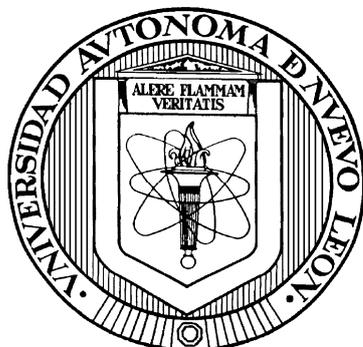


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y
SU APLICACIÓN COMO SUSTRATOS BIDIMENSIONALES PARA
ESPECTROSCOPIA RAMAN AUMENTADA EN SUPERFICIES**

Por

ISRAEL ALEJANDRO LÓPEZ HERNÁNDEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en
Química de los Materiales**

Julio, 2012

RESUMEN

Israel Alejandro López Hernández Fecha de graduación: julio, 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE
NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y SU APLICACIÓN
COMO SUSTRATOS BIDIMENSIONALES PARA
ESPECTROSCOPIA RAMAN AUMENTADA EN
SUPERFICIES

Número de páginas: 113

Candidato para el Grado de Maestría
en Ciencias con Orientación en
Química de los Materiales

Área de estudio: Nanoquímica

Propósito y Método del Estudio: La espectroscopia Raman aumentada en superficies es una técnica ampliamente utilizada en la detección de especies químicas a bajos niveles de concentración. El desarrollo de nuevos sustratos bidimensionales para esta técnica requiere de la obtención de depósitos de nanopartículas de oro o plata sobre algún soporte. En el presente trabajo se estudio la deposición electroforética, sobre láminas de cobre, de nanopartículas de plata. Los sustratos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y espectroscopia Raman.

Contribuciones y Conclusiones: Se desarrolló una nueva metodología para la obtención de sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies. Los sustratos obtenidos presentaron factores de aumento, para la rodamina 6G, entre 10^3 y 10^4 .

Firma del Asesor: _____

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Idalia Gómez de la Fuente por su apoyo constante y sus valiosas aportaciones en mi formación científica.

A los profesores investigadores de la Facultad de Ciencias Químicas y a la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindar su apoyo, equipo y material a la presente investigación científica.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón por sus conocimientos y apoyo técnico en espectroscopia Raman (FATA, UNAM).

A la Dra. Ma. de Lourdes Palma Tirado por sus conocimientos y apoyo técnico en microscopía electrónica de transmisión (INB, UNAM).

A todos mis compañeros del posgrado por el apoyo, comprensión y paciencia durante la realización de esta investigación.

Al Dr. Alejandro Vázquez Dimas y al LQI. Saúl Ovalle Pérez por siempre aconsejarme y por su valiosa amistad.

A toda mi familia, en especial a mi madre, QFB. María Guadalupe Hernández Flores por el apoyo y la comprensión que me ha brindado. A mis hermanos Abad Arturo López Hernández y Karina Guadalupe López Hernández por apoyarme en todo. A mis tíos Carlos Avendaño y Gloria Hernández por siempre estar ahí cuando los necesito.

Y por último, pero no por ello menos importante, por hacer de mí una persona plenamente feliz; a mi novia, Nancy Daniela Leal Sanmiguel:

“You are the only reason I am. You are all my reasons. Thank you.”

A todos ustedes muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	ii
TABLA DE CONTENIDO.	iii
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	vi
NOMENCLATURA	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Dispersión Raman Aumentada en Superficies	1
1.1.1 Sustratos para Espectroscopia SERS	2
1.1.2 Factor de Aumento en Espectroscopia SERS.	3
1.2 Nanotecnología y Nanociencia	4
1.2.1 Nanociencia	4
1.2.2 Nanomateriales	5
1.2.3 Nanotecnología	6
1.3 Nanopartículas Metálicas	9
1.3.1 Enlace Metálico.	9
1.3.2 Plasmónica	15
1.3.3 Síntesis de Nanoestructuras Metálicas	19
1.3.4 Obtención de Depósitos de Nanopartículas	19
1.4 Fenómenos Coloidales	20
1.4.1 Dispersiones Coloidales	20
1.4.2 Estructura Electrónica Coloidal	21
1.4.3 Electrocinética Coloidal	23
1.4.4 Electroforesis	24
2. ANTECEDENTES	26
2.1 Hipótesis	33
2.2 Objetivo General.	34
2.3 Objetivos Específicos	34

Capítulo	Página
3. MATERIALES Y MÉTODOS	35
3.1 Nanopartículas de Plata en Dispersión Acuosa	35
3.1.1 Obtención de Nanoesferas de Plata	35
3.1.2 Obtención de Nanoprismas Triangulares de Plata	36
3.1.3 Obtención de Nanodiscos de Plata	37
3.1.4 Caracterización de las Nanopartículas de Plata	37
3.2 Sustratos Bidimensionales SERS	38
3.2.1 Deposición Electroforética de las Nanopartículas de Plata.	38
3.2.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos	39
3.2.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS	40
4. RESULTADOS	43
4.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata	43
4.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis	44
4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	44
4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	47
4.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos.	48
4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	48
4.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	55
4.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS	60
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	63
5.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata	63
5.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis	63
5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	68
5.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	69
5.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos.	77
5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	77
5.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica.	81
5.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS	83
6. CONCLUSIONES	92
REFERENCIAS	95
APÉNDICES	102
APÉNDICE A.- CONSTANTES FÍSICAS.	103
APÉNDICE B.- LEY DE STOKES	105

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Excitaciones elementales presentes en los sólidos	15
II. Red de experimentos	39
III. Condiciones espectroscópicas de trabajo	41
IV. Constantes del producto de solubilidad de los halogenuros de plata.	71
V. Constantes globales de formación de complejo de las especies de plata y cloro	73
VI. Clasificación de los poros de acuerdo a su tamaño.	80
VII. Dimensión fractal de cada uno de los depósitos de plata	82
VIII. Comparación de los modos de vibración activos en Raman obtenidos y reportados para la rodamina 6G	85
IX. Factores de aumento calculados para los sustratos SERS.. . . .	89

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Generación progresiva de nanoestructuras.	5
2.	Número de productos basados en nanotecnología registrados por año y línea de regresión. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.	7
3.	Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.	8
4.	Distribución de los productos basados en nanotecnología por material empleado para su producción. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.	9
5.	Representación esquemática del modelo clásico de Drude-Lorentz para un sólido metálico.	10
6.	Representación esquemática de la superficie de Fermi de radio k_F y energía E_F	13
7.	Plasmón: oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica.	16
8.	Formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica.	16
9.	a) Plasmón en volumen y b) plasmón superficial para una película metálica en un medio dieléctrico.	18
10.	Representación esquemática del plasmón superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica.	18
11.	Conjunto de Np's esféricas cubiertas por agentes estabilizantes.	20

Figura	Página
12. a) Representación esquemática de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern. b) Representación esquemática del perfil de potencial eléctrico, mostrando la longitud de Debye, κ^{-1} , y la extensión total de la doble capa eléctrica. La doble capa eléctrica comienza en el plano de Stern.	23
13. Electroforesis de una partícula cargada en un campo eléctrico externo.	24
14. Esquema del procedimiento para la obtención de nanoesferas de plata.	36
15. Esquema del procedimiento para la obtención de nanoprismas triangulares de plata.	36
16. Esquema del procedimiento para la obtención de nanodiscos de plata.	37
17. a) Esquema del dispositivo utilizado para la EPD de las Np's de plata y b) configuración de las celdas electroforéticas.	38
18. Representación de la estructura de una molécula de rodamina 6G..	40
19. Fotografía de las dispersiones acuosas de Np's de plata con diferentes morfologías.	43
20. Espectros de absorción de las Np's de plata.	44
21. Imagen de SEM de las nanoesferas de plata.. . . .	45
22. Imagen de SEM de los nanoprismas triangulares de plata.	45
23. Imagen de STEM de las nanoesferas de plata.	46
24. Imagen de STEM de un nanoprisma triangular de plata.	46
25. Imagen de TEM de las nanoesferas de plata.	47
26. Imágenes de TEM de los nanoprismas triangulares de plata.	47
27. Imágenes de TEM de los nanodiscos de plata.	48
28. Imágenes de SEM de los depósitos de Np's de plata obtenidos mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; a partir de las dispersiones acuosas de nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata.	49

Figura	Página
29. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	50
30. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	50
31. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	50
32. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	51
33. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	51
34. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	51
35. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	52
36. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	52
37. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.	52

Figura	Página
38. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 35,000 y b) 60,000 aumentos.	53
39. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas 170,000 aumentos.	54
40. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 40,000 y b) 60,000 aumentos.	54
41. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.	55
42. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.	56
43. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.	56
44. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.	57
45. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.	57
46. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.	58
47. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.	58
48. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.	59

Figura	Página
49. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.	59
50. Espectro Raman de una lámina de cobre.	60
51. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-3} M sobre cobre.	60
52. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E300, P300 y D300.	61
53. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E600, P600 y D600.	61
54. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E900, P900 y D900.	62
55. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata.	64
56. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares de plata.. . . .	65
57. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanodiscos de plata.	66
58. Distribución de especies de plata y cloro en función de la concentración de iones cloruro.	75
59. Representación esquemática de las dos fuerzas manifestadas sobre una nanoesfera de plata desplazándose en una dispersión.	78
60. Modos de vibración activos en Raman obtenidos para la rodamina 6G.	84
61. Espectros Raman de rodamina 6G obtenidos sobre un sustrato convencional de cobre y sobre el sustrato SERS E300.	88
62. Fuerzas normal y tangencial manifestadas sobre una esfera rígida inmersa en un fluido.. . . .	108
63. Diferencial de área superficial de una esfera.	109

NOMENCLATURA

20X	Objetivo seco de veinte aumentos
<i>A</i>	Amplitud de la onda (m) Área superficial de la esfera (m ²)
AFM	Microscopía de fuerza atómica
<i>c</i>	Velocidad de la luz en el vacío (m s ⁻¹)
<i>C_R</i>	Concentración del analito en el sustrato convencional (mol L ⁻¹)
<i>C_{SERS}</i>	Concentración del analito en el sustrato SERS (mol L ⁻¹)
<i>D_{HF}</i>	Dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch
D300	Depósito electroforético de nanodiscos de plata formado a 300 mV
D600	Depósito electroforético de nanodiscos de plata formado a 600 mV
D900	Depósito electroforético de nanodiscos de plata formado a 900 mV
<i>e</i>	Carga eléctrica elemental (C)
<i>E</i>	Energía del electrón (J)
E	Vector campo eléctrico (N C ⁻¹)
<i>E_F</i>	Energía de Fermi (J)
E300	Depósito electroforético de nanoesferas de plata formado a 300 mV
E600	Depósito electroforético de nanoesferas de plata formado a 600 mV

E900	Depósito electroforético de nanoesferas de plata formado a 900 mV
EF	Magnitud del factor de aumento
EPD	Deposición Electroforética
F	Fuerza total (N)
F_n	Fuerza normal (N)
F_t	Fuerza tangencial (N)
F_s	Fuerza en reposo (N)
F_k	Fuerza por el movimiento (N)
g	Aceleración de la gravedad (m s^{-2})
h	Constante de Planck (J s)
\hbar	Constante de Dirac (J s)
HS	"Hot spots" (puntos calientes)
I_R	Intensidad de la señal Raman principal del analito en el sustrato convencional (u.a.)
I_{SERS}	Intensidad de la señal Raman principal del analito en el sustrato SERS (u.a.)
k	Constante de Boltzmann (J K^{-1})
\mathbf{k}	Vector de onda (rad m^{-1})
K_1	Constante de formación de complejo del primer equilibrio
K_2	Constante de formación de complejo del segundo equilibrio
K_3	Constante de formación de complejo del tercer equilibrio
K_4	Constante de formación de complejo del cuarto equilibrio
k_F	Valor de los vectores de onda en la superficie de Fermi (rad m^{-1})

K_n	Constante de formación de complejo del equilibrio n
K_{ps}	Constante del producto de solubilidad
k_x	Componente del vector de onda en el eje cartesiano x (rad m^{-1})
k_y	Componente del vector de onda en el eje cartesiano y (rad m^{-1})
k_z	Componente del vector de onda en el eje cartesiano z (rad m^{-1})
l	Arco horizontal sobre la esfera (m)
L	Longitud de la arista del cubo (m)
LSPR	Resonancia de plasmón superficial localizada
M	Mol por litro
m_0	Masa del electrón en reposo (kg)
N	Número de electrones libres
N_A	Número de Avogadro (mol^{-1})
n_x	Número entero
n_y	Número entero
n_z	Número entero
Np's	Nanopartículas
P	Distribución de presión (Pa)
P_0	Presión en el plano xy (Pa)
P_z	Presión en z (Pa)
P300	Depósito electroforético de nanoprismas triangulares de plata formado a 300 mV
P600	Depósito electroforético de nanoprismas triangulares de plata formado a 600 mV

P900	Depósito electroforético de nanoprismas triangulares de plata formado a 900 mV
q	Carga superficial de la partícula (C)
\mathbf{r}	Vector posición del electrón (m)
R	Radio de la partícula (m)
rpm	Revoluciones por minuto
s	Arco vertical de la esfera (m)
SEI	Imagen por electrones secundarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SERS	Dispersión Raman aumentada en superficies
SPR	Resonancia de plasmón superficial
T	Temperatura (K)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
U	Velocidad uniforme del fluido (m s^{-1})
\mathbf{U}	Vector velocidad con la que se desplaza la partícula (m s^{-1})
u.a.	Unidades arbitrarias
UV-Vis	Ultravioleta-visible
α	Dimensiones de confinamiento
β_1	Constante global de formación de complejo hasta el primer equilibrio
β_2	Constante global de formación de complejo hasta el segundo equilibrio
β_3	Constante global de formación de complejo hasta el tercer equilibrio
β_4	Constante global de formación de complejo hasta el tercer equilibrio

β_n	Constante global de formación de complejo hasta el equilibrio n
ε_0	Constante eléctrica universal (F m^{-1})
ζ	Potencial zeta (V)
η	Viscosidad del medio dispersante (Pa s)
κ^{-1}	Longitud de Debye (m^{-1})
λ	Longitud de onda del fotón (m)
μ	Potencial químico (J)
μ_0	Constante magnética universal (N A^{-2})
v_r	Velocidad en r (m s^{-1})
v_ϕ	Velocidad en ϕ (m s^{-1})
ρ	Densidad (kg m^{-3})
τ_z	Componente en z del tensor esfuerzo en coordenadas esféricas (Pa)
$\tau_{r\phi}$	Componente del tensor esfuerzo que actúa en ϕ (Pa)
ψ	Función de onda del electrón
ψ_d	Potencial en el plano de Stern (V)
ψ_n	Función de onda de una onda estacionaria
ψ_s	Potencial superficial (V)
ω	Frecuencia angular (rad s^{-1})

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Dispersión Raman Aumentada en Superficies

En los últimos años la dispersión Raman aumentada en superficies (SERS) ha sido utilizada en distintas aplicaciones tales como análisis químico a nivel de trazas,¹ diagnóstico bioquímico,² detección de agentes patógenos,³ y monitoreo ambiental de contaminantes en agua y suelo.⁴ Además, en la última década, la seguridad nacional se ha convertido en una de las prioridades de los gobiernos mundiales, por lo que se han desarrollado técnicas analíticas con mayor sensibilidad, dentro de las que destaca la espectroscopia SERS para detectar cepas peligrosas, explosivos y narcóticos de manera eficaz.⁵ Asimismo, recientemente se han diseñado equipos basados en SERS para la detección de una sola molécula de ciertos analitos y su aplicación en la construcción de imágenes de la distribución de analitos en dos y tres dimensiones.⁶

El fenómeno SERS fue observado por primera vez por Fleischmann y col.⁷ en 1974, en espectros Raman de piridina adsorbida sobre electrodos de plata, pero fue hasta 1977 cuando fue correctamente interpretado.^{8,9} Desde entonces, el campo de la espectroscopia SERS ha crecido y la comprensión del fenómeno óptico involucrado es cada vez más exacta. El estudio del

fenómeno SERS se encuentra en los límites entre la física, química, ciencia coloidal, plasmónica, tecnología, ingeniería y biología.

De manera general, podemos definir el fenómeno SERS como el incremento de una señal Raman en varios órdenes de magnitud utilizando superficies metálicas. La amplificación de las señales se produce debido a la interacción electromagnética de la luz incidente con el metal, la cual produce una amplificación del campo eléctrico del láser a través de la excitación denominada resonancia de plasmón.¹⁰ Para lograr el incremento de la señal es necesario que las moléculas del analito estén adsorbidas en la superficie del metal, o por lo menos muy cerca de ella (máximo 10 nm).

1.1.1 Sustratos para Espectroscopia SERS

El factor más crítico para perfeccionar un experimento SERS es la elección o fabricación del sustrato SERS. La intensidad SERS depende de la excitación correspondiente a la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), por lo tanto, es importante el control de los factores que influyen en la LSPR para maximizar la intensidad de la señal y asegurar su reproducibilidad.¹¹ Dentro de estos factores se encuentran el tamaño, la forma y el espaciamiento de las partículas; además del ambiente dieléctrico.

Los sustratos SERS tradicionales han sido elegidos por sus propiedades ópticas, las cuales permiten que la luz láser incidente excite la LSPR. Dentro de estos sustratos podemos destacar electrodos rugosos obtenidos por ciclos de óxido-reducción,¹² películas aisladas,¹³ dispersiones de partículas nanométricas¹⁴ y nanoestructuras confinadas superficialmente.¹⁵

El oro y la plata son los dos metales más usados en la fabricación de estructuras para SERS y plasmónica en general. Esto se debe, simplemente, a que dichos metales poseen las propiedades ópticas para manifestar una LSPR en el rango del visible-infrarrojo (de 400 a 1000 nm), el cual corresponde al rango de mayor interés en espectroscopia SERS.¹⁶ La plata destaca entre estos dos metales ya que, además de ser más económica que el oro, ha mostrado superar al oro en varios órdenes de magnitud respecto a la intensidad de sus señales en espectroscopia SERS.¹⁷

1.1.2 Factor de Aumento en Espectroscopia SERS

La magnitud del factor de aumento (EF), es decir, cuantas veces una señal Raman es amplificada con respecto a las condiciones normales, es uno de los aspectos más cruciales de SERS. El EF de los distintos sustratos SERS puede determinarse teóricamente utilizando diversos modelos computacionales electrodinámicos, tales como el método de la aproximación discreta del dipolo y el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo, este último resuelve las ecuaciones de Maxwell para determinar los campos eléctricos locales en función de la frecuencia angular, $\mathbf{E}(\omega)$.¹⁸

Los modelos matemáticos anteriores predicen y describen la formación de *hot spots*, o puntos calientes (HS), cuando dos nanoestructuras se encuentran muy próximas. Los HS han sido localizados experimentalmente y poseen valores de EF de aproximadamente 12 órdenes de magnitud.¹⁹ La magnitud del EF de un HS exhibe un máximo en el punto de menor separación entre las dos partículas metálicas y presenta una distribución en función de la posición de la molécula adsorbida respecto a este punto.²⁰ Los

HS poseen EF lo suficientemente grandes como para detectar una sola molécula de ciertos analitos.²¹

La obtención de sustratos SERS con mayores EF exige el desarrollo de las técnicas actuales de preparación de nanoestructuras. La síntesis de materiales a escala nanométrica puede llevarse a cabo mediante diversos métodos, tanto físicos como químicos. En general los métodos físicos, tales como la deposición en fase vapor, epitaxia molecular, entre otros, requieren sistemas complicados y equipos de alto costo de operación y mantenimiento. Contrariamente, los procesos químicos requieren costos de operación menores y permiten la obtención de nanomateriales en dispersión acuosa u orgánica.²²

1.2 Nanotecnología y Nanociencia

1.2.1 Nanociencia

La nanociencia tiene sus orígenes en la conferencia titulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (Hay bastante espacio en el fondo), pronunciada por el físico estadounidense Richard Feynman el 29 de diciembre de 1959, quien durante la plática describió el proceso de manipular átomos y moléculas individualmente. Dicha conferencia abrió un mundo de posibilidades que sirvieron como base para el desarrollo de técnicas y procedimientos encaminados hacia el estudio, diseño, manipulación y aplicación de materiales a escala nanométrica.

Actualmente, no existe una definición oficial de nanociencia, sin embargo, la mayoría de los grupos de investigación la definen como el estudio y

control de la materia con dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nm.²³ En estas dimensiones la materia experimenta cambios en las propiedades físicas y químicas.

1.2.2 Nanomateriales

La reducción continua de las dimensiones de un material origina pequeños cambios en sus propiedades, no obstante, si reducimos por lo menos una de las dimensiones de un material por debajo de los 100 nm provocaremos enormes cambios en sus propiedades. Los materiales pueden clasificarse de acuerdo a sus dimensiones en: pozo cuántico,²⁴ alambre (o hilo) cuántico²⁵ y punto cuántico.²⁶

Si se reduce una dimensión de un material a un orden nanométrico, mientras que las otras dos dimensiones se mantienen a un orden micrométrico o superior, obtenemos un pozo cuántico. Si son dos las dimensiones que se reducen, y mantenemos una dimensión a un orden superior, obtenemos un alambre cuántico. El caso extremo de la reducción de las tres dimensiones hasta un orden nanométrico nos conduce a la obtención de un punto cuántico. La Figura 1 muestra una representación de las tres nanoestructuras descritas con respecto al material original.

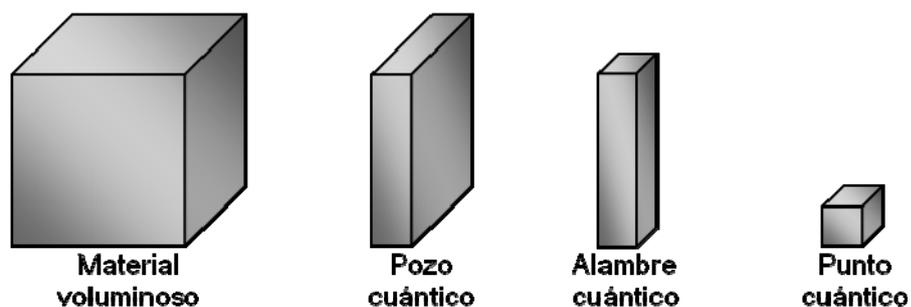


Figura 1. Generación progresiva de nanoestructuras.

Las nanopartículas (Np's) se definen, de manera general, como aquellas partículas con al menos una dimensión menor que 100 nm. Dichas Np's pueden presentar una gran variedad de morfologías, entre las que se encuentran esferas, cubos, prismas, estrellas, entre otras.

1.2.3 Nanotecnología

La nanotecnología es la aplicación práctica de la nanociencia para la producción de bienes consumibles, procesos de operación y servicios. El desarrollo de la nanotecnología se ha presentado en las últimas décadas, sin embargo, los materiales a escala nanométrica se han utilizado desde hace miles de años.

Un ejemplo de ello es el ampliamente estudiado pigmento azul maya,²⁷ el cual está formado por moléculas de pigmento orgánico ocluidas en cavidades nanométricas de algunas arcillas. Los vitrales de la catedral *Saint-Gatien* de Tours, Francia, contienen Np's de cobre que les confieren su color rojo característico.²⁸ Recientemente se ha demostrado la presencia de nanotubos de carbono y fulerenos dentro de la estructura de las legendarias espadas de Damasco,²⁹ los nanotubos de carbono son los causantes de la alta dureza y gran filo que las caracterizan.

En la actualidad la nanotecnología ha permitido realizar grandes aportaciones en los campos de la medicina,³⁰ combustibles,³¹ energías limpias,³² ciencia medioambiental,³³ biotecnología,³⁴ óptica no lineal,³⁵ electrónica,³⁶ entre otros.

En el mercado actual existen más de 1,300 productos de uso común cuya fabricación se basa en Np's o nanotecnología.³⁷ Este número se ha incrementado de manera lineal en los últimos años, la Figura 2 muestra el crecimiento de la cantidad de productos basados en nanotecnología a partir del año 2005.

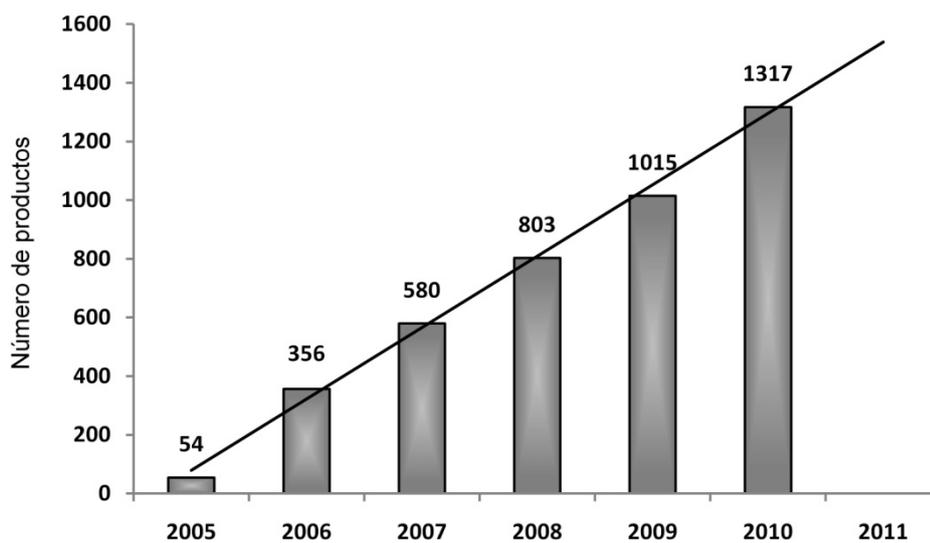


Figura 2. Número de productos basados en nanotecnología registrados por año y línea de regresión. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.

Los productos basados en nanotecnología se encuentran distribuidos en distintas áreas del mercado según su aplicación. El sector de salud y cuidado personal cuenta con el mayor número de productos basados en nanotecnología con más de 700 productos. Los cosméticos, vestido y cuidado personal representan más del 75% de dicho sector. La Figura 3 (página 8) muestra la distribución por sectores de los productos basados en nanotecnología en el mercado mundial actual.

El elemento más comúnmente empleado en la fabricación de productos basados en nanotecnología es la plata, la cual se encuentra formando parte

de la composición de más de 300 productos. El segundo elemento más utilizado es el carbono, donde se incluyen los fulerenos. Sin embargo, únicamente un pequeño porcentaje del total de productos reporta los materiales específicos de los cuales se encuentra constituido, por lo que únicamente un porcentaje de los productos basados en plata se encuentra representado en las estadísticas. La Figura 4 (página 9) representa la cantidad de productos basados en nanotecnología atribuidos a cada material empleado para su producción.

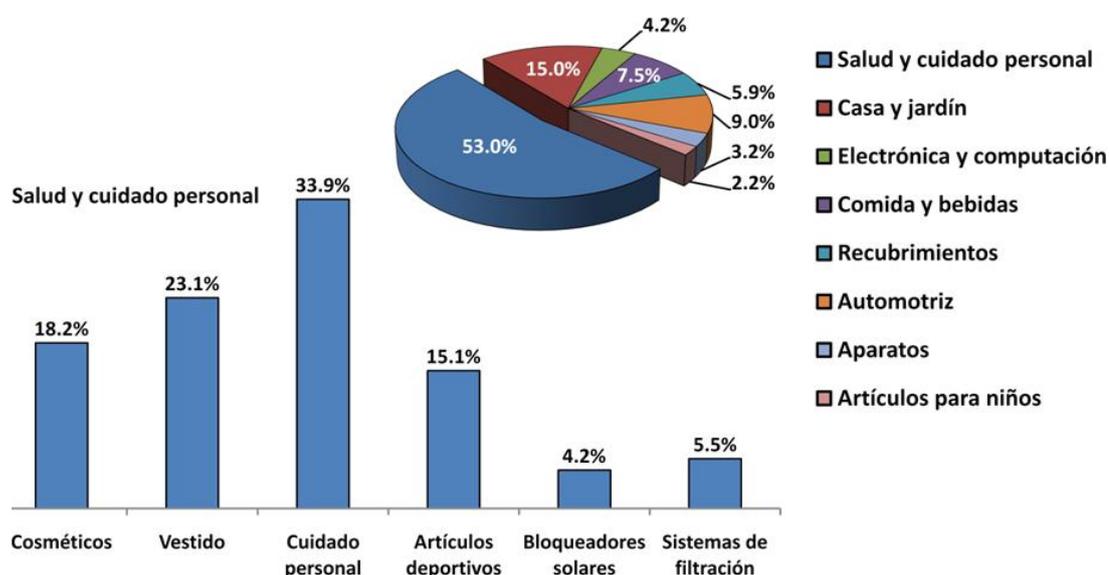


Figura 3. Distribución de los productos basados en nanotecnología por sector. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.

El uso de Np's de plata se presenta en una amplia variedad de artículos, por ejemplo, la adición de Np's de plata a calcetines y toallas les confiere propiedades antimicrobianas. Además, las Np's de plata se encuentran dentro de las formulaciones de suplementos alimenticios y soluciones limpiadoras de superficies. De igual manera, las Np's de plata se utilizan en la fabricación de refrigeradores, lavadoras y aspiradoras.³⁷

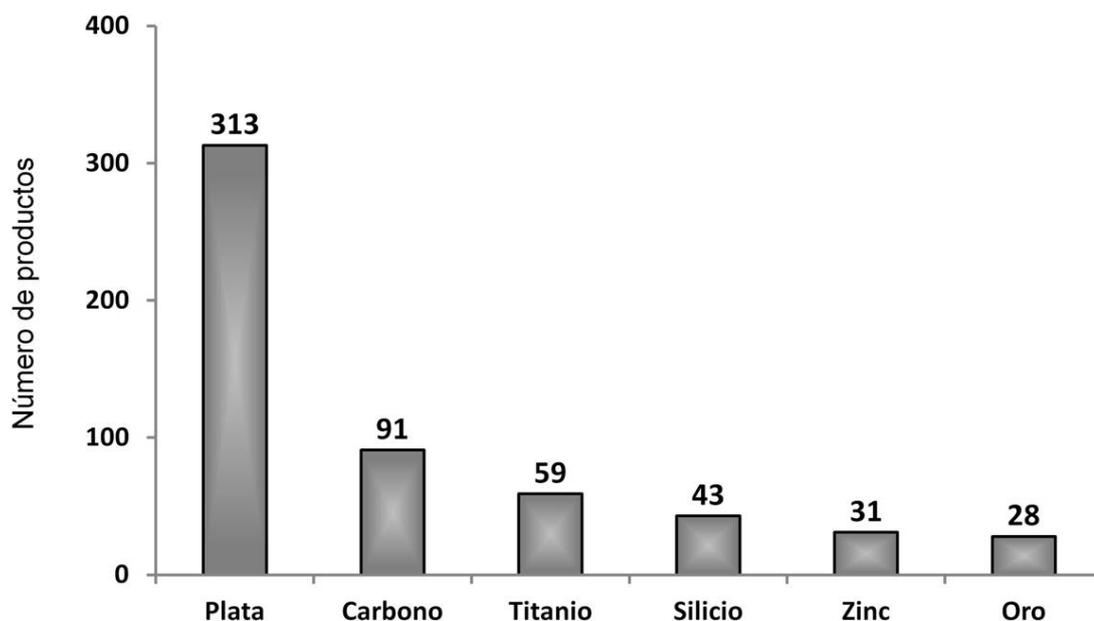


Figura 4. Distribución de los productos basados en nanotecnología por material empleado para su producción. Fecha de actualización: 13 de marzo de 2012.

1.3 Nanopartículas Metálicas

Los estudios realizados sobre la preparación y las propiedades físicas de las Np's metálicas se enfocan en elucidar las características esenciales de los sistemas electrónicos confinados cuánticamente. La reducción del tamaño de una partícula nanométrica metálica implica una reducción en el espacio donde se mueven los electrones libres.³⁸

1.3.1 Enlace Metálico

Un sólido metálico se describe como un cristal de cationes rodeado de una nube formada por los electrones de valencia. En los átomos metálicos, los electrones de valencia tienen la capacidad de moverse libremente en la estructura del sólido, lo que les confiere sus propiedades eléctricas y térmicas características.³⁹

Existen dos modelos que se han desarrollado históricamente para describir correctamente el comportamiento de los electrones en un metal. El primero de ellos es el modelo clásico de Drude-Lorentz desarrollado en el año 1900, el cual aplica la estadística de Maxwell-Boltzmann. El segundo de ellos es el modelo cuántico de Sommerfeld, en el cual se aplica la estadística de Fermi-Dirac.³⁹

El modelo de Drude-Lorentz supone que el electrón es una partícula clásica que choca de manera aleatoria con los cationes de la red cristalina, tal como se muestra de manera esquemática en la Figura 5.

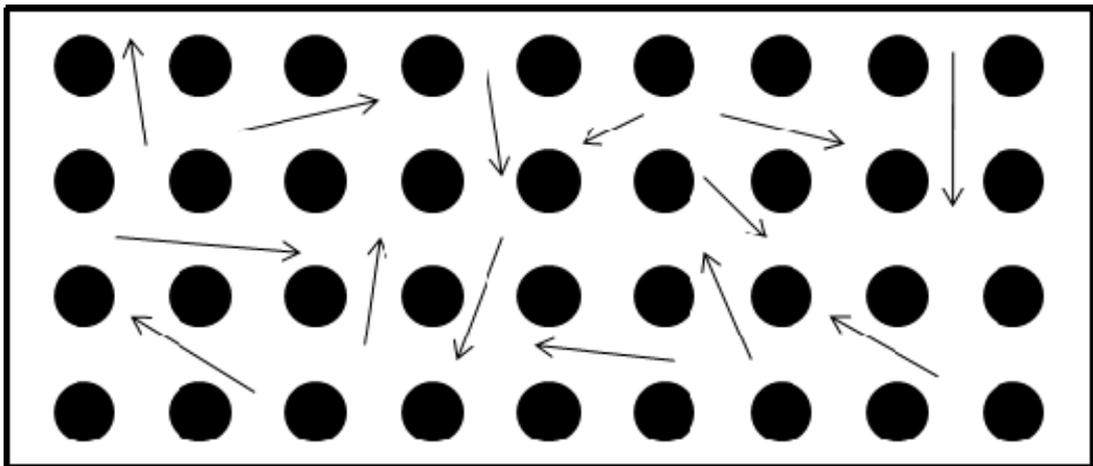


Figura 5. Representación esquemática del modelo clásico de Drude-Lorentz para un sólido metálico.

Las interacciones electrón-electrón y electrón-catión no son tomadas en cuenta en el modelo de Drude-Lorentz. La aproximación del electrón independiente desprecia las interacciones entre las colisiones de un electrón con otro. A la par, la aproximación del electrón libre considera nulas las interacciones entre las colisiones de un electrón con un catión.

Las propiedades como la corriente continua y la corriente alterna en metales, el efecto Hall, y la conductividad térmica de los metales son explicadas satisfactoriamente por el modelo de Drude-Lorentz. Sin embargo, el modelo no puede explicar las diferencias entre las capacidades caloríficas de los metales en comparación con los aislantes. Además, el modelo clásico no predice la existencia de portadores de carga positivos.

Por otro lado, el modelo de Sommerfeld considera a los electrones móviles como un gas de electrones. La construcción del modelo cuántico para el estado metálico requiere de tres componentes: los estados electrónicos, la distribución estadística de cómo dichos estados son ocupados y el efecto amortiguador causado por los electrones que son dispersados.³⁹

Suponiendo que el gas de electrones se encuentra encerrado en una caja de tres dimensiones y todos los electrones se encuentran sometidos a un mismo potencial constante, al cual podemos asignarle un valor de cero, puede ser descrito mediante la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. La función de onda en función de la posición del electrón, $\psi(\mathbf{r})$, se relaciona con la distribución espacial probabilística del electrón.⁴⁰

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema cuántico tridimensional, representada en coordenadas cartesianas, se expresa como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

donde \hbar , m_0 y E son la constante de Dirac, la masa del electrón en reposo y la energía del electrón, respectivamente.

La mayoría de los sistemas cristalinos de los metales son cúbicos, por lo tanto podemos considerar que los electrones se encuentran confinados en un cubo de arista L . Lo anterior nos conduce a la siguiente solución para la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, la cual corresponde a la función de onda de una onda estacionaria, ψ_n , de amplitud A :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = A \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_x x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_y y}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_z z}{L}\right) \quad (2)$$

donde n_x , n_y y n_z son números enteros.

La unidad cúbica que representa la red cristalina del metal se repite en los ejes x , y y z con una repetición periódica igual a L . Por lo tanto, las funciones de onda que representan al gas de electrones de un metal deben satisfacer las siguientes condiciones de contorno periódicas:

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (3)$$

$$\psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z) \quad (4)$$

$$\psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z) \quad (5)$$

Las funciones de onda que satisfacen la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema tridimensional y las condiciones de contorno periódicas son representadas por la siguiente ecuación, la cual tiene la forma de una onda plana móvil:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (6)$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda.

Sustituyendo la ecuación 6 (página 12) en la ecuación 1 (página 11) obtenemos la energía E_k del orbital con vector de onda \mathbf{k} :

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (7)$$

donde k_x , k_y y k_z son las componentes del vector de onda en cada uno de los ejes del sistema cartesiano.

Considerando un sistema de N electrones libres en su estado basal, los orbitales ocupados llenan una esfera de radio k_F , como lo representa la Figura 6. La expresión para el vector de onda, con valor k_F , en función de sus componentes es la siguiente:

$$k_F = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (8)$$

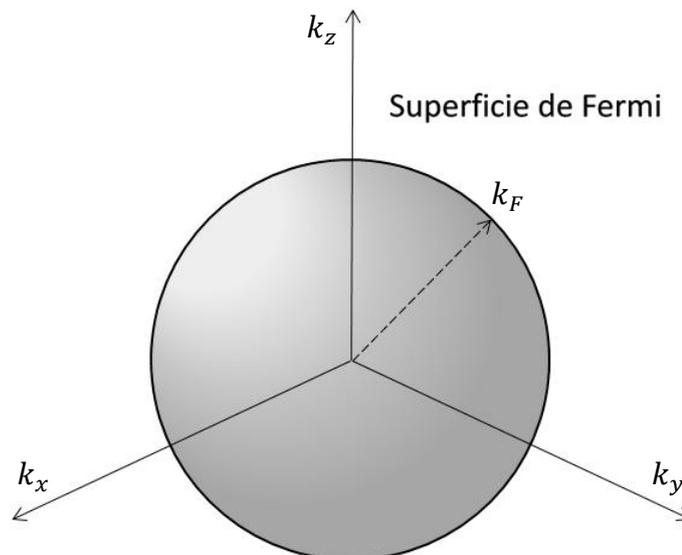


Figura 6. Representación esquemática de la superficie de Fermi de radio k_F y energía E_F .

La energía en la superficie de Fermi, es decir, la energía de un electrón que posee un vector de onda con valor k_F , es la energía de Fermi E_F .³⁹ Al sustituir la ecuación 8 (página 13) en la ecuación 7 (página 13) obtenemos la siguiente ecuación, la cual establece la relación entre la energía de Fermi y el radio de la superficie de Fermi.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_0} k_F^2 \quad (9)$$

El potencial químico μ del metal está relacionado con la E_F del gas de electrones libres, el espacio dimensional α donde se encuentran confinados los electrones y la temperatura T a la que se encuentra el metal,⁴¹ como lo expresa la siguiente ecuación (válida para valores de $\alpha > 2$):

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{(\alpha - 2)\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{(\alpha - 2)(\alpha - 6)(\alpha - 9)\pi^4}{1440} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^4 + \dots \right] \quad (10)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

En el caso de un gas de electrones libres confinados en un espacio tridimensional ($\alpha = 3$), la ecuación 10 se transforma en la ecuación 11.

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{E_F}\right)^4 + \dots \right] \quad (11)$$

En base a la ecuación 11 podemos concluir que a la temperatura absoluta, $T = 0$ K, el potencial químico es igual a la energía de Fermi:

$$\mu = E_F \quad (12)$$

1.3.2 Plasmónica

Existen siete excitaciones elementales en los sólidos, cuyos orígenes conceptuales y nombres fueron objeto de estudio de Walker y Slack.⁴² La TABLA I muestra los siete tipos de excitaciones que pueden presentar los sólidos.

TABLA I
Excitaciones elementales presentes en los sólidos

Signo	Nombre	Campo
	Electrón	—
	Fotón	Ondas electromagnéticas
	Fonón	Onda elástica
	Plasmón	Onda electrónica colectiva
	Magnón	Onda de magnetización
—	Polarón	Electrón + deformación elástica
—	Excitón	Onda de polarización

Un plasma se define como un sistema con concentraciones iguales de cargas positivas y negativas, siendo al menos un tipo de ellas cargas móviles.⁴³ En el caso de un sólido metálico, las cargas negativas de los electrones de conducción se encuentran compensadas por las cargas positivas de la red cristalina de cationes. Por lo tanto, los electrones libres confinados cuánticamente en la red tridimensional de cationes se comportan como un plasma.

La oscilación del plasma de un metal corresponde a una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones libres. En base a lo anterior,

podemos definir un plasmón como un cuanto de oscilación de plasma. Un plasmón puede ser excitado al reflejar un electrón o un fotón en una película metálica.³⁹

La Figura 7 representa la oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica. La formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica se encuentra representada en la Figura 8.

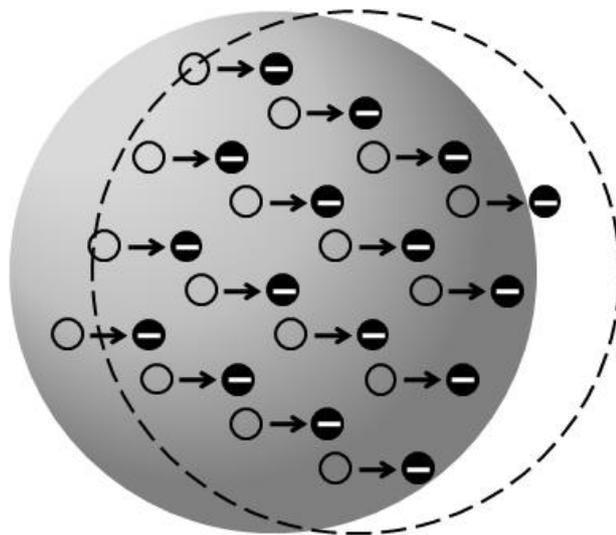


Figura 7. Plasmón: oscilación coherente y colectiva de los electrones libres de una esfera metálica.

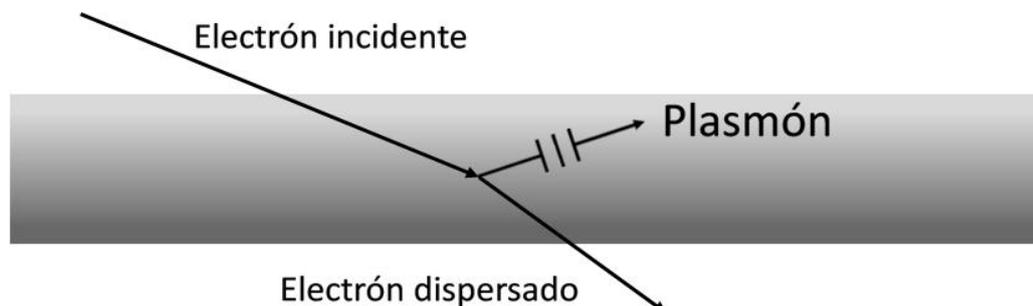


Figura 8. Formación de un plasmón por la dispersión inelástica de un electrón en una película metálica.

El fenómeno de resonancia corresponde a una condición en la que son aproximadamente iguales la frecuencia y el vector de onda de dos ondas. Se considera que un plasmón entra en resonancia cuando interacciona con un fotón para formar un plasmón-polaritón. Un polaritón se define como el cuanto del campo de ondas transversales de excitación del material-fotón. Por lo tanto, la interacción de un fonón, un excitón o un plasmón con un fotón origina un fonón-polaritón, un excitón-polaritón o un plasmón-polaritón, respectivamente.

La resonancia de plasmón en volumen corresponde a la oscilación colectiva de los electrones libres de un metal por efecto de un fotón. Por otro lado, un plasmón superficial es la oscilación coherente de electrones que se encuentran en la interfase de dos materiales.¹⁶ La Figura 9 (página 18) muestra las diferencias entre un plasmón en volumen y un plasmón superficial.

Un plasmón superficial interactúa con un fotón para formar un plasmón-polaritón superficial, produciendo una excitación denominada resonancia de plasmón superficial (SPR). En una película metálica el plasmón polaritón es una onda electromagnética que se propaga de manera paralela a la interfase metal/dieléctrico.⁴⁴

En el caso de una nanoestructura metálica, la onda electromagnética de la SPR no puede propagarse debido a que se encuentra confinada en el espacio delimitado por el nanocrystal. Por lo tanto, la SPR se encuentra localizada en un espacio definido y por ello se le denomina LSPR.⁴⁵ En la Figura 10 (página 18) se representa la LSPR de una nanoesfera metálica.

La LSPR, asociada a nanoestructuras de metales nobles, origina bandas de absorción espectroscópicas intensas y bien definidas, así como fuertes aumentos del campo electromagnético cercano.⁴⁶

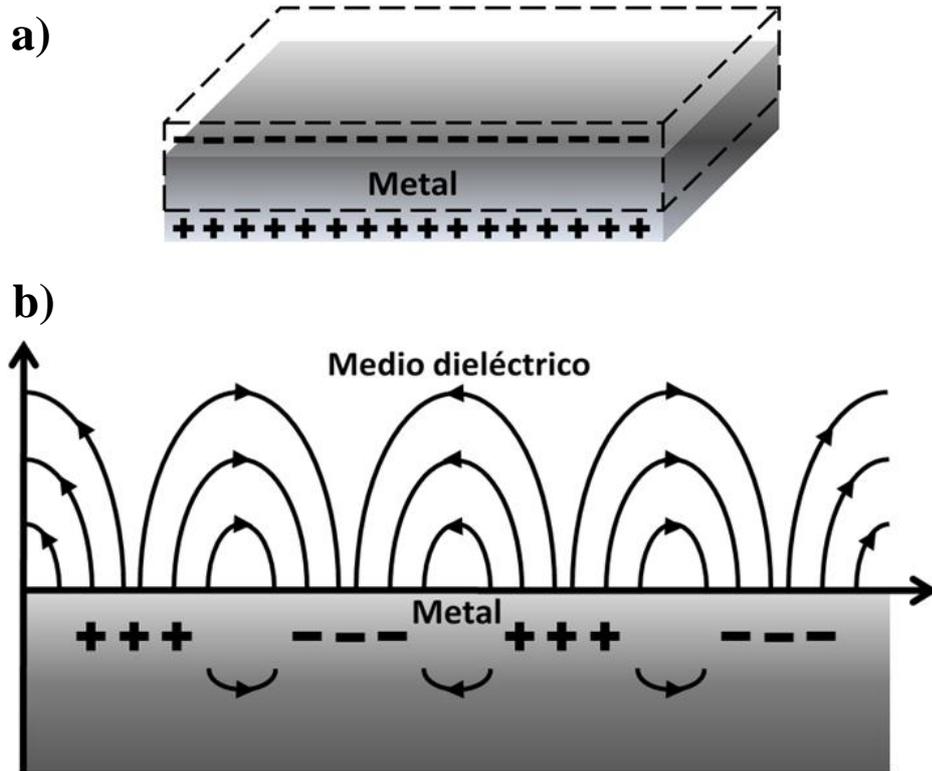


Figura 9. a) Plasmón en volumen y b) plasmón superficial para una película metálica en un medio dieléctrico.

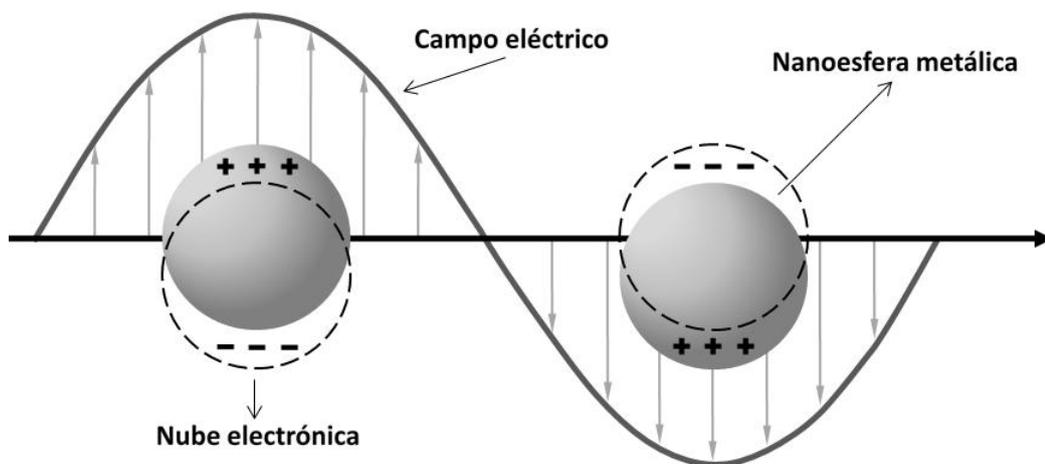


Figura 10. Representación esquemática del plasmón superficial localizado correspondiente al desplazamiento de la nube electrónica de una nanoesfera metálica.

1.3.3 Síntesis de Nanoestructuras Metálicas

La síntesis de nanoestructuras puede llevarse a cabo mediante métodos físicos y químicos. En particular, dentro de los métodos de síntesis de nanoestructuras metálicas se encuentran la síntesis electroquímica,⁴⁷ reducción química,⁴⁸ litografía por haz de electrones⁴⁹ y litografía por nanoesferas.⁵⁰ La síntesis de Np's por reducción química ofrece un mayor control morfológico al utilizar agentes estabilizantes específicos, además de permitir una posterior transformación morfológica de las Np's.

1.3.4 Obtención de Depósitos de Nanopartículas

En algunos casos es necesario realizar un depósito de las Np's sobre algún sustrato, obteniendo una película delgada, con el fin de poder encontrar una aplicación de acuerdo a las propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y mecánicas del nanomaterial. Tal es el caso de los sustratos SERS bidimensionales, los cuales favorecen el contacto entre el analito y la nanoestructura metálica.¹⁰

Existen diversas técnicas para la obtención de depósitos a partir de dispersiones coloidales de Np's, dentro de las cuales se encuentran el recubrimiento por inmersión (*dip-coating*),⁵¹ el recubrimiento por giro (*spin-coating*),⁵² y la deposición electroforética (EPD).⁵³ Esta técnica se basa en la movilidad de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico. La EPD destaca entre estas técnicas ya que permite modificar de manera sencilla la morfología del depósito, logrando la obtención de diferentes arreglos nanoestructurados.⁵⁴

La EPD es una técnica ampliamente utilizada en la formación de depósitos a partir de dispersiones de partículas de tamaño micrométrico, sin embargo, hace menos de dos décadas se comenzó a utilizar como técnica de formación de depósitos a partir de dispersiones de Np's. Giersig y Mulvaney fueron los primeros en preparar monocapas ordenadas de Np's de oro utilizando la técnica de EPD.^{55,56}

1.4 Fenómenos Coloidales

1.4.1 Dispersiones Coloidales

Una dispersión coloidal comprende un conjunto de pequeñas partículas, gotas o burbujas de una fase, las cuales poseen al menos una dimensión entre 1 y 1000 nm; dispersas en una segunda fase.⁵⁷ Una dispersión líquida de Np's de un metal cae dentro de la definición de dispersión coloidal. Para mantener el tamaño de las Np's en escala nanométrica se utilizan distintos agentes estabilizantes que se adsorben sobre las Np's.⁵⁸ La Figura 11 muestra una representación esquemática de Np's esféricas cubiertas por agentes estabilizantes.

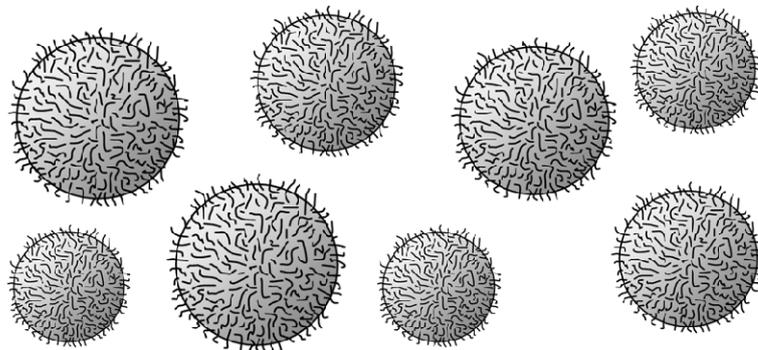


Figura 11. Conjunto de Np's esféricas cubiertas por agentes estabilizantes.

En los sistemas coloidales, además de las fuerzas de cuerpo (fuerzas que actúan sobre la totalidad del volumen de un cuerpo) encontradas en objetos macroscópicos, las fuerzas de superficie son de gran importancia. Las fuerzas de superficie son generadas por las interacciones que ocurren en las interfaces entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Estas fuerzas superficiales son a menudo las fuerzas dominantes en los sistemas coloidales, lo cual da origen a los comportamientos particulares de las dispersiones coloidales, los cuales son llamados colectivamente fenómenos coloidales.⁵⁹

1.4.2 Estructura Electrónica Coloidal

La estabilidad de una dispersión coloidal se debe en gran medida a la presencia de cargas en la superficie de las partículas dispersas. El comportamiento eléctrico de una dispersión coloidal de partículas cargadas, en un medio de dispersión que contiene algún electrolito disuelto, depende fuertemente de la distribución de los iones del electrolito y del potencial eléctrico alrededor de la partícula.⁶⁰

Una partícula coloidal, cuando se sumerge en una solución electrolítica, se carga por la adsorción de iones en su superficie; también puede cargarse por la ionización de grupos dissociables presentes en su superficie. Los iones del electrolito móviles con cargas de signo opuesto a las cargas superficiales de la partícula son llamados contra-iones. De manera similar, los iones del electrolito con cargas del mismo signo que las cargas superficiales de la partícula se denominan co-iones.

Los contra-iones tienden a acercarse a la superficie de la partícula y a neutralizar las cargas superficiales de la partícula; sin embargo, la movilidad térmica de estos iones evita su acumulación, de tal manera que se forma una nube iónica alrededor de la partícula. En la nube iónica la concentración de contra-iones se incrementa, mientras que la concentración de co-iones es muy baja. La superficie de la partícula y la nube iónica forman lo que se conoce como doble capa eléctrica.

Los estudios referentes a la distribución espacial de los contra-iones y co-iones respecto a la superficie de una partícula cargada han originado distintos modelos que la describen. En 1924, Stern propuso un modelo en el cual el límite interior de la doble capa eléctrica está dado por el radio de un ion hidratado. Este límite interno se conoce como el plano de Stern. La separación entre el plano de Stern y la superficie se denota como la capa de Stern. El potencial eléctrico cambia del potencial superficial ψ_s al potencial en el plano de Stern ψ_d dentro de la capa de Stern y disminuye tendiendo a cero al alejarse de la partícula. Los centros de los iones atados a la superficie están localizados en la capa de Stern y son considerados inmóviles. Los iones cuyos centros están localizados detrás del plano de Stern forman la parte móvil difusa de la doble capa eléctrica. En consecuencia, la parte interna móvil de la doble capa eléctrica está localizada a uno o dos radios desde la superficie. El potencial en el plano de corte es el potencial electrocinético, mejor conocido como potencial zeta, ζ ; este potencial puede determinarse a partir de mediciones del potencial electroforético.⁵⁹ La Figura 12 (página 23) muestra una representación de la estructura electrónica de una partícula coloidal.

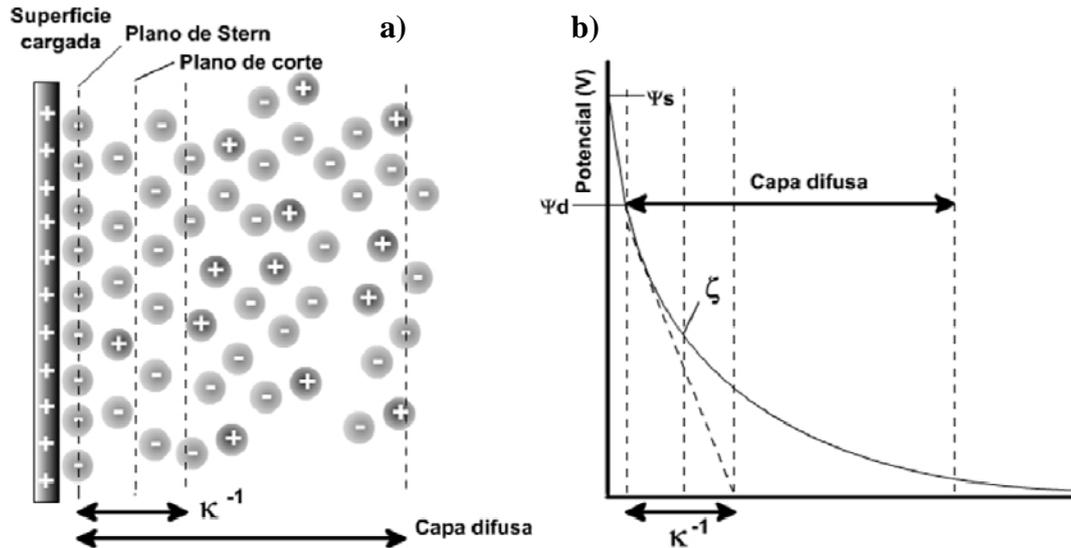


Figura 12. a) Representación esquemática de la doble capa eléctrica según el modelo de Stern. b) Representación esquemática del perfil de potencial eléctrico, mostrando la longitud de Debye, κ^{-1} , y la extensión total de la doble capa eléctrica. La doble capa eléctrica comienza en el plano de Stern.

1.4.3 Electrocinética Coloidal

El término electrocinética es un término asociado con el movimiento relativo entre dos fases cargadas. El fenómeno electrocinético se presenta cuando se manifiesta un esfuerzo cortante sobre la doble capa eléctrica. Entonces, la superficie cargada y el material adherido tienden a moverse en la dirección correspondiente según su carga; los iones en la parte móvil de la doble capa eléctrica son sometidos a una migración neta en la dirección opuesta, arrastrando moléculas de solvente con ellos, causando así el movimiento del solvente. Son cuatro los fenómenos electrocinéticos más comúnmente encontrados: electroósmosis, potencial de flujo, electroforesis y potencial de sedimentación.⁵⁹

1.4.4 Electroforesis

El movimiento de una superficie cargada, como la de una partícula coloidal, relativo a un líquido estacionario causado por un campo eléctrico aplicado es conocido como electroforesis. Debido a la presencia de las terminales ánodo y cátodo, un campo eléctrico, E , se establece de ánodo a cátodo. Bajo la influencia de este campo eléctrico las partículas cargadas negativamente migran hacia el ánodo y las cargadas positivamente hacia el cátodo.⁵⁹ La Figura 13 muestra una representación esquemática de la movilidad de una partícula coloidal en un campo eléctrico externo.

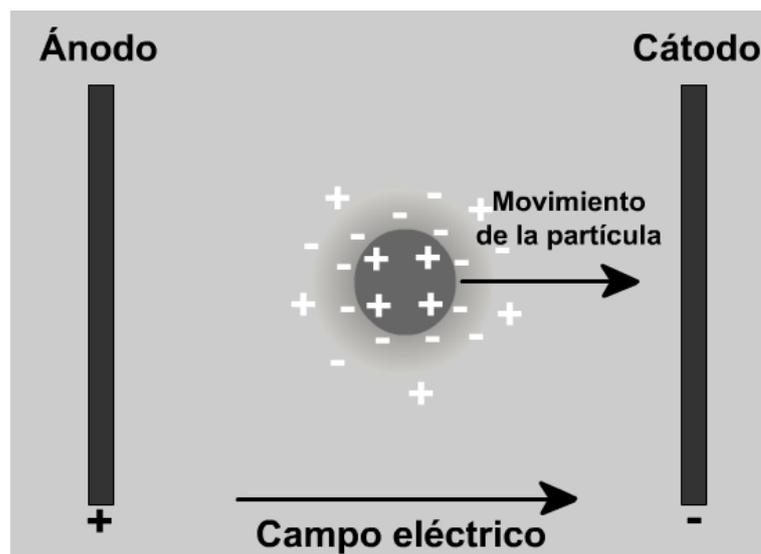


Figura 13. Electroforesis de una partícula cargada en un campo eléctrico externo.

La presencia del campo eléctrico externo y la carga superficial de la partícula generan una fuerza eléctrica de acción en dirección a la terminal correspondiente. Como resultado de esta fuerza se genera una fuerza de reacción debida a la fricción experimentada por la partícula que se desplaza en el seno del medio dispersante.

El balance de la fuerza eléctrica y la fuerza de fricción, manifestadas sobre una partícula con morfología esférica, resulta en la Ley de Stokes (Apéndice B), la cual se muestra a continuación:

$$6\pi\eta R\mathbf{U} = q\mathbf{E} \quad (13)$$

donde η (Pa s), R (m), \mathbf{U} (m s^{-1}), q (C) y \mathbf{E} (N C^{-1}) son la viscosidad del medio, el radio de la partícula, la velocidad con la que se desplaza la partícula, la carga superficial de la partícula y el campo eléctrico externo, respectivamente. La ecuación anterior se obtiene mediante un tratamiento matemático fundamentado en mecánica de fluidos.⁶¹

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se abordan los principales trabajos que sirvieron como base para el diseño y desarrollo de la presente investigación.

Durante los últimos años se han realizado numerosas investigaciones referentes al desarrollo de nuevos métodos de fabricación de sustratos SERS enfocándose en el incremento de su EF. La mayoría de los valores promedio de los EF de los sustratos SERS desarrollados se encuentran entre 10^3 y 10^5 .¹⁹

Çulha y col.⁶² presentaron en 2008 el uso de agregados de Np's de plata de tamaño definido como sustratos SERS. El analito utilizado fue rodamina 6G, ya que es muy fotoestable y es utilizada por gran cantidad de grupos de investigación como estándar. Las Np's utilizadas fueron preparadas por el método de Lee, las cuales fueron concentradas 4, 8, 16 y 32 veces por centrifugación a 5500 rpm durante 30 minutos. Las Np's fueron depositadas en un vidrio modificado con diclorometilsilano para volver la superficie hidrofóbica. Las Np's concentradas 4 veces formaron aglomerados parciales, mientras que en las dispersiones de mayor concentración se formaron aglomerados de un tamaño aproximado de 1 μm . Es importante resaltar que el tamaño del aglomerado no se modificó al cambiar la concentración de las

Np's. Se calculó el EF de los agregados de plata y el valor encontrado fue 10^4 , también se determinó el límite de detección de rodamina 6G para los agregados el cual es de 10^{-5} M. Los autores reportaron que no se observó la presencia de HS.

El hecho de no detectar HS no implica que no se encuentren presentes en el sustrato SERS. El EF promedio de un sustrato SERS es la suma de las contribuciones de cada uno de los fenómenos SERS que manifiestan las Np's que se encuentran dentro del campo de irradiación del haz láser, una fracción de dichos fenómenos SERS puede ser atribuida a una molécula de analito localizada en un HS.

En 2010, Haran⁶³ publicó un artículo donde presenta las principales características de un sustrato SERS con la capacidad de producir un espectro Raman de una sola molécula. Indica que para maximizar los EF de los sustratos es vital la presencia de HS. Menciona que el máximo aumento de la señal Raman se alcanza cuando la separación nanométrica entre las dos partículas es de aproximadamente 1 nm. El EF disminuye rápidamente al incrementarse la distancia entre las partículas. Sin embargo, aclara que el EF también disminuye cuando la distancia disminuye por debajo de 1 nm, lo cual se debe al incremento del tunelamiento de electrones entre las partículas.

Hasta hace unos años la EPD únicamente era utilizada en la formación de materiales cerámicos tradicionales, cuyas estructuras estaban basadas en micropartículas. Sin embargo, en la actualidad existe una gran cantidad

de reportes relacionados con la EPD para la obtención de materiales nanoestructurados a partir de dispersiones de Np's.

Boccaccini y col.⁶⁴ reportaron en 2006 un artículo de revisión sobre la EPD de materiales a escala nanométrica, resaltando las ventajas de la técnica para la obtención de estructuras complejas en 2 y 3 dimensiones. Los autores destacan la facilidad de la técnica y sus posibilidades de ser escalable a nivel industrial, debido al uso de equipo sencillo y el bajo costo de operación que requiere. Existen, en comparación, menos trabajos publicados respecto a la EPD de Np's metálicas con respecto a Np's cerámicas. Mencionan que la deposición de Np's metálicas es una poderosa herramienta para el desarrollo de nanomateriales avanzados con nuevas propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas, térmicas y fotocatalíticas. Los autores también proponen las potenciales aplicaciones de los arreglos bidimensionales y tridimensionales de Np's metálicas; dentro de los que destacan las películas dispersivas Raman, absorbentes solares selectivos, celdas fotovoltaicas, rejillas ópticas, recubrimientos antirreflejantes, diodos, dispositivos fotoluminiscentes, sensores, electrodos nanoestructurados, sistemas de almacenamiento de datos y dispositivos microelectrónicos.

La Ley de Stokes (ecuación 13, página 25) muestra que la velocidad electroforética es directamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico externo. Dicha ley nos describe la movilidad de una partícula durante la EPD, sin embargo, no describe el proceso por el cual una partícula se adhiere al sustrato utilizado como electrodo.

Más recientemente, Corni y col.⁶⁵ reportaron en 2008 otro artículo de revisión sobre EPD donde se enfocan en el mecanismo de dicho proceso. Indican que el mecanismo de EPD involucra dos pasos. En el primer paso un campo eléctrico es aplicado entre dos electrodos y las partículas cargadas suspendidas en un líquido adecuado se mueven hacia el electrodo correspondiente, a dicho fenómeno se le conoce como electroforesis. En el segundo paso las partículas se acumulan y depositan sobre el electrodo y forman una película homogénea. También remarcan el mecanismo de distorsión y adelgazamiento de la doble capa eléctrica. Esta teoría menciona que cuando una partícula positiva y su nube iónica se desplazan hacia el cátodo, la doble capa es distorsionada debido a la dinámica del fluido y al efecto del campo eléctrico aplicado. Como resultado los contra-iones en la cola extendida de la doble capa experimentan una menor atracción electrostática hacia la partícula cargada positivamente y pueden reaccionar más fácilmente con otros cationes que se desplazan hacia el cátodo. Este proceso reduce el espesor de la doble capa y por lo tanto, cuando otra partícula con una doble capa delgada se aproxima, las dos partículas se acercan lo suficiente para interactuar a través de fuerzas atractivas de London-van der Waals y coagular.

La EPD es una técnica que permite el control de la morfología del depósito controlando la magnitud del campo eléctrico aplicado. El control de dicha morfología puede incrementar el EF del sustrato SERS generado. Además, dentro de los materiales más utilizados para fabricar sustratos SERS bidimensionales se encuentra el vidrio, silicio y cobre. Entre dichos

materiales, el cobre es el que ofrece las mejores propiedades físicas y químicas para ser utilizado en la fabricación de sustratos SERS vía EPD.¹⁰

Dentro de las distintas morfologías nanométricas reportadas para la plata, las estructuras planas con menor espesor y mayor asimetría son las que presentan los modos de resonancia de plasmón más complejos y de mayor interés en espectroscopia SERS.¹⁶

An y col.⁶⁶ en 2007 reportaron el proceso de fotoconversión de nanoesferas a nanoprismas triangulares y hexagonales de plata. Para la síntesis de las nanoesferas se utilizó AgNO_3 y NaBH_4 como agente reductor en presencia de citrato en proporción 1:1 respecto a la plata. La dispersión obtenida, de color amarillo, fue irradiada con una lámpara convencional de sodio de 70 W. Después de 3.5 horas la dispersión cambió a color verde, transcurridas 8 horas la dispersión se observó de color morado y finalmente de color rosa después de 10 horas. El espectro UV-Vis de las nanoesferas sintetizadas muestra una sola banda con un máximo de absorción en 392 nm, lo que concuerda con la teoría de Mie. Esta teoría predice que únicamente puede ser observada una banda de absorción de LSPR para Np's esféricas, mientras que Np's anisotrópicas pueden presentar dos o más bandas de LSPR dependiendo de la forma de las partículas. Después de 3.5 horas de irradiación se presentan dos bandas a 333 y 738 nm, las cuales pueden ser asignadas a las resonancias de plasmón del cuadrupolo en el plano y del dipolo en el plano de los nanoprismas triangulares, respectivamente. Mientras el tiempo de irradiación continúa, la banda localizada a 738 nm muestra un corrimiento significativo hacia el azul a

509 nm, simultáneamente la banda presentada en 333 nm se recorre hacia el rojo a 341 nm. Las bandas corresponden a los mismos modos de resonancia de plasmón asignados para los nanoprismas triangulares, pero correspondientes a los nanoprismas hexagonales. El patrón de difracción de electrones mostró que los nanoprismas son monocristales y los planos de sus bases corresponden al plano (111). El proceso de crecimiento de los nanoprismas triangulares puede ser atribuido a una transformación geométrica vía maduración de Ostwald. Los autores indican que los vértices de los nanoprismas triangulares ganan energía debido a la irradiación y son truncados por las nanoesferas circundantes.

La asimetría de los nanoprismas triangulares origina que presenten resonancias de plasmón más complejas, sin embargo, la estabilidad de los nanoprismas triangulares obtenidos en el reporte anterior es baja. En el siguiente reporte publicado por el mismo grupo de investigación corrigen el problema de la estabilidad de los nanoprismas triangulares. Igualmente, reportan la obtención de nanodiscos de plata.

En 2008, An y col.⁶⁷ publicaron el efecto de los iones cloruro sobre la transformación morfológica de los nanoprismas triangulares a nanodiscos de plata. La preparación de los nanoprismas se llevó a cabo de manera similar al reporte anterior, sin embargo se utilizó una proporción plata/citrato 1:15, lo cual estabiliza a los nanoprismas triangulares e impide su truncamiento. Los nanoprismas triangulares fueron mezclados con soluciones de KCl con proporciones molares Cl^-/Ag^+ en el rango de 0-80. Las proporciones molares entre 20 y 60 produjeron dispersiones de color rosa, con una fuerte banda en

su espectro UV-Vis, correspondiente a la resonancia de plasmón del dipolo en el plano, a 480 nm. Los autores atribuyen la transformación morfológica al ataque selectivo de los iones cloruro, el cual se fundamenta en dos principios. Por un lado, basándonos en el efecto Gibbs-Thomson, las superficies convexas presentan mayor energía superficial que las superficies planas. Por otro lado se encuentran los factores químicos, es decir, los vértices de los nanoprismas triangulares están menos estabilizados por los iones citrato, por lo que los iones cloruro pueden separar fácilmente los átomos de plata de la nanoestructura original. Además, los nanodiscos y los nanoprismas triangulares fueron usados satisfactoriamente como sustratos SERS, utilizando como analito 4-mercaptopiridina.

Existe una gran controversia respecto a la forma correcta de calcular un EF, principalmente en relación a lo que puede o no considerarse dentro de un fenómeno SERS.

Con la finalidad de unificar la definición de EF, Le Ru y col.⁶⁸ reportaron en 2007 un estudio sobre los factores que determinan el incremento de una señal en espectroscopia Raman. Mencionan que uno de los principales problemas para la determinación del EF de una partícula nanométrica es estimar el número de moléculas de analito que contribuyen a la señal en el espectro Raman. Una de las principales razones por la cual se busca la unificación de los valores de EF de los sustratos SERS es, determinar correctamente la magnitud mínima del incremento necesaria para producir un espectro Raman a partir de una sola molécula. Lo primero que debe explicarse es la naturaleza de los incrementos, los cuales pueden ser

atribuidos al sustrato SERS o al analito. Existen reportes que afirman que para obtener un espectro Raman a partir de una sola molécula es necesario un EF de 10^{14} , lo cual es incorrecto. El valor teórico máximo calculado para el EF de un HS se encuentra alrededor de 10^{12} y el valor máximo obtenido experimentalmente es aproximadamente 10^{10} . Sin embargo, para ciertos analitos, un EF entre 10^7 y 10^8 es suficiente para lograr la detección de una sola molécula. El EF de un sustrato depende de varios factores entre los que destacan el analito y la longitud de onda del haz láser. Existen diferentes definiciones de EF según el tipo de investigación que se esté desarrollando. Desde el punto de vista de la química analítica, el EF nos indica que tanto se puede incrementar una señal de un espectro Raman en un sustrato SERS, respecto a un sustrato Raman convencional bajo las mismas condiciones de medición (longitud de onda y potencia del láser, objetivo del microscopio y tiempo de integración). Esta definición de EF nos permite utilizar su valor en aplicaciones prácticas específicas.

En base a los trabajos antes mencionados, en esta investigación se estudió la EPD de Np's de plata y se evaluó su aplicación como sustratos bidimensionales en espectroscopia SERS. Las Np's de plata utilizadas fueron: nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos.

2.1 Hipótesis

La deposición electroforética de nanopartículas de plata conduce a la obtención de sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies.

2.2 Objetivo General

Obtener sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies mediante deposición electroforética de nanopartículas de plata.

2.3 Objetivos Específicos

- 1.- Sintetizar nanoesferas de plata en dispersión acuosa.
- 2.- Fotoconvertir las nanoesferas de plata en nanoprismas triangulares.
- 3.- Obtener nanodiscos de plata por ataque superficial selectivo de iones cloruro sobre los vértices de los nanoprismas triangulares.
- 4.- Caracterizar las distintas nanopartículas de plata obtenidas utilizando espectrofotometría de UV-Vis, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- 5.- Depositar electroforéticamente las distintas nanopartículas de plata sobre sustratos de cobre.
- 6.- Caracterizar los depósitos de plata obtenidos utilizando microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.
- 7.- Determinar el factor de aumento de los sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies, constituidos por nanopartículas de plata, utilizando rodamina 6G como analito.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis de nanoesferas de plata en dispersión acuosa, su transformación morfológica a nanoprismas triangulares y nanodiscos, así como las técnicas empleadas para su caracterización. De igual manera, se describe el procedimiento empleado para realizar la EPD de las Np's de plata sobre sustratos de cobre y las técnicas utilizadas para su caracterización. Asimismo, se describe la metodología empleada para la evaluación del EF, utilizando rodamina 6G como analito, de los sustratos SERS obtenidos.

3.1 Nanopartículas de Plata en Dispersión Acuosa

3.1.1 Obtención de Nanoesferas de Plata

Para la síntesis de las nanoesferas de plata se preparó una disolución 8 mM de NaBH_4 , una disolución 1 mM de AgNO_3 y una disolución 3 mM de citrato de sodio. En un vaso de precipitados se mezclaron 10 mL de la disolución de AgNO_3 , 50 mL de la disolución de citrato de sodio y 40 mL de agua desionizada. Posteriormente, se agregó 1 mL de la disolución de NaBH_4 gota a gota con agitación magnética. La Figura 14 (página 36) muestra un esquema de la síntesis de nanoesferas de plata.

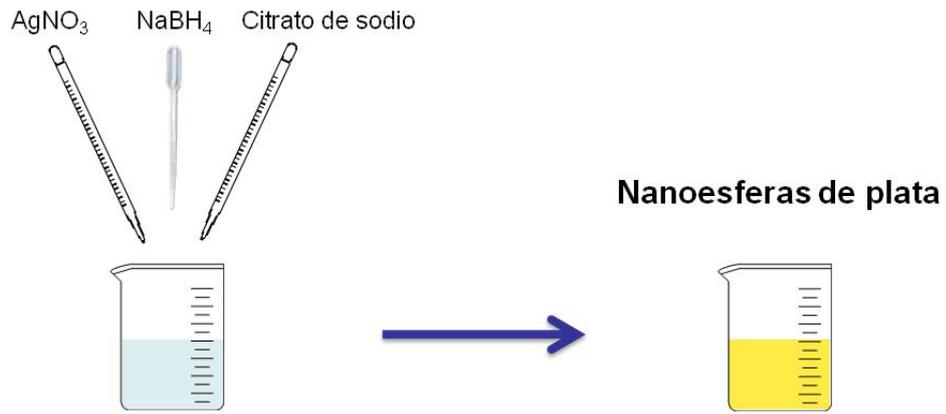


Figura 14. Esquema del procedimiento para la obtención de nanoesferas de plata.

3.1.2 Obtención de Nanoprismas Triangulares de Plata

La obtención de los nanoprismas triangulares se llevó a cabo a partir de las nanoesferas de plata obtenidas por el método planteado anteriormente. Las nanoesferas se sometieron a irradiación con una lámpara de sodio de alta presión durante 48 horas. La dispersión se colocó dentro de un baño de agua para evitar el incremento de la temperatura debido al calor desprendido por la lámpara. En la Figura 15 se muestra un esquema de la obtención de nanoprismas triangulares de plata.

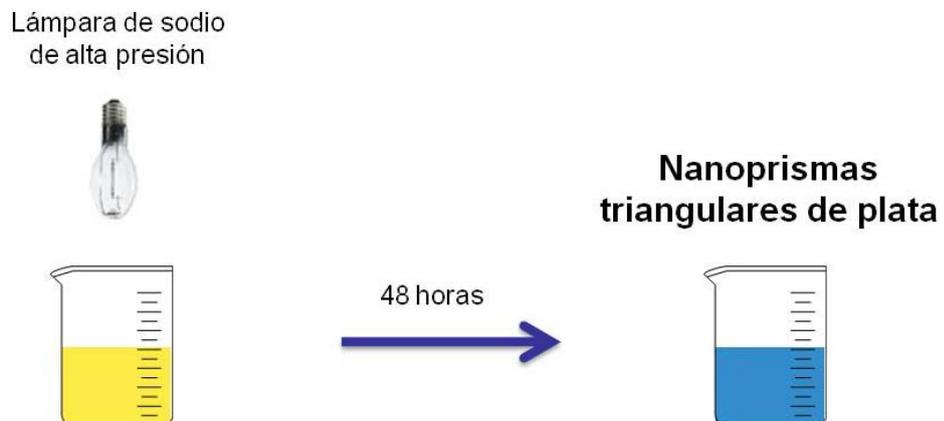


Figura 15. Esquema del procedimiento para la obtención de nanoprismas triangulares de plata.

3.1.3 Obtención de Nanodiscos de Plata

Para la obtención de los nanodiscos de plata se preparó una disolución 2.5 mM de KCl. En un vaso de precipitados se mezclaron 10 mL de la dispersión de nanoprismas triangulares y 5 mL de la disolución de KCl, durante 1 hora con agitación magnética. En la Figura 16 se muestra un esquema de la obtención de nanodiscos de plata.

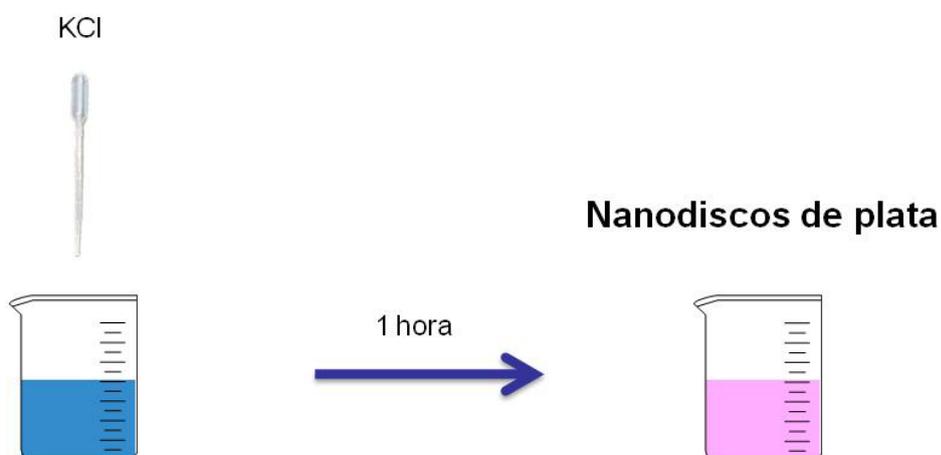


Figura 16. Esquema del procedimiento para la obtención de nanodiscos de plata.

3.1.4 Caracterización de las Nanopartículas de Plata

Para la caracterización de las Np's obtenidas se realizaron análisis de espectrofotometría de UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 12), los cuales se llevaron a cabo directamente en dispersión acuosa. Para corroborar la morfología de las Np's de plata se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio Hitachi S-5500, con el mismo propósito se analizaron las Np's por microscopía electrónica de transmisión (TEM), mediante un microscopio JEOL JEM-1010.

3.2 Sustratos Bidimensionales SERS

3.2.1 Deposición Electroforética de las Nanopartículas de Plata

Siguiendo la metodología descrita anteriormente se obtuvieron Np's de plata con tres morfologías distintas: nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos. Las tres morfologías se utilizaron para la obtención de sustratos bidimensionales SERS.

La deposición de Np's de plata se realizó sobre láminas de cobre de 3.6 cm^2 de área, previamente pulidas, en una celda de EPD con una distancia de 1 cm entre ellas. Las láminas se conectaron a las terminales eléctricas de una fuente de poder de corriente directa (STEREN PRL-25) y a su vez a un multímetro digital. La dispersión de Np's de plata se colocó dentro de la celda de EPD y se aplicó una diferencia de potencial durante un tiempo de 24 horas. El dispositivo empleado para la EPD de las Np's de plata y el diseño de la configuración de las celdas electroforéticas se muestran en la Figura 17.

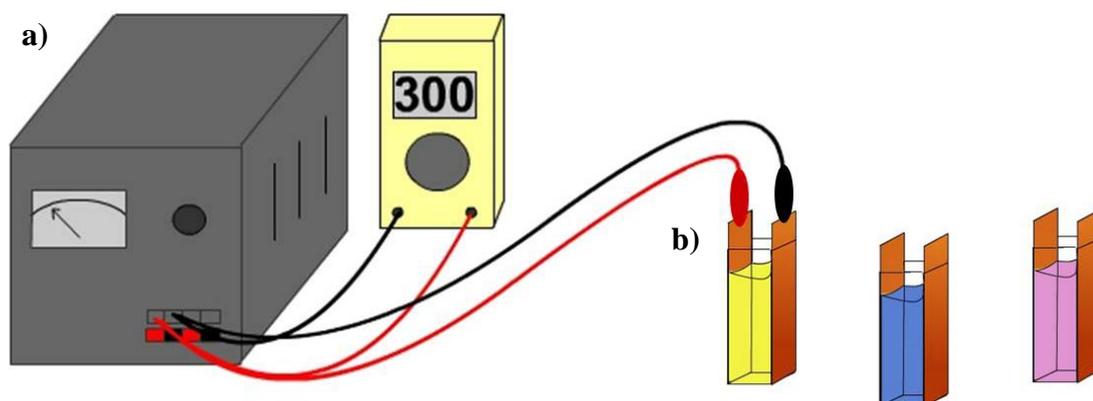


Figura 17. a) Esquema del dispositivo utilizado para la EPD de las Np's de plata y b) configuración de las celdas electroforéticas.

Durante la formación de los depósitos mediante EPD se impuso una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV, con el fin de evaluar el efecto del campo eléctrico, sobre la morfología de los depósitos obtenidos. Las diferencias de potencial aplicadas fueron menores a 1.23 V con la finalidad de evitar la generación de hidrógeno y oxígeno. La red de experimentos que se siguió para el desarrollo de la presente investigación se muestra en la TABLA II.

TABLA II
Red de experimentos

Clave de experimento	Morfología de las nanopartículas	Diferencia de potencial (mV)
E300	Nanoesferas	300
E600	Nanoesferas	600
E900	Nanoesferas	900
P300	Nanoprismas triangulares	300
P600	Nanoprismas triangulares	600
P900	Nanoprismas triangulares	900
D300	Nanodiscos	300
D600	Nanodiscos	600
D900	Nanodiscos	900

3.2.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos

Se obtuvieron imágenes mediante SEM de los diferentes depósitos de Np's de plata utilizando el microscopio JEOL JSM-6510L. Con la finalidad de obtener imágenes de SEM con mayores magnificaciones se utilizó el microscopio JEOL JSM-6701F. Además, se realizaron análisis topográficos

de los depósitos obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando el microscopio de sonda de barrido Angstrom Advanced AA3000. Estas técnicas fueron utilizadas para observar las particularidades en la morfología de los distintos depósitos, con el fin de evaluar el efecto de la intensidad del campo eléctrico externo sobre la formación de los depósitos. Los análisis fueron realizados directamente sobre la lámina de cobre con el depósito formado.

3.2.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS

Para la determinación del EF de los distintos sustratos SERS obtenidos se utilizó rodamina 6G como analito, esta molécula se seleccionó debido a su elevada fotoestabilidad. En la Figura 18 se muestra la estructura molecular de la rodamina 6G. El valor de los EF de los sustratos SERS se determinó en base a la definición propuesta por Le Ru como la mejor desde el punto de vista de la química analítica.⁶⁸ La obtención de los espectros Raman se efectuó en un microscopio Raman dispersivo Bruker Senterra.

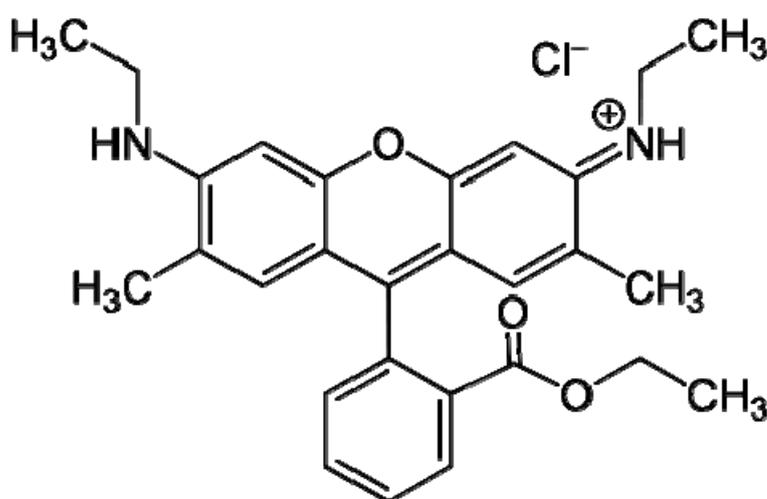


Figura 18. Representación de la estructura de una molécula de rodamina 6G.

Los nueve sustratos bidimensionales SERS fueron comparados contra una lámina de cobre, la cual se utilizó como sustrato Raman convencional. Todos los espectros Raman se obtuvieron bajo las mismas condiciones espectroscópicas de trabajo, las cuales se muestran en la TABLA III.

TABLA III
Condiciones espectroscópicas de trabajo

Condición espectroscópica	Valor seleccionado
Longitud de onda del láser	785 nm
Potencia del haz láser	100 mW
Tiempo de integración	10 s
Objetivo del microscopio	20X

El procedimiento que se utilizó para determinar el EF de la rodamina 6G se describe a continuación. Se prepararon dos disoluciones del analito una 10^{-3} M y otra 10^{-5} M. Primeramente se determinó un espectro Raman utilizando una lámina lisa de cobre como sustrato bidimensional, sobre la cual se roció, previamente, la disolución de rodamina 6G 10^{-3} M, la cual corresponde a la concentración del analito en el sustrato convencional, C_R . Posteriormente se determinaron los espectros Raman sobre los sustratos bidimensionales de plata preparados, para lo cual cada uno de los sustratos fue rociado con la disolución de rodamina 6G 10^{-5} M, la cual corresponde a la concentración del analito en el sustrato SERS, C_{SERS} . El EF de la rodamina 6G se determinó utilizando la banda Raman a 612 cm^{-1} .

Una vez obtenidos los espectros Raman del sustrato convencional y los nueve sustratos bidimensionales SERS obtenidos se prosiguió a asignar los valores de intensidad de la señal principal (612 cm^{-1}) en cada uno de los sustratos SERS, I_{SERS} , y el valor de intensidad para la misma banda Raman en el sustrato convencional, I_{R} . Finalmente se calculó el EF, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{EF} = \frac{I_{\text{SERS}}}{I_{\text{R}}} \cdot \frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{SERS}}} \quad (14)$$

donde se comparan las intensidades de una misma señal Raman respecto a la concentración de analito, obteniéndose el valor adimensional de EF para el sustrato SERS.⁶⁸

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata

Las dispersiones acuosas de nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos presentaron una coloración característica a su LSPR. Para las nanoesferas se observó un color amarillo, los nanoprismas triangulares fueron de color azul y los nanodiscos presentaron una coloración rosada. En la Figura 19 se muestra una fotografía de cada una de las dispersiones de Np's de plata de diferentes morfologías.

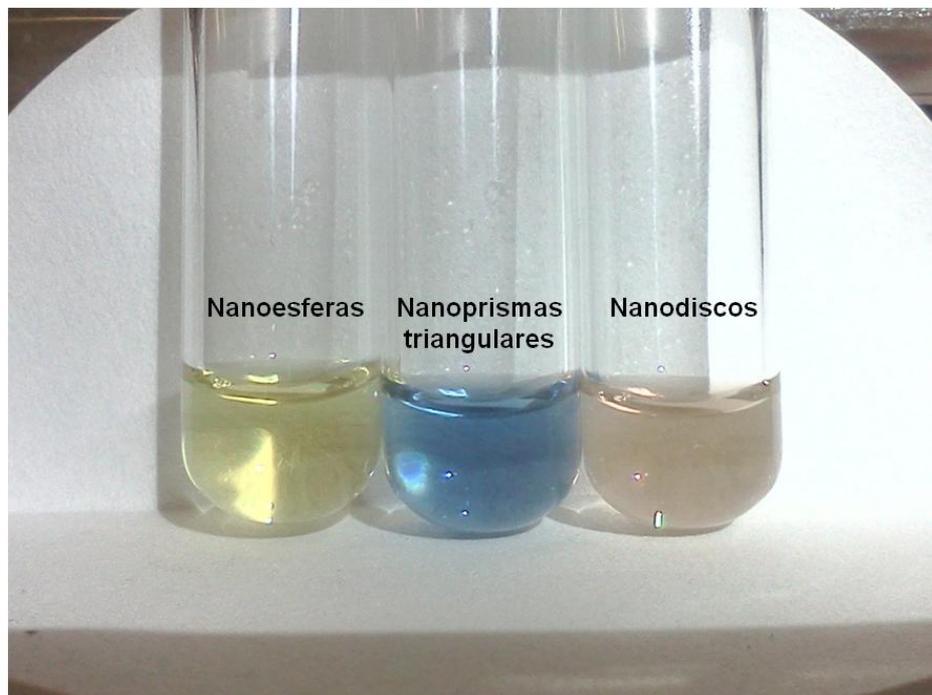


Figura 19. Fotografía de las dispersiones acuosas de Np's de plata con diferentes morfologías.

4.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis

Las dispersiones acuosas de Np's de plata fueron analizadas por espectrofotometría de UV-Vis. Los espectros de absorción obtenidos se muestran en la Figura 20.

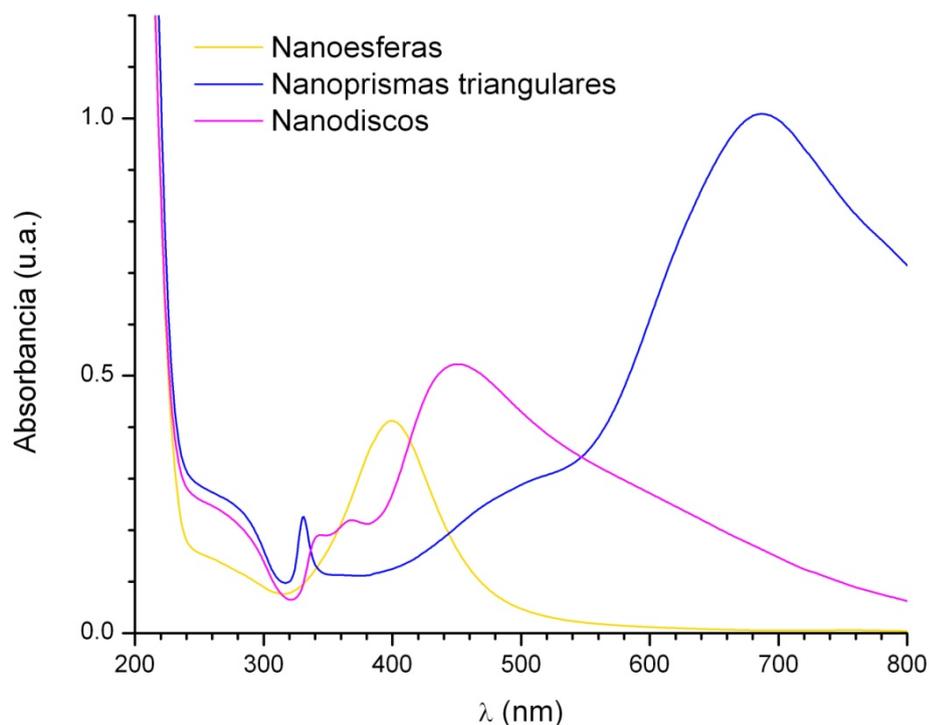


Figura 20. Espectros de absorción de las Np's de plata.

4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Se obtuvieron imágenes de SEM para las nanoesferas y nanoprismas de plata, en el caso de los nanodiscos únicamente fueron caracterizados por TEM. En la Figura 21 (página 45) se muestra una imagen de SEM de las nanoesferas de plata, en la Figura 22 (página 45) se presenta una imagen de SEM de los nanoprismas triangulares de plata.

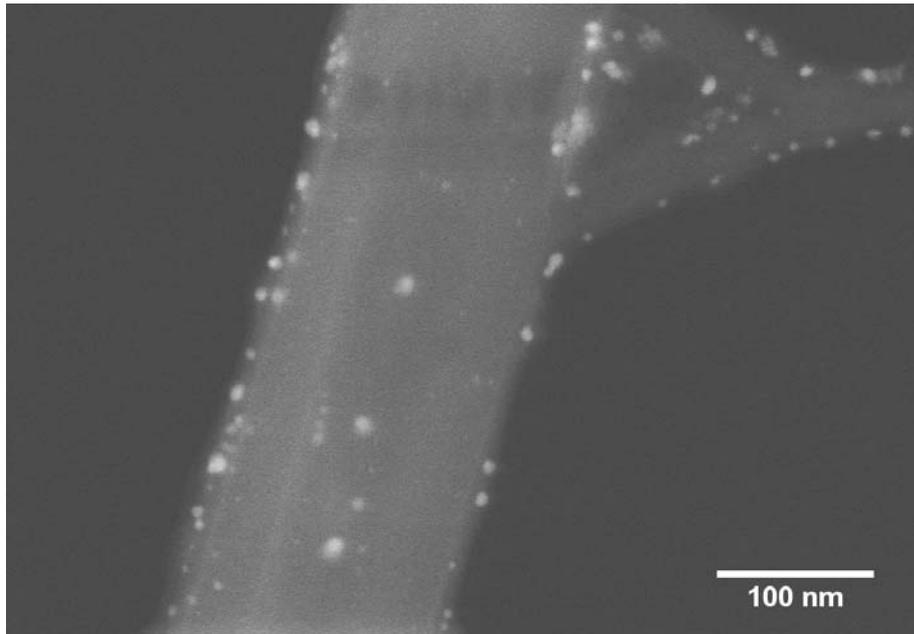


Figura 21. Imagen de SEM de las nanoesferas de plata.

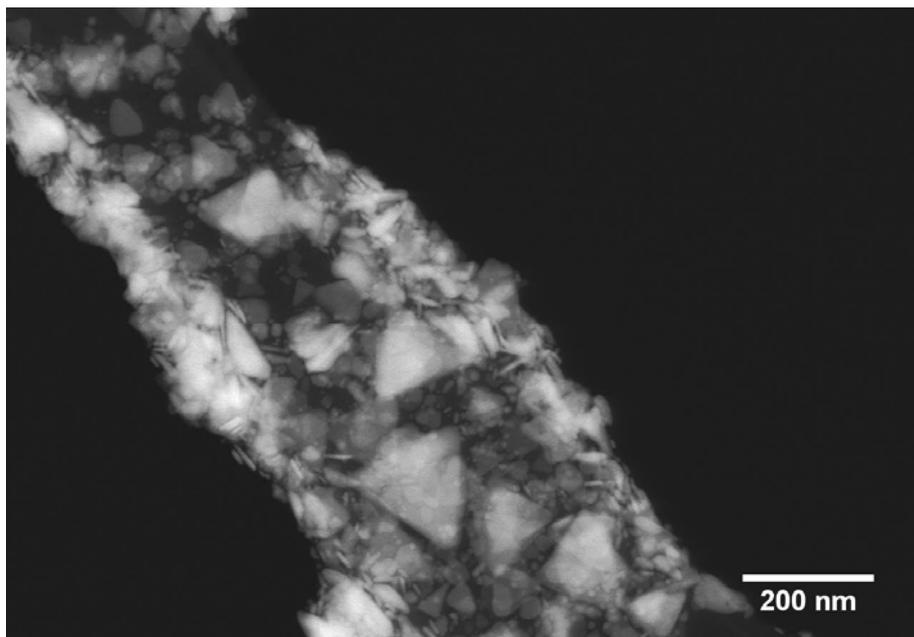


Figura 22. Imagen de SEM de los nanoprismas triangulares de plata.

Además, el microscopio se utilizó para obtener imágenes por la técnica denominada microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM), la cual consiste en realizar un barrido con un haz estrecho de electrones a través de una muestra delgada.

En la Figura 23 se muestra una imagen de STEM de las nanoesferas de plata, de igual manera, la Figura 24 presenta una imagen de STEM de un nanoprisma triangular de plata.

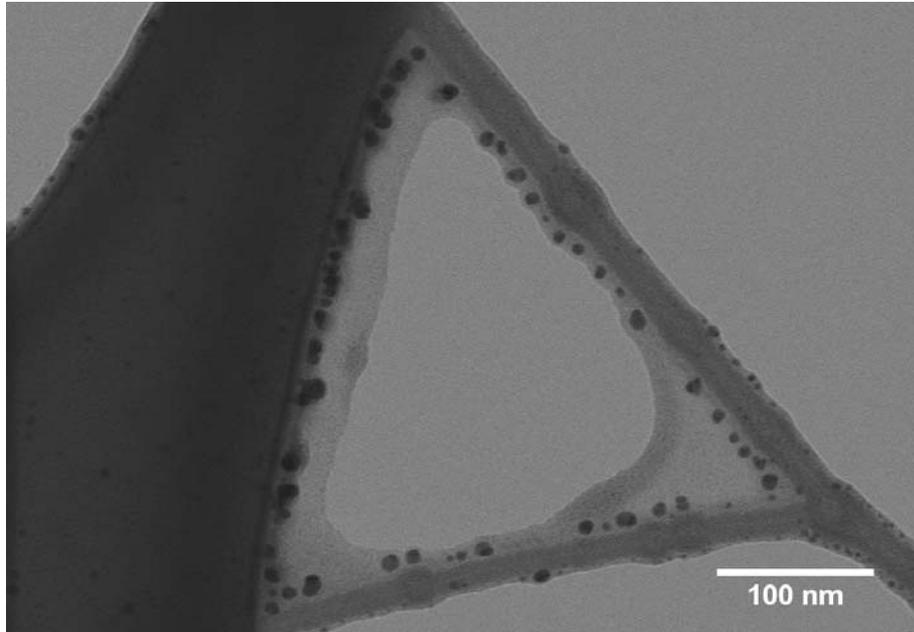


Figura 23. Imagen de STEM de las nanoesferas de plata.

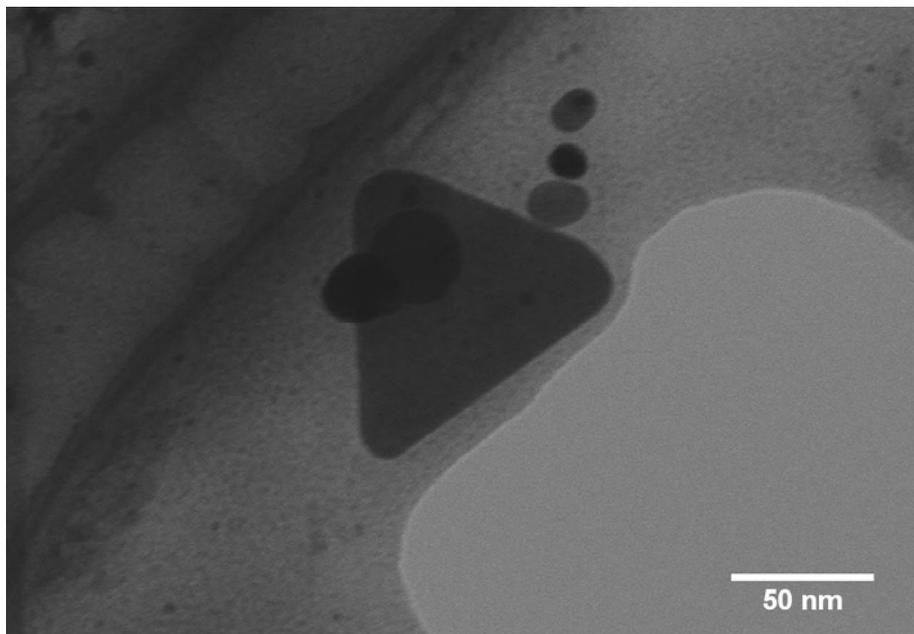


Figura 24. Imagen de STEM de un nanoprisma triangular de plata.

4.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Mediante TEM se obtuvieron imágenes de las tres morfologías de Np's de plata. En la Figura 25 se presenta una imagen de TEM de las nanoesferas de plata. En la Figura 26 se muestran imágenes de TEM de los nanoprismas triangulares de plata. Del mismo modo, en la Figura 27 (página 48) se presentan imágenes de TEM correspondientes a los nanodiscos de plata.

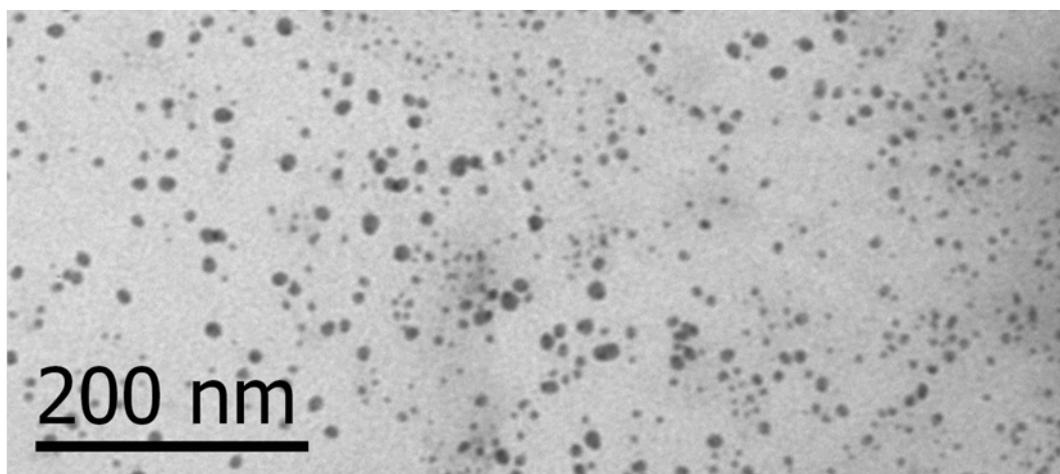


Figura 25. Imagen de TEM de las nanoesferas de plata.

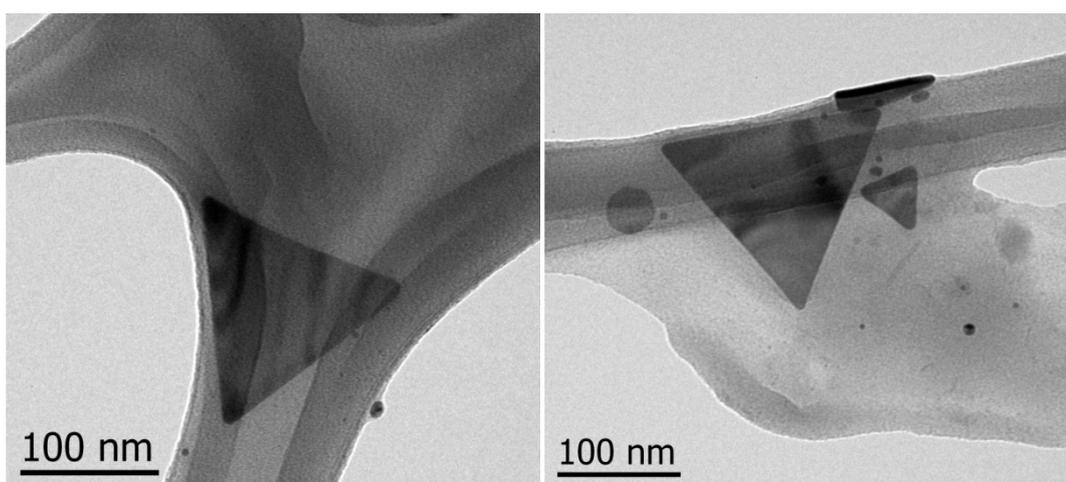


Figura 26. Imágenes de TEM de los nanoprismas triangulares de plata.

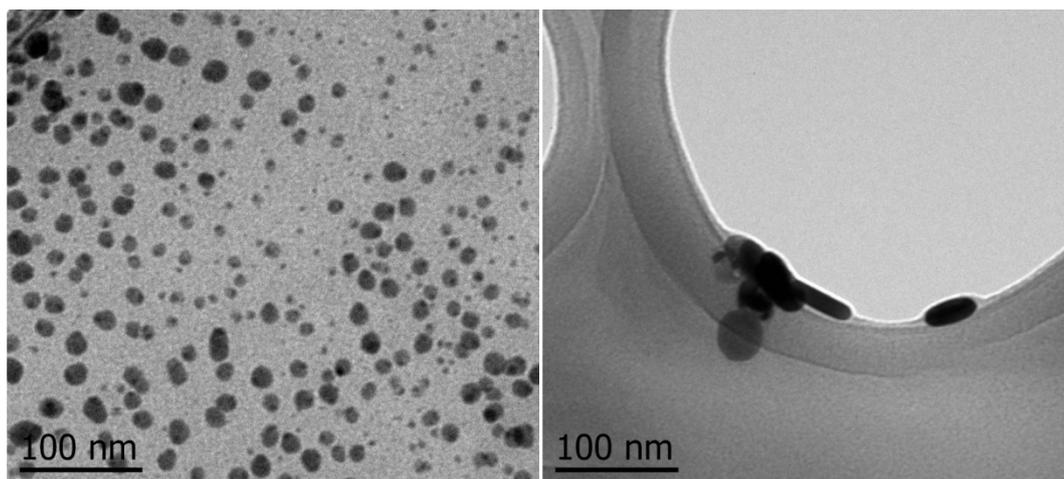


Figura 27. Imágenes de TEM de los nanodiscos de plata.

4.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos

4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Se obtuvieron imágenes mediante SEM de los depósitos de plata, obtenidos mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; a partir de cada una de las diferentes dispersiones acuosas de Np's de plata. Las imágenes obtenidas pertenecen a la lámina de cobre conectada al polo positivo de la fuente de poder (ánodo). Las micrografías fueron capturadas en el modo de imagen por electrones secundarios (SEI) y el voltaje de aceleración empleado fue de 30 kV para los nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata, mientras que para las nanoesferas de plata fue de 20 kV. La distancia de trabajo utilizada en la obtención de las imágenes de SEM fue de entre 9 y 11 mm. En la Figura 28 (página 49) se muestran las imágenes de SEM, capturadas a 10,000 aumentos, de los nueve distintos depósitos de Np's de plata obtenidos.

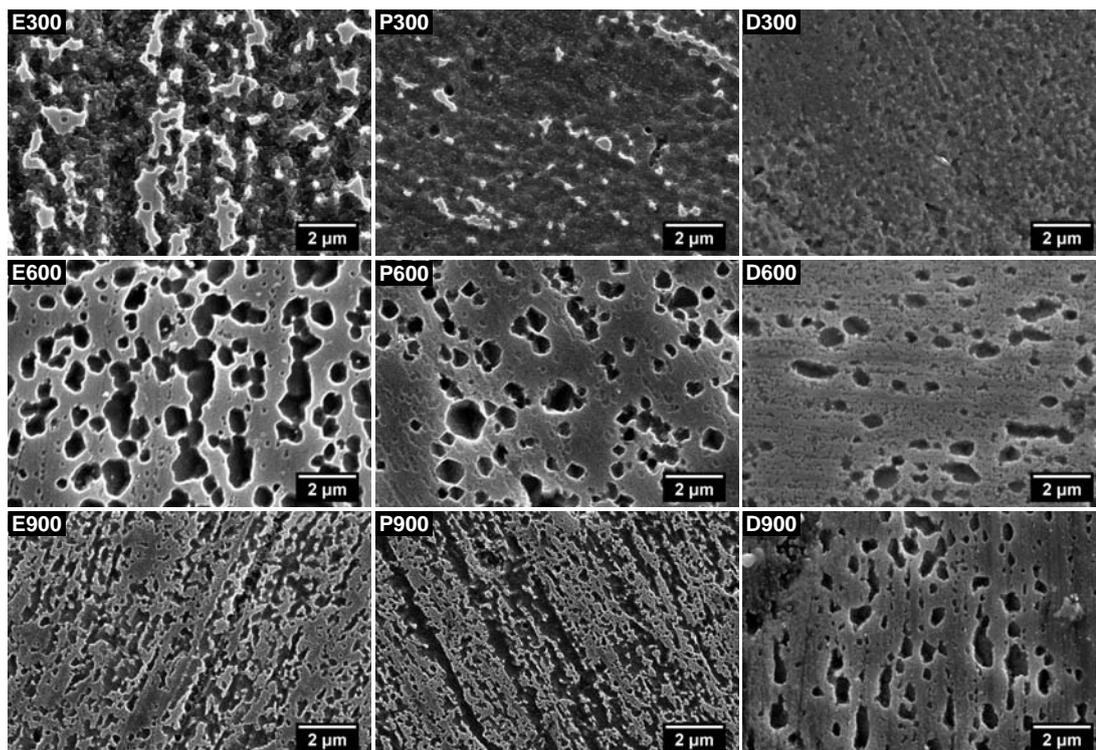


Figura 28. Imágenes de SEM de los depósitos de Np's de plata obtenidos mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; a partir de las dispersiones acuosas de nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata.

La Figura 29 (página 50), la Figura 30 (página 50) y la Figura 31 (página 50) muestran los arreglos nanoestructurados presentes en los depósitos de Np's de plata denominados E300, P300 y D300, respectivamente.

De manera similar, la Figura 32 (página 51), la Figura 33 (página 51) y la Figura 34 (página 51) muestran las nanoestructuras de plata formadas en los depósitos llamados E600, P600 y D600, respectivamente.

La Figura 35 (página 52), la Figura 36 (página 52) y la Figura 37 (página 52) muestran los arreglos nanoestructurados encontrados en los depósitos de Np's de plata nombrados E900, P900 y D900, respectivamente.

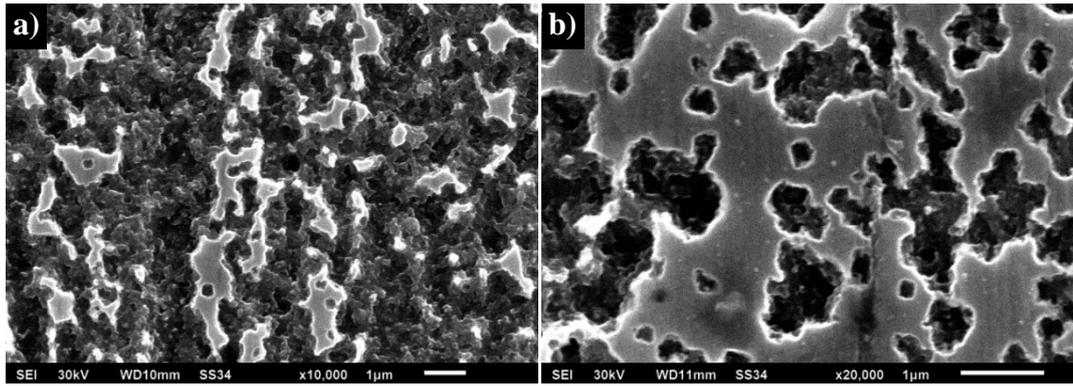


Figura 29. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

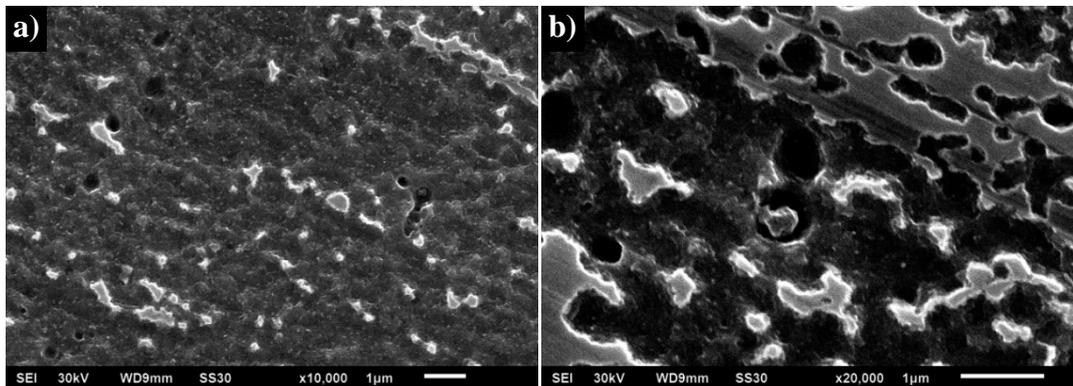


Figura 30. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

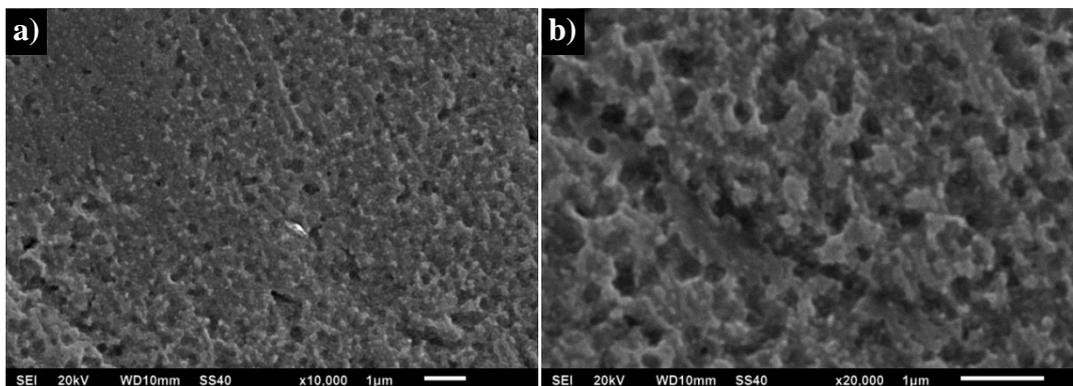


Figura 31. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

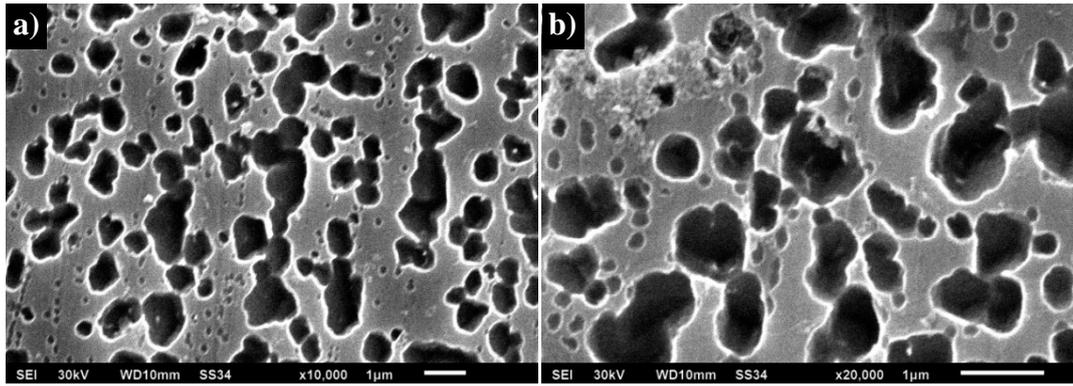


Figura 32. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

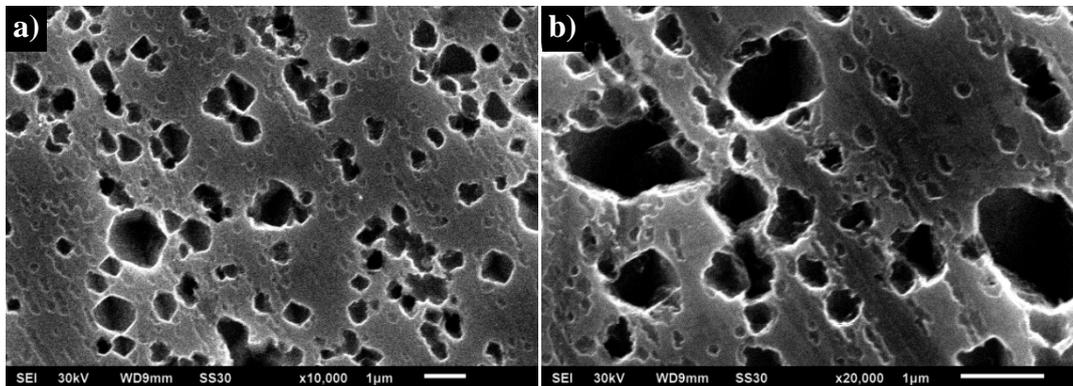


Figura 33. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

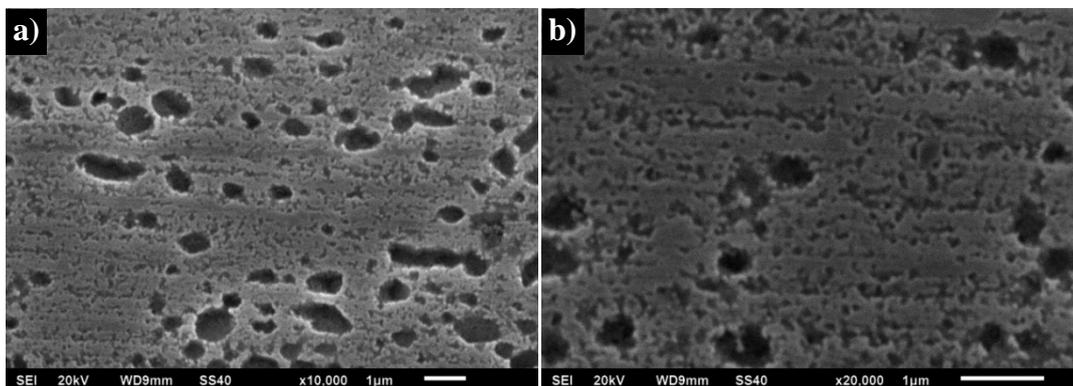


Figura 34. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

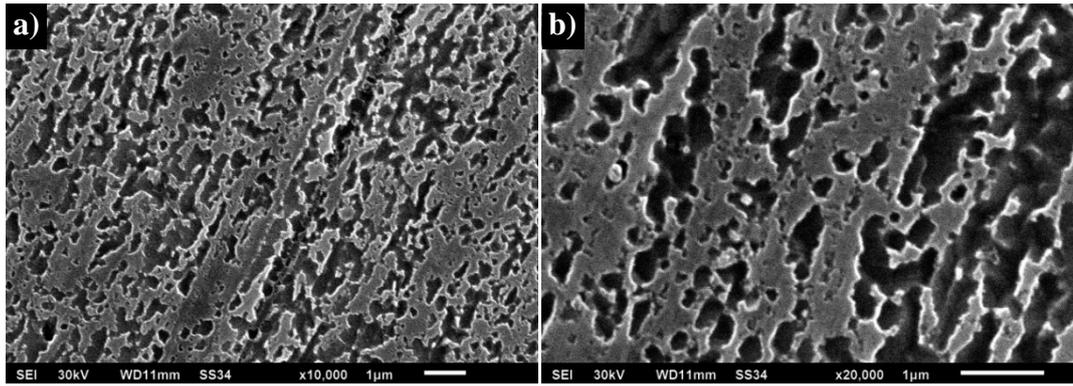


Figura 35. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

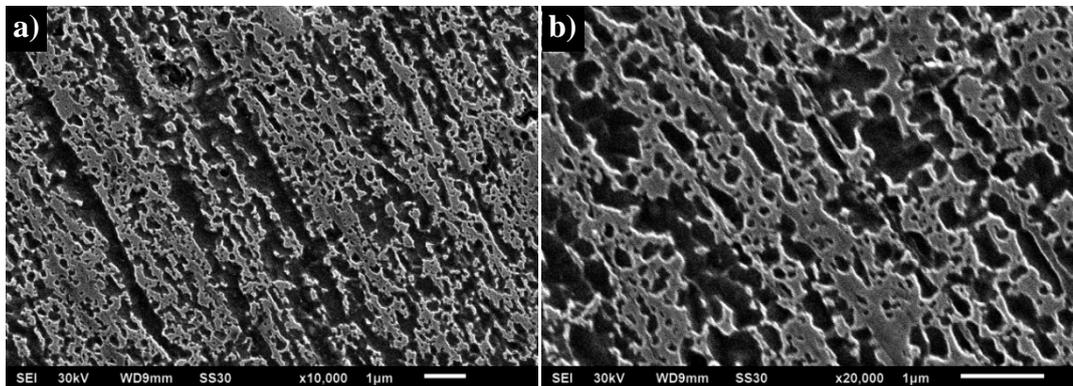


Figura 36. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

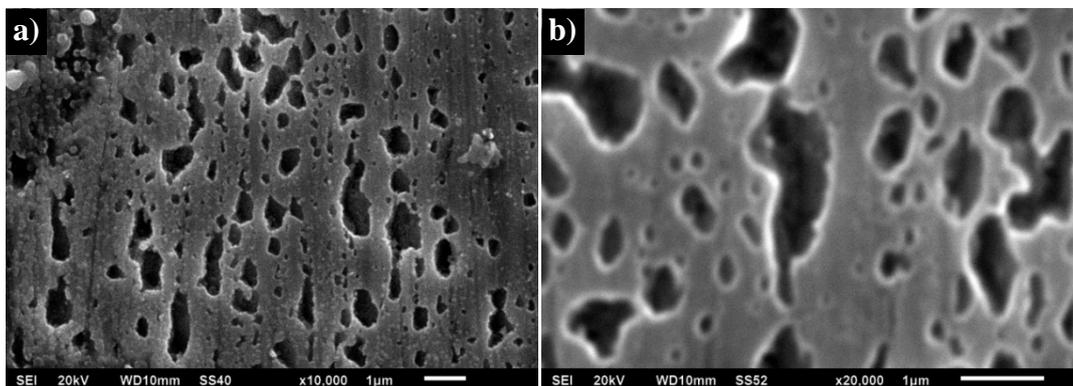


Figura 37. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 10,000 y b) 20,000 aumentos.

Se obtuvieron imágenes de SEM con mayores magnificaciones de los depósitos de Np's de plata que presentaron los mayores valores de EF, para el analito rodamina 6G en SERS, para cada una de las distintas morfologías de los nanocrisales de plata depositados electroforéticamente. El cálculo de cada uno de los EF de los sustratos bidimensionales SERS obtenidos se presenta en el siguiente capítulo.

En el caso de los depósitos formados a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata, el mayor EF lo presentó el depósito formado bajo una diferencia de potencial de 300 mV, es decir, el depósito llamado E300; mientras que para el caso de los depósitos obtenidos a partir de las dispersiones acuosas de nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata, los mayores EF los presentaron los depósitos denominados P600 y D300, respectivamente.

En la Figura 38 se muestran dos imágenes de SEM, capturadas a 35,000 y 60,000 aumentos, del depósito de Np's de plata E300.

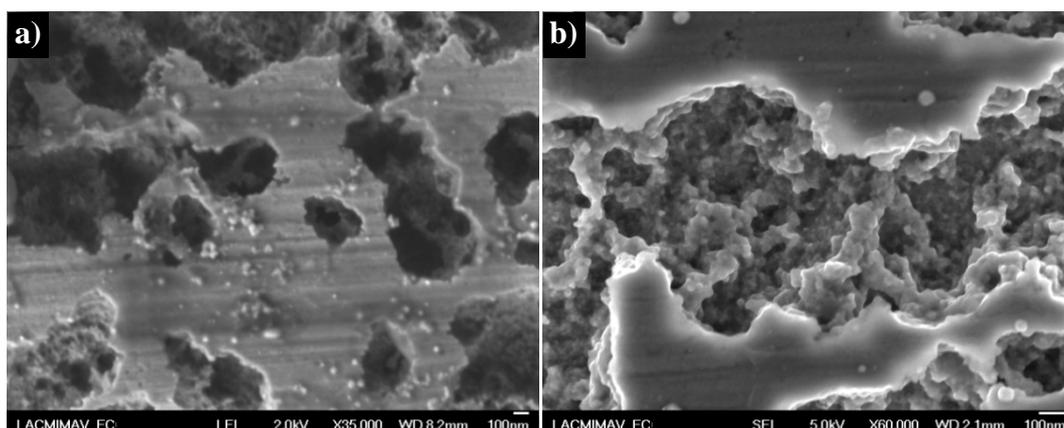


Figura 38. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoesferas. Imágenes capturadas a a) 35,000 y b) 60,000 aumentos.

La Figura 39 muestra un par de imágenes de SEM, capturadas a 170,000 aumentos, del depósito de Np's de plata P600.

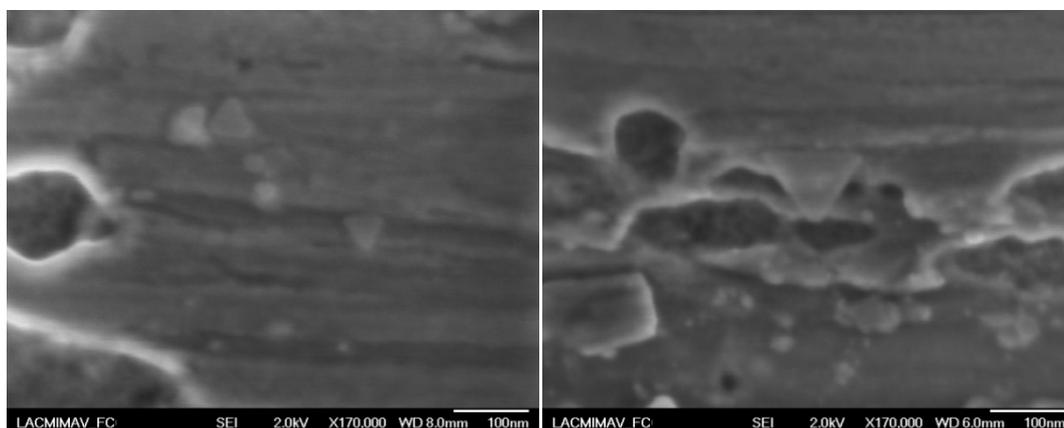


Figura 39. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares. Imágenes capturadas 170,000 aumentos.

De igual manera, en la Figura 40 se muestran dos imágenes de SEM, capturadas a 40,000 y 60,000 aumentos, del depósito de Np's de plata D300.

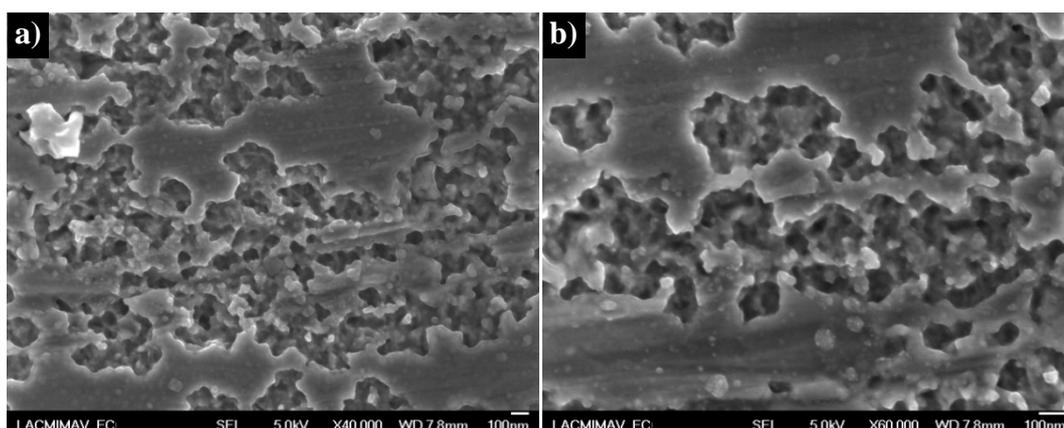


Figura 40. Imágenes de SEM del depósito de Np's de plata obtenido bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión acuosa de nanodiscos. Imágenes capturadas a a) 40,000 y b) 60,000 aumentos.

4.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Se obtuvieron imágenes mediante AFM de los depósitos electroforéticos de plata, obtenidos bajo una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; a partir de cada una de las diferentes dispersiones acuosas de Np's de plata. Las imágenes obtenidas corresponden al depósito formado sobre el ánodo de cobre. Los barridos se realizaron en modo contacto utilizando una punta de aluminio. Las imágenes de AFM de los depósitos nanoestructurados E300, P300, D300, E600, P600, D600, E900, P900 y D900 se muestran, respectivamente, en la Figura 41, la Figura 42 (página 56), la Figura 43 (página 56), la Figura 44 (página 57), la Figura 45 (página 57), la Figura 46 (página 58), la Figura 47 (página 58), la Figura 48 (página 59) y la Figura 49 (página 59).

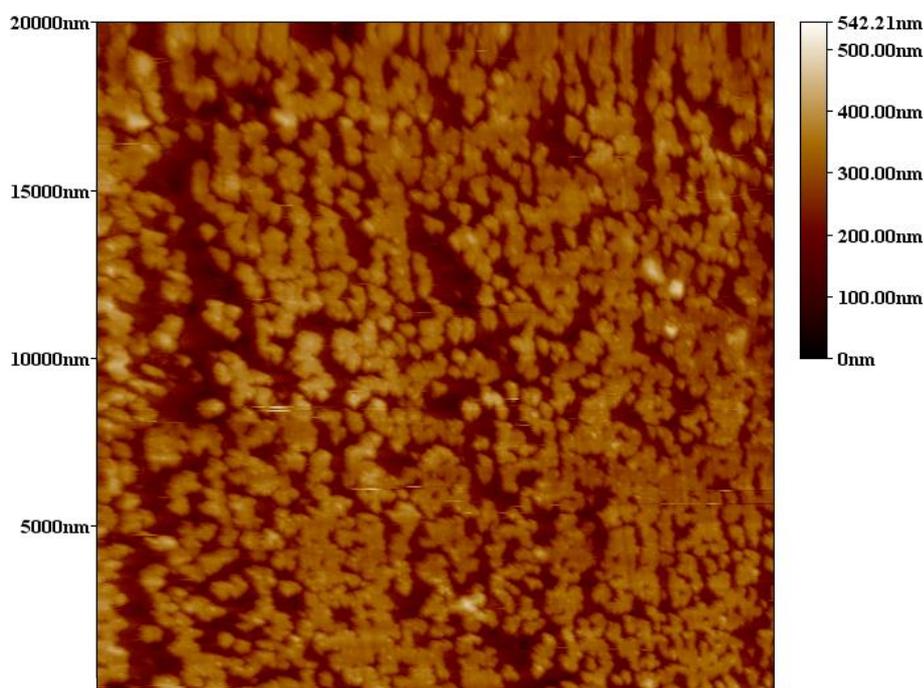


Figura 41. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.

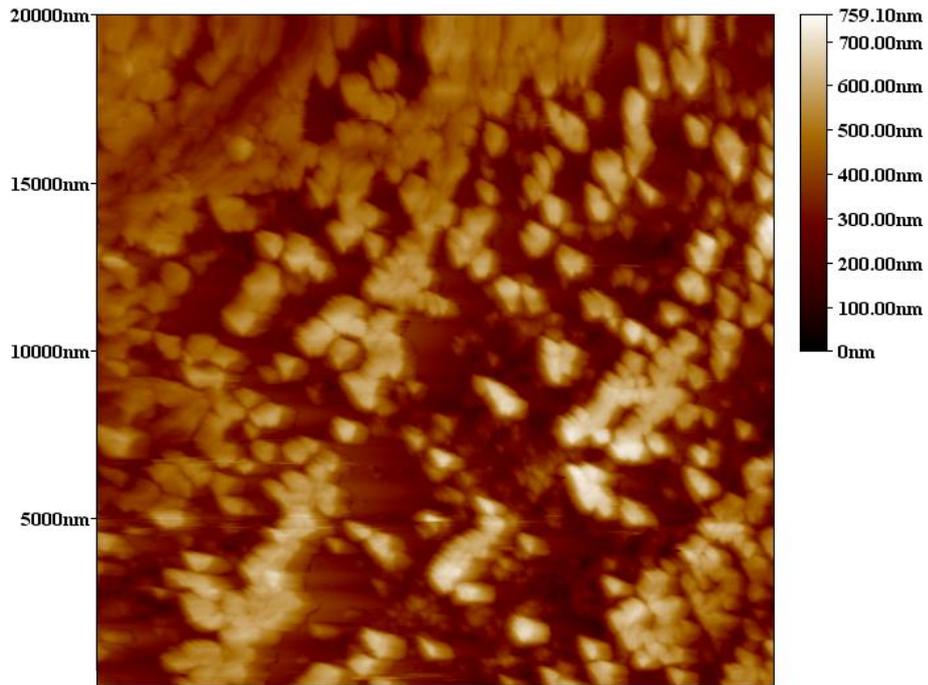


Figura 42. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.

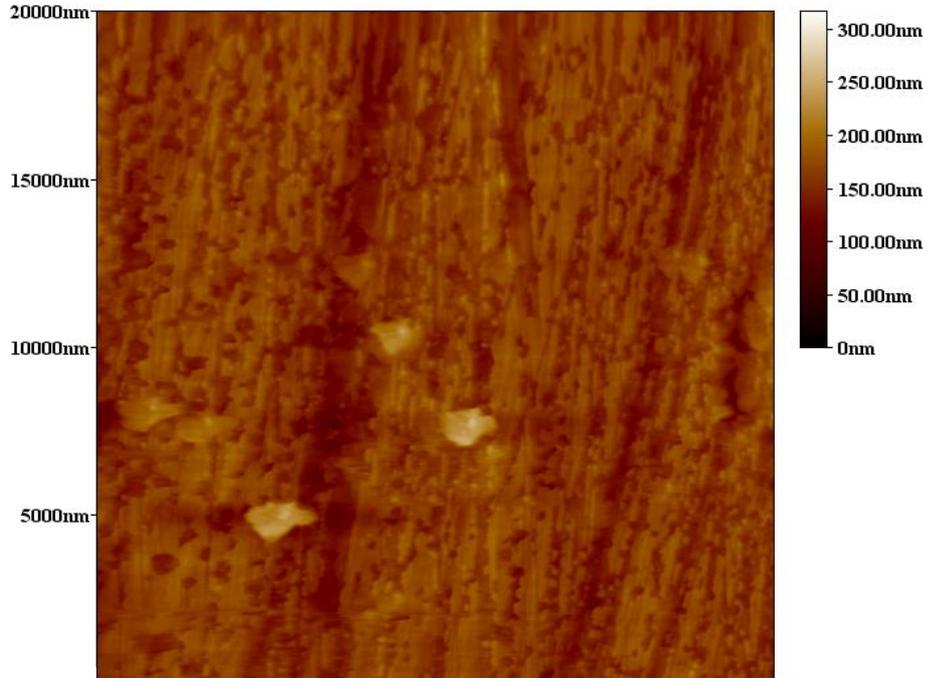


Figura 43. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.

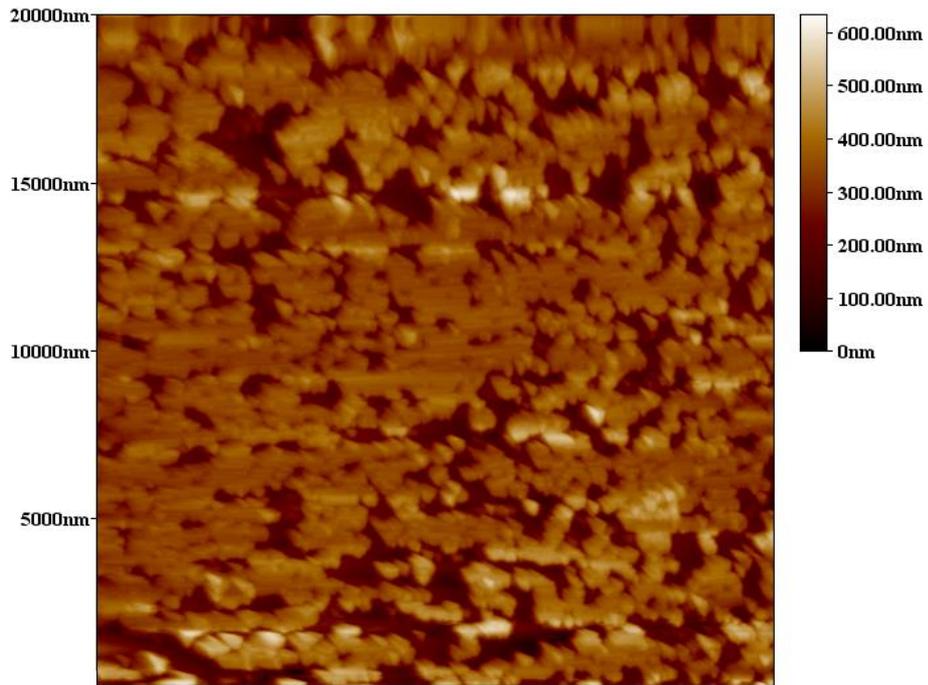


Figura 44. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.

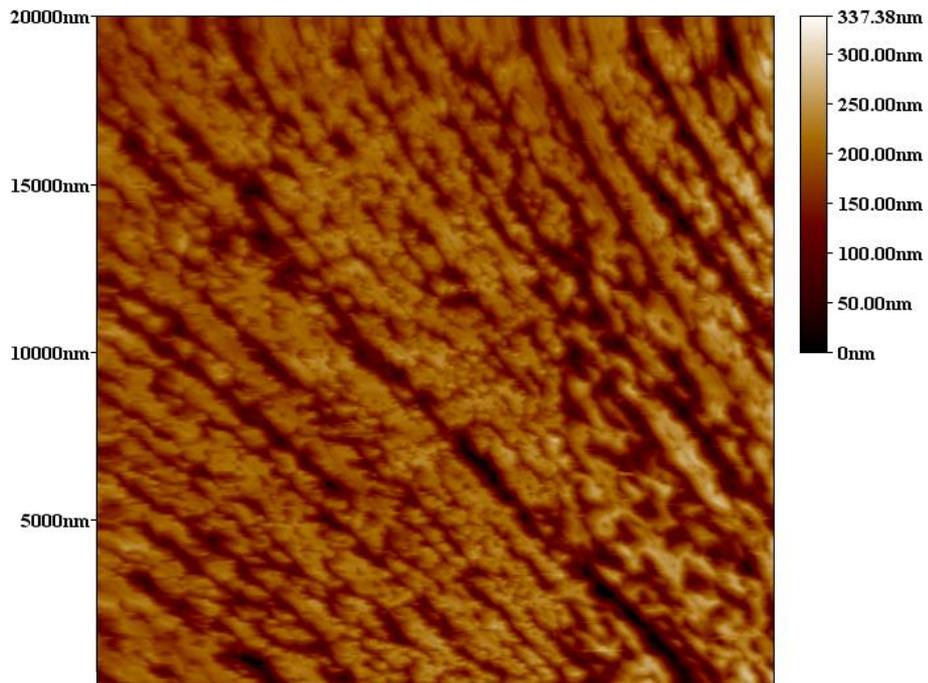


Figura 45. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.

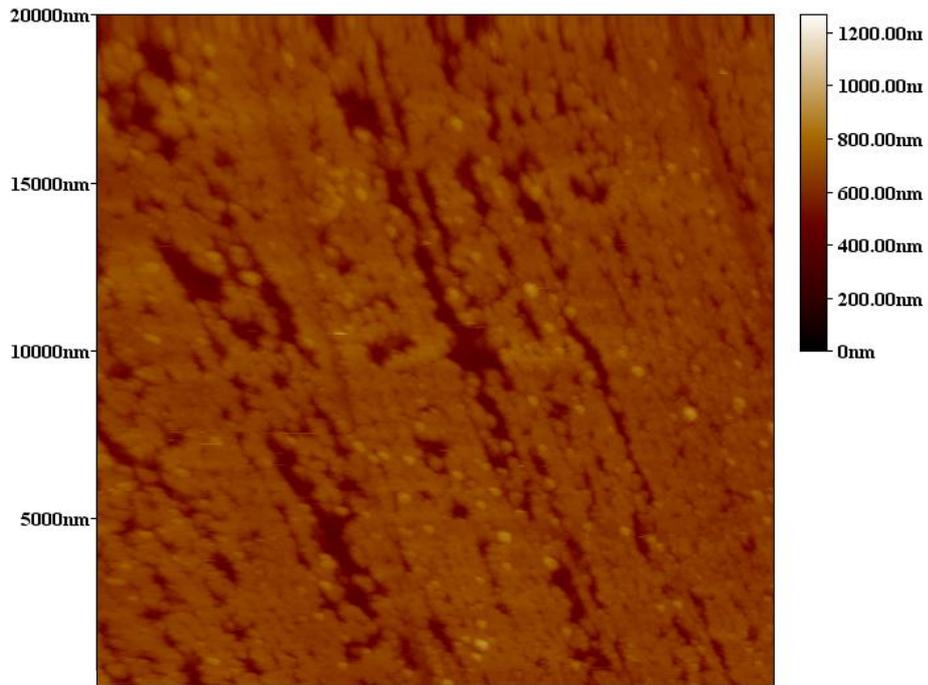


Figura 46. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 600 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.

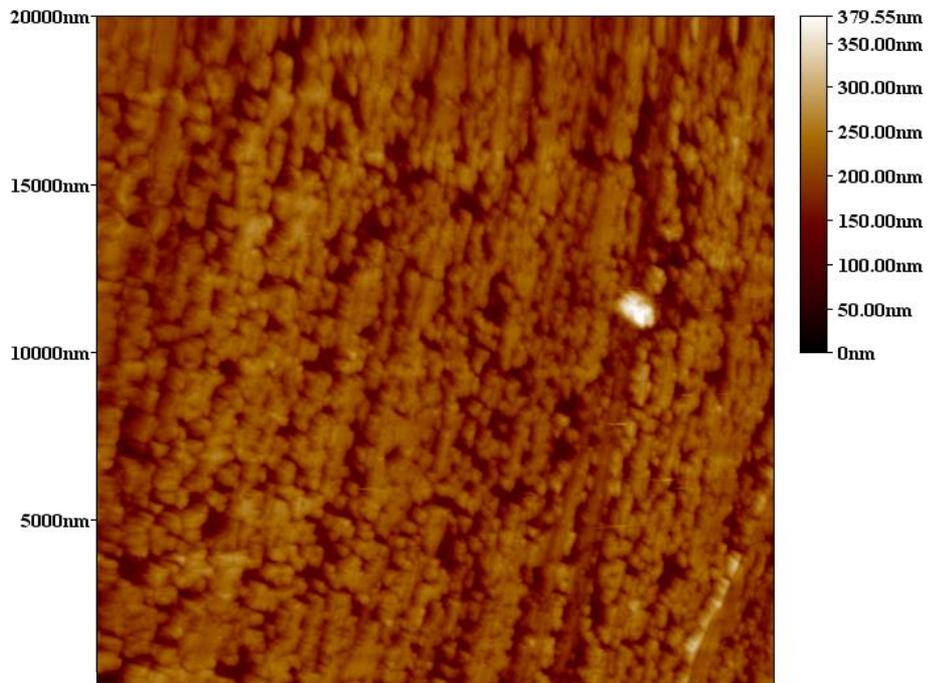


Figura 47. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanoesferas de plata.

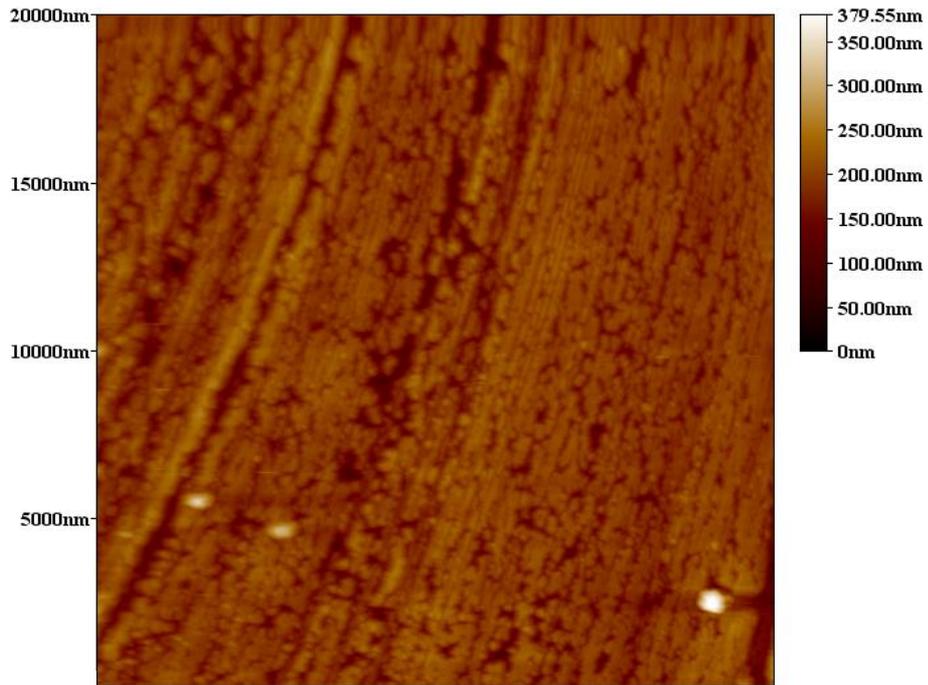


Figura 48. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanoprismas triangulares de plata.

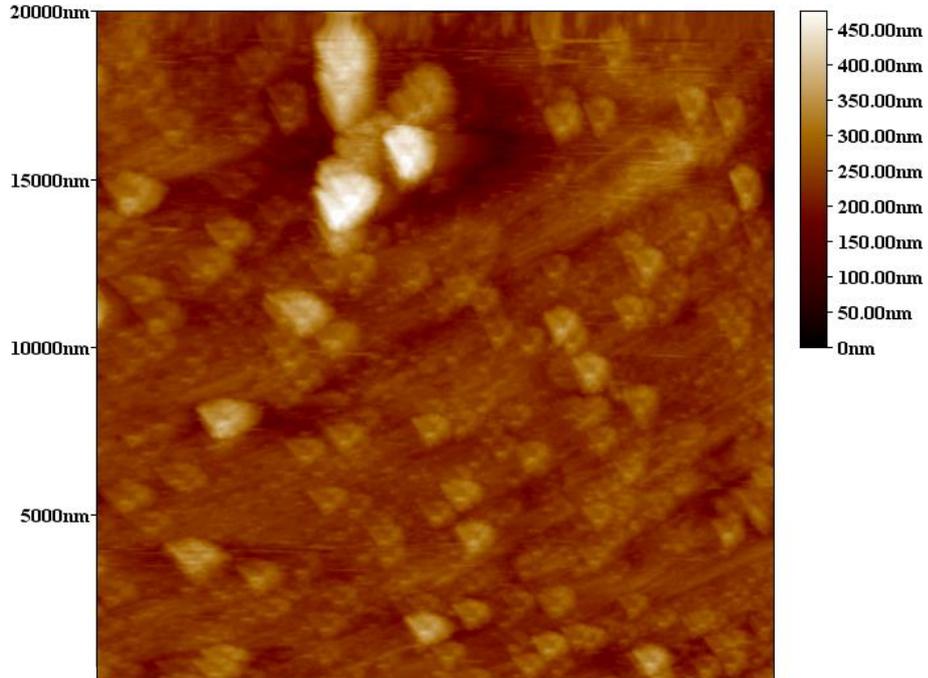


Figura 49. Imagen de AFM del depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD, bajo una diferencia de potencial de 900 mV, a partir de la dispersión de nanodiscos de plata.

4.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS

La Figura 50 muestra el espectro Raman de una lámina de cobre (sin Np's de plata). De manera similar, la Figura 51 presenta el espectro Raman de una solución de Rodamina 6G 10^{-3} M sobre una lámina de cobre.

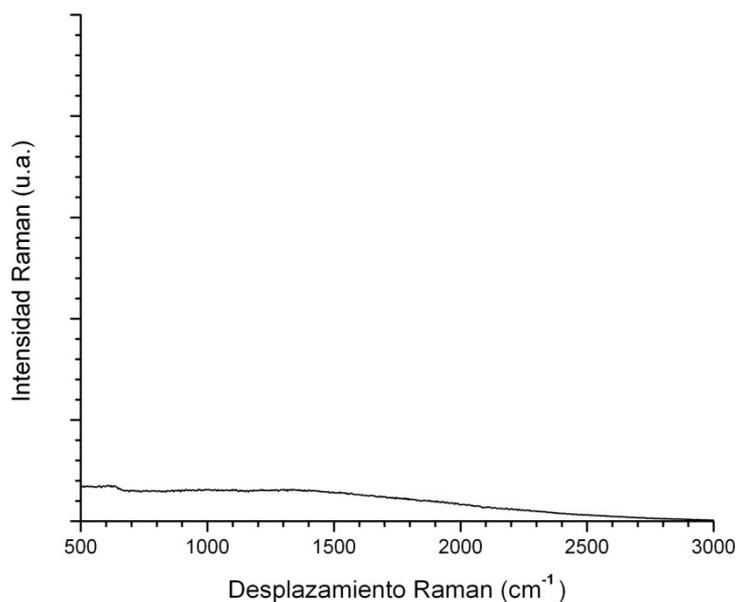


Figura 50. Espectro Raman de una lámina de cobre.

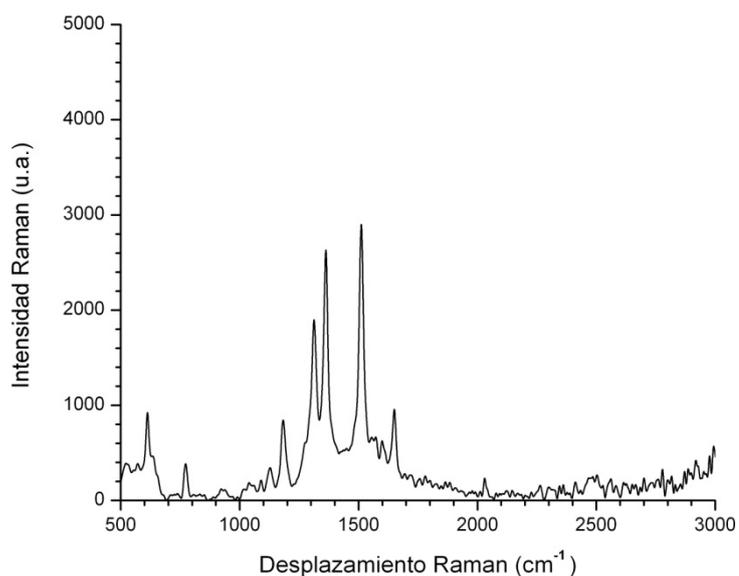


Figura 51. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-3} M sobre cobre.

En la Figura 52 se muestran los espectros Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M obtenidos utilizando como sustrato SERS los depósitos de Np's de plata E300, P300 y D300. Del mismo modo, en la Figura 53 se presentan los espectros Raman, para la misma solución, utilizando como sustrato SERS los depósitos de Np's de plata E600, P600 y D600.

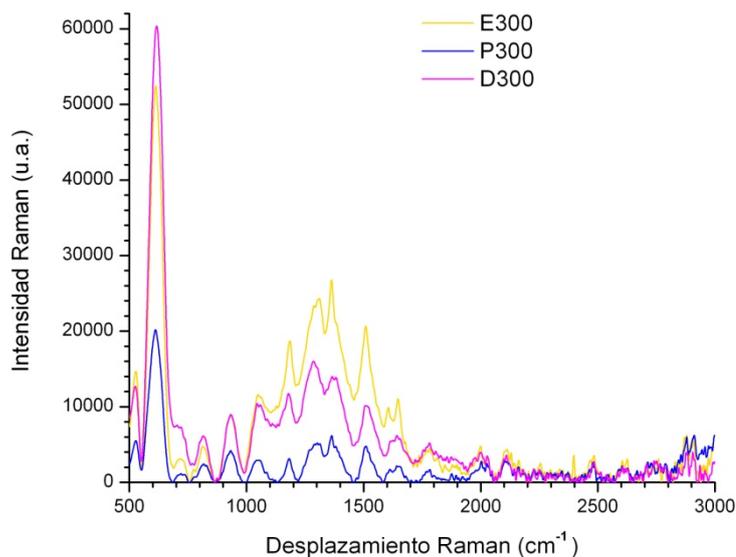


Figura 52. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E300, P300 y D300.

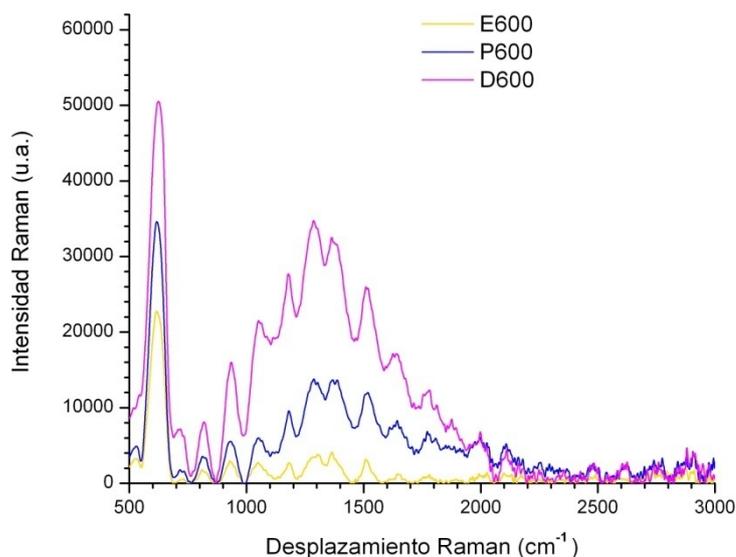


Figura 53. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E600, P600 y D600.

La Figura 54 muestra los espectros Raman obtenidos utilizando como sustrato SERS los depósitos de Np's de plata E900, P900 y D900; utilizando rodamina 6G como analito a la misma concentración de 10^{-5} M.

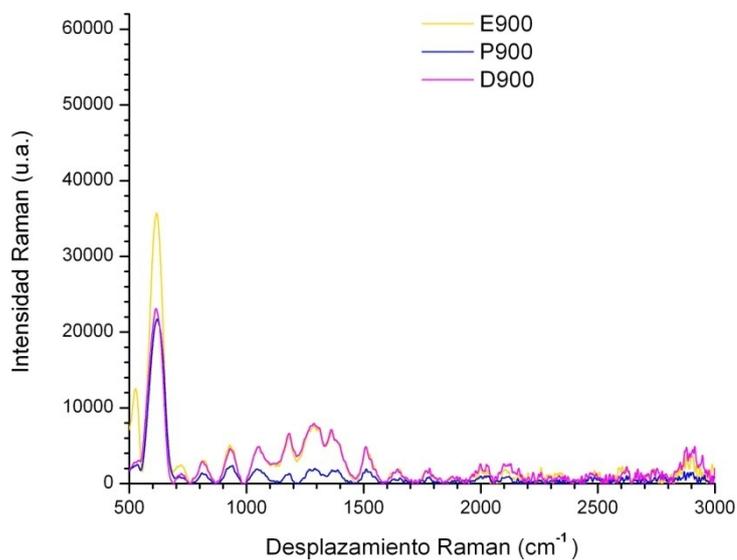


Figura 54. Espectro Raman de una solución de rodamina 6G 10^{-5} M sobre el sustrato SERS E900, P900 y D900.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata

En la Figura 19 (página 43) se muestra una fotografía de cada una de las dispersiones de Np's de plata de diferentes morfologías. El color amarillo de la dispersión de nanoesferas de plata se debe a que su mayor banda de absorción se encuentra a 400 nm, en el caso de la dispersión acuosa que contiene nanoprismas triangulares de plata su mayor banda de absorción se encuentra a 687 nm por lo que su color es azul, asimismo, la dispersión de nanodiscos de plata presenta una coloración rosada, debido a que su mayor banda de absorción se localiza a 451 nm.

5.1.1 Espectrofotometría de UV-Vis

La Figura 20 (página 44) muestra los espectros de absorción de UV-Vis de las dispersiones acuosas de Np's de plata con diferentes morfologías. Cada uno de los espectros presenta bandas características a cada una de las morfologías de los nanocristales con distintas estructuras, la principal diferencia entre estos espectros radica en el número de bandas presentes en cada uno de ellos.

Primeramente, analizaremos el espectro de absorción correspondiente a la dispersión de nanoesferas, en dicho espectro podemos observar que únicamente se presenta una banda de absorción, lo cual concuerda con la teoría de Mie.⁶⁹ Esta teoría predice que para una estructura de geometría esférica únicamente se presentará un modo de LSPR, lo cual se debe a que la energía necesaria para la oscilación de la nube electrónica no depende de la dirección de dicha oscilación. En la Figura 55 se presenta el espectro de absorción de las nanoesferas de plata, en el cual se observa únicamente una banda de LSPR a 400 nm, correspondiente al modo de resonancia dipolar.

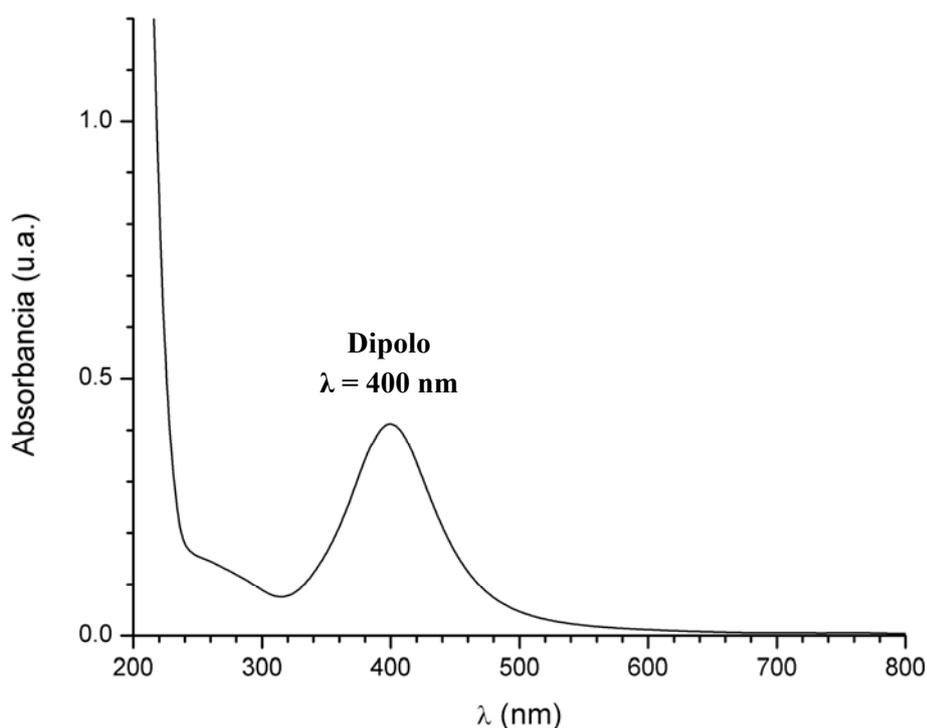


Figura 55. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanoesferas de plata.

Por otro lado, la teoría de Mie predice la presencia de multipolos en el espectro de absorción de los nanoprismas triangulares de plata debido a su geometría anisotrópica. En el espectro de absorción de los nanoprismas

triangulares de plata se presentan dos bandas bien definidas, una débil a 331 nm y otra intensa a 687 nm, las cuales se relacionan a los modos de resonancia cuadrupolo fuera del plano y dipolo en el plano, respectivamente. La banda ancha ubicada entre 420 y 540 nm corresponde a la adición de las bandas relacionadas a los modos de resonancia cuadrupolo en el plano y dipolo fuera del plano, de los cuales la mayor contribución corresponde al modo de resonancia cuadrupolo en el plano.⁶⁷ En la Figura 56 se muestra el espectro de absorción de los nanoprismas triangulares de plata donde se observan las múltiples bandas de LSPR asociadas a cada uno de los modos de resonancia.

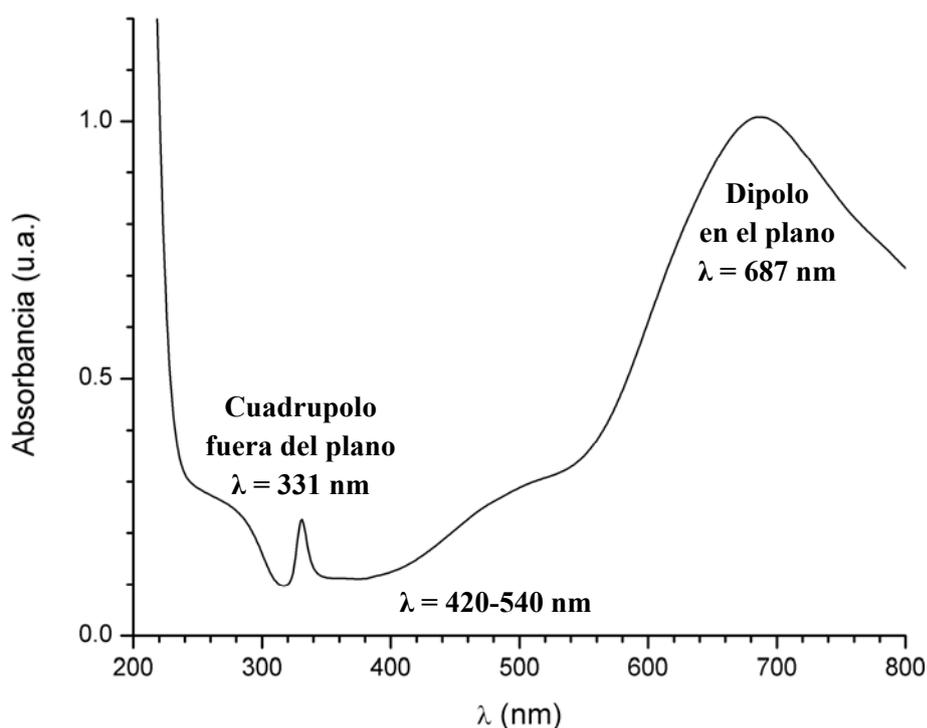


Figura 56. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares de plata.

En el espectro de absorción de los nanodiscos de plata se observa la presencia de los mismos modos de resonancia que se presentan en el espectro de absorción de los nanoprismas triangulares. Sin embargo, en el

espectro correspondiente a los nanodiscos de plata podemos observar un gran corrimiento hacia el azul de la banda de absorción relacionada al modo de resonancia dipolo en el plano. En el caso de los nanoprismas triangulares de plata, la banda de absorción del modo de resonancia dipolo en el plano está localizada en 687 nm, mientras que para los nanodiscos de plata la misma banda de absorción se localiza a 451 nm, tal y como lo muestra la Figura 57.

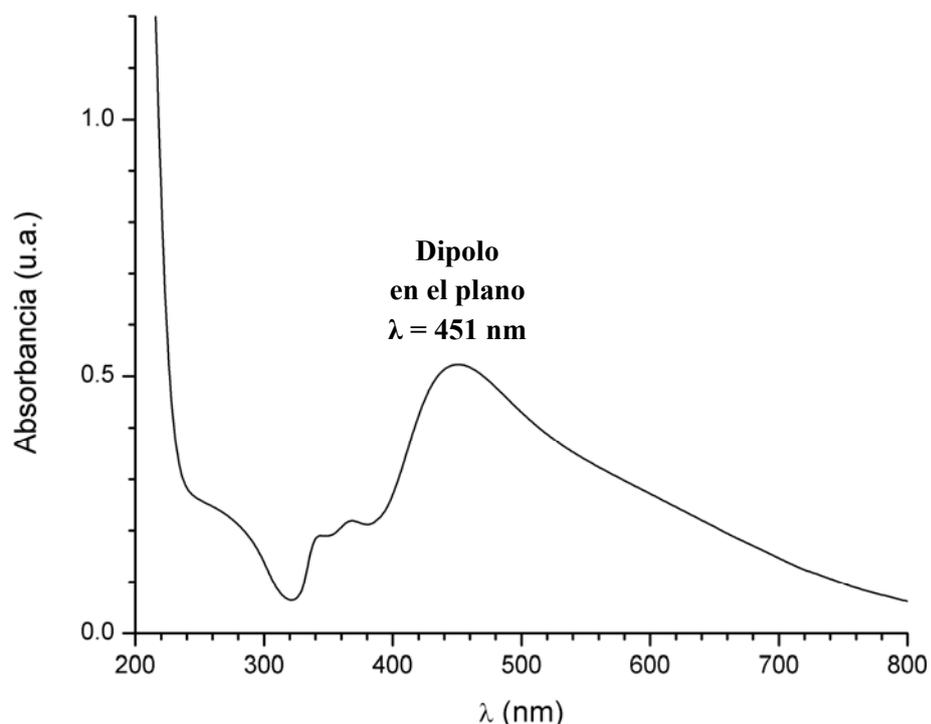


Figura 57. Espectro de absorción de la dispersión acuosa de nanodiscos de plata.

La LSPR relacionada al modo de resonancia dipolo en el plano es muy sensible al filo de los vértices de los nanoprismas triangulares.⁷⁰ Lo anterior se puede demostrar resolviendo las ecuaciones de Maxwell para el sistema de interacción entre la luz y los nanoprismas triangulares de plata, para su resolución se utiliza el método basado en elementos finitos conocido como aproximación de dipolos discretos.⁷¹ El método predice que un nanoprisma

triangular perfecto presenta su banda de absorción correspondiente al modo de resonancia dipolo en el plano a 770 nm. Por otro lado, si a cada uno de los vértices de un nanoprisma triangular se le retira una porción de 12 nm, la banda de absorción del dipolo en el plano se corre a 670 nm.

Las bandas de absorción de la dispersión acuosa de los nanoprismas triangulares son un promedio de las absorciones de cada uno de los nanocristales. La banda del modo de resonancia dipolo en el plano de los nanoprismas triangulares se localizó en 687 nm, lo cual nos permite afirmar que, en promedio, los nanoprismas triangulares de plata presentan un truncamiento de sus vértices menor a 12 nm.

Asimismo, el gran corrimiento presentado en la banda de absorción de los nanodiscos, correspondiente al modo de resonancia dipolo en el plano, indica un gran truncamiento de los vértices de los nanoprismas triangulares hasta su transformación a nanodiscos de plata.

El corrimiento de la banda de absorción del dipolo en el plano, hasta 451 nm, observado en el espectro de los nanodiscos de plata concuerda con el corrimiento reportado para el truncamiento de los nanoprismas hasta la obtención de nanodiscos de plata.⁶⁷

En algunos casos, la adición de iones cloruro provoca la transformación de los nanoprismas triangulares de plata en nanoesferas, lo anterior se debe a una menor estabilidad del plano (111) y se corrobora por la aparición de la banda dipolo en 400 nm. En el espectro de absorción de los nanodiscos de

plata obtenidos no se observa una banda de absorción a 400 nm, por lo que podemos concluir que la formación de nanoesferas no es cuantitativa.

5.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 21 (página 45) se muestra una imagen de SEM de las nanoesferas de plata sintetizadas. Con el fin de encontrar la distribución de tamaño de las nanoesferas de plata se utilizó el paquete computacional ImageJ 1.45s, con el cual se calculó el diámetro de Feret de las Np's. Dicho valor se define como la distancia que existe entre dos líneas paralelas que son tangentes a la partícula analizada. El valor promedio de los diámetros de Feret de las nanoesferas de plata obtenido a partir de la imagen de SEM es de 10 nm.

Utilizando el mismo paquete computacional, se midieron las aristas de los nanoprismas triangulares de plata presentes en la imagen de SEM de la Figura 22 (página 45). Los valores obtenidos para las aristas se encuentran entre 50 y 180 nm.

La Figura 23 (página 46) y la Figura 24 (página 46) muestran imágenes de STEM de algunas nanoesferas y de un nanoprisma triangular de plata, respectivamente. En dichas imágenes se puede apreciar con mayor facilidad la morfología característica de las Np's de plata obtenidas en cada caso, la cual concuerda con los modos de resonancia presentes en los espectros de absorción de UV-Vis.

5.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 25 (página 47) se muestra una imagen de TEM de las nanoesferas de plata. En dicha imagen podemos observar que todas las Np's formadas por el método de síntesis utilizado presentan morfología esférica. El tamaño de dichas Np's concuerda con el medido a partir de la imagen de SEM de las nanoesferas de plata.

Por otro lado, en la Figura 26 (página 47) se muestran dos imágenes de TEM de los nanoprismas triangulares de plata, en la imagen de la izquierda podemos observar un nanoprisma triangular con aristas de 150 a 160 nm, y con truncamientos de sus vértices menores a los 7 nm, lo cual concuerda con las imágenes de SEM y la banda de absorción del modo de resonancia dipolo en el plano de los nanoprismas triangulares de plata. En la imagen de la derecha, de la misma figura, podemos observar la presencia de tres nanoprismas triangulares, uno de 170 nm de arista, otro de 45 nm de arista y uno localizado de canto (en la parte superior de la imagen). Este último nanoprisma triangular de plata, de 80 nm de arista, confirma la estructura plana de dichas Np's, el espesor aproximado de este nanoprisma triangular de plata es de 6 nm.

Asimismo, en la Figura 27 (página 48) se muestran dos imágenes de TEM de los nanodiscos de plata obtenidos. En la imagen de la izquierda se observa la presencia de nanodiscos de plata con diámetros entre 15 y 25 nm, y en menor cantidad, nanoesferas de aproximadamente 10 nm de diámetro. La dispersión de tamaños de los nanodiscos se debe la amplia dispersión de tamaños de los nanoprismas triangulares. Del mismo modo, la

presencia de nanoesferas se atribuye a la misma causa, ya que mientras los nanoprismas triangulares de plata de mayor tamaño son transformados en nanodiscos de plata, los nanoprismas triangulares de menor tamaño son degradados hasta nanoesferas. En la imagen de la derecha, de la misma figura, se observa un nanodisco de plata de 38 nm de diámetro en posición paralela al plano de la imagen, además se observan otros dos nanodiscos localizados de canto, de 54 y 42 nm de diámetro, los cuales presentan espesores de 14 y 17 nm, respectivamente. El mayor valor de los diámetros de los nanodiscos de esta imagen respecto a la anterior, localizada en la misma figura, se atribuye a que proceden de nanoprismas triangulares de mayor tamaño. Esta imagen confirma la morfología plana de los nanodiscos de plata obtenidos.

Si comparamos el espesor del nanoprisma triangular de la Figura 26 (página 47) con los espesores de los nanodiscos de la Figura 27 (página 48) podemos apreciar que el espesor del nanoprisma triangular es menor que ambos espesores de los nanodiscos. Además, el mayor de los espesores le corresponde al nanodisco de radio menor, lo cual se puede explicar en base al mecanismo de transformación morfológica mediante iones cloruro.

Con la finalidad de comprender mejor el mecanismo de la transformación morfológica de los nanoprismas triangulares a nanodiscos de plata mediante iones cloruro, debemos recordar que el cloruro de plata es muy poco soluble en agua. La solubilidad de los halogenuros se incrementa al aumentar el carácter iónico del enlace entre la plata y el halogenuro.

La constante del producto de solubilidad, K_{ps} , describe el equilibrio de una sal iónica de escasa solubilidad en una solución saturada. Los valores de las constantes del producto de solubilidad de los halogenuros de plata se muestran en la TABLA IV.⁷²

TABLA IV
Constantes del producto de solubilidad
de los halogenuros de plata

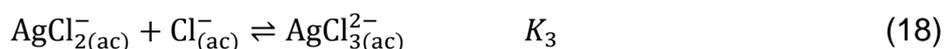
Halogenuro de plata	Constante del producto de solubilidad, K_{ps}
Fluoruro de plata	Soluble
Cloruro de plata	1.8×10^{-10}
Bromuro de plata	5.0×10^{-13}
Yoduro de plata	8.3×10^{-17}

Sin embargo, en nuestro caso la concentración de iones plata(I) en la dispersión de nanoprismas triangulares es lo suficientemente baja para que el valor del producto iónico de los iones cloruro y plata(I) se encuentre por debajo del valor de la constante de producto de solubilidad del cloruro de plata. Por lo tanto, la reacción de precipitación del cloruro de plata, mostrada en la ecuación 15, no se lleva a cabo.



No obstante, los iones cloruro reaccionan con los iones plata(I) y forman especies solubles. Las cuatro especies que se forman son las siguientes: $(\text{AgCl})^0$, AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} y AgCl_4^{3-} .

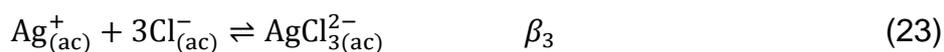
Los equilibrios de formación de cada una de las especies están representados en las siguientes ecuaciones:



Cada una de las reacciones de equilibrio tiene asociada una constante de formación de complejo, K_n . El producto de las constantes de formación de complejo, involucradas hasta la obtención de un determinado complejo, se conoce como constante global de formación de complejo, β_n , tal y como se muestra en la ecuación 20.

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i = K_1 K_2 K_3 \cdots K_n \quad (20)$$

Las ecuaciones 21, 22, 23 y 24 muestran las reacciones que representan el equilibrio global de formación de cada uno de los complejos de plata y cloro.



La expresión y el valor de las constantes globales de formación de complejo de cada una de las especies de plata y cloro se muestran en la TABLA V.⁷³

TABLA V
Constantes globales de formación de complejo
de las especies de plata y cloro

Especie de plata y cloro	Constante global de formación de complejo, β_n	
$(AgCl)^0$	$\beta_1 = \frac{[(AgCl)^0]}{[Ag^+][Cl^-]}$	1.7×10^3
$AgCl_2^-$	$\beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+][Cl^-]^2}$	1.4×10^5
$AgCl_3^{2-}$	$\beta_3 = \frac{[AgCl_3^{2-}]}{[Ag^+][Cl^-]^3}$	1.1×10^5
$AgCl_4^{3-}$	$\beta_4 = \frac{[AgCl_4^{3-}]}{[Ag^+][Cl^-]^4}$	4.4×10^3

En base a las constantes globales de formación de complejo podemos calcular la distribución de especies de plata y cloro en función de la concentración de iones cloruro.

Para realizar el cálculo del porcentaje molar de cada especie de plata y cloro presente en la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares de plata, comenzamos igualando la suma de todas las especies a cien, tal y como lo muestra la siguiente ecuación:

$$100 = [Ag^+] + [(AgCl)^0] + [AgCl_2^-] + [AgCl_3^{2-}] + [AgCl_4^{3-}] \quad (25)$$

Utilizando las expresiones de las constantes globales de formación de complejo de cada una de las especies de plata y cloro se obtiene la siguiente igualdad:

$$100 = [\text{Ag}^+] + \beta_1[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^4 \quad (26)$$

Posteriormente, despejamos la concentración de iones plata(I), la cual es numéricamente equivalente al porcentaje molar de iones plata(I). La expresión resultante se muestra a continuación:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{100}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4} \quad (27)$$

Si multiplicamos la ecuación 27 por el segundo término del polinomio del denominador, $\beta_1[\text{Cl}^-]$, obtenemos la ecuación 28, la cual es una expresión de la concentración de $(\text{AgCl})^0$ en función de la concentración de iones cloruro.

$$[(\text{AgCl})^0] = \frac{100 \beta_1[\text{Cl}^-]}{1 + \beta_1[\text{Cl}^-] + \beta_2[\text{Cl}^-]^2 + \beta_3[\text{Cl}^-]^3 + \beta_4[\text{Cl}^-]^4} \quad (28)$$

De manera similar, el producto de la ecuación 27 por el tercer, cuarto y quinto término del polinomio del denominador nos origina las expresiones de la concentración de AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} y AgCl_4^{3-} , respectivamente. Al igual que en la ecuación 28 estas expresiones están en función de la concentración de iones cloruro.

Las ecuaciones 29, 30 y 31 presentan, respectivamente, las expresiones de la concentración de AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} y AgCl_4^{3-} en función de la concentración de iones cloruro.

$$[\text{AgCl}_2^-] = \frac{100 \beta_2 [\text{Cl}^-]^2}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4} \quad (29)$$

$$[\text{AgCl}_3^{2-}] = \frac{100 \beta_3 [\text{Cl}^-]^3}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4} \quad (30)$$

$$[\text{AgCl}_4^{3-}] = \frac{100 \beta_4 [\text{Cl}^-]^4}{1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4} \quad (31)$$

La gráfica que se presenta en la Figura 58 se obtuvo utilizando las cinco expresiones de concentración de las especies de plata y cloro. Esta gráfica muestra el porcentaje molar de cada especie en función del logaritmo base diez de la concentración de iones cloruro.

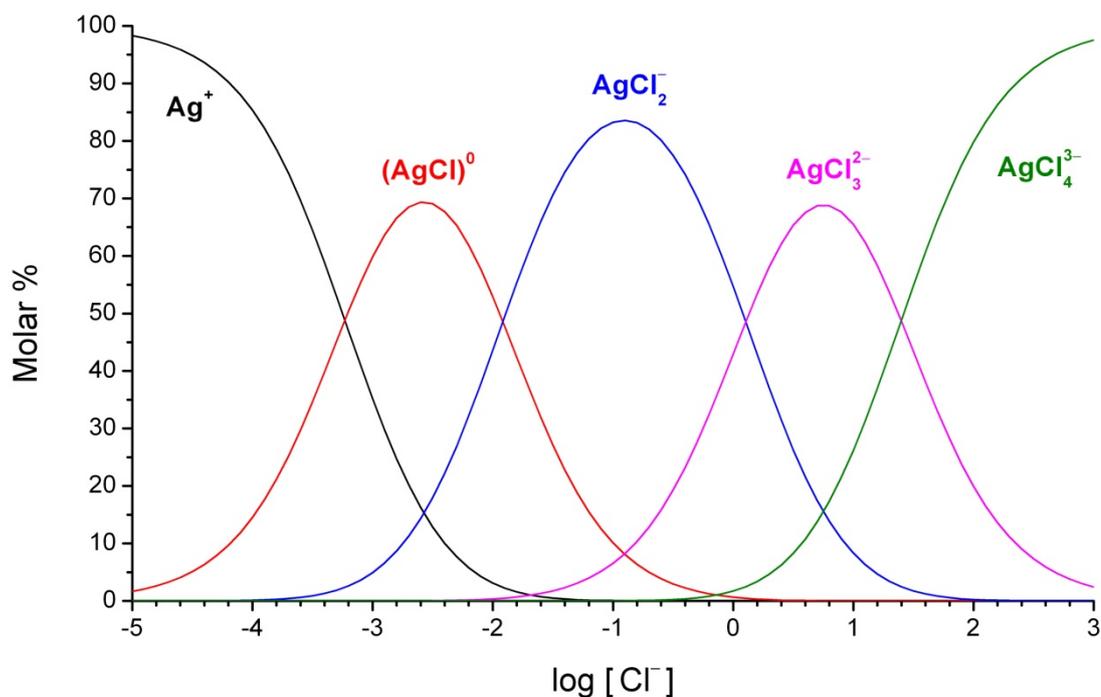


Figura 58. Distribución de especies de plata y cloro en función de la concentración de iones cloruro.

En base a la gráfica anterior, la distribución de especies de plata y cloro en la mezcla de nanoprismas triangulares de plata e iones cloruro es: 41 % molar en iones plata(I) libres, 55 % molar en $(\text{AgCl})^0$ y 4 % molar en AgCl_2^- , aproximadamente.

Por lo tanto, el nivel de concentración de iones cloruro utilizado en la transformación morfológica, permite que los iones plata(I) presentes en la dispersión acuosa de nanoprismas triangulares, se encuentren repartidos aproximadamente a la mitad entre iones plata(I) libres y $(\text{AgCl})^0$, lo cual favorece la conversión entre ambas especies químicas.

El mecanismo completo de la transformación morfológica de nanoprismas triangulares a nanodiscos de plata involucra ciclos de óxido-reducción entre átomos de plata e iones plata(I). En base a la distribución de especies de plata y cloro se pueden establecer cuatro pasos en el mecanismo de transformación morfológica. En un primer paso, un átomo de plata localizado en el vértice de un nanoprisma triangular se oxida formando un ion plata(I) adsorbido sobre el nanocrystal, el cual eventualmente es liberado al medio circundante estableciendo un equilibrio. Luego en un segundo paso, los iones plata(I) liberados establecen un equilibrio de formación de complejo con los iones cloruro, el cual presenta la distribución de especies químicas descrita en el párrafo anterior. Posteriormente, en el tercer paso los $(\text{AgCl})^0$ formados se adsorben sobre el plano (111) y finalmente la especie $(\text{AgCl})^0$ se reduce en un cuarto paso produciendo un átomo de plata y liberando un ion cloruro.

En base al mecanismo de transformación morfológica propuesto en la página anterior, mientras los iones cloruro degradan los vértices de los nanoprismas triangulares de plata, los iones plata(I) liberados acaban depositándose sobre el plano (111), lo cual provoca un incremento del espesor del nanocrystal. Por lo tanto, el espesor de los nanodiscos de plata es mayor que el de los nanoprismas triangulares, y además, mientras menor es el diámetro del nanodisco obtenido mayor es su espesor. El razonamiento descrito anteriormente confirma la relación de espesores observada en la Figura 26 (página 47) y la Figura 27 (página 48).

5.2 Caracterización de los Depósitos Obtenidos

5.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 28 (página 49) muestra las imágenes de SEM de los depósitos de plata, obtenidos mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 300, 600 y 900 mV; a partir de cada una de las diferentes dispersiones acuosas de Np's de plata con diferentes morfologías. Las imágenes obtenidas corresponden a las láminas de cobre empleadas como ánodo. En dichas imágenes podemos observar diferencias entre cada uno de los depósitos de plata obtenidos bajo diferentes parámetros de deposición. Las principales diferencias son: la cantidad de Np's de plata depositadas y la morfología de las nanoestructuras formadas.

Al analizar la cantidad de material depositado podemos observar que dicha cantidad se incrementa conforme aumenta la intensidad del campo eléctrico, el cual se genera debido a la diferencia de potencial impuesta para

realizar la deposición. Este comportamiento se justifica mediante la Ley de Stokes (ecuación 13, página 25), esta ley indica que sobre la partícula en dispersión se manifiestan dos fuerzas: una eléctrica y otra de fricción. Estas fuerzas son de igual magnitud y dirección, pero de sentido contrario.

La Figura 59 muestra una representación de las fuerzas manifestadas sobre una nanoesfera de plata desplazándose en una dispersión.

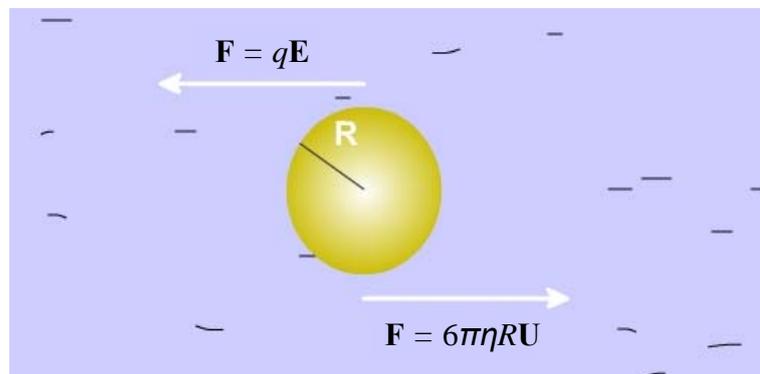


Figura 59. Representación esquemática de las dos fuerzas manifestadas sobre una nanoesfera de plata desplazándose en una dispersión.

Dentro de la expresión que describe la naturaleza de la fuerza de fricción, encontramos que existe una dependencia en función de la velocidad con la que se desplaza la partícula. Si despejamos la velocidad con la que se desplaza la partícula obtenemos la siguiente ecuación:

$$\mathbf{U} = \frac{q}{6\pi\eta R} \mathbf{E} \quad (32)$$

donde η (Pa s), R (m), \mathbf{U} (m s^{-1}), q (C) y \mathbf{E} (N C^{-1}) son la viscosidad del medio, el radio de la partícula, la velocidad con la que se desplaza la partícula, la carga superficial de la partícula y el campo eléctrico externo, respectivamente.

La ecuación anterior muestra que existe una relación directamente proporcional entre el campo eléctrico externo y la velocidad con la que se desplaza la partícula; ambas magnitudes son vectoriales. Debido a que los sustratos analizados fueron los ánodos, las Np's de plata depositadas poseían una carga eléctrica superficial negativa cuando se encontraban en dispersión, lo que indica que ambos vectores poseen la misma dirección pero son de sentido contrario.

Entonces, de acuerdo con dicha ecuación, la velocidad con la que se desplaza la partícula se incrementa al aumentar la intensidad del campo eléctrico externo, lo que se manifiesta como un incremento en la cantidad de material depositado sobre las láminas de cobre.

Los depósitos nanoestructurados formados bajo diferencias de potencial de 300, 600 y 900 mV presentaron morfologías distintas en función de dicho potencial. Además, podemos observar que la morfología de los depósitos nanoestructurados es independiente de la estructura de las Np's de plata presentes en la dispersión acuosa utilizada en la EPD.

Sin embargo, para una misma diferencia de potencial, la morfología del depósito de plata obtenido a partir de la dispersión de nanodiscos difiere de los obtenidos a partir de las nanoesferas y nanoprismas triangulares. Esta diferencia en la morfología se debe a que los iones cloruro presentes en la dispersión modifican la carga superficial de los nanodiscos de plata, modificando la velocidad con la que se desplazan hacia la lámina de cobre y se depositan.

En el resto de las imágenes de SEM, correspondientes a cada uno de los depósitos obtenidos bajo las nueve diferentes condiciones de deposición (Figura 29 a Figura 40, página 50 a 54), podemos observar que la morfología de los depósitos de Np's de plata es muy rugosa. De manera general, podemos describir las nanoestructuras formadas como un aglomerado tridimensional poroso de Np's de plata. El tamaño de los poros presentes en el depósito varía desde alrededor de 100 nm hasta varias micras. Los poros se clasifican en tres tipos según su tamaño, tal y como se muestra en la TABLA VI.⁷⁴

TABLA VI
Clasificación de los poros
de acuerdo a su tamaño

Tipo de poro	Tamaño
Microporo	Menor a 2 nm
Mesoporo	Entre 2 y 50 nm
Macroporo	Mayor a 50 nm

En base a la clasificación de los poros según su tamaño, los poros que se observan en las imágenes de SEM de las nanoestructuras de plata formadas por EPD son macroporos.

La Figura 31 (b) (página 51) muestra una micrografía de SEM, capturada a 20,000 aumentos del depósito D300. En esta imagen se observa que la distribución de los poros en el depósito de Np's de plata D300 es uniforme. En realidad, este depósito presentó la mejor uniformidad entre los nueve obtenidos.

En la Figura 38 (b) (página 53) se presenta una imagen de SEM del depósito E300 capturada a 60,000 aumentos. En esta micrografía se pueden observar las unidades nanométricas que forman la red de nanoestructuras presentes en el depósito.

Las imágenes de SEM presentadas en la Figura 39 (página 54) muestran la presencia de nanoprismas triangulares de plata dentro del depósito formado mediante EPD denominado P600. Los nanoprismas triangulares presentes en la imagen de la izquierda son equiláteros y sus aristas miden entre 50 y 55 nm. El nanoprisma triangular de plata mostrado en la imagen de la derecha también es equilátero y sus aristas miden 110 nm.

La Figura 40 (b) (página 54) muestra una imagen de SEM del depósito D300 capturada a 60,000 aumentos. En esta micrografía se pueden observar las unidades nanométricas que forman la red de nanoestructuras presentes en el depósito, así como los macroporos distribuidos a lo largo de la nanoestructura.

5.2.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Se obtuvieron imágenes de AFM de los nueve distintos depósitos de Np's de plata obtenidos mediante EPD (Figura 41 a Figura 49, página 55 a 59). En las imágenes podemos observar que la morfología encontrada concuerda con los análisis realizados mediante SEM. En las imágenes se puede observar que la morfología de los depósitos nanoestructurados de plata es uniforme en extensiones de cientos de micras cuadradas.

En base a cada una de las imágenes de AFM de los depósitos de plata se calculó la dimensión fractal, de las nanoestructuras formadas mediante la EPD de las Np's de plata. La dimensión fractal se calculó utilizando el paquete computacional de procesamiento de imágenes Imager 4.7.004, el cual está incluido dentro del soporte informático del microscopio de sonda de barrido Angstrom Advanced AA3000. En la TABLA VII se muestra el valor de la dimensión fractal de cada uno de los depósitos obtenidos.

TABLA VII

Dimensión fractal de cada uno de los depósitos de plata

Clave de experimento	Dimensión fractal, D_{HB}
E300	2.72
E600	2.66
E900	3.00
P300	2.64
P600	2.64
P900	3.00
D300	2.78
D600	2.77
D900	2.80

Los valores reportados en la tabla anterior corresponden a la dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch,⁷⁵ D_{HB} , la cual no está limitada a tomar valores enteros. Contrariamente, el valor de la dimensión euclidiana siempre es un número entero, el cual define a un objeto como unidimensional, bidimensional o tridimensional.

Dos de los depósitos de Np's de plata presentan una dimensión fractal entera igual a 3.00 (E900 y P900), lo cual indica que los depósitos formados son tridimensionales y carecen de elementos repetidos estadísticamente a diferentes escalas. El depósito con el siguiente valor de dimensión fractal más cercano a 3.00 es el depósito D900 con un valor de 2.80. Por lo tanto, podemos concluir que las Np's de plata depositadas bajo una diferencia de potencial mayor se agregan y densifican hasta formar una estructura compacta.⁷⁶

Por otro lado, el resto de los depósitos presentan dimensiones fractales fraccionarias, lo que indica un cierto grado de repetición de sus elementos a diferentes escalas. El menor valor de dimensión fractal calculado es 2.64 y le corresponde a los depósitos de Np's de plata P300 y P600. El valor de la dimensión fractal también se relaciona con la dimensión espacial de los poros en la estructura.⁷⁷ En general, mientras menor sea el valor de la dimensión fractal, mayor será la superficie disponible para la adsorción del analito que se desee determinar por SERS.

5.3 Determinación del Factor de Aumento de Sustratos SERS

La Figura 50 (página 60) muestra el espectro Raman de una de las láminas de cobre (sin Np's de plata) utilizada como electrodo para la EPD de las Np's de plata. En el espectro no se observa ninguna señal Raman para el cobre metálico, lo cual se explica a partir de la estructura cristalina adoptada por este metal.

El cobre presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con grupo espacial $Fm3m$ y parámetro de red $a = 3.615 \text{ \AA}$.⁷⁸ El elevado grado de simetría del cobre permite la anulación de los fonones, lo que origina la inactividad Raman de este metal. Por lo tanto, el soporte de cobre no genera ninguna interferencia en el espectro del analito.

En la Figura 51 (página 60) se presenta el espectro Raman de una solución de Rodamina 6G 10^{-3} M sobre una lámina de cobre. La lámina de cobre no genera ningún tipo de fenómeno SERS, por lo que se le considera un sustrato convencional. La Figura 60 muestra el desplazamiento Raman de cada uno de los modos de vibración presentes en el espectro Raman de la rodamina 6G.

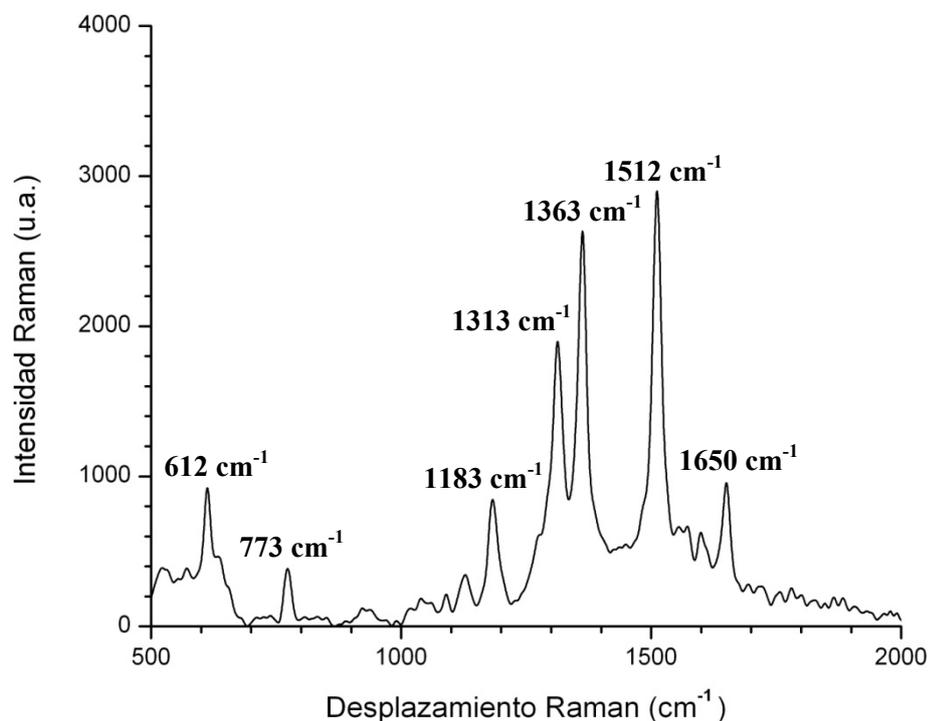


Figura 60. Modos de vibración activos en Raman obtenidos para la rodamina 6G.

En la TABLA VIII se comparan los modos de vibración activos en Raman obtenidos para la rodamina 6G con los reportados en literatura.⁶⁸

TABLA VIII

Comparación de los modos de vibración activos en Raman obtenidos y reportados para la rodamina 6G

Desplazamiento Raman obtenido (cm⁻¹)	Desplazamiento Raman reportado (cm⁻¹)
612	612
773	774
1183	1185
1313	1311
1363	1364
1512	1510
1650	1652

Los valores obtenidos para los desplazamientos Raman de la rodamina 6G coinciden con los reportados. Las intensidades de las señales presentes en este espectro corresponden a un sustrato convencional, por lo que se tomó como referencia para el cálculo del EF. En realidad, la intensidad del modo de vibración que se utilizó fue la correspondiente al desplazamiento Raman de 612 cm⁻¹. En general, los grupos de investigación utilizan esta señal para calcular el EF debido a que presenta el mayor EF.

Sin embargo, el desplazamiento Raman y la intensidad de la señal de cada uno de los modos de vibración de un analito varían cuando se utiliza un sustrato SERS,¹⁰ lo cual genera fluctuaciones en el aspecto del espectro SERS del analito. Las fluctuaciones de los espectros generados al utilizar

sustratos SERS se deben, principalmente, a la poca uniformidad del sustrato. Una de las causas es el cambio de la morfología del sustrato SERS y la otra es el cambio en la configuración molecular del analito.

Un cambio de la morfología del sustrato SERS durante la captura del espectro podría provocar un desacoplamiento de las LSPR de las Np's de plata, lo cual disminuiría el EF, y provocaría una variación en la intensidad de las señales Raman en distintas proporciones. Por otro lado, la desorción, reorientación, difusión, transformación química o destrucción del analito sobre la superficie del sustrato SERS; las cuales pueden ser inducidas por el láser, generan cambios en la configuración molecular del analito, los cuales provocarían variaciones en la energía relacionada a cada modo de vibración, y por lo tanto, fluctuaciones en el desplazamiento Raman de cada señal en el espectro.

Comparando los espectros Raman de la rodamina 6G capturados sobre cada uno de los sustratos bidimensionales SERS, obtenidos mediante EPD de Np's de plata (Figura 52 a Figura 54, página 61 y 62), con el espectro del mismo analito capturado sobre un sustrato convencional (Figura 51, página 60), podemos observar la presencia de fluctuaciones en los desplazamientos Raman y en las intensidades relativas de las señales. La diferencia entre los espectros SERS y el espectro Raman convencional se puede deber a cambios en la morfología del sustrato SERS y en la configuración molecular del analito, tal y como se explicó anteriormente.

Los espectros capturados sobre los sustratos SERS obtenidos mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 900 mV (Figura 54, página 62),

presentan menor intensidad que los espectros obtenidos utilizando el resto de los sustratos SERS obtenidos. Esta diferencia se puede atribuir a que, en base al análisis de SEM, los depósitos nanoestructurados formados bajo una diferencia de potencial de 900 mV, presentan una mayor cantidad de Np's depositadas. Asimismo, de acuerdo a la dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch (obtenida del análisis topográfico de AFM), D_{HB} , estos depósitos nanoestructurados presentan una mayor densidad, manifestada como una menor porosidad, la cual limita la adsorción del analito y disminuye la intensidad de las señales obtenidas en el espectro SERS.

Si comparamos la intensidad de las señales a 612 cm^{-1} , de la rodamina 6G analizada sobre los sustratos SERS, con la intensidad de la misma señal del mismo analito analizado sobre un sustrato convencional, y considerando la diferencia en la concentración del analito, se determina el EF del sustrato SERS desde un enfoque químico.

La Figura 61 (página 88) muestra una comparación entre los espectros Raman de la rodamina 6G obtenidos sobre un sustrato convencional de cobre y sobre el sustrato SERS E300. En esta figura podemos observar que la intensidad de la señal a 612 cm^{-1} , del espectro Raman de la rodamina 6G obtenido sobre el sustrato SERS E300, es alrededor de 50 veces mayor que la intensidad de la misma señal obtenida sobre el sustrato convencional de cobre. Además, la solución de rodamina 6G utilizada en el análisis dispersivo donde se empleó el sustrato SERS E300 era 100 veces menos concentrada que la utilizada para el sustrato convencional de cobre. Por lo tanto el EF del sustrato bidimensional SERS es alrededor de 5×10^3 .

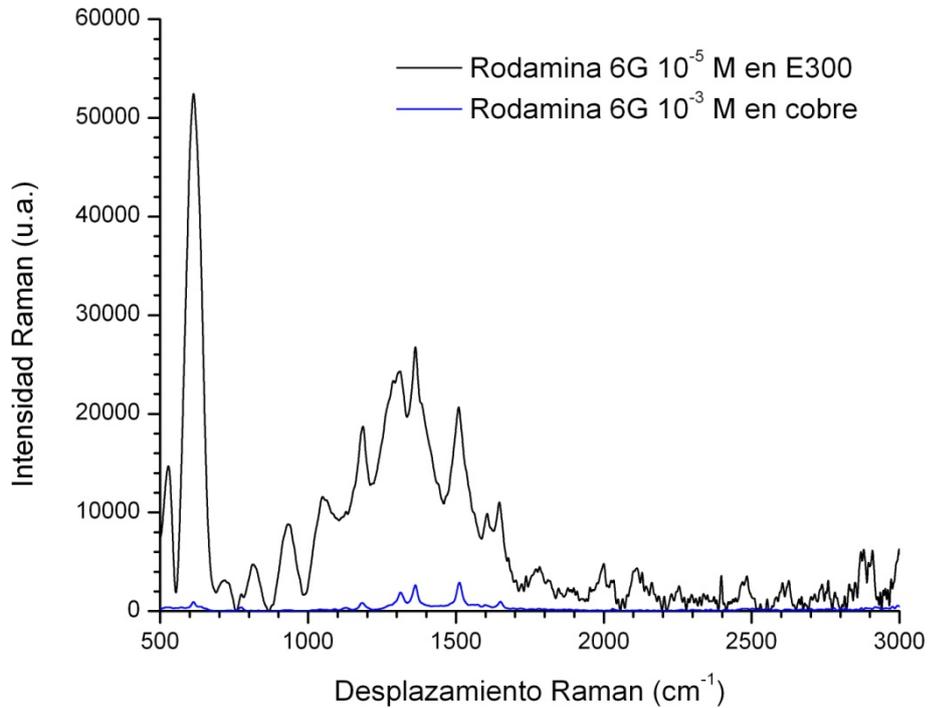


Figura 61. Espectros Raman de la rodamina 6G obtenidos sobre un sustrato convencional de cobre y sobre el sustrato SERS E300.

La ecuación 14 (página 42) nos permite calcular exactamente el EF de los sustratos bidimensionales SERS obtenidos mediante EPD de Np's de plata. Para los nueve casos, la concentración del analito (en nuestro caso rodamina 6G) en los sustratos SERS, c_{SERS} , es 10^{-5} M. La concentración del analito en el sustrato convencional, c_{R} , es 10^{-3} M. El valor de la intensidad de la señal a 612 cm^{-1} en el espectro obtenido sobre el sustrato convencional de cobre, I_{R} , es 921.25. Sustituyendo esos tres valores en la mencionada ecuación se genera la siguiente expresión:

$$\text{EF} = 0.10855 I_{\text{SERS}} \quad (33)$$

donde se relaciona el valor del EF con la intensidad de la señal a 612 cm^{-1} en los espectros obtenidos sobre cada uno de los sustratos SERS, I_{SERS} .

En base a la ecuación anterior se calcularon los EF de cada uno de los nueve sustratos bidimensionales SERS obtenidos mediante EPD de Np's de plata con una de las tres diferentes morfologías.

En la TABLA IX se muestran los valores calculados para el EF de los nueve sustratos bidimensionales SERS, obtenidos mediante EPD de Np's de plata, a partir del valor de intensidad de la señal a 612 cm^{-1} en los espectros obtenidos sobre cada uno de los sustratos SERS, I_{SERS} .

TABLA IX

Factores de aumento calculados para los sustratos SERS

Clave de experimento	Intensidad de la señal a 612 cm^{-1} para cada sustrato SERS, I_{SERS}	Factor de aumento
E300	52449	5.69×10^3
E600	22747	2.47×10^3
E900	35683	3.87×10^3
P300	20178	2.19×10^3
P600	34596	3.76×10^3
P900	21713	2.36×10^3
D300	60355	6.55×10^3
D600	50514	5.48×10^3
D900	23112	2.51×10^3

En base a la tabla anterior, el mayor EF lo presentó el sustrato SERS D300, es decir, el depósito nanoestructurado obtenido mediante EPD de nanodiscos de plata bajo una diferencia de potencial de 300 mV. En las imágenes de SEM de la Figura 28 (página 49) podemos observar que el

depósito nanoestructurado D300 es el que presenta la mayor rugosidad, lo cual coincide con el valor del EF calculado para este sustrato SERS.

De manera general, los depósitos nanoestructurados formados mediante EPD bajo una diferencia de potencial de 300 mV, son favorecidos por una mayor área disponible para la adsorción del analito, lo cual concuerda con los valores de EF calculados.

Además, la dispersión acuosa de nanodiscos de plata contiene iones cloruro, tanto en solución como adsorbidos sobre las Np's de plata. Los iones cloruro son agentes activadores en SERS,⁷⁹ los cuales intensifican las señales en los espectros SERS. Los iones cloruro pueden aumentar el EF de un sustrato SERS mediante dos mecanismos. Uno de ellos es la modificación de las propiedades adsorbentes de la superficie del sustrato, debido a la presencia de iones cloruro en su superficie, lo cual también puede modificar la geometría de adsorción del analito. Por otro lado, la contribución del aumento químico de las señales SERS se puede modificar debido a la formación de una superficie compleja que involucra átomos de plata, iones cloruro y moléculas de analito; cuyas propiedades electrónicas son más resonantes debido a un aumento de la contribución del mecanismo de transferencia de carga, lo que resulta en una señal SERS con mayor intensidad.¹⁰

Por lo tanto, una mayor área disponible para la adsorción del analito sobre el sustrato bidimensional SERS y la presencia de agentes activadores en SERS, son dos factores que concurren en el depósito nanoestructurado

D300, y lo convierten en el sustrato SERS con el mayor EF (6.55×10^3) de entre los nueve obtenidos.

El segundo sustrato bidimensional SERS, en orden descendente de EF, es el depósito nanoestructurado E300 (5.69×10^3). Este sustrato SERS, al igual que el depósito D300, presenta un elevado valor de área disponible para la adsorción del analito. Conjuntamente, las unidades nanométricas que constituyen el depósito E300 son nanoesferas, las cuales son más propensas a formar una mayor cantidad de HS que los nanoprismas triangulares y nanodiscos debido a su menor tamaño.

De manera similar, el tercer sustrato bidimensional SERS, en el mismo orden descendente de EF, es el depósito nanoestructurado denominado D600 (5.48×10^3). Este sustrato, al igual que el sustrato D300, contiene iones cloruro que actúan como agentes activadores en SERS. Sin embargo, este depósito presenta menor porosidad respecto al depósito D300, por lo que su EF es menor que el de este último.

Los nueve sustratos bidimensionales SERS, obtenidos mediante EPD de Np's de plata, fueron capaces de generar un espectro para una solución de rodamina 6G 10^{-5} M. Por lo tanto, podemos afirmar que el límite de detección que se puede alcanzar con los sustratos bidimensionales SERS obtenidos, para este analito, es inferior a 10^{-5} M.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en la presente investigación es posible concluir lo siguiente:

- 1.- Se obtuvieron nanoesferas de plata con diámetro promedio de 10 nm, mediante reducción de iones plata con iones borohidruro; lo cual se corroboró por medio de espectrofotometría de UV-Vis, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- 2.- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, y el espectro de UV-Vis, confirmaron la fotoconversión de las nanoesferas de plata, utilizando una lámpara de sodio de alta presión, en nanoprismas triangulares con aristas entre 50 y 180 nm.
- 3.- Se obtuvieron nanodiscos de plata por medio de un ataque superficial selectivo de iones cloruro sobre los vértices de los nanoprismas triangulares, lo cual se corroboró mediante el corrimiento hacia el azul de la banda correspondiente al modo de resonancia de plasmón dipolo en el plano y también por medio de microscopía electrónica de transmisión.

- 4.- Por medio de las imágenes de microscopía electrónica de barrido se pudo confirmar la obtención de depósitos nanoestructurados de plata, sobre láminas de cobre, mediante deposición electroforética de nanocristales de plata con diferentes morfologías.
- 5.- Los depósitos nanoestructurados obtenidos mediante deposición electroforética, bajo diferencias de potencial de 300, 600 y 900 mV; presentaron morfologías distintas en función de dicho potencial, independiente de la estructura del nanocristal; es decir, los depósitos formados a partir de las dispersiones de nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata presentan la misma morfología para una misma diferencia de potencial.
- 6.- La deposición electroforética de nanodiscos de plata conduce a la obtención de depósitos nanoestructurados, cuya morfología difiere ligeramente respecto a la de los depósitos obtenidos a partir de nanoesferas y nanoprismas triangulares de plata, obtenidos a una misma diferencia de potencial; lo cual se debe a que los iones cloruro presentes en la dispersión modifican las cargas superficiales de los nanodiscos.
- 7.- Los depósitos nanoestructurados formados bajo una diferencia de potencial de 900 mV presentan una estructura más compacta que el resto de los depósitos obtenidos, lo cual se corroboró mediante la dimensión fractal de Hausdorff-Besicovitch calculada a partir de las imágenes de microscopía de fuerza atómica.

- 8.- La deposición electroforética de nanoesferas, nanoprismas triangulares y nanodiscos de plata, bajo diferencias de potencial de 300, 600 y 900 mV; condujo a la obtención de sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies con factores de aumento entre 10^3 y 10^4 , utilizando como analito rodamina 6G.

- 9.- El sustrato bidimensional para espectroscopia Raman aumentada en superficies obtenido mediante la deposición electroforética de nanodiscos de plata, bajo una diferencia de potencial de 300 mV, presentó el mayor valor de factor de aumento dentro de la red de experimentos, el cual fue de 6.55×10^3 para rodamina 6G.

- 10.- El límite de detección que se puede alcanzar, para la rodamina 6G, utilizando los sustratos bidimensionales para espectroscopia Raman aumentada en superficies obtenidos es 10^{-5} M.

REFERENCIAS

1. Baker G A, Moore D S. Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**; 382 (8): 1751-1770.
2. Hering K, Cialla D, Ackermann K, Dörfer T, Möller R, Schneidewind H, *et al.* SERS: A versatile tool in chemical and biochemical diagnostics. *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**; 390 (1): 113-124.
3. Rule K L, Vikesland P J. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy for the rapid detection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia*. *Environ. Sci. Technol.* **2009**; 43 (4): 1147-1152.
4. Alvarez-Puebla R A, dos Santos D S, Aroca R F. SERS detection of environmental pollutants in humic acid-gold nanoparticle composite materials. *Analyst* **2007**; 132 (12): 1210-1214.
5. Golightly R S, Doering W E, Natan M J. Surface-enhanced Raman spectroscopy and homeland security: A perfect match?. *ACS Nano* **2009**; 3 (10): 2859-2869.
6. Stranahan S M, Willets K A. Super-resolution optical imaging of single-molecule SERS hot spots. *Nano Lett.* **2010**; 10 (9): 3777-3784.
7. Fleischmann, Hendra P J, McQuillan A J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**; 26 (2): 163-166.
8. Jeanmaire D L, Van Duyne R P. Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.* **1977**; 84 (1): 1-20.
9. Albrecht M G, Creighton J A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**; 99 (15): 5215-5217.
10. Le Ru E, Etchegoin P. Principles of surface enhanced Raman spectroscopy; And related plasmonic effects. 1ra edición, **2009**. Amsterdam, Elsevier. 688 pp.

11. Haynes C L, McFarland A D, Van Duyne R P. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **2005**; 77 (17): 338 A-346 A.
12. Gu R A, Shen X Y, Liu G K, Ren B, Tian Z Q. Surface-enhanced Raman scattering from bare Zn electrode. *J. Phys. Chem. B* **2004**; 108 (45): 17519-17522.
13. Wang Y, Song W, Ruan W, Yang J, Zhao B, Lombardi J R. SERS spectroscopy used to study an adsorbate on a nanoscale thin film of CuO coated with Ag. *J. Phys. Chem. C* **2009**; 113 (19): 8065-8069.
14. Abdullin T I, Bondar O V, Shtyrlin Y G, Kahraman M, Culha M. Pluronic block copolymer-mediated interactions of organic compounds with noble metal nanoparticles for SERS analysis. *Langmuir* **2010**; 26 (7): 5153-5159.
15. Wang C, Ruan W, Ji N, Ji W, Lv S, Zhao C, *et al.* Preparation of nanoscale Ag semishell array with tunable interparticle distance and its application in surface-enhanced Raman scattering. *J. Phys. Chem. C* **2010**; 114 (7): 2886-2890.
16. Maier S A. Plasmonics; Fundamentals and applications. **2007**. New York, Springer. 223 pp.
17. Moskovits M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: A brief retrospective. *J. Raman Spectrosc.* **2005**; 36 (6-7): 485-496.
18. Schatz G C, Young M A, Van Duyne R P. Electromagnetic mechanism of SERS. En: Kneipp K, Moskovits M, Kneipp H, eds. Surface-enhanced Raman scattering; Physics and applications. **2006**. Berlin, Springer. Pp. 19-46. (Topics in applied physics).
19. Aroca R. Surface-enhanced vibrational spectroscopy. **2006**. Chichester, Wiley. 260 pp.
20. Le Ru E C, Etchegoin P G, Meyer M. Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection. *J. Chem. Phys.* **2006**; 125 (20): 204701-1-204701-13.
21. Camden J P, Dieringer J A, Wang Y, Masiello D J, Marks L D, Schatz G C, *et al.* Probing the structure of single-molecule surface-enhanced Raman scattering hot spots. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**; 130 (38): 12616-12617.
22. Thomas P J, O'Brien P. Recent developments in synthesis, properties and assemblies of nanocrystals. En: Rao C N R, Müller A, Cheetham A K, eds. Nanomaterials chemistry; Recent development and new directions. **2007**. Weinheim, Wiley. Pp. 1-43.

23. Weiss P S. A conversation with Prof. Chad Mirkin: Nanomaterials architect. *ACS Nano* **2009**; 3 (6): 1310-1317.
24. Wasiak M. Quantum-enhanced uniformity of carrier injection into successive quantum wells of multi-quantum-well structures. *Physica E* **2009**; 41 (7): 1253-1257.
25. Nasr A. Spectral responsivity of the quantum wire infrared photodetectors. *Opt. Laser Technol.* **2009**; 41 (3): 345-350.
26. Tomczak N, Jańczewski D, Han M, Vancso G J. Designer polymer-quantum dot architectures. *Prog. Polym. Sci.* **2009**; 34 (5): 393-430.
27. Chiari G, Giustetto R, Druzik J, Doehne E, Ricchiardi G. Pre-columbian nanotechnology: Reconciling the mysteries of the maya blue pigment. *Appl. Phys. A* **2008**; 90 (1): 3-7.
28. Farges F, Etcheverry M P, Scheidegger A, Grolimund D. Speciation and weathering of copper in "copper red ruby" medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Appl. Geochem.* **2006**; 21 (10): 1715-1731.
29. Reibold M, Paufler P, Levin A A, Kochmann W, Pätzke, Meyer D C. Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* **2006**; 444 (7117): 286.
30. Ansell S M, Johnstone S A, Tardi P G, Lo L, Xie S, Shu Y, *et al.* Modulating the therapeutic activity of nanoparticle delivered paclitaxel by manipulating the hydrophobicity of prodrug conjugates. *J. Med. Chem.* **2008**; 51 (11): 3288-3296.
31. Lineberry Q J, Cao Y, Lin Y, Ghose S, Connell J W, Pan W P. Mercury capture from flue gas using palladium nanoparticle-decorated substrates as injected sorbent. *Energy Fuels* **2009**; 23 (3): 1512-1517.
32. Kamat P V. Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C* **2007**; 111 (7): 2834-2860.
33. Li Q, Easter N K, Shang J K. As(III) removal by palladium-modified nitrogen doped titanium oxide nanoparticle photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.* **2009**; 43 (5): 1534-1539.
34. Travan A, Pelillo C, Donati I, Marsich E, Benincasa M, Scarpa T, *et al.* Non-cytotoxic silver nanoparticle-polysaccharide nanocomposites with antimicrobial activity. *Biomacromolecules* **2009**; 10 (6): 1429-1435.

35. Zhang X, Xiong G. Metal nanoparticle-induced variation of nonlinear optical susceptibility of a CdTe semiconductor quantum dot. *Physica E* **2009**; 41 (7): 1258-1262.
36. Palacios R E, Lee K J, Rival A, Adachi T, Bolinger J C, Fradkin L, *et al.* Single conjugated polymer nanoparticle capacitors. *Chemical Physics* **2009**; 357 (1-3): 21-27.
37. Woodrow Wilson International Center for Scholars. The Project on Emerging Nanotechnologies. **2012**. (Disponible en: <http://www.nanotechproject.org/>. Consultado el: 13 de marzo de 2012).
38. Lue J T. A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles. *J. Phys. Chem. Sol.* **2001**; 62 (9-10): 1599-1612.
39. Kittel C. Introduction to solid state physics. 8va edición **2005**. Hoboken, Wiley. 704 pp.
40. Levine I N. Quantum chemistry. 6ta edición, **2009**. Upper Saddle River, Prentice Hall. 768 pp.
41. Panda S, Panda B K. Chemical potential and internal energy of the noninteracting Fermi gas in fractional-dimensional space. *Pramana* **2010**; 75 (3): 393-402.
42. Walker C T, Slack G A. Who named the –ON's?. *Am. J. Phys.* **1970**; 38 (38): 1380-1389.
43. Piel A. Plasma physics: An introduction to laboratory, space, and fusion plasmas. **2010**. Heidelberg, Springer. 420 pp.
44. Barnes WL, Dereux A, Ebbesen T W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **2003**; 444 (6950): 824-830.
45. Thomas K G. Surface plasmon resonances in nanostructured materials. En: Rao C N R, Müller A, Cheetham A K, eds. Nanomaterials chemistry; Recent development and new directions. **2007**. Weinheim, Wiley. Pp. 185-218.
46. Mayer K M, Hafner J H. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.* **2011**; 111 (6): 3828-3857.
47. Yin B, Ma H, Wang S, Chen S. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* **2003**; 107 (34): 8898-8904.

48. Sohn K, Kim F, Pradel K C, Wu J, Peng Y, Zhou F, *et al.* Construction of evolutionary tree for morphological engineering of nanoparticles. *ACS Nano* **2009**; 3 (8): 2191-2198.
49. Alegret J, Rindzevicius T, Pakizeh T, Alaverdyan Y, Gunnarsson L, Käll M. Plasmonic properties of silver trimers with trigonal symmetry fabricated by electron-beam lithography. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112 (37): 14313-14317.
50. Zhang X, Hicks E M, Zhao J, Schatz G C, Van Duyne R P. Electrochemical tuning of silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *Nano Lett.* **2005**; 5 (7): 1503-1507.
51. Mo Y, Bai M. Preparation and adhesion of a dual-component self-assembled dual-layer film on silicon by a dip-coating nanoparticles method. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112 (30): 11257-11264.
52. He J, Kunitake T. Formation of silver nanoparticles and nanocraters on silicon wafers. *Langmuir* **2006**; 22 (18): 7881-7884.
53. He H, Cai W, Lin Y, Chen B. Surface decoration of ZnO nanorod arrays by electrophoresis in the Au colloidal solution prepared by laser ablation in water. *Langmuir* **2010**; 26 (11): 8925-8932.
54. López Hernández I A. Efecto del campo eléctrico y tamaño de partícula sobre la morfología de arreglos nanoestructurados de CdS obtenidos mediante deposición electroforética. Tesis LQI. **2010**. San Nicolás de los Garza, UANL, FCQ. 98 pp.
55. Giersig M, Mulvaney P. Formation of ordered two-dimensional gold colloid lattices by electrophoretic deposition. *J. Phys. Chem.* **1993**; 97 (24): 6334-6336.
56. Giersig M, Mulvaney P. Preparation of ordered colloid monolayers by electrophoretic deposition. *Langmuir* **1993**; 9 (12): 3408-3413.
57. Schramm L L. Emulsions, foams, and suspensions; Fundamentals and applications. **2005**. Weinheim, Wiley. 463 pp.
58. Brust M, Kiely C J. Monolayer protected clusters of gold and silver. En: Caruso F, ed. Colloids and colloid assemblies; Synthesis, modification, organization and utilization of colloid particles. **2004**. Weinheim, Wiley. Pp. 52-95.
59. Masliyah J H, Bhattacharjee, S. Electrokinetic and colloid transport phenomena. **2006**. Hoboken, Wiley. 736 pp.
60. Ohshima H. Theory of colloid and interfacial electric phenomena. **2006**. Amsterdam, Elsevier. 490 pp. (Interface science and technology).

61. Durst F. Fluid mechanics; An introduction to the theory of fluid flows. **2008**. Berlin, Springer. 724 pp.
62. Çulha M, Kahraman M, Tokman N, Türkoğlu G. Surface-enhanced Raman scattering on aggregates of silver nanoparticles with definite size. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112 (28): 10338-10343.
63. Haran G. Single-molecule Raman spectroscopy: A probe of surface dynamics and plasmonic fields. *Acc. Chem. Res.* **2010**; 43 (8): 1135-1143.
64. Boccaccini A R, Roether J A, Thomas B J C, Shaffer M S P, Chavez E, Stoll E, *et al.* The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**; 114 (1): 1-14.
65. Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**; 28 (7): 1353-1367.
66. An J, Tang B, Ning X, Zhou J, Xu S, Zhao B, *et al.* Photoinduced shape evolution: From triangular to hexagonal silver nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2007**; 111 (49): 18055-18059.
67. An J, Tang B, Zheng X, Zhou J, Dong F, Xu S, *et al.* Sculpturing effect of chloride ions in shape transformation from triangular to discal silver nanoplates. *J. Phys. Chem. C* **2008**; 112 (39): 15176-15182.
68. Le Ru E C, Blackie E, Meyer M, Etchegoin P G. Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. *J. Phys. Chem. C* **2007**; 111 (37): 13794-13803.
69. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1908**; 25 (3): 377-445.
70. Jin R, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng J G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* **2001**; 294 (5548): 1901-1903.
71. Yang W H, Schatz G C, Van Duyne R P. Discrete dipole approximation for calculation extinction and Raman intensities for small particles with arbitrary shapes. *J. Chem. Phys.* **1995**; 103 (3): 869-875.
72. Harris D C. Quantitative chemical analysis. 8va edición, **2011**. New York, W. H. Freeman. 750 pp.
73. Fritz J J. Thermodynamic properties of chloro-complexes of silver chloride in aqueous solution. *J. Solution Chem.* **1985**; 14 (12): 865-879.

74. Ryoo R, Joo S H, Kruk M, Jaroniec M. Ordered mesoporous carbons. *Adv. Mater.* **2001**; 13 (9): 677-685.
75. Sahoo S, Scott J F, Arora A K, Katiyar R S. Self-assembled highly uniform ZnO submicrometer rods on metal grid grown by vapor-liquid-solid method. *Cryst. Growth Des.* **2011**; 11 (8): 3642-3647.
76. Eggersdorfer M L, Kadau D, Herrmann H J, Pratsinis S E. Multiparticle sintering dynamics: From fractal-like aggregates to compact structures. *Langmuir* **2011**; 27 (10): 6358-6367.
77. Silva L H, Yamashita M T. The dimension of the pore space in sponges. *Eur. J. Phys.* **2009**; 30 (1): 135-137.
78. Han Y P, Ye H A, Wu W Z, Shi G. Fabrication of Ag and Cu nanowires by a solid-state ionic method and investigation of their third-order nonlinear optical properties. *Mater. Lett.* **2008**; 62 (17-18): 2806-2809.
79. Kämmer E, Dörfer T, Csáki A, Schumacher W, Da Costa Filho P A, Tarcea N, *et al.* Evaluation of colloids and activation agents for determination of melamine using UV-SERS. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (10): 6083-6091.
80. Martienssen W. The fundamental constants. En: Martienssen W, Warlimont H, eds. Springer handbook of condensed matter and materials data. **2005**. Berlin, Springer. Pp. 3-9.

APÉNDICES

APÉNDICE A

CONSTANTES FÍSICAS

APÉNDICE A

CONSTANTES FÍSICAS

Símbolo	Valor ⁸⁰	Significado
c	$2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Velocidad de la luz en el vacío
e	$1.60218 \times 10^{-19} \text{ C}$	Carga eléctrica elemental
h	$6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Planck
\hbar	$1.05457 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Constante de Dirac
k	$1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
m_0	$9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}$	Masa del electrón en reposo
N_A	$6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Número de Avogadro
ϵ_0	$8.85419 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	Constante eléctrica universal
μ_0	$1.25664 \times 10^{-6} \text{ N A}^{-2}$	Constante magnética universal

APÉNDICE B

LEY DE STOKES

APÉNDICE B

LEY DE STOKES

La presencia del campo eléctrico externo origina la manifestación de una fuerza eléctrica sobre las Np's, que causa su migración hacia el sustrato. La migración de una partícula nanométrica, por efecto de un campo eléctrico externo, origina el desplazamiento de agua en la dirección contraria; este desplazamiento da origen a dos fenómenos superficiales que se manifiestan como fuerzas de presión y fricción. El balance de estas fuerzas describe el fenómeno electrocinético que se presenta en la deposición electroforética de las Np's de plata sobre los sustratos de cobre.

La abstracción del balance de fuerzas propuesto anteriormente, para el caso de las nanoesferas de plata, nos conduce al problema del flujo alrededor de una esfera rígida. Comenzamos la resolución del problema considerando el flujo lento de un fluido incompresible alrededor de una esfera sólida de radio R , en un fluido de viscosidad η y una densidad ρ , dicho fluido asciende verticalmente hacia la esfera con una velocidad uniforme de magnitud U a lo largo del eje z negativo.

Se ha encontrado de manera analítica que para un flujo muy lento, la distribución de presión P , y las componentes de la velocidad v_r y v_ϕ , expresadas en coordenadas esféricas, son:

$$P = P_0 - \rho g z - \frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \left(\frac{R}{r}\right)^4 \text{sen}\phi \quad (34)$$

$$v_r = U \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{R}{r}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \right] \text{cos}\phi \quad (35)$$

$$v_\phi = -U \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{R}{r}\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{R}{r}\right)^3 \right] \text{sen}\phi \quad (36)$$

donde P_0 representa la presión en el plano xy y g la aceleración de la gravedad. La distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento, como componente del tensor esfuerzo en coordenadas esféricas, $\tau_{r\phi}$, se expresa de la siguiente manera:

$$\tau_{r\phi} = -\eta \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\phi}{r}\right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} \right] \quad (37)$$

Sustituyendo las componentes de la velocidad en coordenadas esféricas, derivando y simplificando; obtenemos una expresión de la distribución de la densidad de flujo de cantidad de movimiento en función de r y ϕ . La cual se muestra en la ecuación 38.

$$\tau_{r\phi} = \frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \left(\frac{R}{r}\right)^4 \text{sen}\phi \quad (38)$$

Para describir el flujo del fluido alrededor de la esfera utilizaremos el sistema coordenado que se muestra en la Figura 62. La conversión de coordenadas esféricas a coordenadas cartesianas es la siguiente:

$$x = r \operatorname{sen}\phi \cos\theta \quad (39)$$

$$y = r \operatorname{sen}\phi \operatorname{sen}\theta \quad (40)$$

$$z = r \cos\phi \quad (41)$$

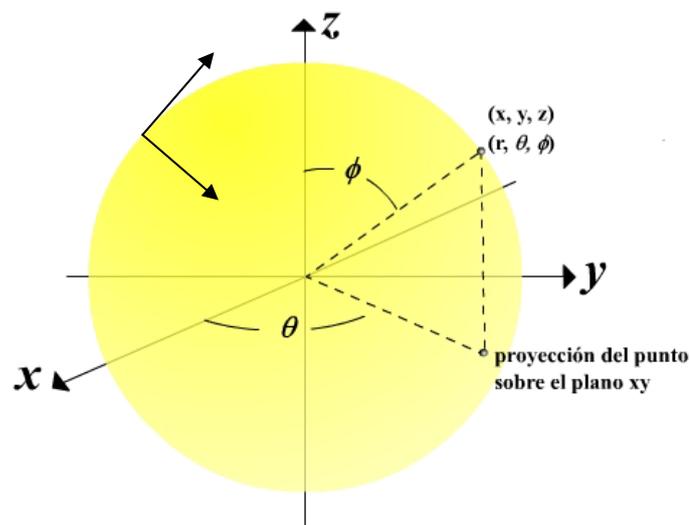


Figura 62. Fuerzas normal y tangencial manifestadas sobre una esfera rígida inmersa en un fluido.

En nuestro caso la variable r es constante y toma el valor de R correspondiente al radio de la partícula. Utilizaremos una ecuación diferencial que describe el área superficial de la esfera, A , en coordenadas esféricas; para describir el cambio infinitesimal de las fuerzas sobre el área de la esfera. Para ello comenzaremos definiendo el diferencial de área como el producto de dos diferenciales que representan, cada uno, un arco trazado sobre la superficie de la esfera.

$$dA = ds dl \quad (42)$$

El arco s es el arco cuyo centro se encuentra en el centro de la esfera, por lo que su radio es r . Entonces el diferencial de s en función de r y θ se expresa de la siguiente manera:

$$ds = r d\theta \quad (43)$$

Para el caso del arco l , su centro se encuentra en la proyección sobre el eje z correspondiente al punto en cuestión. Debido a que su radio es perpendicular al plano xy , podemos expresarlo como $r \sin\phi$. Por lo tanto, la expresión del diferencial de l en función de r y ϕ es la siguiente:

$$dl = r \sin\phi d\phi \quad (44)$$

Sustituyendo estas definiciones en la expresión del diferencial de A , y el valor de r por R , obtenemos la ecuación 45. La Figura 63 muestra la representación gráfica del diferencial de área superficial de la esfera.

$$dA = R^2 \sin\phi d\phi d\theta \quad (45)$$

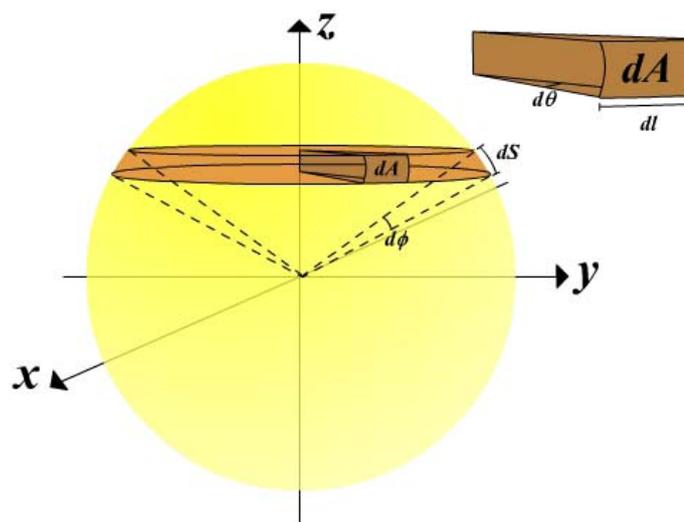


Figura 63. Diferencial de área superficial de una esfera.

La Figura 62 (página 108) muestra que existen dos tipos de fuerzas que actúan sobre la superficie de una partícula inmersa en un fluido, estas fuerzas son la fuerza normal, F_n ; y la fuerza tangencial, F_t . La primera de ellas está en función de la componente en z de la presión, P_z , y la segunda en función de la componente en z del esfuerzo que actúa en ϕ , τ_z . Las expresiones de estas componentes se presentan a continuación en el orden antes mencionado:

$$P_z = -P \cos\phi \quad (46)$$

$$\tau_z = (-\tau_{r\phi})(-\text{sen}\phi) \quad (47)$$

El valor de la fuerza normal se puede calcular a partir de la siguiente integral:

$$F_n = \int_0^A P_z dA \quad (48)$$

Al sustituir P_z y el diferencial de A en la integral se obtiene una integral doble que al resolverla nos conduce a una expresión simplificada de la fuerza normal.

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (-P \cos\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (49)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left\{ - \left[P_0 - \rho g z - \frac{3\eta U}{2R} \left(\frac{R}{r} \right)^2 \right] \cos\phi \right\} R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (50)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left[- \left(P_0 - \rho g R \cos\phi - \frac{3\eta U}{2R} \right) \cos\phi \right] R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (51)$$

integrando la ecuación anterior:

$$F_n = \int_0^{2\pi} \left[\frac{1}{2} P_0 R^2 \cos^2 \phi - \frac{1}{3} \rho g R^3 \cos^3 \phi - \frac{1}{2} \eta UR \cos^3 \phi \right]_0^\pi d\theta \quad (52)$$

$$F_n = \int_0^{2\pi} \left(\frac{2}{3} \rho g R^3 + \eta UR \right) d\theta \quad (53)$$

$$F_n = \left[\frac{2}{3} \rho g R^3 \theta + \eta UR \theta \right]_0^{2\pi} \quad (54)$$

$$F_n = \frac{4}{3} \pi \rho g R^3 + 2\pi \eta UR \quad (55)$$

Del mismo modo que la fuerza normal, la fuerza tangencial se calcula a partir de la siguiente integral:

$$F_t = \int_0^A \tau_z dA \quad (56)$$

Para obtener una expresión simplificada de la fuerza tangencial, se sustituye τ_z y el diferencial de A ; y se resuelve la integral doble que resulta de la sustitución.

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (-\tau_{r\phi})(-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (57)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \text{sen}\phi \right] (-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (58)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(-\frac{3}{2} \frac{\eta U}{R} \text{sen}\phi \right) (-\text{sen}\phi) R^2 \text{sen}\phi d\phi d\theta \quad (59)$$

realizando un cambio de variable:

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2} \eta UR (1 - \cos^2 \phi) \right] d(\cos \phi) d\theta \quad (60)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[-\frac{3}{2} \eta UR \cos \phi + \frac{1}{2} \eta UR \cos^3 \phi \right]_0^\pi d\theta \quad (61)$$

$$F_t = \int_0^{2\pi} 2\eta UR d\theta \quad (62)$$

$$F_t = [2\eta UR \theta]_0^{2\pi} \quad (63)$$

$$F_t = 4\pi \eta UR \quad (64)$$

La adición de la fuerza normal y la fuerza tangencial nos proporciona la magnitud de la fuerza total, F , que se ejerce sobre la partícula esférica inmersa en el fluido.

$$F = F_n + F_t \quad (65)$$

$$F = \frac{4}{3} \pi \rho g R^3 + 2\pi \eta UR + 4\pi \eta UR \quad (66)$$

El primer término de la ecuación anterior representa la fuerza de flotación, el segundo término la fuerza debida a la resistencia de forma y el tercer término la fuerza debida a la resistencia de fricción. Si agrupamos los términos según su procedencia, podemos expresar la fuerza total en dos componentes la fuerza en reposo, F_s ; y la fuerza por el movimiento, F_k .

$$F = F_s + F_k \quad (67)$$

donde:

$$F_s = \frac{4}{3}\pi\rho gR^3 \quad (68)$$

$$F_k = 6\pi\eta UR \quad (69)$$

Esta última expresión nos proporciona la magnitud de la fuerza que se manifiesta sobre una partícula esférica que se desplaza a través de un líquido, a esta ecuación se le conoce como la Ley de Stokes.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Israel Alejandro López Hernández

Candidato para el Grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NANOPARTÍCULAS
DE PLATA Y SU APLICACIÓN COMO SUSTRATOS
BIDIMENSIONALES PARA ESPECTROSCOPIA
RAMAN AUMENTADA EN SUPERFICIES

Campo de Estudio: Nanoquímica

Biografía:

Datos Personales: Nacido en Guadalupe, Nuevo León el 15 de julio de 1988, hijo de Alejandro Baldemar López García y María Guadalupe Hernández Flores.

Educación: Egresado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciado en Química Industrial en 2010 con mención honorífica, primer lugar en la generación.

Experiencia Profesional: Profesor de Tiempo Parcial en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 2010.