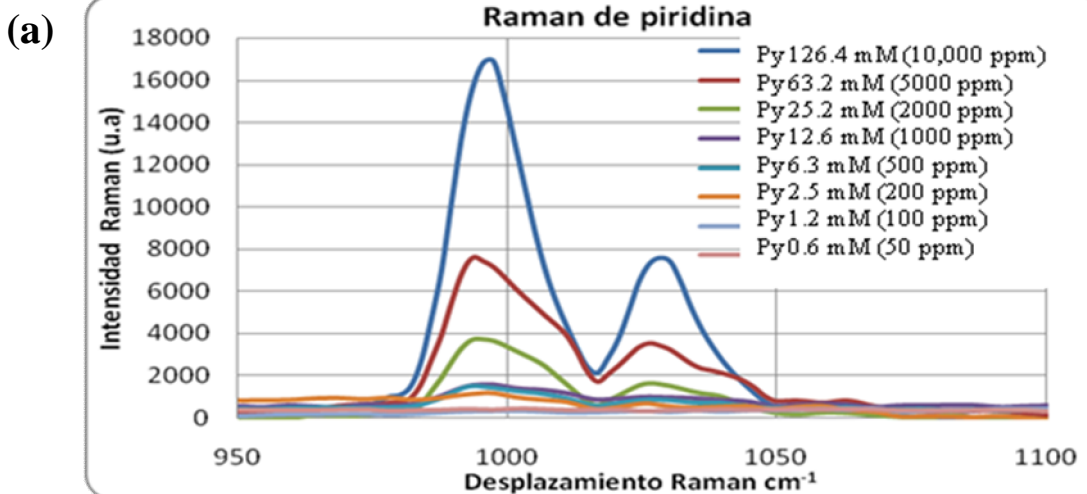


Figura 9.- Espectros Raman de piridina 1.2 mM (100 ppm) a diferentes concentraciones de NaCl con el coloide de Ag^o a 30 min de US

Con el objeto de conocer la efectividad del efecto SERS en función de la concentración inicial de la piridina en solución, se realizaron en primer lugar ensayos con diferentes concentraciones de piridina desde 0.6 mM hasta 126.4 mM (50 a 10000 ppm) mediante análisis directo con el equipo Raman para observar la mínima señal detectable del equipo (figura 10a y 10b). El resultado obtenido muestra que la concentración 2.5 mM (200 ppm) puede considerarse como el límite de detección directa del equipo, ya que a esta concentración aún se perciben claramente las dos bandas características de la piridina. A concentraciones del orden de 1.2 mM (100 ppm) la señal ya es difícilmente observable, no obstante con los datos experimentales obtenidos de la intensidad Raman a diferentes concentraciones de piridina se podría extrapolar los valores teóricos de estas intensidades para evaluar la intensidad que podría esperarse a concentraciones inferiores al límite de detección. Los valores obtenidos de esta manera para 0.6 y 0.3 mM (50 y 25 ppm) de piridina son de 128 y 87 u.a de intensidad para la banda a 1008 y 1036 cm⁻¹.



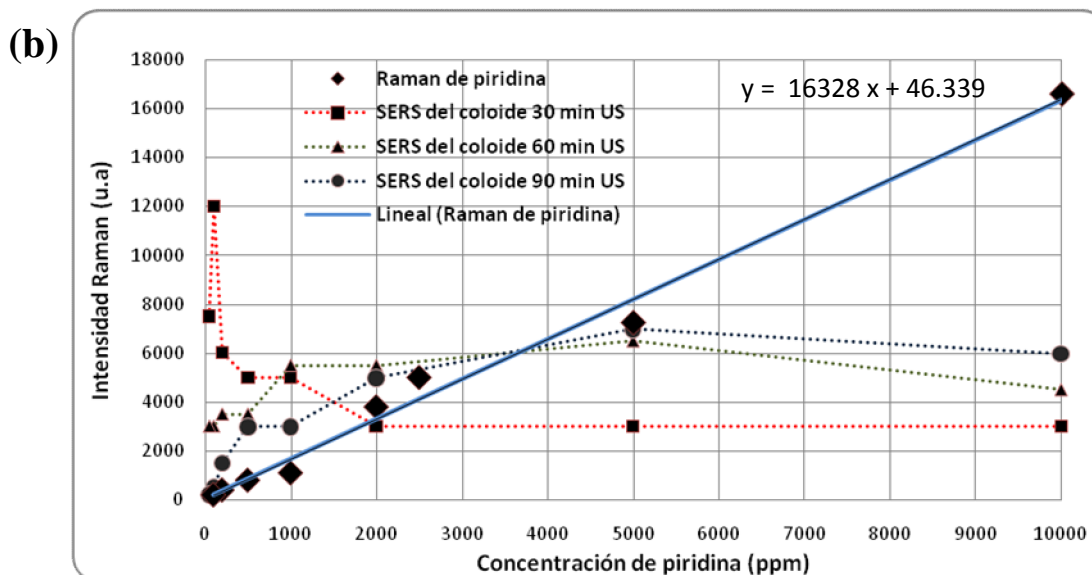


Figura 10.- (a) Amplificaciones de espectros Raman de la piridina a diferentes concentraciones; (b) gráfico de los datos obtenidos de piridina en Raman.

Por otro lado, se hizo un estudio similar para concentraciones de piridina entre 126.4 a 0.6 mM (10,000 y 50 ppm), pero añadiendo las diferentes disoluciones de piridina a volúmenes equivalentes de los coloides obtenidos irradiando 30', 60' y 90' a los que se habían añadido previamente la disolución de NaCl (0.05 ml, 2.5 mM) según se indicó anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 10b, comparados con los obtenidos por el análisis Raman directo de las mismas disoluciones de piridina. Como puede observarse de esta comparación, para concentraciones relativamente altas de piridina 126.4 mM (10,000 ppm) las intensidades de la banda 1008 cm^{-1} son inferiores al poner la piridina en contacto con los coloides de Ag que al hacer su determinación directa en disolución. Para esta concentración la presencia de los coloides de Ag debilita la dispersión de la señal Raman de las moléculas de piridina. Entre 63.2 a 25.8 mM (5000 y 2000 ppm) de piridina en disolución las intensidades obtenidas son el mismo orden al hacer la determinación directa de la piridina que al ponerla en presencia de los coloides de Ag. Únicamente a concentraciones menores de 12.6 mM (1000 ppm) de concentración de piridina las intensidades de dispersión Raman obtenidas son mayores cuando se utiliza el sistema piridina/coloide que con la determinación directa, observándose la tendencia de que al disminuir el tamaño de las Ag-Np's, hay una mayor amplificación, como se había predicho teóricamente [25].

El punto de mayor amplificación se obtiene cuando una disolución con una concentración inicial de 1.2 mM (100 ppm) de piridina se añade a un volumen equivalente del coloide preparado con 30' de sonicación al que se le añadieron los 0.05 mL de la disolución 0.5 mM de NaCl. Este punto representa la relación óptima entre las variables experimentales en las condiciones ensayadas y supone un factor de amplificación de 10^3 veces la intensidad estimada para la detección directa de piridina en disolución.

Las variables experimentales que forman parte de la definición de esta amplificación máxima son:

- El tamaño, dispersión, forma y concentración de las Ag-NP's,
- La concentración relativa de NaCl, que influiría fundamentalmente sobre el tamaño y número de conglomerados de las Ag-NP's,
- La concentración relativa de piridina (moléculas piridina/aglomerados de Ag), (moléculas de piridina/ número de Ag-NP's).

Estas serían las variables que habría que ir ajustando en ensayos sucesivos para optimizar el factor de amplificación de este sistema.

De los gráficos 11a y 11b podemos observar que la mínima concentración detectable de piridina en solución fue 0.03 mM (2.5 ppm) utilizando el coloide sonificado por 30' como sustrato SERS.

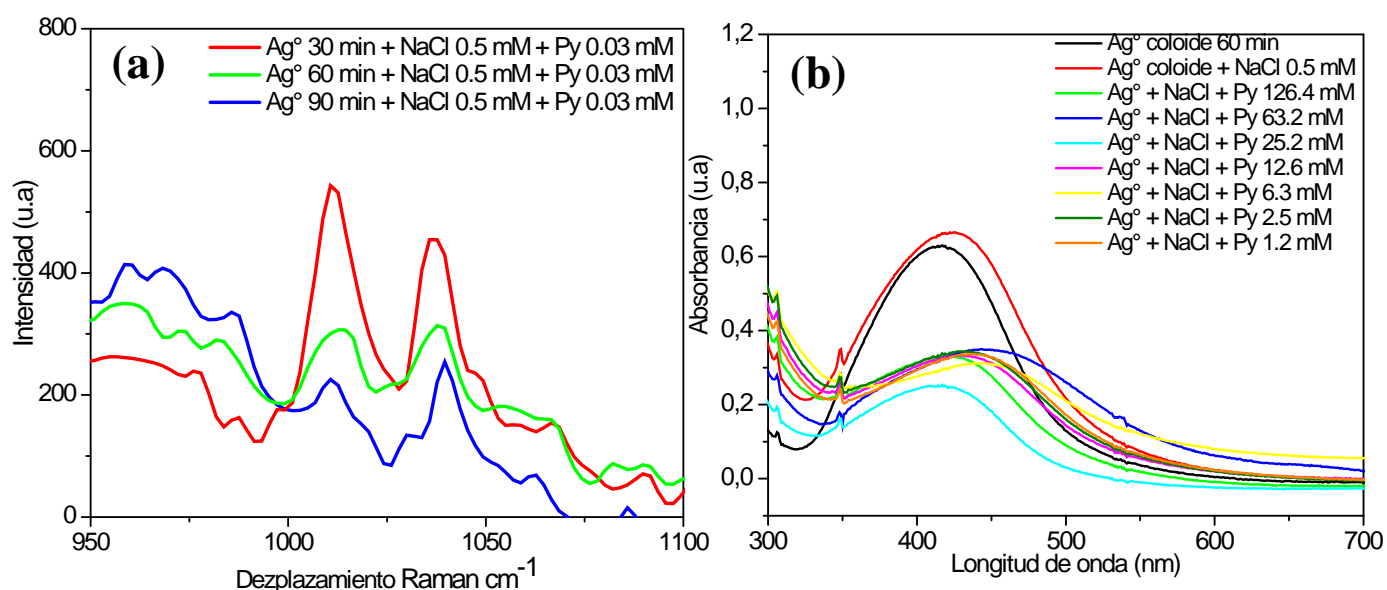


Figura 11.- (a) Espectros Raman de la disolución 0.03 mM (2.5 ppm) de piridina en coloides de Ag con distinto tiempo de irradiación ultrasónica (b) UV-Vis del comportamiento del coloide (60' US) a diferentes concentraciones de piridina.

La tendencia observada en los diferentes intervalos de concentración, podría explicarse de la siguiente manera: para altas concentraciones de piridina 126.4 a 63.2 mM (10,000 y 5000 ppm) figura 12a y 12b, se observa que hay un apantallamiento de las NP's de plata por parte de la gran cantidad de moléculas de piridina que las rodean, esto se deduce de observar la figura 10b donde se observa una disminución en el plasmón del coloide a 60', donde la señal dominante es la del coloide obtenido a 60' US, esto debido al tamaño de las Ag-NP's se acopla mejor a estas concentraciones. Al ir disminuyendo las concentraciones de piridina a 25.2 mM (2000 ppm) figura 12c, hay una compensación de las señal que ahora ya es igual o mayor en los coloides de 30' y 60', que representan una pequeña amplificación a 12.6 mM (1000 ppm) figura 12d, mientras que el coloide de 30' presenta una mayor amplificación con respecto a los otros coloides, con esto podemos ver que a altas concentraciones al coloide predominante es el de 90' y que al ir disminuyendo las concentraciones el 60' predomina y a concentraciones bajas el mejor coloide es el de 30'.

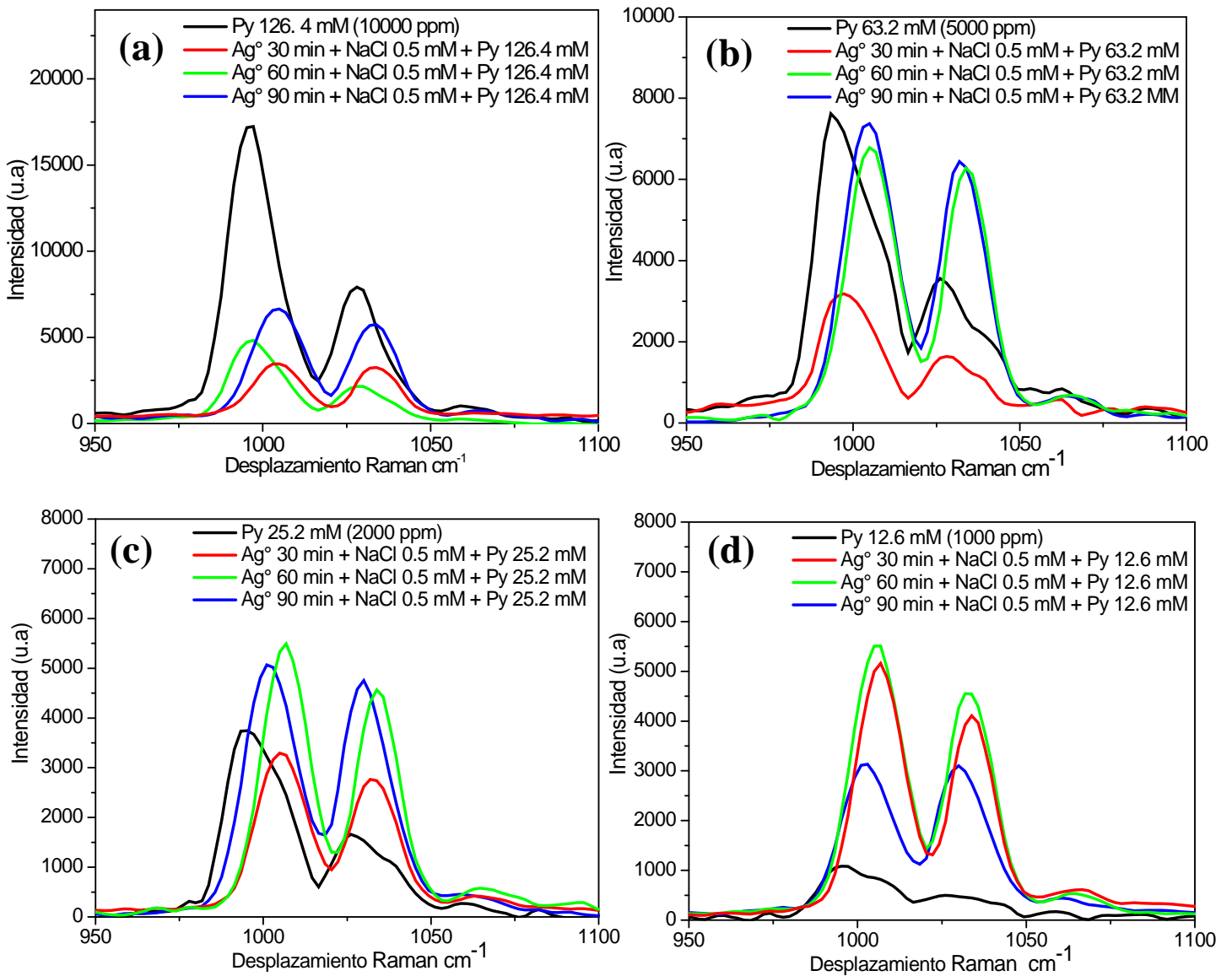


Figura 12.- Espectros SERS de coloide-piridina a diferentes concentraciones (a) 126.4 mM (10000 ppm), (b) 63.2 mM (5000 ppm), (c) 25.2 mM (2000 ppm) (d) 12.6 mM (1000 ppm).

Al continuar disminuyendo la concentración se encontraron las condiciones óptimas para el SERS en los coloides que fueron las concentraciones de 1.2 y 0.6 mM (100 y 50 ppm) figura 13a y 13b, se obtienen buenas amplificaciones de las señales de entre 10^2 (la más alta varía entre 8000 a 12000 u.a para el coloide a 30', con piridina), observando la dependencia de que a menor concentración de piridina hay una mayor amplificación en las nanopartículas de menor tamaño, como se plantea teóricamente [24].

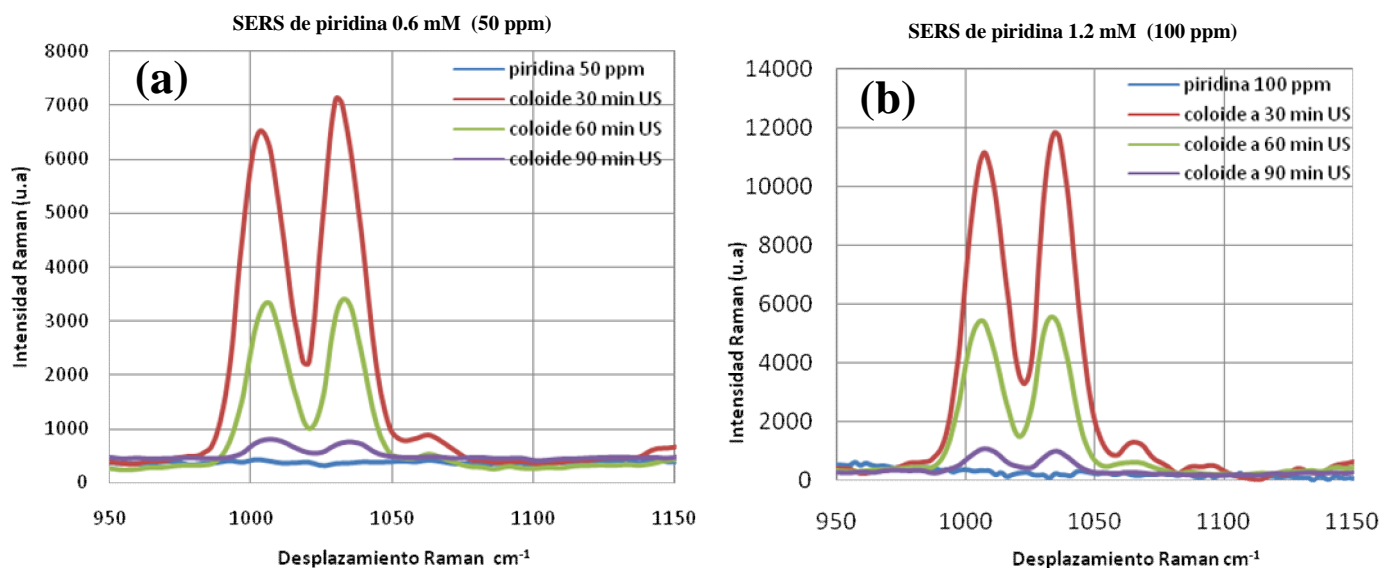


Figura 13.- Espectros SERS de coloide-piridina (a) 50 ppm, (b) 100 ppm, con ampliificaciones de la señal Raman de 10^2 a 10^3 .

3.2 Estudios a Temperatura controlada.

Dada la alta dispersión de tamaños de las nanopartículas de Ag obtenidas con tiempos de irradiación altos en los que la temperatura del sistema de reacción llegaba a alcanzar los 70-80 °C, se decidió realizar estudios de irradiación ultrasónica de las disoluciones de AgNO_3 a temperatura controlada a 273 ± 1 (figura 14a) y 298 ± 5 K (figura 14b), dando seguimiento por varias horas por espectroscopía UV-Vis la evolución del sistema de reacción. En los espectros se observa que a 0 °C la banda del plasmón en 416 nm indicadora de la presencia de NP's de Ag empieza a aparecer a las 5 horas de irradiación ultrasónica; el menor ensanchamiento de la banda indica mayor uniformidad de tamaños de las NP's. Por otro lado, a temperatura ambiente (25 °C), se observó que dicha banda aparece a las 3 horas de tratamiento en ultrasonido, pero ahora con un ensanchamiento mayor y una altura mucho mayor; esto se atribuye como se vio anteriormente, a que el aumento de temperatura provoca una mayor dispersión de tamaños de las nanopartículas. Así, el plasmón superficial obtenido es parecido al del coloide a 30' de ultrasonido con gradiente de temperatura.

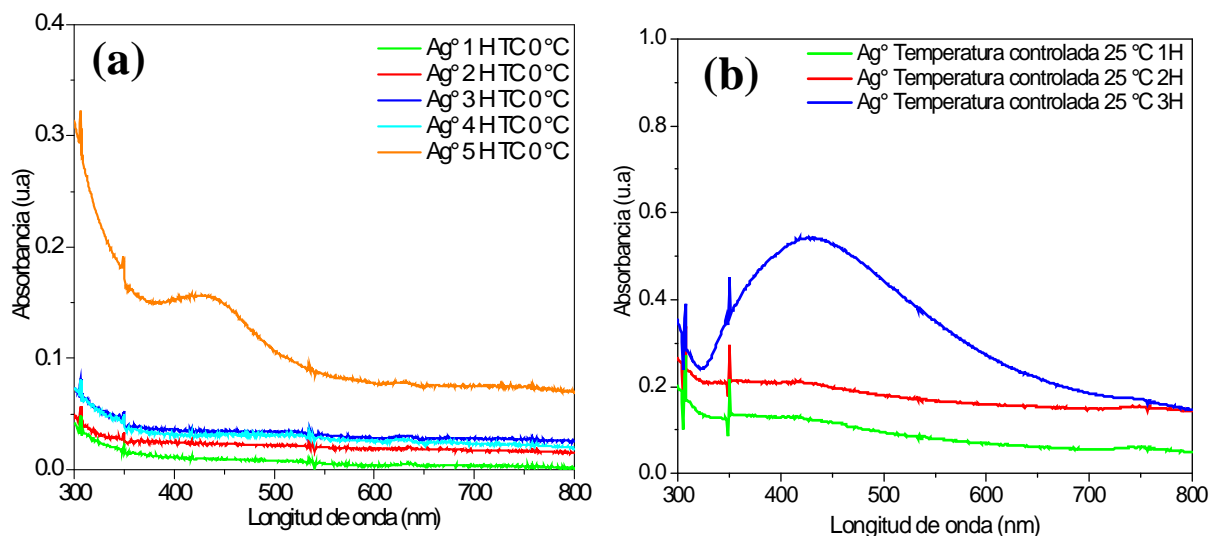


Figura 14.- Espectros UV-vis a temperatura controlada a (a) 273 K y (b) 298 K.

Al realizar el análisis SERS con Piridina a 1.2 mM a las muestras obtenidas a las 3 y 5 horas de ultrasonido con temperatura controlada, se observa que hay una amplificación mayor a 10^2 en las señales (figura 15a); como se esperaba hay un mayor amplitud en la muestra a 3 hrs a 25 °C como se observó en los espectros UV-Vis. En la muestra obtenida a 0°C, se da una menor amplificación, esto es por la menor concentración de nanopartículas, según se pudo observar por el análisis de TEM (figura 15b), que indica un tamaño promedio de partícula de 10 nm, así como una distribución de tamaño mucho más uniforme en las Ag-NP's.

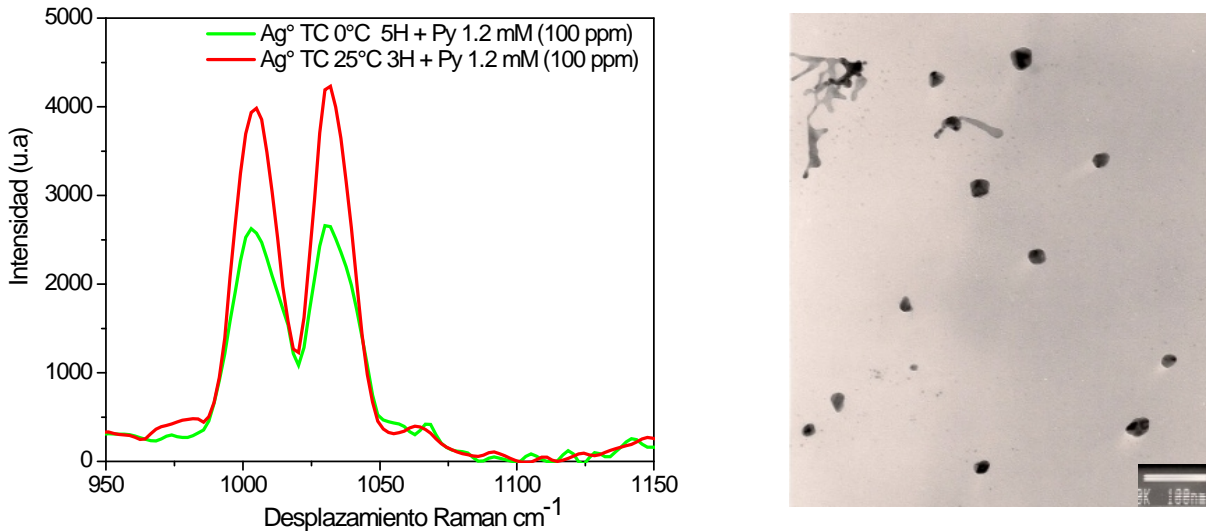
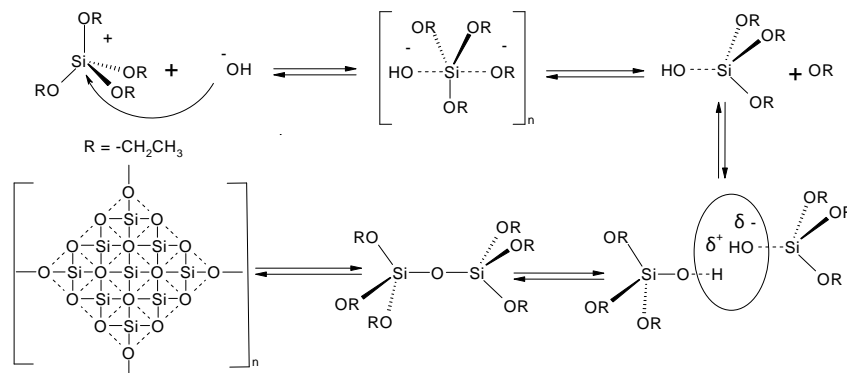


Figura 15.- Espectros SERS de piridina a 1.2 mM con el coloide de plata a temperatura controlada a 273 K y 298 K, e imagen TEM del coloide de Ag obtenido a temperatura controlada a 0 °C.

3.3 Microesferas de SiO₂:

Para obtener las microesferas nos basamos en el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB) [21] en medio básico por agitación magnética. El método SFB consiste, genéricamente, en la hidrólisis, catalizada básicamente (NH₄OH) en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio Si(OR)₄, en donde el radical OR es de la forma general OC_mH_{2m+1}. Iler y Keffer [26] han propuesto que la hidrólisis se produce mediante un ataque nucleofílico de grupos hidroxilos sobre el átomo de silicio del alcóxido. Esto da lugar a la formación de moléculas (RO)_nSi(OH)_{4-n}, que posteriormente reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, mediante un proceso de condensación formándose enlaces siloxano Si-O-Si y alcohol o agua, para formar estructuras como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1.- Mecanismo de reacción para la formación de las microesferas de SiO₂ en medio básico [25].

En nuestro caso nos basamos en el método SFB utilizando ultrasonido como medio de activación alternativo a la agitación mecánica. La observación por TEM de las microesferas de SiO₂ obtenidas mediante agitación magnética (figura 16a) e irradiación ultrasónica (figura 16b) indica que se obtienen nanoesferas con distinto tamaño para cada uno de los casos. Cuando se utiliza la agitación magnética se obtiene mayor concentración de microesferas con una distribución de tamaño relativamente uniforme (entre 100 y 120 nm), mientras que las microesferas obtenidas mediante irradiación ultrasónica tienen una dispersión de tamaños mayor (160-190 nm), similar a lo que se vio anteriormente en las Ag-NP's preparadas con activación ultrasónica, donde se daba una amplia distribución de tamaños.

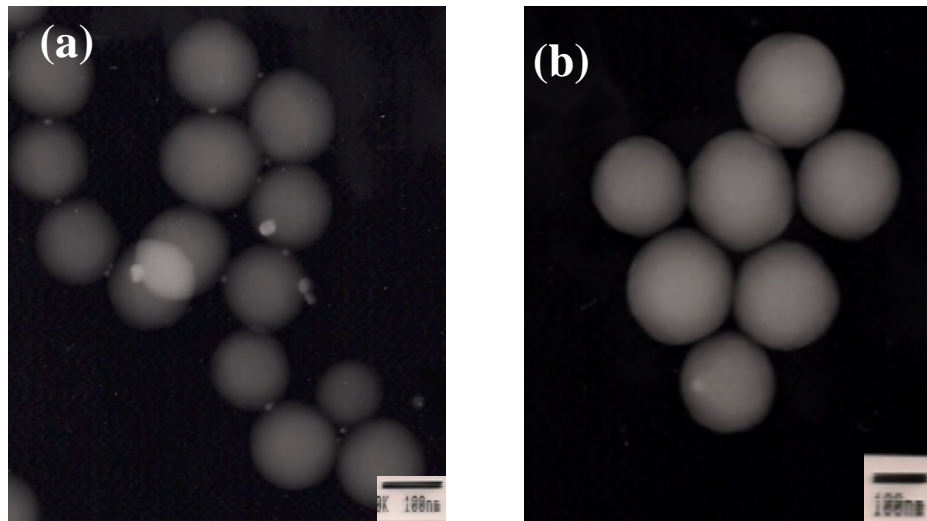


Figura 16.- Imágenes de TEM de microesferas obtenidas por el método de Stöber-Fink-Bohn mediante (a) agitación e (b) irradiación ultrasónica.

Muchas de las propiedades (adhesión, reactividad, etc...) de las partículas coloidales de sílice dependen de las características físico-químicas de esta superficie. En este sentido, su propiedad más relevante es la presencia de gran cantidad de grupos silanol Si-OH superficiales [26].

Estos silanoles superficiales surgen por dos procesos, durante la síntesis de las partículas como consecuencia de la hidrólisis de la molécula de TEOS y porque los átomos de silicio superficiales tienden a adoptar una coordinación tetraédrica completa. Los silanoles superficiales pueden encontrarse de diversas maneras. Pueden estar rodeados de grupos siloxano Si-O-Si (silanoles aislados) o de otros grupos Si-OH, con los que puede ligarse mediante enlaces de hidrógeno (silanoles vecinales o adyacentes). Existen además átomos de silicio superficiales enlazados con dos grupos hidroxilo (silanoles geminales) (figura 17) la superficie de las esferas se cubre de grupos silanol Si-OH. Estudios realizados mediante técnicas sensibles únicamente a los silanoles externos en aproximadamente cien tipos distintos de sílice hidroxilada indican que la densidad superficial de silanoles es casi igual la misma en todas ellas, entre 4 y 5 OH/nm² [27].

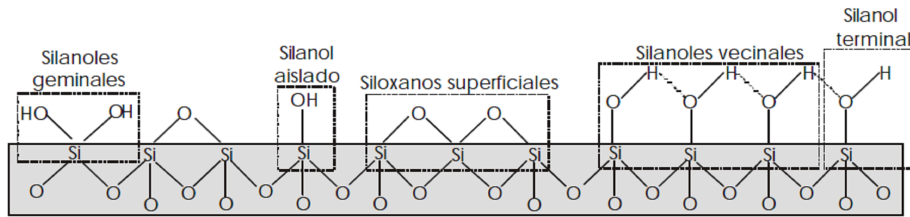
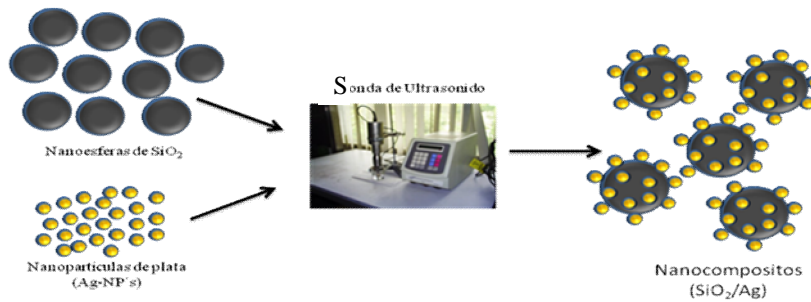


Figura 17.- estructura superficial de las esferas obtenidas por el método de Stober-Fink-Bohn [28].

3.4. Microesferas recubiertas de plata (SiO_2/Ag)

Con el fin de obtener estos materiales, las dispersiones de Ag-Np's, obtenidas mediante ultrasonido (30,60 y 90 min), se mezclan con las microesferas de SiO_2 (Esquema 2). Para lograr obtener los nanocompositos de SiO_2/Ag sin tener que usar algún agente estabilizador, o modificar la superficie, se emplearon los siguientes métodos:

Método 1



Esquema 2.- Depósito de nanopartículas de plata sobre microesferas de SiO_2 .

La figura 18 muestra los espectros UV-Vis de las microesferas de SiO_2 antes y después de depositar las nanopartículas de plata; se observa un pico ancho alrededor de los 425 nm, que comparado con los anteriores espectros de los coloides de plata; está en la misma zona, solo que ahora es más ancho y levemente recorrido hacia al rojo; esto se atribuye al incremento en la densidad de Ag-Np's en la superficie de las microesferas de SiO_2 , favorece su aglomeración y la formación de grandes partículas. El tamaño submicrométrico de las esferas de silicio puede apantallar la banda del plasmón por la fuerza de dispersión de la sílice, de acuerdo a la ref. [29].

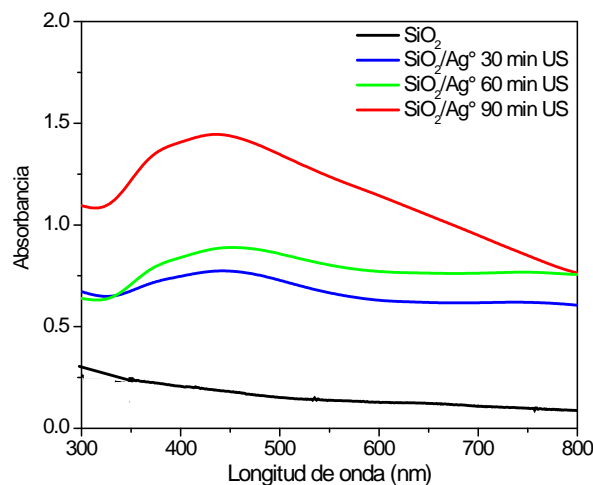


Figura 18.- Espectros Uv-vis de microesferas de SiO_2 (1mM) antes y después de depositar las Ag-NP's.

Al realizar los estudios por microscopía para corroborar que estábamos obteniendo nanocompositos de SiO₂/Ag mediante irradiación ultrasónica, se estudiaron las muestras con los coloides sonificados por 30, 60 y 90 min; como ejemplo se muestra el coloide tratado a 30 min, en el que se observa que hay un recubrimiento de la superficie de las microesferas de SiO₂, con nanopartículas de Ag con un tamaño promedio entre 5 y 20 nm (figura 19). Así en el caso de con los coloides tratados por 60 y 90 min, cabe mencionar que sólo se unen a la superficie de las microesferas las Ag-Np's con tamaños menores a 20 nm, mientras que las Ag-Np's de mayor tamaño se encuentran libres.

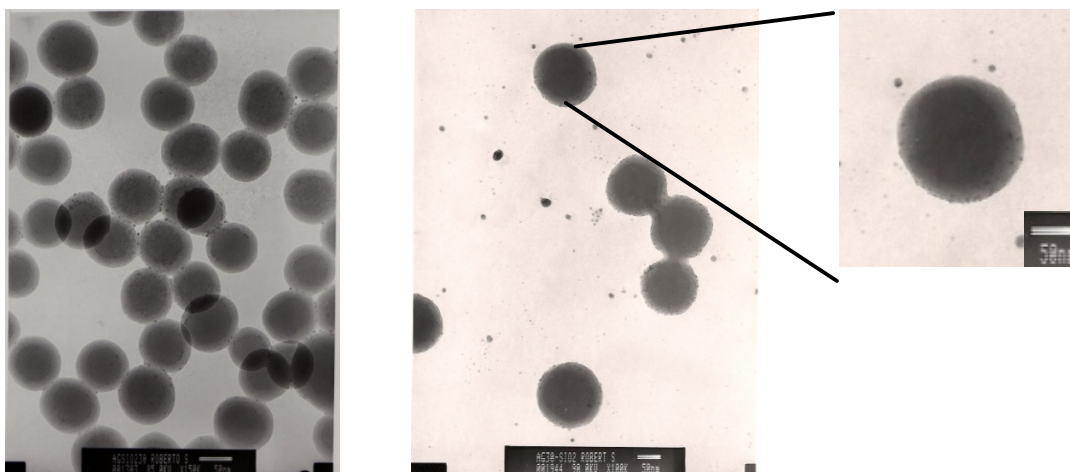
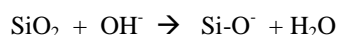


Figura 19.-Imágenes TEM de microesferas de SiO₂ recubiertas por Ag-Np's mediante irradiación ultrasónica.

Esta interacción que da lugar a la formación de nanocompositos SiO₂-Ag⁰ se da debido a que, como se vio anteriormente (parte 3.3), las esferas de óxido de silicio tienen grupos silanoles superficiales que a pH básico (pH de SiO₂ =10), presentan una alta carga superficial; en estas condiciones los iones determinantes de la carga son los [OH⁻] del medio y la mayor parte de los silanoles se encuentran disociados:



Al estar cargadas negativamente las esferas en su superficie se vuelven especies nucleofílicas. Por su parte, las Ag-Np's presentan una carga superficial positiva [30] por lo que en presencia de las microesferas de SiO₂ se produce una interacción electrostática que da lugar a la adhesión de las nanopartículas.

Para probar estos nanocompositos como soportes para SERS se hicieron dos ensayos usando piridina 1.2 mM (100 ppm) como moléculas sonda. En el primero se utilizó como soporte la mezcla de microesferas y nanopartículas antes de someterlas a la irradiación con ultrasonido el Raman ahora se observaban las bandas correspondientes al disolvente etanol y de la piridina con un factor de amplificación del orden de cinco veces de acuerdo al gráfico 9b. Por el contrario, cuando se utilizó como soporte la mezcla de microesferas y nanopartículas después de someterlas a la irradiación se observó que no sólo se obtiene una amplificación de la señal Raman, sino que en algunos casos la señal disminuye; los espectros antes (figura 20a) y después (figura 20b) de ser sometidas las dispersiones a irradiación ultrasónica muestran dicho efecto. Esto se atribuye

a que en el primer caso todas las Ag-Np's llegan a interaccionar con la piridina, mientras que en el segundo únicamente lo hacen las Ag-NP's no fijadas en la superficie de las microesferas de SiO₂ que son precisamente aquellas con un tamaño superior a los 20 nm.

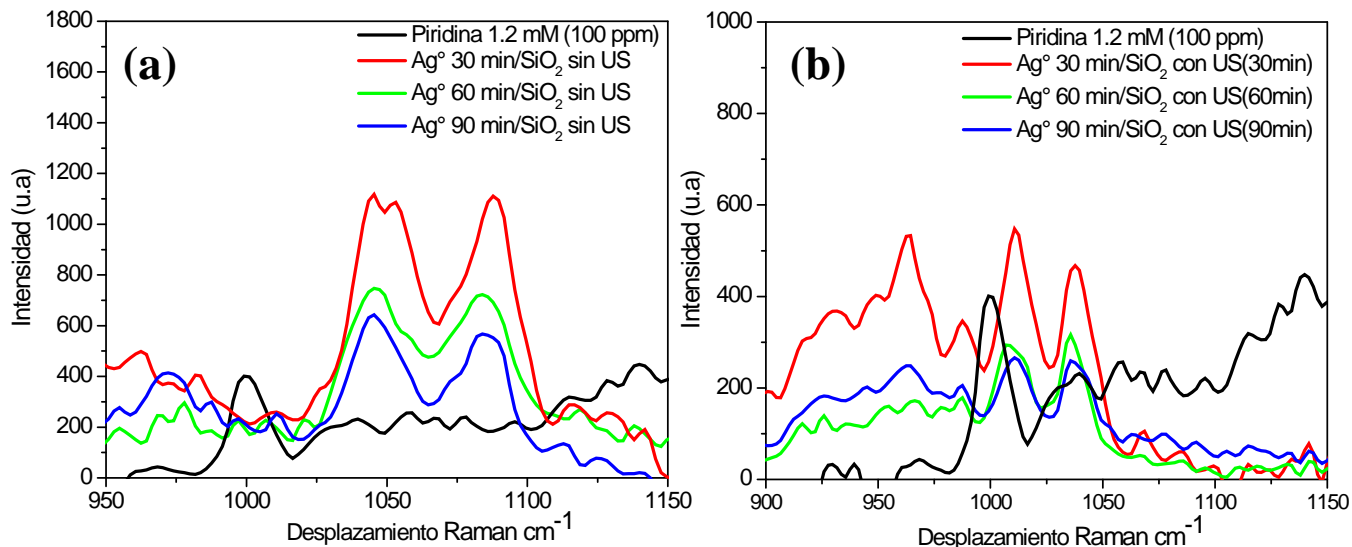


Figura 20.-Espectros SERS de la mezcla piridina con los coloides de SiO₂ con Ag⁺ (a) antes y (b) después ser sometidos a irradiación ultrasónica.

Método 2

Este método se realizó para determinar si podían crecer las Ag-Np's en la superficie de las microesferas de SiO₂, agregando microesferas de SiO₂ (obtenidas a partir de solución 1mM) en forma de polvo, a una disolución de AgNO₃ y CiNa [Na₃C₃H₅O (COO)₃] 1 mM; para observar las características de los nanocompositos obtenidos haciendo crecer las Ag-Np's, en presencia de las microesferas de SiO₂ e irradiando el sistema durante 30, 60 y 90 min. Al observar las muestras por UV-Vis (figura 21), se ve que la banda en 416 nm correspondiente al plasmón superficial de la plata en el coloide irradiado con ultrasonido por 30 min no presenta cambios con respecto a la del coloide de plata obtenido a 30 min de irradiación, pero en los coloides de 60 y 90 min de irradiación ultrasónica hay un crecimiento y ensanchamiento de la banda.

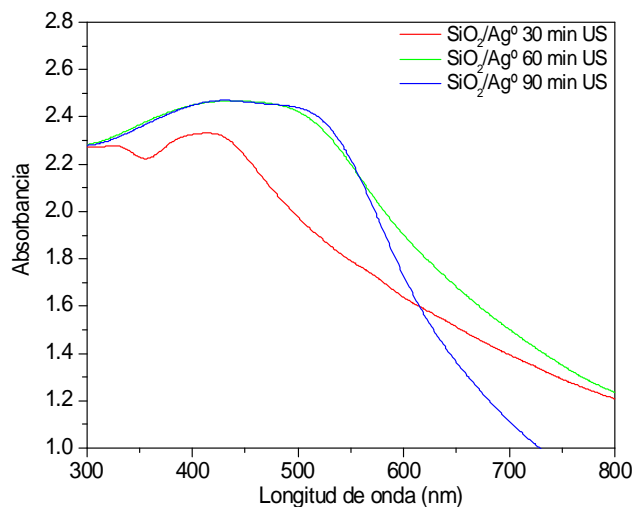


Figura 21.- Espectros Uv-vis de microesferas de SiO₂ con Ag-NP's, crecidas en la superficie.

En los ensayos como soportes SERS se observó nuevamente que las amplificaciones de las señales son pequeñas; en el coloide de SiO₂/Ag de 30 min (figura 22a), hay una mejor amplificación de 2 a 12 veces con piridina a 0.6 y 1.2 mM, respectivamente; con el coloide SiO₂/Ag obtenido a 60 min (figura 22b), todavía se observa una ligera amplificación de 3 a 5 para las mismas concentraciones de piridina. El coloide a 90 min de SiO₂/Ag (figura 22c), muestra un caso interesante, ya que no presenta ninguna amplificación SERS; esto se atribuye, como se observó anteriormente, al tamaño de la Ag-Np's, y que en anteriores muestras se habían obtenido amplificaciones muy pequeñas, así se comprobó que el SERS no depende que si las nanopartículas se encuentren en la superficie de la nanoesfera, esto debido a la selectividad de superficie del SERS [31].

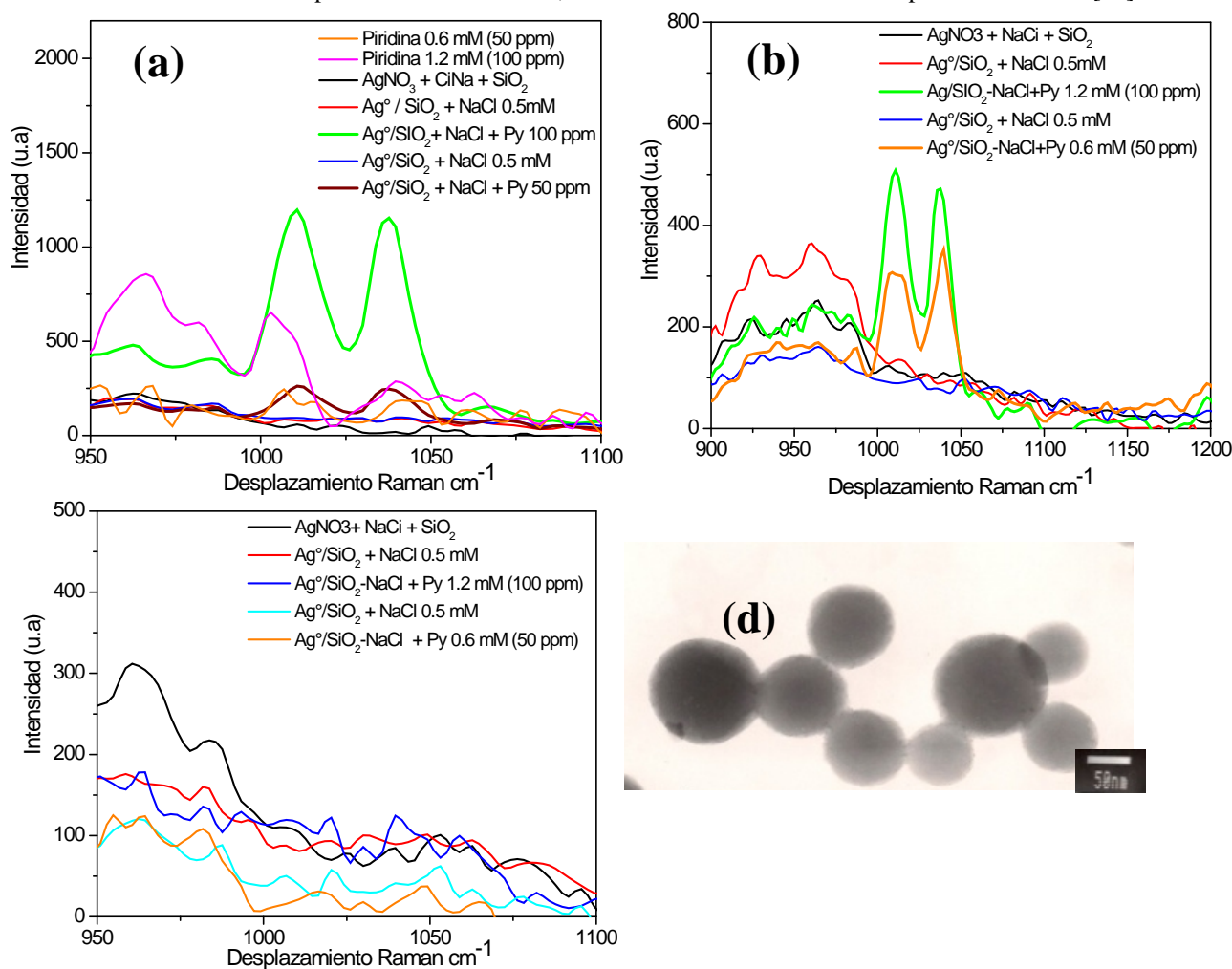


Figura 22g.- Espectros SERS de SiO₂/Ag-piridina obtenidos a diferentes tiempos de irradiación (a) 30, (b) 60 y (c) 90 min e imagen TEM (d) del coloide a 30 min de US como ejemplo.

Para corroborar lo antes propuesto se realizó el análisis de TEM de las muestras obtenidas, a manera de ejemplo se muestra en la figura 23 d, la del coloide del SiO₂/Ag a 30 min de ultrasonido, se observa que hay recubrimiento de las microesferas por Ag-Nps, con esto se comprobó que se pueden obtener nanocompositos haciendo crecer las Ag-Np's sobre la superficie de las microesferas de SiO₂.

CONCLUSIONES

Se demostró la factibilidad de preparar dispersiones coloidales de Ag-Np's con diferentes formas y tamaños pero sin poder controlar estos factores mediante la irradiación ultrasónica utilizando diferentes tiempos de irradiación y a diferentes temperaturas, conservando fija la concentración de los reactivos de partida. Hay una tendencia generalizada hacia la formación de Ag-Np's semiesferoidales, sin embargo al aumentar los tiempos de irradiación se presentan cambios en su tamaño y la forma. Con los estudios a temperatura controlada se mostró que en estos casos se obtienen nanopartículas con mayor control en su distribución de tamaños, aunque la velocidad de formación de las Np's-Ag disminuye.

Observamos la amplificación de las bandas de piridina en SERS en 1008 y 1036 cm^{-1} debido a la interacción Ag-N en la superficie de los cúmulos metálicos y la piridina discutido en la sección 3.1, con esto se prueba que es una técnica muy eficiente para el estudio de fenómenos que ocurren por la adsorción de ligantes orgánicos en sustratos metálicos; con esto se puede deducir que estos coloides obtenidos a diferentes tiempos de ultrasonido sólo para concentraciones bajas de piridina 0.6 y 1.2 mM (50 y 100 ppm) sirven como sustratos activos SERS de manera eficiente, aunque no se obtuvo una buena amplificación (10^2 - 10^3) como la reportada en la literatura (10^{14} - 10^{15})[30]. En particular, es importante remarcar que los cambios dramáticos en los espectros SERS de piridina, observados y discutidos están estrechamente relacionados a la formación de diferentes cargas en los aglomerados del metal, como sitios activos de la superficie del coloide de plata.

A altas concentraciones de piridina mayor de 50.4 mM (4000 ppm), el uso de coloides de Ag-Np's no da lugar a amplificación de la señal, sino una disminución la causa de este fenómeno se atribuye al apantallamiento de las moléculas de piridina discutido anteriormente.

Para concentraciones de piridina < 25.2 mM (2000 ppm) empieza a observarse la amplificación de las señales Raman al utilizar coloides de Ag-Np's, sin embargo, esta amplificación varía fuertemente en función del tamaño de las nanopartículas, obteniendo mejores amplificaciones para el caso de los coloides obtenidos después de 30 min de irradiación ultrasónica (<20 nm), para estas se obtuvo un factor de amplificación de 10^3 .

Las microesferas de óxido de silicio preparadas en este trabajo presentaron un comportamiento inesperado como sustratos activos de SERS ya que no mejoraron la amplificación de señales, si no al contrario la disminuyeron, esto debido a que no dejan interaccionar las nanopartículas de plata unidas a su superficie.

Se obtuvieron nanocompositos SiO_2/Ag mediante irradiación ultrasónica. Se logró el recubrimiento de las microesferas de SiO_2 partiendo de las Ag-Np's ya formadas o haciéndolas crecer in situ sobre en la superficie de las microesferas.

Con esto se dedujo que las nanopartículas de plata obtenidas por ultrasonido sin moléculas protectoras pueden ser ocupadas como soportes activos en SERS, así como los nanocompositos de SiO_2/Ag obtenidos de la misma manera.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- C.V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature*, 121, (1928), 501.
- 2.- J. R. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Ed.: Academic Press, 1994.
- 3.- H. Fleischmann, P. J. Hendra y A. J. MacQuillan, *Chemical Physics Letters*, 26, (1974), 163.
- 4.- R. P. van Duyne, D. JeanMaire, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 84 (1977), 1.
- 5.- J. A. Creighton, A. M. Grant, *Journal of the American Chemical Society*, 99, (1977), 5215.
- 6.- T. Vo-Dinh, *Trends in Analytical Chemistry*, 17,(1998), 557.
- 7.- J. V. García-Ramos, *Óptica Pura y Aplicada*, 37, (2004), 17.
- 8.- G. Mie, *Annalen Physik*, 25, (1905), 377.
- 9.- G. Dent, E Smith; *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Ed.: John Wiley, 2005.
- 10.- M. Moskovits, *Physics and Applications*, (2006), 1.
- 11.- J. A. Creighton, *Surface Science*, 173, (1986), 665.
- 12.- M. Moskovits, J. S. Suh, *Journal. Physical Chemistry*, 23 (88), (1984), 5526.
- 13.- A. G. Brolo, D. E Irish, Z. Jiang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 547 (2), (2003), 163.
- 14.- J. Bukowska, A. Michota, *Journal of Raman Spectroscopy*, 34 (1), (2003), 21.
- 15.- J. Laserna, A. Ruperez, *Modern Techniques in Raman Spectroscopy*, Ed.: John Wiley and Sons, 2006.
- 16.- S. Sánchez-Cortes, *Óptica Pura y Aplicada*, 37, (2004), 35.
- 17.- Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, *Radiation Chemistry*, 146, (1996), 333.
- 18.- K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, *Chemistry of Materials*, 8, (1996), 315.
- 19.- K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, T. A. Yamamoto, Y. Nagata, Y. Maeda, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, (1997), 5470.
- 20.- N. A. Dhas, A. Gedaken, *Journal of Materials Chemistry*, 8, (1998), 445.
- 21.- E. Bohn, A. Fink, W. Stöber, *Journal Colloid Interface Science*, 26, (1968) 62.
- 22.- A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. de Sanctis., *Materials Chemistry and Physics*, 94 (2005), 148-152
- 23.- I. Pavel, A. Szeghalmi, D. Moigno, S. Cinta, W. Kiefer, *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 72, (2003), 25.
- 24.- M. Muniz, G. Cardini, V. Schettino, *Chemical Physics Letters*, 436 (2007), 179.V. Arcisauskaite, J. Kongsted, T. Hansen, K. Mikkelsen, *Chemical Physics Letters*, 479, (2009), 285.
- 25.- M. Moskovits, *Reviews Modern Physics*, 57, (1985), 783.
- 26.- G. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Ed.: Academic Press, 1990.
- 27.- V. Hofman, K. Endell, D. Wilm. *Angewandte Chemie*, 30, (1934), 539.
- 28.- L.T. Zhuravlev. *Langmuir* 3, (1987), 316.
- 29.- Y. Kobayashi, V. Salgueirino, L.M. Liz, *Chemistry of Materials*, 13, (2001), 1630.
- 30.- Daizy Philip, K.G. Gopchandran, C. Unni, K.M. Nissamudeen, *Spectrochimica Acta Part A*, 70 (2008), 780.
- 31.- Nie, S.; Emory, S. R., *Science*, 275, (1997), 5303, 1102.