

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS SERS  
PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

**Tesis presentada por:**

**FABIOLA ARMENTA MONZON**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTORADO EN INGENIERÍA FÍSICA**

**Octubre 2021**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA



FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
SISTRATOS SERS PARA LA DETECCIÓN DE  
CONTAMINANTES EMERGENTES

PRESENTA

FABIOLA ARMENTA MONZON

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN INGENIERÍA FÍSICA

ASESORES:

DR. MANUEL GARCÍA MÉNDEZ

DRA. NANCY ORNELAS SOTO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS  
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis «Fabricación y caracterización de sustratos SERS para la detección de contaminantes emergentes», realizada por la alumna Fabiola Armenta Monzon, con número de matrícula 1887283, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Física .

El Comité de Tesis

---

Dr. Manuel García Méndez  
Asesor

---

Dra. Nancy Ornelas Soto  
Asesora

---

Dr. Francisco José Solís Pomar  
Vocal 1

---

Dra. Nora Elizondo Villarreal  
Vocal 2

---

Dr. Sergio Alberto Obregón Alfaro  
Vocal 3

---

Dr. Álvaro Eduardo Cordero Franco  
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, octubre 2021

# RESUMEN

---

Fabiola Armenta Monzon.

Fecha de graduación: 21 de octubre  
2021.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

Título del estudio: FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS  
SERS PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES.

Número de páginas: 71.

Candidata para obtener el grado  
de Doctora en Ingeniería Física.

Área de estudio: Nanotecnología.

**Propósito y método del estudio:** La espectroscopía Raman amplificada por efecto de superficie (SERS, siglas por su nombre en inglés) es una poderosa técnica analítica para estudiar las propiedades vibracionales de analitos a bajas concentraciones. La implementación de la espectroscopía SERS requiere el uso de sustratos en los cuales los efectos plasmónicos puedan ser optimizados. En este trabajo se desarrolló una metodología novedosa para preparar sustratos SERS activos basados en nanofibras de carbono decoradas con nanopartículas de oro. La fabricación de las nanofibras se basó en las técnicas de electrohilado y carbonización. Posteriormente, las nanofibras fueron modificadas químicamente mediante un proceso de oxidación, para producir grupos funcionales oxidados en la superficie; y una funcionalización covalente con alcoxi-amina-silanoles a través de una metodología de un solo paso con 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS), para fijar las nanopartículas de oro a las nanofibras a través de la interacción electrostática entre la amina primaria del APTMS y la superficie de la nanopartícula de oro.

**Contribuciones y conclusiones:** La capacidad del sustrato SERS para detectar Rodamina 110 a  $1 \times 10^{-6}$  M fue confirmada por las bandas vibracionales observadas en el espectro SERS en todo el rango de medición, con picos que en conjunto representan el 40 % de los obtenidos para soluciones más concentradas. Los cálculos con la teoría del funcional de la densidad, basados en el método B3LYP/6-311++G(d,p), permitieron comprender las propiedades espectrales de la Rodamina 110 y realizar la asignación de las frecuencias vibracionales. En conjunto, los espectros SERS y los resultados teóricos sugieren que la Rodamina 110 se une al sustrato mediante la interacción electrostática entre la amina primaria y la superficie de

las nanopartículas de oro. En consecuencia, el sustrato tiene el potencial de ser reutilizado, mediante lavados con un disolvente adecuado.

FIRMA DE LOS ASESORES:

\_\_\_\_\_  
Dr. Manuel García Méndez

\_\_\_\_\_  
Dra. Nancy Ornelas Soto

# AGRADECIMIENTOS

---

Agradezco profundamente el apoyo de Eduardo Pisano, por siempre creer en mí. Gracias por el apoyo incondicional, tanto en el aspecto personal como en el profesional, que me ha ayudado siempre para salir triunfante ante la adversidad.

Gracias a mi familia que me ha apoyado en la distancia, a mis hermanos Mirna y Ángel, pero especialmente a mi madre, quien siempre creyó en mí. Ya no pudiste acompañarme físicamente, mamá, pero siempre te llevo conmigo en mis pensamientos y en mi corazón. No me alcanzan las palabras para agradecerte todo tu amor, apoyo y esfuerzo.

Mi sincero agradecimiento a mi director, el Dr. Manuel García Méndez, por creer en mi potencial, por brindarme la libertad y confianza en la elección de mi proyecto de tesis, y por haberme apoyado en los momentos cruciales durante el desarrollo de este proyecto.

No tengo las palabras suficientes para expresar el agradecimiento que tengo con la Dra. Nancy Ornelas Soto, mi directora externa. Gracias por aceptarme en su equipo de trabajo y brindarme la oportunidad de incursionar en un campo de la ciencia completamente nuevo para mí. Este proyecto no hubiera podido desarrollarse ni culminarse sin su guía y apoyo incondicionales.

A mis compañeros del Tecnológico de Monterrey, por su compañerismo y apoyo constante desde que me integre al grupo de trabajo. En especial, quiero agradecerle a la Dra. Iris Aguilar Hernández, por haber sido mi guía en el Centro del Agua, y por todas sus enseñanzas.

A mis compañeros del posgrado del CICFIM-FCFM de la UANL, por su compañía, amistad, comprensión, apoyo, y compañerismo; en especial a Adriana, Fidel y Raúl. Fuimos un grupo pequeño pero unido.

Al Centro del Agua para América Latina y el Caribe (CAALCA) del Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey por todas las facilidades y el apoyo brindado durante el desarrollo mi proyecto de tesis; así como al personal del CAALCA por

sus atenciones y ayuda en todo momento para el correcto desarrollo de mi trabajo experimental.

Al grupo de Nano Óptica de CICESE, unidad foránea Monterrey, por permitirme colaborar en diversos trabajos que han contribuido enormemente en mi formación profesional.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme concluir mis estudios de posgrado en el CICFIM de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca #299967 otorgada para realizar mis estudios de posgrado como estudiante de tiempo completo.

# Dedicatoria

*A la memoria de la mujer que me dio la vida,  
Patricia, y que siempre dio todo por sus hijos.  
¡Te amo con todo mi corazón, mamá,  
siempre te llevaré conmigo!*

*Para Eduardo, mi compañero de vida:  
Quiero seguir caminando tomada de tu mano,  
porque sé que juntos lo podemos todo.  
¡Te amo!*



# ÍNDICE GENERAL

---

<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>VI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	7
1.2. Planteamiento del problema y contexto . . . . .	9
1.3. Objetivos . . . . .	11
<b>2. Materiales y métodos</b>	<b>13</b>
2.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de oro . . . . .	13
2.2. Fabricación de las nanofibras de carbono electrohiladas . . . . .	14
2.3. Preparación del sustrato SERS . . . . .	16
2.4. Preparación de la molécula de prueba . . . . .	18
2.4.1. Información sobre la Rodamina 110 . . . . .	20
2.5. Arreglo experimental: equipo Raman comercial . . . . .	20
2.6. Cálculos teóricos con la teoría del funcional de la densidad: Sección transversal de esparcimiento Raman . . . . .	22
<b>3. Resultados y discusiones</b>	<b>24</b>
3.1. Caracterización del coloide de oro . . . . .	24

---

3.2. Caracterización de las nanofibras de carbono prístinas . . . . .	27
3.3. Caracterización con espectroscopía Raman de la Rodamina 110 . . .	29
3.4. Caracterización de las nanofibras de carbono decoradas con nanopar- tículas de oro . . . . .	30
3.5. Detección de Rodamina 110 con el sustrato SERS . . . . .	33
3.5.1. Sección transversal diferencial de esparcimiento . . . . .	35
3.5.2. Asignación de bandas vibracionales para la Rodamina 110 . .	36
3.6. Cálculo DFT con el método B3LYP/6-311++G(d,p) . . . . .	38
3.6.1. Potencial electrostático molecular de la Rodamina 110 . . . .	38
3.6.2. Espectro del esparcimiento Raman normal de la Rodamina110	40
<b>4. Conclusiones</b>	<b>45</b>
4.1. Perspectiva a futuro . . . . .	47
<b>A. Información complementaria</b>	<b>48</b>
A.1. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	48
A.1.1. Procedimiento del cálculo con DFT . . . . .	50
A.2. Esparcimiento Raman . . . . .	51
A.3. Sección Transversal Diferencial de Esparcimiento Raman . . . . .	53
A.4. Resonancia plasmónica en nanopartículas metálicas . . . . .	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

1.1. Efecto Raman. (a) La interacción de luz con una molécula, puede excitar vibraciones en su estructura molecular y dispersar fotones al volver su estado de energía base. (b) La luz dispersada podrá tener una energía igual, menor, o mayor, a la de la luz incidente. (c) Este proceso puede ser entendido mediante un diagrama de niveles de energía. . . . .	3
1.2. Proceso de generación de la señal SERS ( $I_{SERS}$ ). La primera amplificación es la del campo incidente, el cual excita el esparcimiento Raman ( $E_{esp}$ ) en la molécula cerca de la vecindad de la nanopartícula metálica (NP); mientras que la segunda amplificación se debe a la interacción del campo $E_{esp}$ con la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR), resultando en el proceso de re-radiación (campo $E_{rad}$ ) . . . . .	5
1.3. Ruta de los contaminantes emergentes. Los desechos generados por las fuentes de contaminantes emergentes van a parar a plantas de tratamiento, donde no todos los contaminantes son eficientemente eliminados debido a la falta de investigación y regulación. . . . .	7
2.1. Síntesis de las nanopartículas de oro. El coloide de oro es obtenido mediante la reducción química de ácido cloroáurico ( $HAuCl_4$ ) con citrato de sodio, resultando en una solución de color rojo rubí. . . . .	14
2.2. Fabricación de las nanofibras de carbono. Ilustración de la técnica de electrohilado en campo lejano para la fabricación de las nanofibras de carbono. Una vez obtenidas las nanofibras, son carbonizadas en un horno pirolítico. . . . .	15
2.3. Procedimiento seguido para formar grupos funcionales oxidados en la superficie de las nanofibras. . . . .	16

2.4.	La funcionalización con aminas consiste en sumergir las nanofibras en una solución con metanol, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y 3-aminopropil-trimetoxisilano (APTMS). . . . .	17
2.5.	Proceso de decorado. Las nanopartículas de oro se acoplan a las aminas primarias de los aminosilanos, permitiendo su fijación en la superficie de las CNFs. . . . .	17
2.6.	Preparación de la molécula de prueba para las mediciones Raman. . .	19
2.7.	Estructura molecular de la Rodamina 110 usada en los experimentos desarrollados en esta tesis. . . . .	20
2.8.	Arreglo experimental. Esquema del equipo Raman comercial acoplado a un microscopio invertido. El interior del equipo Raman consiste en los elementos ópticos necesarios para guiar al láser de entrada hacia la muestra y la luz esparcida hacia el detector. . . . .	21
3.1.	Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de oro en agua. El máximo de absorción, en 518 nm, indica la longitud de onda correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie. . . . .	25
3.2.	(Arriba) Imágenes TEM representativas de las nanopartículas de oro a diferentes magnificaciones; (a) $0.2 \mu\text{m}$ , (b) 50 nm, (c) 20 nm, y (d) 5 nm. (Abajo) Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas de oro obtenido de las mediciones TEM. . . . .	26
3.3.	Caracterización con espectroscopía Raman de las nanofibras de carbono prístinas. . . . .	27
3.4.	Espectro Raman con excitación a 514 nm para Rodamina 110 depositada en el sustrato de nanofibras de carbono prístinas. (a) Espectro Raman para Rodamina 110 concentrada (1 M), y (b) diluida ( $1 \times 10^{-4}$ M). (c) Espectro Raman obtenido después de sustraer la señal del fondo, generada por las nanofibras de carbono, al espectro en (b). (d) Porción ampliada del espectro en (c). . . . .	31
3.5.	Imágenes SEM de las nanofibras de carbono decoradas con las nanopartículas de oro a diferentes magnificaciones. Escala: (a) $5 \mu\text{m}$ , (b) $2 \mu\text{m}$ , (c) 500 nm, y (d) 200 nm. . . . .	32
3.6.	Espectros SERS de Rodamina 110 a $1 \times 10^{-4}$ M (línea roja), $1 \times 10^{-5}$ M (línea azul), y $1 \times 10^{-6}$ M (línea negra). . . . .	34

3.7. Isosuperficie del potencial electrostático molecular (en 0.03 u.a.) de la Rodamina 110. Los lóbulos color cian y magenta corresponden a las carga positiva y negativa del potencial electrostático en la molécula, respectivamente. . . . . 39

3.8. Esparcimiento Raman normal de la Rodamina 110 calculado con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La sección transversal diferencial ( $d\sigma/d\Omega$ ) de esparcimiento Raman para la Rodamina 110 está en unidades de  $10^{-30}$  cm<sup>2</sup>/Sr para una longitud de onda incidente de 514.5 nm. La frecuencias fueron escaladas con el factor 0.9679. . . . . 41

A.1. Bosquejo del problema a resolver con DFT. La dinámica del sistema compuesto por un conjunto de átomos (línea punteada) necesita de funciones de onda de N variables para ser resuelta. La propuesta de una densidad electrónica  $\hat{n}(\mathbf{r})$  que modele dicho sistema puede reducir el problema a una función de tres variables. . . . . 49

A.2. Procedimiento para los cálculos con DFT. En este esquema se presenta de manera resumida los pasos a seguir para obtener la densidad electrónica y resolver el problema ilustrado en la Figura A.1. . . . . 51

A.3. Esquema de la resonancia de plasmón de superficie localizado. Un campo  $\mathbf{E}$  incide sobre una esfera metálica pequeña y desplaza a los electrones de conducción provocando que oscilen. La fuerza restauradora entre el núcleo y los electrones surge cuando la nube de electrones es desplazada de su posición original. El máximo en el espectro de absorbancia de las esferas metálicas corresponde a la resonancia plasmónica. . . . . 57

## CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

---

El esparcimiento Raman es un proceso que describe el esparcimiento inelástico entre un fotón y una molécula, en el cual, los modos vibracionales y rotacionales de la molécula son los mediadores del proceso. Los fotones involucrados en las transiciones Raman no están en resonancia con la molécula, siendo este proceso puramente de esparcimiento. Debido a la interacción entre los fotones y la molécula irradiada, el corrimiento en la energía de los fotones dependerá del nivel de energía en el que se encuentre inicialmente dicha molécula. Por lo tanto, los fotones pueden perder o ganar energía debido a la excitación o desexcitación de un modo vibracional (Maier, 2007).

En la Figura 1.1(a) se presenta un diagrama de niveles de energía para ilustrar el corrimiento en la energía de los fotones esparcidos. Una molécula iluminada con luz de energía  $\nu_L$  es promovida a un estado de energía virtual, y, al decaer al estado de energía fundamental, podrá dispersar fotones con una frecuencia igual, menor o mayor que la del haz incidente. Los fotones dispersados que tienen la misma frecuencia que la luz incidente corresponden al esparcimiento Rayleigh, debido a que no hubo un intercambio de energía con la molécula. Mientras que, cuando sí hay un intercambio de energía entre la molécula y los fotones incidentes, tenemos el esparcimiento inelástico o Raman, y el esparcimiento Anti-Stokes (ver Figura 1.1(b)). El fenómeno de esparcimiento Rayleigh y Raman puede ser explicado mediante la teoría electromagnética clásica, desarrollo que se presenta en el Apéndice A.2. En el laboratorio, se utiliza una fuente monocromática intensa para producir el esparcimiento Raman, midiendo en específico la intensidad de la señal del esparcimiento Stokes. Lo anterior se debe a que la señal del esparcimiento Rayleigh tiene una frecuencia igual a la de la fuente, mientras que el esparcimiento Anti-Stokes tiene menor probabilidad de ocurrir debido a que la molécula necesita estar inicialmente en un estado vibracional de mayor energía, como se ilustra el diagrama de niveles de energía de la Figura 1.1(b). Una desventaja del efecto Raman es que es un efecto débil, donde 1

de cada  $10^6$ - $10^8$  fotones que son dispersados corresponden al esparcimiento Raman, lo que significa que tiene una eficiencia de esparcimiento muy baja (Smith y Dent, 2005).

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis estructural que ha sido empleada rutinariamente en la caracterización de moléculas orgánicas, proteínas, fluidos corporales, y materiales (Choi y Ma 2007; del Corro *et al.* 2011; Hu *et al.* 2015; Jenkins *et al.* 2005; Virkler y Lednev (2008)). Algunas de las ventajas de la espectroscopía Raman son: el requerimiento de una cantidad mínima de muestra, y sus propiedades no destructivas; una respuesta analítica rápida, y la compatibilidad con sistemas acuosos. Sin embargo, una de las principales limitaciones de esta técnica espectroscópica es la baja eficiencia del esparcimiento Raman, lo cual, restringe su aplicabilidad en el monitoreo de analitos a muy bajas concentraciones. A pesar de sus limitaciones, la espectroscopía Raman ha sido muy usada en la caracterización de materiales, debido a que cada molécula tiene un espectro Raman único (también llamado “huella digital espectral”).

La espectroscopía Raman amplificada por efecto de superficie (SERS, siglas del nombre en inglés *Surface Enhanced Raman Scattering*) es el nombre que recibe el fenómeno en el cual la señal del esparcimiento Raman es amplificada mediante superficies metálicas rugosas o nanoestructuradas (*sustratos SERS*). En la Figura 1.2 se presenta un esquema del proceso de amplificación de la señal Raman debido al efecto electromagnético. Un campo incidente  $E_0(\lambda_0)$  es amplificado al interactuar con una nanopartícula metálica inmersa en un medio dieléctrico ( $\epsilon_d$ ) debido a la excitación de la Resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR, siglas del nombre en inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*) cerca de la superficie de la nanopartícula metálica (NP). Las moléculas dentro de la zona del campo cercano de la NP serán afectadas por el campo incidente amplificado ( $E_{amp}$ ). Los fotones del campo  $E_{amp}$  serán dispersados por las moléculas en todas direcciones ( $E_{esp}(\lambda_R)$ ), por lo cual, la señal Raman  $E_{esp}$  llevará la información acerca de la polarizabilidad de la molécula ( $\alpha$ ) y de la longitud de onda de la señal Raman ( $\lambda_R$ ). El campo  $E_{esp}$  es amplificado debido a la LSPR, resultando en un campo radiado  $E_{rad}$  proporcional al esparcimiento Raman de la molécula. Esta segunda amplificación, debida a la interacción de la señal Raman con la resonancia del plasmón localizado, es llamada *proceso de re-radiación*. La intensidad de la señal SERS ( $I_{SERS}$ ) será igual a la intensidad del esparcimiento Raman ( $I_0$ ) de la molécula multiplicada por un factor de amplificación ( $G$ ) que depende de la longitud de onda del campo incidente y de la señal Raman de la molécula (Guillot y de la Chapelle, 2012). Información sobre la excitación de los LSPRs en nanopartículas metálicas puede ser consultada en la sección A.4 del Apéndice.

La espectroscopía SERS se ha convertido en una técnica de estudio, no solo de

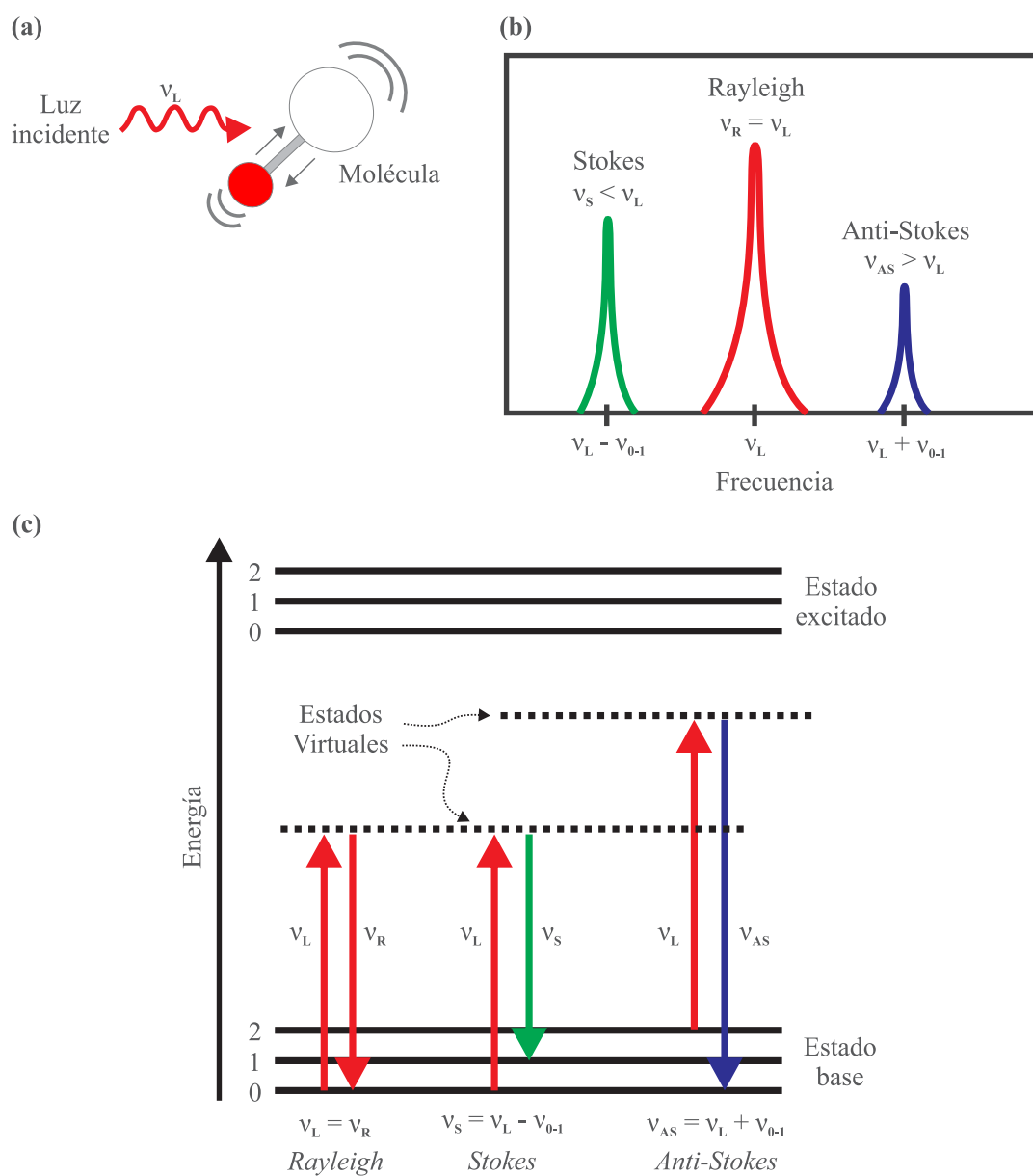


FIGURA 1.1: Efecto Raman. (a) La interacción de luz con una molécula, puede excitar vibraciones en su estructura molecular y dispersar fotones al volver su estado de energía base. (b) La luz dispersada podrá tener una energía igual, menor, o mayor, a la de la luz incidente. (c) Este proceso puede ser entendido mediante un diagrama de niveles de energía.



las propiedades vibracionales superficiales, sino también de la estructura molecular a detalle (Ong *et al.*, 2020) debido al impulso del desarrollo de la nanotecnología. Actualmente, se acepta que la amplificación de la señal Raman puede ser entendida en términos de un efecto químico y un efecto electromagnético (Jensen *et al.* 2008; Lombardi y Birke 2008; Moskovits 1985). El efecto químico se presenta cuando las moléculas son adsorbidas directamente en la superficie metálica. La adsorción en el metal puede producir la creación de un complejo metal-adsorbato por la transferencia de carga entre el metal y la molécula (Kumar 2012; Moskovits 1985). Con los complejos formados puede ocurrir que, los electrones del metal sean excitados hacia orbitales moleculares desocupados de la molécula y después regresar al metal, o bien, que los electrones de los orbitales moleculares sean excitados dentro del nivel de energía de Fermi del metal y al final regresen a la molécula. Los mecanismos mencionados producen un cambio en la polarizabilidad de la molécula, resultando en la amplificación de la señal Raman (Campion y Kambhampati 1998; Kumar 2012; Schatz *et al.* 2006). Simulaciones mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, siglas de su nombre en inglés *time-dependent density-functional theory*) o no dependiente (DFT, siglas del nombre en inglés *Density Functional Theory*) (Leszczynski *et al.*, 2017) y también con dinámica molecular (Cheeseman *et al.* 2011; Medders y Paesani 2015), se han usado para investigar la adsorción y el efecto de amplificación de la señal Raman, para moléculas tales como la piridina (Mullin *et al.* 2012; Wu *et al.* 2005), la pirazina (Zhao *et al.*, 2006), compuestos de Ru(II) (Kupfer *et al.*, 2012), solución de uracilo (Brehm y Thomas, 2019), tinte índigo (Ricci *et al.*, 2018), y 2-mercaptopiridina (Birke y Lombardi, 2018), solo por nombrar algunas.

Para lograr la amplificación de esparcimiento Raman mediante el efecto electromagnético, se han propuesto nanopartículas de metales nobles (p.ej., Ag, Au, y Cu) o estructuras conformadas por los mismos (Abdelsalam *et al.* 2007 ;Addison y Brolo 2006 ;Sancı y Volkan 2009). La amplificación se logra debido a que las nanopartículas metálicas, que exhiben resonancias de plasmón de superficie, pueden confinar cargas en sus extremos (dependiendo de su forma/geometría) o presentar un efecto de acoplamiento entre un grupo de nanopartículas (como en el caso de los *hot spots* (Hakonen *et al.* 2015; Solís *et al.* 2017; Tao *et al.* 2011)). Se ha reportado que la alta concentración y amplificación de los campos en los puntos de unión de los *hot spots* pueden alcanzar un factor del orden de  $10^{11}$  (Gersten 1980; Hao y Schatz 2004; Li *et al.* 2003; Xu *et al.* 2000). Teóricamente, se han estudiado estos *hot spots* con modelos que consideran dos esferas o arreglos con varias esferas metálicas, en donde la simplificación de la geometría del problema ha ayudado a demostrar que la amplificación del plasmón de superficie localizado depende de la geometría, forma, y separación entre partículas; así como de las propiedades dieléctricas del metal, el dieléctrico circundante y la dirección de polarización del campo incidente (Le Ru *et*

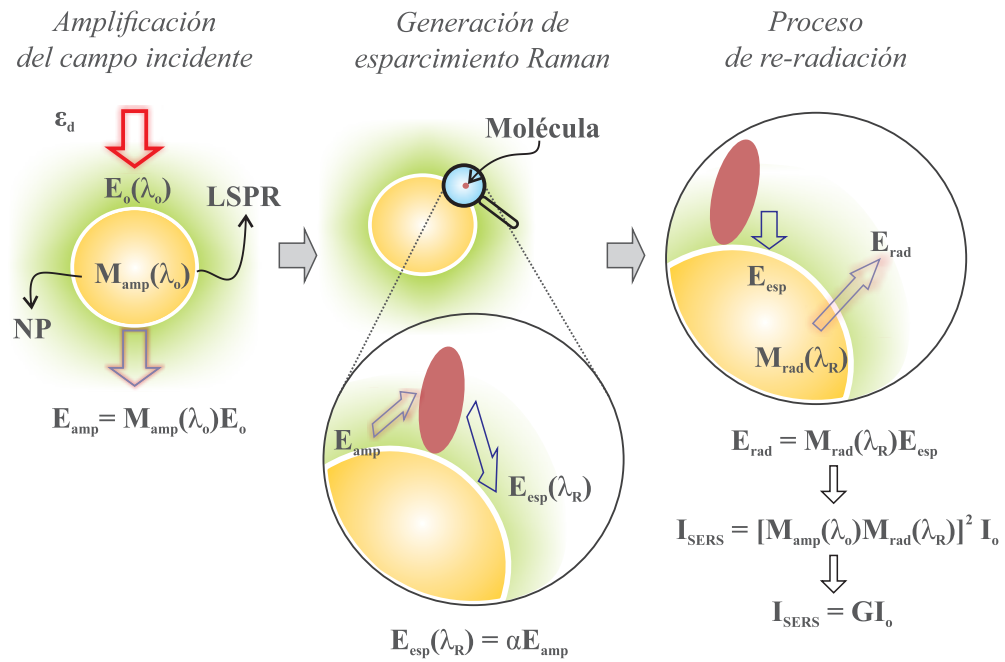


FIGURA 1.2: Proceso de generación de la señal SERS ( $I_{SERS}$ ). La primera amplificación es la del campo incidente, el cual excita el esparcimiento Raman ( $E_{esp}$ ) en la molécula cerca de la vecindad de la nanopartícula metálica (NP); mientras que la segunda amplificación se debe a la interacción del campo  $E_{esp}$  con la resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR), resultando en el proceso de re-radiación (campo  $E_{rad}$ ).

*al.* 2006; Li *et al.* 2003; Litti y Meneghetti 2019). Con el efecto químico se puede alcanzar una amplificación de alrededor de dos órdenes de magnitud, razón por la cual algunas veces el efecto químico se considera despreciable al compararse con el efecto electromagnético (Campion y Kambhampati, 1998).

Este tipo de estructuras compuestas por nanopartículas metálicas, en espectroscopía Raman, son llamados *sustratos SERS activos*. Específicamente, se ha incrementado el interés en el desarrollo de nanomateriales novedosos con morfologías bien controladas que prometen una mayor sensibilidad de detección y un monitoreo de alta velocidad para bajas concentraciones del analito o incluso de moléculas individuales (Li *et al.* 2003; Nie y Emory 1997; Xu *et al.* 1999). Bajo tales circunstancias, la factibilidad de fabricación de sustratos a bajo costo compuestos por nanoestructuras, en las cuales el efecto plasmónico sea capaz de mejorar la señal electromagnética para aplicaciones de sensado, merece más atención para su uso posterior en aplicaciones ambientales (Khin *et al.* 2012; Kumar *et al.* 2014; Mauter y Elimelech 2008; Mohmood *et al.* 2013; Qu *et al.* 2013; Sharma *et al.* 2009), por ejemplo.

Por otra parte, la espectroscopía SERS ha demostrado tener la capacidad de detectar contaminantes emergentes a muy bajas concentraciones. Entre los contaminantes emergentes que han sido detectados con la técnica SERS se encuentran: colorantes (Cheung *et al.* 2010; Vosgröne y Meixner 2004), pesticidas (Luo *et al.* 2016; Wang *et al.* 2014), fármacos (Ye *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2020), sales de uranio para tinciones (Jiang *et al.*, 2018), y contaminantes orgánicos, tales como bifenilos policlorados usados en aplicaciones industriales (Luis Malvar *et al.*, 2020), etcétera. Con la espectroscopía SERS se ha podido mejorar la baja eficiencia del esparcimiento Raman y su falta de sensibilidad al analizar muestras en solución a muy bajas concentraciones, debido a que en la espectroscopía SERS se pueden alcanzar factores de amplificación alrededor de  $10^{10}$  (Wen *et al.*, 2011). Respecto a la validez de los resultados obtenidos con la espectroscopía SERS, las técnicas cromatográficas han servido para poner a prueba la confiabilidad de los resultados obtenidos, ya sea en cuantificación cualitativa o cuantitativa; lo cual, ha impulsado la creación de dispositivos y la fabricación de sustratos SERS con el propósito de realizar el monitoreo *in situ* de diversos tipos de analitos en cuestión de minutos (De Luca *et al.* 2018; Morelli *et al.* 2017; Peksa *et al.* 2015; Xu *et al.* 2020). Lo anterior, representa una gran ventaja frente a las técnicas cromatográficas, las cuales requieren una exhaustiva preparación de la muestra a analizar y largos periodos para llevar a cabo el proceso de detección.

## 1.1 MOTIVACIÓN

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos naturales o creados por el hombre que comúnmente no están regulados y que se sospecha pueden tener efectos adversos desconocidos en los ecosistemas y en la salud del ser humano (Patnaik 2010; Geissen *et al.* 2015). Algunos de los efectos adversos del uso y liberación de los contaminantes emergentes en el medio ambiente son: toxicidad crónica, alteración endocrina en humanos y en la fauna acuática, y el desarrollo de resistencia a patógenos bacterianos (Raghav *et al.*, 2013).



FIGURA 1.3: Ruta de los contaminantes emergentes. Los desechos generados por las fuentes de contaminantes emergentes van a parar a plantas de tratamiento, donde no todos los contaminantes son eficientemente eliminados debido a la falta de investigación y regulación.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales tienen una relación importante con las fuentes y las vías de los contaminantes emergentes (Tran *et al.*, 2018), ya sea como resultado de las actividades industriales y agrícolas (Gavrilescu *et al.*, 2015), o la atención hospitalaria (Verlicchi *et al.*, 2010), por ejemplo. La eliminación eficiente de los contaminantes es una tarea difícil debido a la falta de investigación y regulación de los mismos (Geissen *et al.*, 2015), lo que hace más difícil que puedan ser eliminados completamente del efluente (Deblonde *et al.*, 2011). Como consecuencia, el efluente final puede ser descargado en reservas o cuerpos de agua (López-Doval *et al.*, 2017), llegando a campos de cultivo y suministros de agua potable, afectando

directa e indirectamente a la salud humana. Este recorrido es representado en la Figura 1.3.

Las técnicas cromatográficas son técnicas bien establecidas y comúnmente usadas en la detección de contaminantes a bajas concentraciones. A pesar de los esfuerzos en el desarrollo de técnicas de pretratamiento de muestras para hacerlas rápidas, eficientes y de bajo costo, tanto la preparación de la muestra como las mediciones consumen mucho tiempo. Aún así, las técnicas cromatográficas continúan siendo elegidas debido a su sensibilidad, precisión, y confiabilidad (Bletsou *et al.* 2015; Dimpe y Nomngongo 2016; Llorca *et al.* 2016; Robles-Molina *et al.* 2014; Wille *et al.* 2012). Algunas de las limitaciones de estas técnicas son: el pretratamiento de la muestra, el tiempo de análisis requerido, la necesidad de personal altamente capacitado en la preparación y el análisis de la muestra en cuestión, la destrucción de la muestra en el proceso, y la dificultad de su implementación para monitoreo *in situ*. Debido a lo anterior es que existe la necesidad de desarrollar técnicas de detección rápidas, portátiles, y quizá con la posibilidad de detectar diversos tipos de analitos con la misma plataforma SERS. De esta manera, los desarrollos tecnológicos con potencial para tratar aguas residuales y ser capaces de degradar ciertos contaminantes (Miranda-García *et al.* 2011; Prieto-Rodríguez *et al.* 2012; Klammerth *et al.* 2010), podrían enfocar sus esfuerzos en contaminantes regulados y en el procedimiento adecuado para su disposición. La principal motivación de este trabajo es detectar contaminantes emergentes mediante la fabricación y caracterización de sustratos SERS activos que puedan ser fácilmente modificados para evaluar diversos analitos de interés práctico en muestras ambientales.

## 1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y CONTEXTO

Considerando lo mencionado en las secciones anteriores, es claro que se necesita una técnica que permita la detección y monitoreo rápido, y portátil, de diversos contaminantes emergentes presentes en muestras ambientales a bajas concentraciones.

Se ha demostrado que los sustratos tridimensionales, como las nanofibras de carbono (CNFs, del inglés *Carbon Nano Fibers*) electrohiladas, pueden proporcionar una mayor superficie para depositar nanopartículas metálicas propiciando la generación de *hot spots* (Zhang *et al.*, 2012b), a diferencia de los sustratos planos. Las CNFs son generadas con la técnica de electrohilado, con la cual se obtienen fibras a partir de un polímero soluble, con alto peso molecular como el poliacrilonitrilo (PAN) o el alcohol polivinílico (PAV), con diámetros del orden de nanómetros hasta micras (Duan *et al.* 2018; Dzenis 2004; Greiner y Wendorff 2007; He *et al.* 2009; Li *et al.* 2012; Ramakrishna *et al.* 2006; Sun *et al.* 2008; Tang *et al.* 2013; He *et al.* 2019). Sin embargo, hay un número limitado de sustratos SERS activos que han sido descritos en la literatura y consisten en la fijación de nanoestructuras de plata directamente en la matriz del polímero (Cao *et al.* 2011; He *et al.* 2009; Ekabutr *et al.* 2018; Li *et al.* 2012; Wang *et al.* 2020). Los principales inconvenientes de estos enfoques son, el limitado control que se tiene sobre la forma de las nanopartículas, lo cual afecta intrínsecamente al factor de amplificación del sustrato SERS; y la oxidación de las nanopartículas, en específico las de plata, ya que se modifican sus propiedades químicas y el efecto plasmónico esperado cuando son expuestas al medio ambiente.

Por otra parte, tenemos que, el oro, es menos susceptible a la oxidación; además las nanopartículas de oro son conocidas por ser altamente estables. Adicionalmente, las nanoestructuras de oro han demostrado su biocompatibilidad en la detección de analitos biológicos (Arockia Jency *et al.* 2015; Sun *et al.* 2008). En cuanto a la elección del polímero, una de las desventajas del PVA es su hidrofiliidad, lo que afecta la morfología de las fibras (porosidad y área superficial) al contacto con el agua (Zhang *et al.*, 2012a). Debido a que el crecimiento de las nanoestructuras metálicas se lleva a cabo en su mayoría mediante síntesis en agua o en disolventes orgánicos, aunado a que los analitos de interés son encontrados en solución acuosa, la decoración post-síntesis de las nanofibras de carbono es comúnmente descartada. En contraste, la carbonización de fibras poliméricas electrohiladas produce sustratos altamente estables en agua manteniendo las propiedades deseadas en las fibras, como la porosidad, la estructura jerárquica y una gran área superficial proporcionada por la configuración nanofibrosa. Además, el enriquecimiento de la superficie de carbono mediante procesos oxidativos puede ofrecer un alto grado de control sobre la decoración post-síntesis con nanoestructuras metálicas. La estructura de carbono

grafítico de las nanofibras de carbono facilita su manipulación durante el proceso de funcionalización debido a su estabilidad, alta resistencia mecánica, y naturaleza no corrosiva ( Duan *et al.* 2018; Zhou *et al.* 2017).

Hasta donde sabemos, no hay estudios enfocados en la fabricación de sustratos hechos no solo de nanofibras de carbono carbonizadas, sino también decoradas post-síntesis con nanopartículas de oro. Las nanofibras de carbono carbonizadas brindan mayor área superficial, en comparación con un sustrato plano, en donde las nanopartículas metálicas se pueden inmovilizar para propiciar los efectos plasmónicos deseados. Las nanopartículas metálicas tienen la ventaja de que pueden ser inmovilizadas en diferentes superficies tales como vidrio, silicio y carbón. Debido a la composición química de las nanofibras, su superficie puede ser fácilmente modificada para fijar nanopartículas de oro. La decoración post-síntesis permite un mejor control del tamaño y la forma final de las nanopartículas metálicas, lo cual es crucial para la excitación del plasmón de superficie localizado y la amplificación de la señal SERS.

Además, aunque varios estudios se han centrado en el espectro SERS de la Rodamina 6G ( $\lambda_{max} = 527nm$ ), una molécula de prueba con alta señal de fluorescencia que no puede medirse con precisión mediante espectroscopía Raman, la ausencia de información completa del espectro SERS de la Rodamina 110 ( $\lambda_{max} = 507nm$ ; usando metanol) representa una oportunidad para obtener información completa de sus propiedades espectroscópicas. Solamente (Vosgröne y Meixner, 2004) han reportado el espectro SERS de la Rodamina 110, pero utilizando como sustrato SERS un coloide de nanopartículas de plata.

### 1.3 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es fabricar y caracterizar sustratos SERS basados en estructuras tridimensionales con nanopartículas metálicas que permitan la detección de analitos de interés a bajas concentraciones.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

1. Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas coloidales.
2. Propuesta y desarrollo de sustratos SERS tridimensionales en combinación con nanopartículas metálicas.
3. Caracterización de la plataforma SERS.
4. Evaluación del sustrato SERS usando una molécula de prueba.
5. Evaluación y optimización del análisis SERS del analito de interés.

La finalidad de la introducción presentada en este capítulo es brindar una perspectiva acerca del esparcimiento Raman y el fenómeno de amplificación SERS, ya que, ambos son clave para el entendimiento de las propiedades espectroscópicas de los analitos estudiados y de las ventajas que representa el emplear estas técnicas espectroscópicas. También, se exponen las ventajas y la pertinencia de la espectroscopía SERS, en comparación con la espectroscopía Raman; y la motivación de la detección de contaminantes emergentes en muestras ambientales a bajas concentraciones. En los capítulos siguientes se presenta el desarrollo del trabajo realizado en esta tesis. En el capítulo 2 se explica la metodología seguida en la fabricación de los sustratos SERS; desde la síntesis del coloide de oro hasta la decoración post-síntesis. También, se incluye la preparación de la molécula de prueba Rodamina 110 (Rh110), y la metodología seguida para las mediciones con el equipo Raman comercial. Por otra parte, se explica brevemente cómo se simuló la actividad Raman de la molécula de prueba. En el capítulo 3, se presentan los resultados y las discusiones. Se incluye la caracterización del sustrato SERS, y los resultados teóricos obtenidos con la teoría del funcional de la densidad (DFT). Respecto a los cálculos realizados, se presenta la asignación de las bandas vibracionales de la Rh110 y se compara la sección transversal diferencial de esparcimiento calculada con la obtenida experimentalmente y con lo reportado en la literatura. En el capítulo 4 se exponen las conclusiones y los aportes de este trabajo.



En el Apéndice A se presenta información sobre el proceso de cálculo con DFT, un breve desarrollo sobre el fenómeno de esparcimiento Raman con teoría electromagnética clásica, y el caso general en el cual se debe considerar que en el esparcimiento Raman de una molécula contribuyen interacciones entre momentos dipolares eléctricos y magnéticos, y cuadrupolares. También, se incluyen los invariantes de polarización utilizados en el cálculo de la sección transversal diferencial del esparcimiento Raman. Por último, se expone brevemente el fenómeno de resonancia plasmónica en nanopartículas metálicas, ya que este fenómeno es fundamental en la amplificación de la señal Raman con sustrato SERS fabricado.

# MATERIALES Y MÉTODOS

---

## 2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO

Las nanopartículas de oro (AuNPs) fueron sintetizadas mediante reducción química de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; Sigma–Aldrich, USA, 99%) con citrato de sodio (Sigma–Aldrich, USA, 99%), el cual es un método estandarizado y bien conocido (Frens 1973; Wuithschick *et al.* 2015). Brevemente, soluciones madre 28.9 mM de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 17 mM de citrato de sodio fueron preparados con agua ultrapura (18.2 M $\Omega$  /cm, sistema Milli-Q®). La síntesis fue realizada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL en el cual 125 mL de agua ultrapura fueron llevados a ebullición bajo agitación magnética vigorosa. Después, 2 mL de la solución de ácido cloroáurico fue añadido rápidamente, seguido inmediatamente de la adición de 10 mL de la solución de citrato de sodio. La mezcla continuó en agitación vigorosa por unos 15 minutos, obteniendo al final un solución de color rojo rubí (ver Figura 2.1). Las nanopartículas coloidales se estabilizaron durante 3 días a 20 °C.

Las AuNPs fueron caracterizadas mediante espectroscopía UV-Vis en un rango de 200 a 800 nm con una matriz de fotodiodos (Agilent 8453UV–visible spectrophotometer, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). El equipo UV-Visible Chem-Station fue usado para la adquisición de datos.

También, se obtuvieron imágenes de las nanopartículas con un microscopio electrónico de transmisión (TEM; siglas por su nombre en inglés *Transmission Electron Microscopy*) de alta Resolución JEOL-JEM 2200FS. Para obtener estas imágenes, unas gotas del coloide se depositaron en una rejilla de cobre cubierta de carbono, limpiada previamente con cloroformo, sobre la cual se dispersa la muestra. La solución extra es removida con papel secante, y se deja secar durante 60 minutos. Con

las imágenes TEM se determinó el diámetro de las nanopartículas en la solución coloidal, seleccionando 411 nanopartículas para su análisis con el software ImageJ 1.43 u.

En la sección 3.1 se presentan el espectro UV-Vis y las imágenes TEM del coloide resultante .

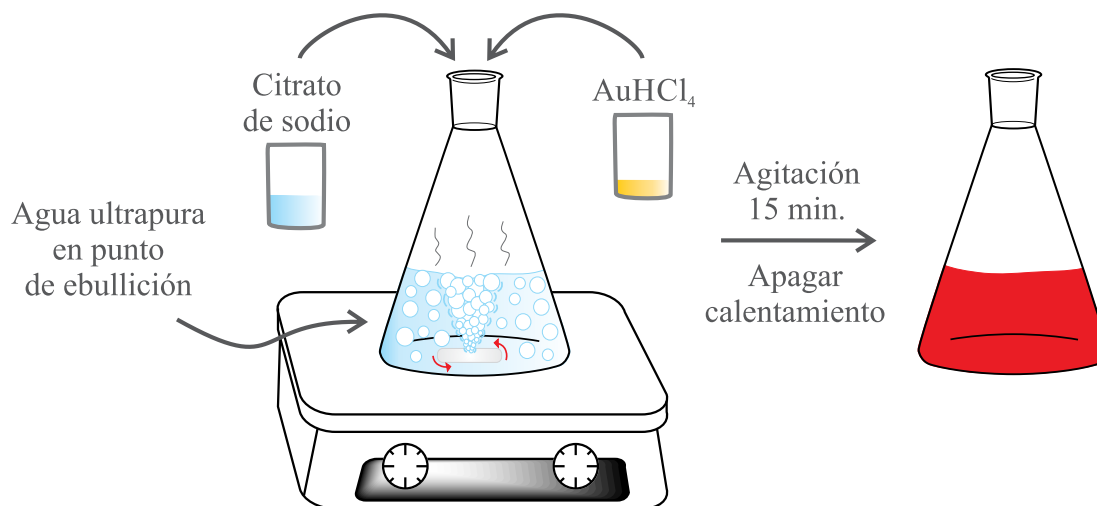


FIGURA 2.1: Síntesis de las nanopartículas de oro. El coloide de oro es obtenido mediante la reducción química de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) con citrato de sodio, resultando en una solución de color rojo rubí.

## 2.2 FABRICACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO ELECTROHILADAS

Las nanofibras de carbono fueron obtenidas con la técnica de electrohilado en campo lejano y carbonización a alta temperatura usando un horno pirolítico, como se ilustra en la Figura 2.2. Se preparó una solución 10 % w/v de poliacrilonitrilo (PAN) comercial y N,N-dimetilformamida (DMF), vigorosamente mezclada a temperatura ambiente con fosfato de sodio hasta que la solución alcanzó una conductividad de 0.71 mS/cm. Esta solución fue cargada para el proceso de electrohilado, en donde se usó un alto voltaje (10 kV) para crear un chorro con la solución polimérica cargada eléctricamente. La distancia entre la punta de la aguja y el colector fue de 10 cm (llamada zona conectiva). Una tasa de flujo de 0.1 mL/h fue controlada utilizando una bomba de jeringa PhD 70-2001 (Harvard Apparatus, Holliston, MA, USA).

En el chorro cargado, las cargas migran hacia la superficie del polímero, permitiendo que el polímero se alargue en la zona conectiva, al mismo tiempo que se empieza a curvar debido a la repulsión electrostática. Durante el trayecto, el solvente se evapora, permitiendo que las fibras del polímero seco se depositen en el sustrato colector, una oblea de silicio en este caso. Las CNFs fueron estabilizadas térmicamente al aire libre a 280 °C por 1h ( $6.9\text{ °C min}^{-1}$  entre 25 °C y 280 °C). El proceso de carbonización fue realizado a 900°C por 2 h ( $7.5\text{ °C min}^{-1}$ ; entre 25 °C y 700 °C y  $2.2\text{ °C min}^{-1}$  entre 700 °C y 900 °C) bajo flujo de N<sub>2</sub> a 2500 SCCM (siglas del nombre en inglés *Standard Cubic Centimeters per Minute*).

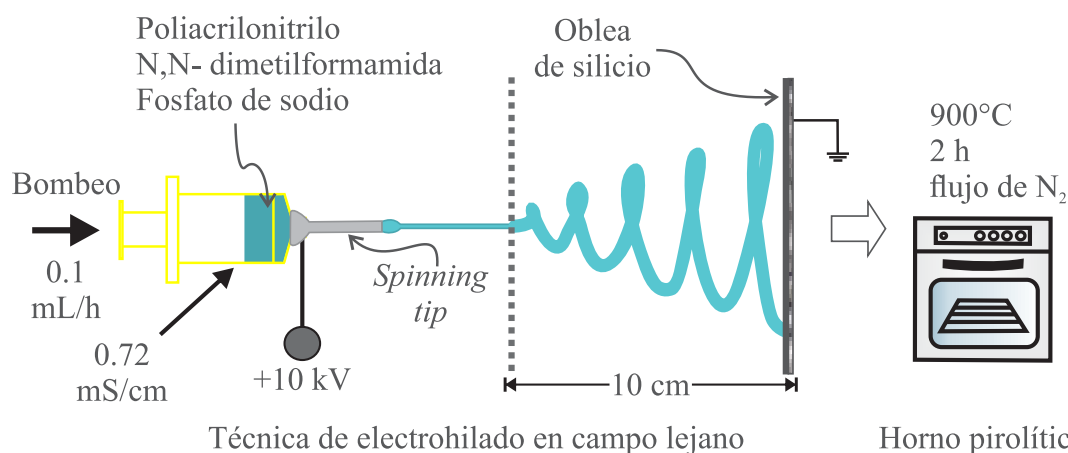


FIGURA 2.2: Fabricación de las nanofibras de carbono. Ilustración de la técnica de electrohilado en campo lejano para la fabricación de las nanofibras de carbono. Una vez obtenidas las nanofibras, son carbonizadas en un horno pirolítico.

El espectro Raman de las nanofibras de carbono prístinas fue adquirido con el equipo Raman comercial descrito en la sección 2.5 de este capítulo. Las nanofibras fueron irradiadas con un láser de Argón de 514.4 nm (2.41 eV), con 1.0 mW de potencia para evitar el calentamiento de la muestra, usando un objetivo de 50× (Apertura Numérica = 0.9, para un diámetro del haz láser de  $\sim 1\ \mu\text{m}$ ). Para asegurar la reproducibilidad de las mediciones Raman, varias mediciones ( $\sim 10$ ) fueron realizadas en diferentes áreas de la muestra ( $0.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ ). Las nanofibras de carbono fueron depositadas en obleas de aluminio sin la necesidad de añadir algún solvente.

## 2.3 PREPARACIÓN DEL SUSTRATO SERS

El proceso de decoración post-síntesis de los sustratos SERS activos consistió en fijar las nanopartículas de oro (AuNPs) en la superficie de las nanofibras mediante la formación de grupos oxidados en la superficie de las nanofibras, seguido de la funcionalización con aminas primarias.

Para fijar los grupos funcionales oxidados (COOH, OH, CO) en la superficie de los sustratos, se siguió el procedimiento ilustrado en la Figura 2.3. 1 mg de  $\text{KMnO}_4$  fue cuidadosamente agregado a una solución ácida 3:1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{HNO}_3$ ) v/v y mezclada gentilmente por 5 min, resultando en una solución de color verde. Las CNFs fueron colocadas en un vaso de precipitados de 50 mL con la mezcla ácida, y calentadas a 70 °C durante 6 h. En este tiempo la solución cambió de color, de verde a un tono amarillento, luego a pardusco, y finalmente a morado. Después, tres gotas de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) fueron añadidas para detener el proceso de oxidación, haciendo que la mezcla cambiara de color morado a transparente. Las nanofibras fueron lavadas con agua ultrapura hasta alcanzar un pH 7. Las CNFs se dejaron en un desecador durante la noche para lograr una mayor funcionalización de la superficie (ver 2.4).

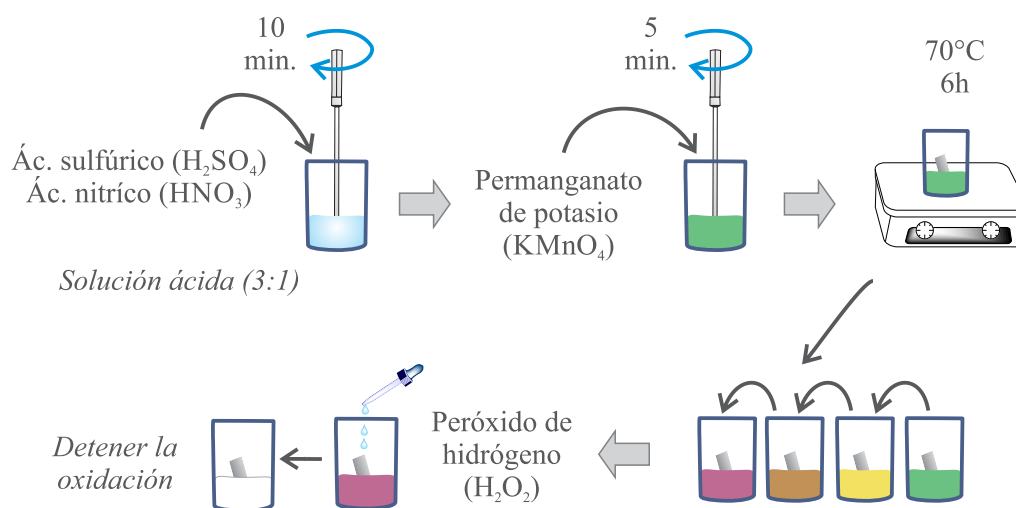


FIGURA 2.3: Procedimiento seguido para formar grupos funcionales oxidados en la superficie de las nanofibras.

Una vez creados los grupos funcionales oxidados, se funcionaliza la superficie de las CNFs con aminas (ver Figura 2.4). Las nanofibras fueron sumergidas en una solución (10:0.5:0.5 v/v) de metanol, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) durante 24 horas a temperatura ambiente en la oscuridad. Los aminosilanos se adhieren a los grupos oxidados formados previamente, formando

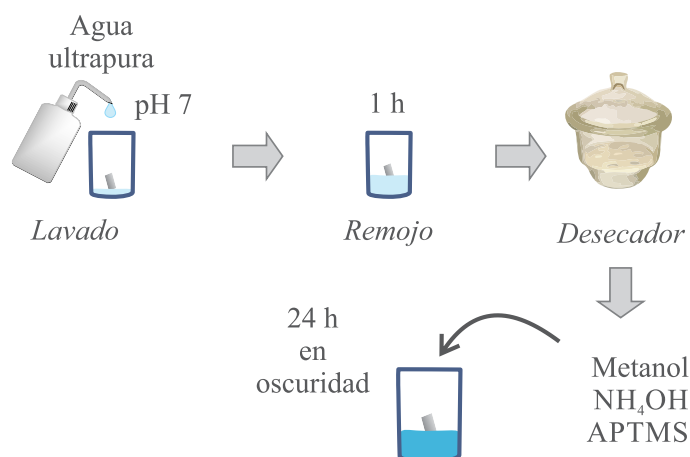


FIGURA 2.4: La funcionalización con aminas consiste en sumergir las nanofibras en una solución con metanol, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS).

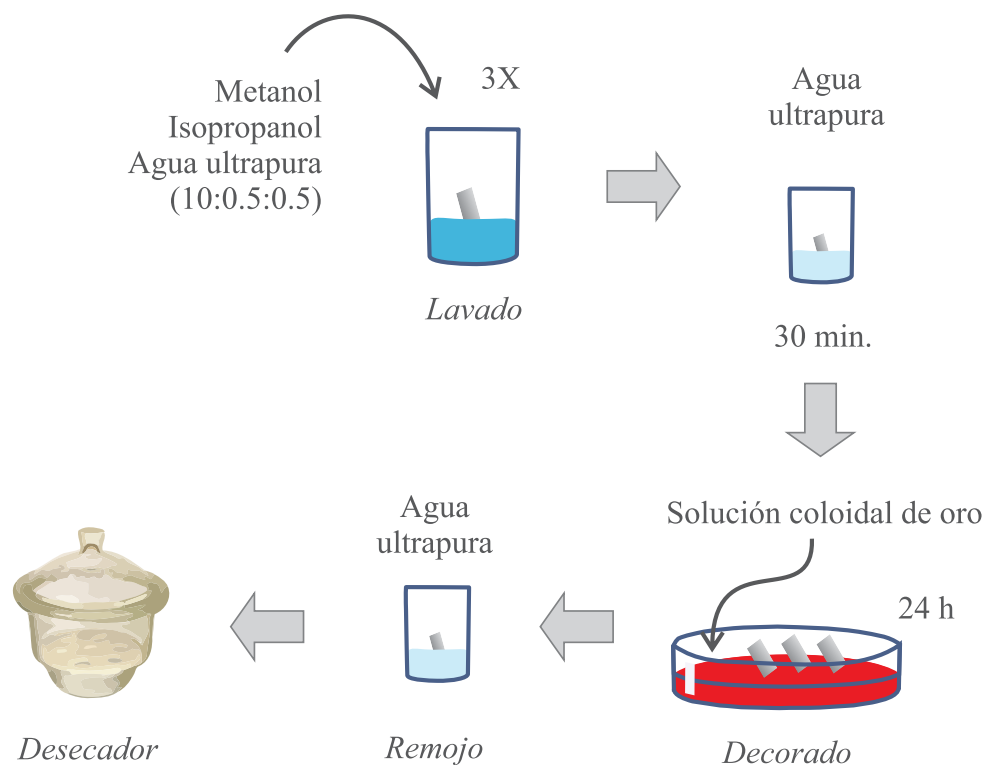


FIGURA 2.5: Proceso de decorado. Las nanopartículas de oro se acoplan a las aminas primarias de los aminosilanos, permitiendo su fijación en la superficie de las CNFs.

a su vez nuevos grupos funcionales capaces de retener a las nanopartículas de oro.

Las fibras preparadas fueron lavadas con metanol, isopropanol y agua (3 veces), y dejadas en agua ultrapura por 30 min. Al final, las nanofibras funcionalizadas fueron decoradas con las AuNPs sumergiéndolas por 24 h en una caja Petri con 9 mL de la solución coloidal (ver Figura 2.4). Los sustratos fueron colectados y lavados con agua ultrapura para remover las AuNPs que no lograron fijarse. Los sustratos SERS fueron colocados en un desecador hasta antes de su uso.

La caracterización del sustrato SERS se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM FEI Nova Nano SEM 200) operado a 15 kV en alto vacío, obteniendo imágenes SEM (siglas del nombre en inglés *Scanning Electron Microscope*) de las nanofibras decoradas con AuNPs (ver sección 3.5).

## 2.4 PREPARACIÓN DE LA MOLÉCULA DE PRUEBA

La molécula de prueba elegida para validar el sustrato SERS activo fue la Rodamina 110, debido a que es una molécula fluorescente poco estudiada, en comparación con otras Rodaminas como la 6G o la B, y de la cual hay poca información acerca de su espectro SERS.

A partir de una solución madre 1 M de Rodamina 110 en agua ultrapura, se prepararon una serie de diluciones con las siguientes concentraciones:  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M. Gotas de la solución fueron agregadas en el sustrato de nanofibras de carbono, dejándolas secar antes de realizar las mediciones con el equipo Raman. En la Figura 2.6 se ilustra de manera resumida el proceso antes descrito.

El blanco de Rodamina 110 fue medido usando las nanofibras de carbono prístinas, para concentraciones de 1 M y  $1 \times 10^{-4}$  M de Rodamina 110 (ver Figura 3.4 en la sección 3.3).

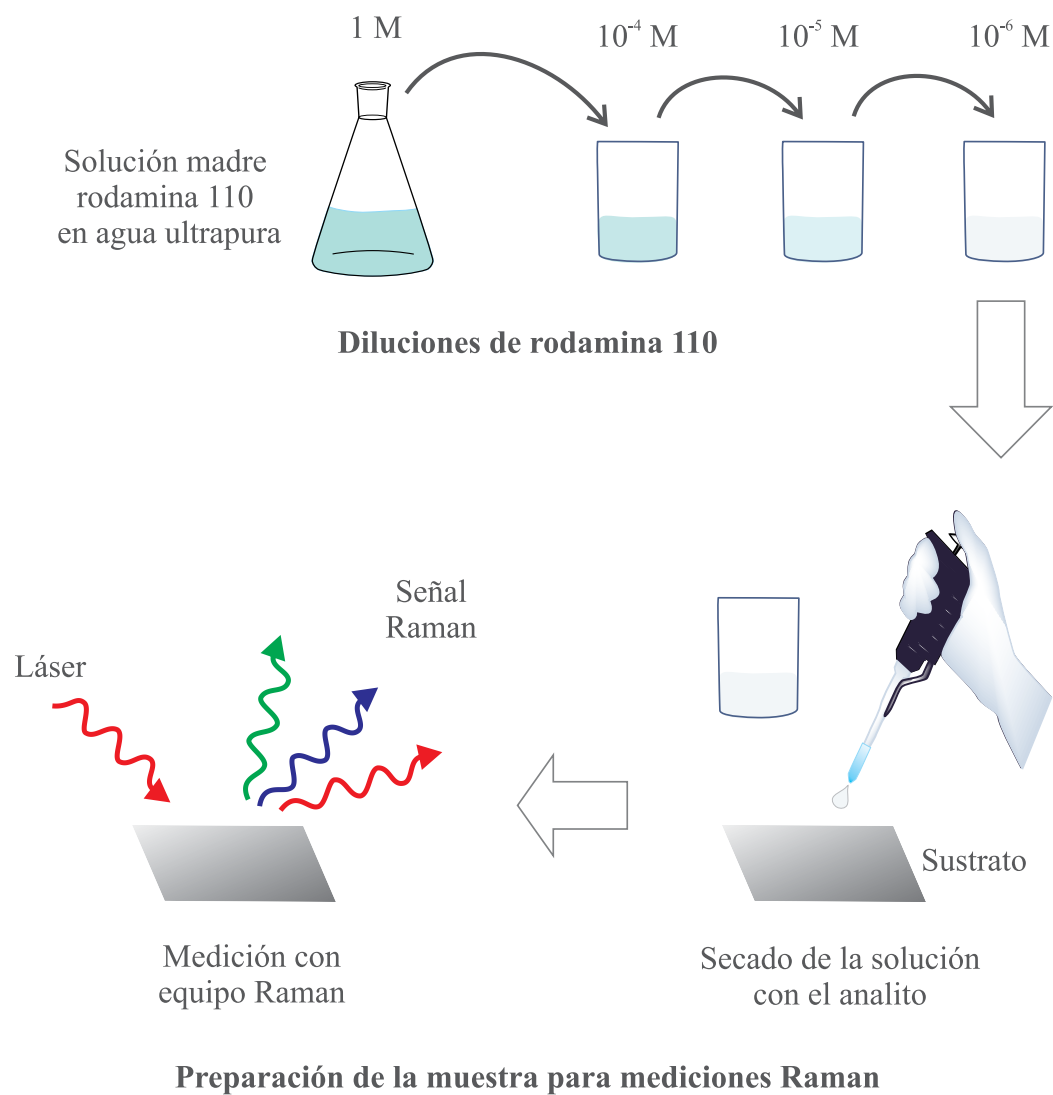


FIGURA 2.6: Preparación de la molécula de prueba para las mediciones Raman.



### 2.4.1 INFORMACIÓN SOBRE LA RODAMINA 110

La Rodamina 110 (Rh110) es un colorante catiónico fluorescente verde, soluble en agua y solventes orgánicos como el etanol, metanol, y dimetilsulfóxido, los cuales deben ser purgados con un gas inerte (Cayman Chemical Company, 2019). Esta molécula fluorescente tiene su máximo de adsorción en 496 nm y de emisión en 520 nm en agua (Thatte et al., 2004), la longitud de onda de dichos máximos variará ligeramente dependiendo del solvente utilizado (Vosgröne y Meixner, 2004). Entre las características más importantes de las Rodaminas se encuentran su alto rendimiento cuántico y sus emisiones muy brillantes (Lakowicz, 2013); características que han sido aprovechadas en técnicas microscópicas ((Banala *et al.*, 2012); (Jradi y Lavis, 2019)), y en aplicaciones médicas (Hug *et al.*, 1999), biológicas (Jeannot *et al.* 1997; Shibata *et al.* 2008), e industriales (Kumar *et al.*, 2013).

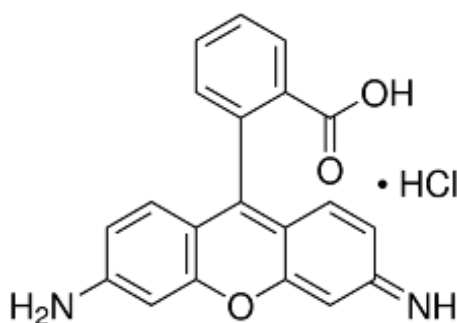


FIGURA 2.7: Estructura molecular de la Rodamina 110 usada en los experimentos desarrollados en esta tesis.

Las Rodaminas son tintes comerciales que tienen un núcleo de xanteno en su estructura, como se puede observar en la Figura 2.7. Los xantenos datan de 1871, cuando von Bayer sintetizó la fluoresceína mediante la condensación de dos moles de resorcinol con un mol de anhídrido ftálico en presencia de ácido sulfúrico concentrado (Baeyer, 1871). Los tintes de xanteno tiene una excelente resistencia a la luz, gran absorción y luminiscencia, baja toxicidad *in vivo*, y solubilidad relativamente alta en agua (Tokyo Chemical Industry CO.).

## 2.5 ARREGLO EXPERIMENTAL: EQUIPO RAMAN COMERCIAL

El arreglo experimental utilizado para las mediciones Raman y SERS, es el equipo comercial Renishaw inVia Raman System (Renishaw, UK) (ver Figura 2.8).

El equipo Raman está compuesto por diversos elementos ópticos (rejillas, filtros, espejos, lentes, etc.) que son manipulados mediante una interfaz gráfica, misma interfaz que permite visualizar la muestra y realizar las mediciones con parámetros específicos en el sistema óptico, permitiendo tener un arreglo experimental alineado y mediciones consistentes. La platina del microscopio acoplado al equipo Raman es la única zona en la cual se puede tener una manipulación manual y automatizada a la vez.

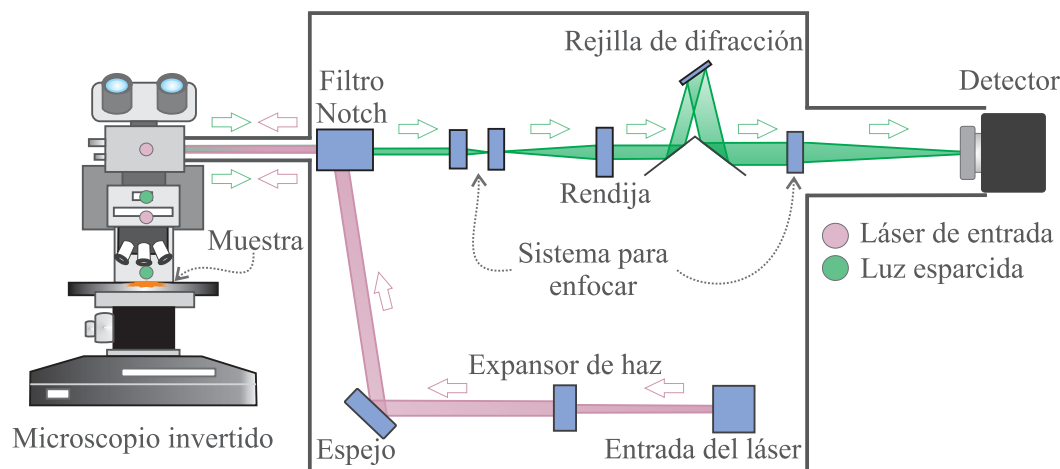


FIGURA 2.8: Arreglo experimental. Esquema del equipo Raman comercial acoplado a un microscopio invertido. El interior del equipo Raman consiste en los elementos ópticos necesarios para guiar al láser de entrada hacia la muestra y la luz esparcida hacia el detector.

Los espectros SERS de la Rh110 se obtuvieron con el equipo Raman a temperatura ambiente, con una cámara enfriada electrónicamente ( $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y un microscopio Leica. Un objetivo de  $50\times$ , con una Apertura Numérica = 0.9 (equivalente a un diámetro del haz láser de  $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ), fue usado para enfocar e irradiar la muestra, y coleccionar la señal del esparcimiento Raman. La señal Raman fue dispersada con una rejilla de difracción de 2400 líneas/mm, resultando en un rango espectral 200 a  $3200\text{ cm}^{-1}$ . La resolución espectral fue  $4\text{ cm}^{-1}$ . La excitación de la muestra se realizó con un láser de Argón de  $514.4\text{ nm}$  de longitud de onda, el cual tiene una potencia nominal de  $50\text{ mW}$  que fue atenuada al 2.5%. El tiempo de exposición se fijó en 10 s. Varios espectros SERS fueron adquiridos en un área de  $20\times 20\text{ }\mu\text{m}^2$  con la muestra expuesta al aire.

La integración y el tratamiento de los espectros SERS fue llevada a cabo usando el programa Origin pro 9.1 (OriginLab Corporation, USA).

## 2.6 CÁLCULOS TEÓRICOS CON LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD: SECCIÓN TRANSVERSAL DE ESPARCIMIENTO RAMAN

Los cálculos DFT inician con la construcción de la molécula a estudiar y la posterior optimización de su geometría. La molécula de Rodamina 110 neutra se construyó con el programa Avogadro. Después, se realizaron optimizaciones para las geometrías de puntos estacionarios para la fase gaseosa a un solo nivel teórico, con mecánica molecular y el método DFT, usando el software Gaussian09 (MJ, 2016). Por otro lado, se emplearon los criterios de convergencia predeterminados para optimizar la estructura de la Rodamina 110, donde las frecuencias vibratorias se calcularon con el método B3LYP (Becke 1993; Lee *et al.* 1988) junto con el conjunto de bases triple- $\zeta$  6-311++G(d,p). No se obtuvieron frecuencias imaginarias de los cálculos, lo que confirma que la estructura de la Rodamina 110 corresponde a un mínimo local en la superficie de energía potencial. En cuanto a los números de onda, se calcularon dentro de la aproximación armónica, escalando las frecuencias mediante el factor numérico de escala 0.9679, sugerido previamente por (Andersson y Uvdal, 2005).

La sección transversal diferencial del esparcimiento Raman  $d\sigma_i/d\Omega$  (es decir, el valor teórico de la intensidad Raman) para esparcimiento Raman normal (o a  $90^\circ$ ) fue calculada se con los factores de esparcimiento ( $S_i$ ) de acuerdo con (Asher 1988; Neugebauer *et al.* 2002; Polavarapu 1990):

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{2\pi^4}{45} \frac{h}{8\pi^2 c \nu_i} \frac{(\nu_o - \nu_i)^4 S_i}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h c \nu_i}{k_B T}\right)\right]} \quad (2.1)$$

donde  $S_i = 45(\alpha_i)^2 + 7(\gamma_i)^2$ , con  $\alpha_i$  y  $\gamma_i$  como las invariantes del tensor de polarización;  $d\sigma$  (en  $\text{cm}^2$ ) corresponde a la sección transversal diferencial de esparcimiento;  $\Omega$  representa el ángulo sólido de recolección de la luz (en estereorradián,  $Sr$ );  $\nu_o$  representa el número de onda del láser de excitación ( $\nu_o = 1/\lambda_o$ , donde  $\lambda_o$  es la longitud de onda del láser) y  $\nu_i$  es el número de onda del  $i$ -ésimo modo vibratorio. Las constantes en esta ecuación son la velocidad de la luz  $c$ , la constante de Planck  $h$ , la constante de Boltzmann  $k_B$ , y la temperatura  $T$  (temperatura ambiente,  $298^\circ\text{K}$ ). Los valores de la intensidad se muestran en unidades de  $1 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/Sr$ . El espectro Raman simulado de la Rodamina 110 se trazó utilizando una distribución de Cauchy-Lorentz que tiene un parámetro gamma de  $15 \text{ cm}^{-1}$ . Los modos por debajo de  $100 \text{ cm}^{-1}$  se excluyeron del análisis.

Además, se obtuvo el mapa de distribución del potencial electrostático molecular de la Rodamina 110 neutra, mediante la densidad electrónica en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p), para obtener información de la energía de interacción entre la distribución de carga de una molécula y una unidad de carga (Murray y Sen, 1996).

Detalles relacionados con los cálculos teóricos con DFT pueden ser consultados en el Apéndice A.

En el capítulo siguiente se presentan los resultados más significativos del trabajo experimental y la discusión de los hallazgos derivados del trabajo de investigación.

## CAPÍTULO 3

# RESULTADOS Y DISCUSIONES

---

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL COLOIDE DE ORO

La caracterización del coloide de oro permite verificar y conocer el tamaño y la forma de las nanopartículas de oro, así como conocer las características de la banda de absorción del plasmón de superficie.

El espectro de absorción del coloide obtenido mediante reducción de ácido cloroáurico con citrato de sodio se muestra en la Figura 3.1. Este método fue elegido debido a que es fácil controlar el tamaño de las nanopartículas del coloide al modificar la concentración del agente reductor durante la nucleación de las nanopartículas (Frens, 1973). A simple vista se puede observar el máximo en el espectro de absorción (longitud de onda de 518 nm) correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie localizado para las nanopartículas sintetizadas. El ancho de banda a la mitad de la absorbancia máxima de la banda del plasmón de superficie se calculó midiendo la distancia desde el máximo de absorción hasta la longitud de onda correspondiente a la mitad de la intensidad máxima del lado del espectro de absorción para energías bajas. Suponiendo que la banda del plasmón es simétrica, debido a que el ancho de banda es el doble de la distancia mencionada anteriormente, el ancho de banda resultante es de  $40.56 \text{ nm} \times 2 = 81.12 \text{ nm}$ . La forma de la banda de absorción puede indicar el grado de distribución del tamaño de las partículas, en este caso se observa solamente un máximo, lo que indicaría que se tienen partículas más o menos dentro de un rango muy limitado de tamaños.

En la Figura 3.2 se muestran imágenes TEM representativas de las AuNPs, de las cuales se obtuvo el histograma de distribución del tamaño de partícula (mostrado en parte inferior de la Figura 3.2) usando el programa ImageJ 1.43 u (46). El tamaño promedio resultante de las nanopartículas fue de aproximadamente  $12.45 \pm 1.21 \text{ nm}$ ,

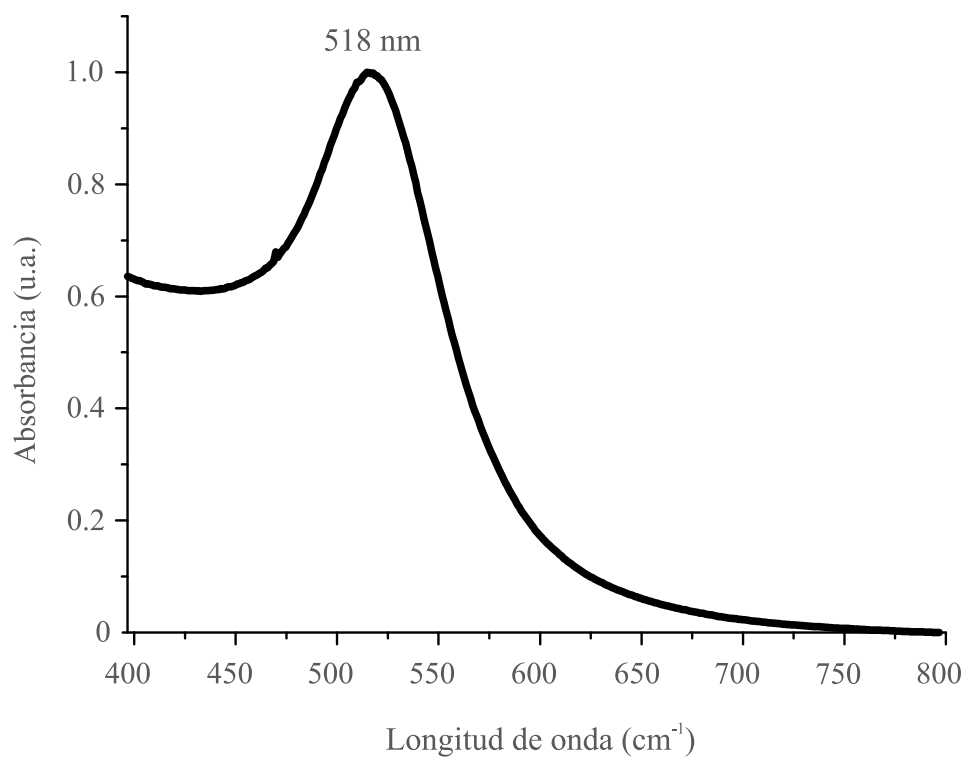


FIGURA 3.1: Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de oro en agua. El máximo de absorción, en 518 nm, indica la longitud de onda correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie.

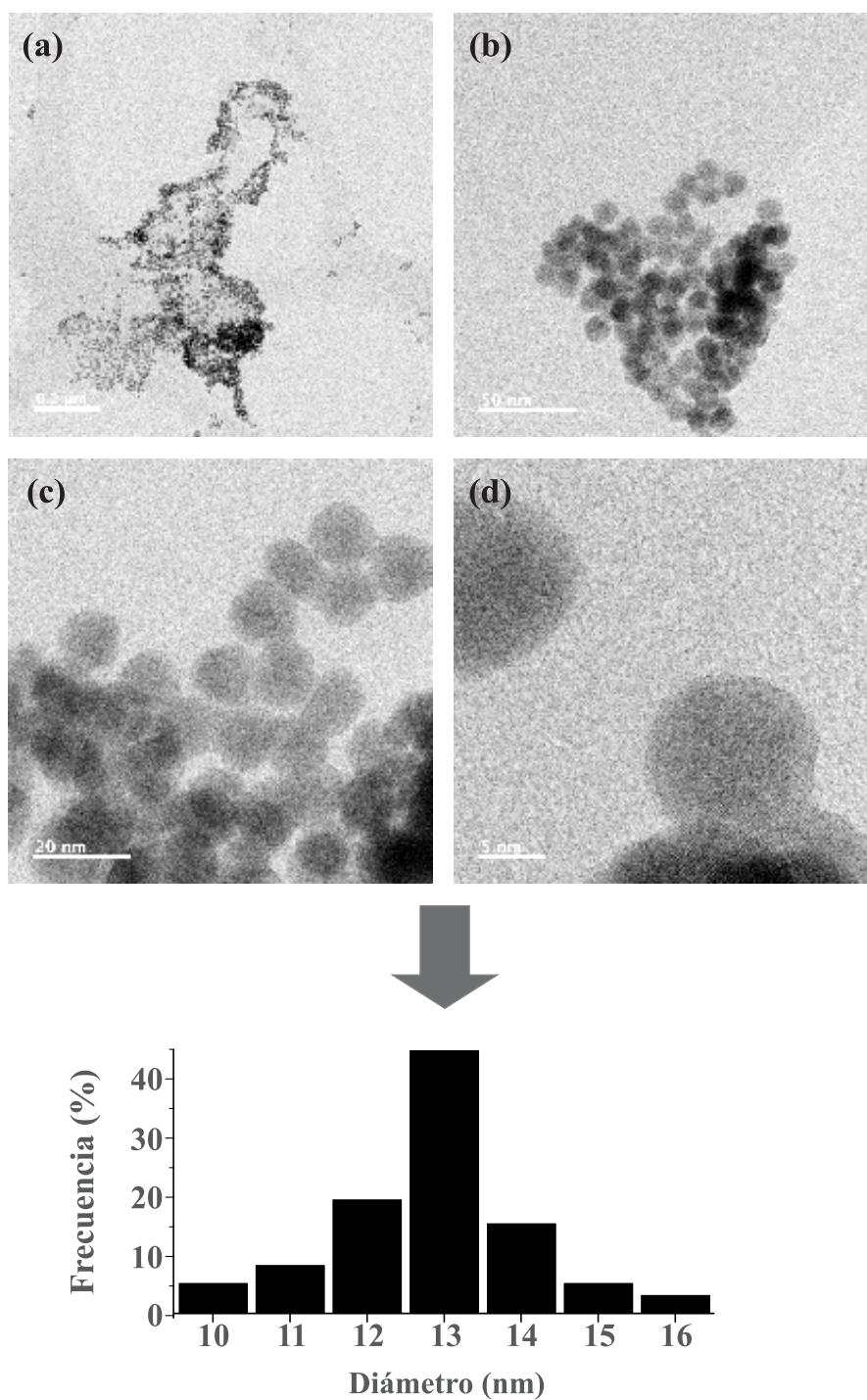


FIGURA 3.2: (Arriba) Imágenes TEM representativas de las nanopartículas de oro a diferentes magnificaciones; (a)  $0.2 \mu\text{m}$ , (b)  $50 \text{ nm}$ , (c)  $20 \text{ nm}$ , y (d)  $5 \text{ nm}$ . (Abajo) Histograma de distribución de tamaños de las nanopartículas de oro obtenido de las mediciones TEM.

mostrando una distribución estrecha, lo que debería propiciar un contacto eficaz con el sustrato. El análisis de distribución de tamaño, considerando 411 partículas, muestra que:  $\sim 44\%$  de las partículas tenían un tamaño de  $\sim 13$  nm;  $\sim 19\%$  de  $\sim 12$  nm;  $15\%$  de  $\sim 14$  nm;  $\sim 8\%$  de  $\sim 11$  nm;  $\sim 5\%$  de  $\sim 10$  nm;  $\sim 5\%$  de  $\sim 15$  nm; y  $\sim 3\%$  de  $\sim 16$  nm.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO PRÍSTINAS

En el campo de la tecnología del carbono, la espectroscopía Raman es una técnica crucial de caracterización que permite un enfoque cualitativo y cuantitativo para diferenciar entre varios alótropos del carbono, ya que es capaz de medir la intensidad relativa de la energía vibracional emitida por enlaces de carbono que van desde hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$  a amorfo (Duan *et al.* 2018; Zhou *et al.* 2017).

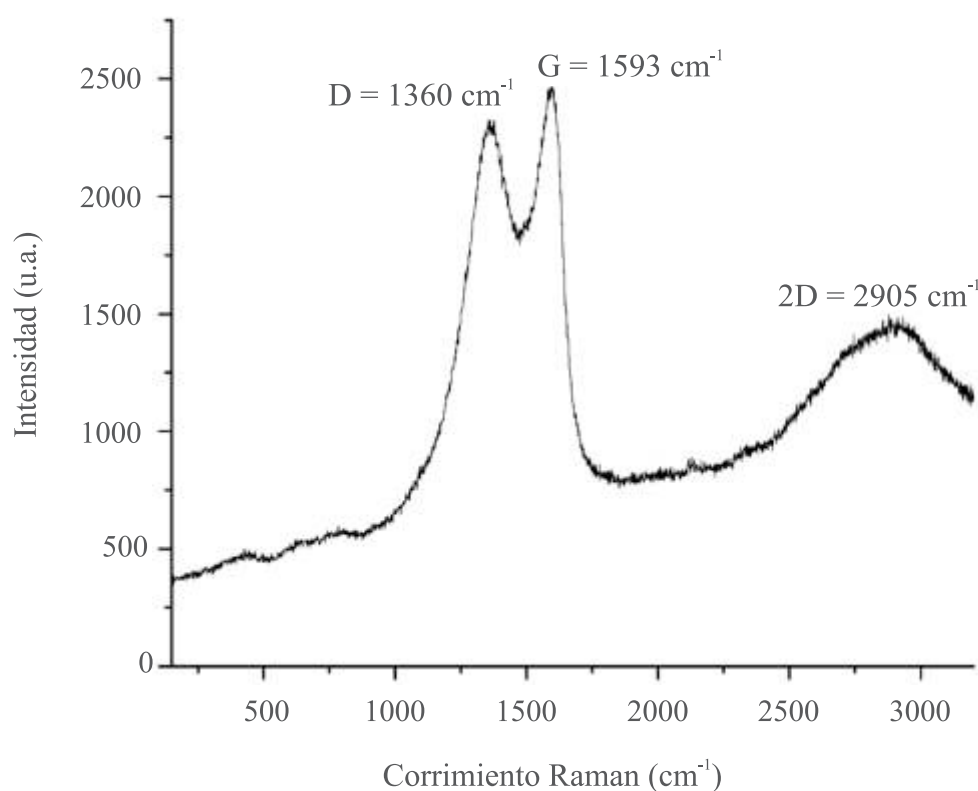


FIGURA 3.3: Caracterización con espectroscopía Raman de las nanofibras de carbono prístinas.

En el espectro Raman de las nanofibras de carbono prístinas (ver Figura 3.3)



se pueden observar un total de tres picos en aproximadamente 1360, 1593, y 2905  $\text{cm}^{-1}$ . El pico en 1593  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al modo de estiramiento (*stretching mode*) de los enlaces C–C; este pico, llamado pico G (o modo tangencial) se asigna inequívocamente a las estructuras gráficas ordenadas de la red cristalina en materiales de tipo grafito. En general, los espectros son característicos de las nanofibras de carbono basadas en poliacrilonitrilo (PAN), lo que indica que se tiene una estructura de carbono amorfo vítreo. Por lo tanto, es evidente que las CNFs están compuestas -en parte- por carbono enlazado  $\text{sp}^2$ . Sin embargo, la frecuencia vibratoria más alta medida sugiere efectos en la red  $\text{sp}^2$ , como la deformación inducida por fuerzas externas, por ejemplo, otro tipo de enlace C–C que desplaza la frecuencia de la banda G en el espectro Raman. Además del pico G, una banda débil (banda D en 1360  $\text{cm}^{-1}$ ) causada por los bordes de grafito, se encuentra en estructuras basadas en carbono policristalino (Tuinstra y Koenig, 1970). Finalmente, la última característica interesante de los espectros Raman obtenidos para las nanofibras es el pico intenso observado en 2905  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a un armónico de segundo orden de una vibración diferente en el plano (banda 2D). A esta longitud de onda, las multicapas de carbono con desorden rotacional (desacopladas) muestran una banda 2D intensa causada por energía dispersiva, es decir, dependiente de la energía de excitación del láser (Ferrari, 2007).

Si bien la posición y el ancho de los picos D y G son insensibles a las condiciones experimentales de preparación de las nanofibras, la intensidad relativa de los picos D, G y 2D se puede emplear para estimar los dominios estructurales en los sustratos. En particular, la relación  $I_D/I_G$ , proporciona un buen indicador para determinar el tamaño del cristalito gráfico en el plano ( $L_a$ ) o la cantidad de desorden en los sustratos, de acuerdo con la ecuación  $L_a(\text{nm}) = 4.4/R$  (Wang *et al.*, 2003). Debido a que la intensidad de la banda D es bastante similar a la banda G, el valor de  $R \approx 0.89$  caracteriza el desorden en las CNFs sintetizadas y, por lo tanto, sugiere que las nanofibras no son estructuras  $\text{sp}^2$  unidas (similares al grafito), al menos en la capa superior alejada del centro de las fibras. Además, el valor de  $R$  obtenido es comparable a los espectros Raman de fibras comerciales preparadas con PAN a 1350 °C (Melanitis *et al.*, 1996). El valor de  $L_a$  se estimó en 4.9 nm, por lo que varias distorsiones de la red cristalina deben dominar la estructura de las nanofibras de carbono. Independientemente del grosor, puede derivarse la relación de intensidades  $I_{2D}/I_G$ , así como de la posición y forma de estos picos (Ferrari *et al.*, 2006). La relación de intensidad  $I_{2D}/I_G$  de 0.24 para las CNFs crecidas con 10 kV implica dos hechos, un alto grado de defectos y un sello distintivo de capas masivas desordenadas similares al grafito.

Se ha demostrado que la banda D depende fuertemente de la energía del fotón de excitación (Pócsik *et al.*, 1998), y su presencia se espera solo en materiales

desordenados a base de carbono, como los nanotubos de carbono (Dresselhaus *et al.*, 2010). Por tanto, los espectros Raman de las nanofibras de carbono tienen mucha similitud con los materiales gráfiticos. La intensidad de la banda D observada en la Figura 3.3 puede estar relacionada en cierta medida a una configuración multicapa, lo cual, indica un mayor grado de desorden en la estructura interna de las fibras. Una observación universal es que un mayor desorden en las estructuras tipo grafito conduce a una banda G más amplia, así como a una banda D ancha de mayor intensidad relativa en comparación con la de la banda G (Ferrari y Robertson, 2000). Aunque las vibraciones de la red cristalina con la frecuencia de la banda D están, de hecho, presentes en una estructura infinita similar al grafeno, permanecen inactivas en Raman hasta que se produce la ruptura de la simetría en los bordes y da lugar al correspondiente cambio en las reglas de selección. Por tanto, el pico observado sufre cambios significativos tras la amorfización del grafito, ya que el carbono amorfo contiene una cierta fracción de carbono sp<sup>3</sup>.

En conjunto las bandas G, D y 2D observadas en el espectro Raman, para los sustratos de nanofibras de carbono prístinas, indican la presencia de estructuras basadas en carbono policristalino (Knight y White 1989; Tuinstra y Koenig 1970).

### 3.3 CARACTERIZACIÓN CON ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LA RODAMINA 110

Uno de los propósitos de obtener el espectro Raman de la Rh110 usando las nanofibras de carbono prístinas era descartar la influencia de las nanofibras en la señal de la molécula de prueba, y, por otro lado, tener el blanco de Rodamina 110.

La Figura 3.4(a) muestra el espectro Raman normal de Rh110 altamente concentrada (1 M) depositada sobre el sustrato de CNFs prístinas. Como puede verse, el espectro Raman normal de la Rh110 concentrada está en gran parte oculto por la fluorescencia. La solución de Rodamina 110 diluida ( $1 \times 10^{-4}$  M) también se analizó en las mismas condiciones experimentales (ver Figura 3.4(b)). Este espectro se asemeja a los obtenidos frecuentemente para las CNFs prístinas (ver Figura 3.3). Al final, la señal de fondo de las CNFs se sustrajo del espectro de la Figura 3.4(b) para obtener el espectro Raman para la solución  $1 \times 10^{-4}$  M de Rodamina 110 mostrada en la Figura 3.4(c).

En la Figura 3.4(c) se muestra que, al disminuir la concentración de la Rodamina 110 es difícil obtener información de las bandas vibracionales mediante espectroscopia Raman. Se cree que la señal es resultado del ruido del equipo, la cual oscurece las señales de fondo. Debido a esto, se realizó un ajuste con un filtro

Savitzky-Golay de tercer orden (Savitzky y Golay, 1964) en una región seleccionada del espectro de la Figura 3.4(c). El resultado de este ajuste se muestra en la Figura 3.4(d), en el cual se pudieron observar varias señales débiles emitidas a 355, 423, 636, 769, 1369, 1565 y 1644  $\text{cm}^{-1}$ . Las intensidades integradas se compararon con la del pico de referencia en 1369  $\text{cm}^{-1}$ , que es el más fuerte observado en SERS (1501  $\text{cm}^{-1}$  en la simulación del espectro Raman).

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO

Debido a la naturaleza química de las CNFs, era necesario encontrar una forma de adherir las nanopartículas metálicas a su superficie. Así, se empleó una modificación de la superficie mediante funcionalización química de las CNFs con moléculas orgánicas para formar enlaces covalentes con un tratamiento sistemático que incluyó: (i) un tratamiento oxidativo con ácidos fuertes, (ii) silanización de las fracciones OH y su posterior incorporación de los grupos  $\text{NH}_2$  (aminas) que se localizan al final de la molécula funcionalizante, y (iii) la adición de las nanopartículas en la superficie de las fibras.

El proceso de oxidación introduce los grupos funcionales oxidados deseados (p. ej., COOH, OH, CO) en la superficie, los cuales tendrán una mayor reacción con moléculas que contienen aminas primarias a lo largo del proceso de silanización de grupos OH (reacción de los óxidos con aminas primarias).

En la Figura 3.5 se muestran las imágenes SEM de las CNFs decoradas con AuNPs para diferentes magnificaciones. En las imágenes se aprecian las típicas nanofibras tubulares, con una superficie rígida, fina y bien estructurada. La superficie rugosa observada está compuesta por cientos de nanofibras; sin embargo, dentro de estos agregados, las nanofibras individuales se distinguen como piezas individuales. Las CNFs comprenden una amplia gama de diámetros en la escala nanométrica (entre 38-412 nm); con un diámetro promedio, obtenido directamente del histograma con la distribución de diámetros que brinda el equipo SEM, de  $\langle d \rangle_{CNFs} = 53.01 \pm 68.47$ .

Una inspección detallada en la Figura 3.5(d) revela la morfología esférica de las nanopartículas y su distribución uniforme en la superficie de las nanofibras, dos características que se buscaban para el sustrato SERS activo con la elección de la decoración post-síntesis. Como se ve a simple vista en las Figuras 3.5(b-d), las nanopartículas dispersadas cubren de manera homogénea toda la superficie de las fibras, incluso en las capas más profundas de fibras. A pesar de que en la Figura 3.5 se aprecian zonas de la superficie de las nanofibras en las cuales las las AuNPs se

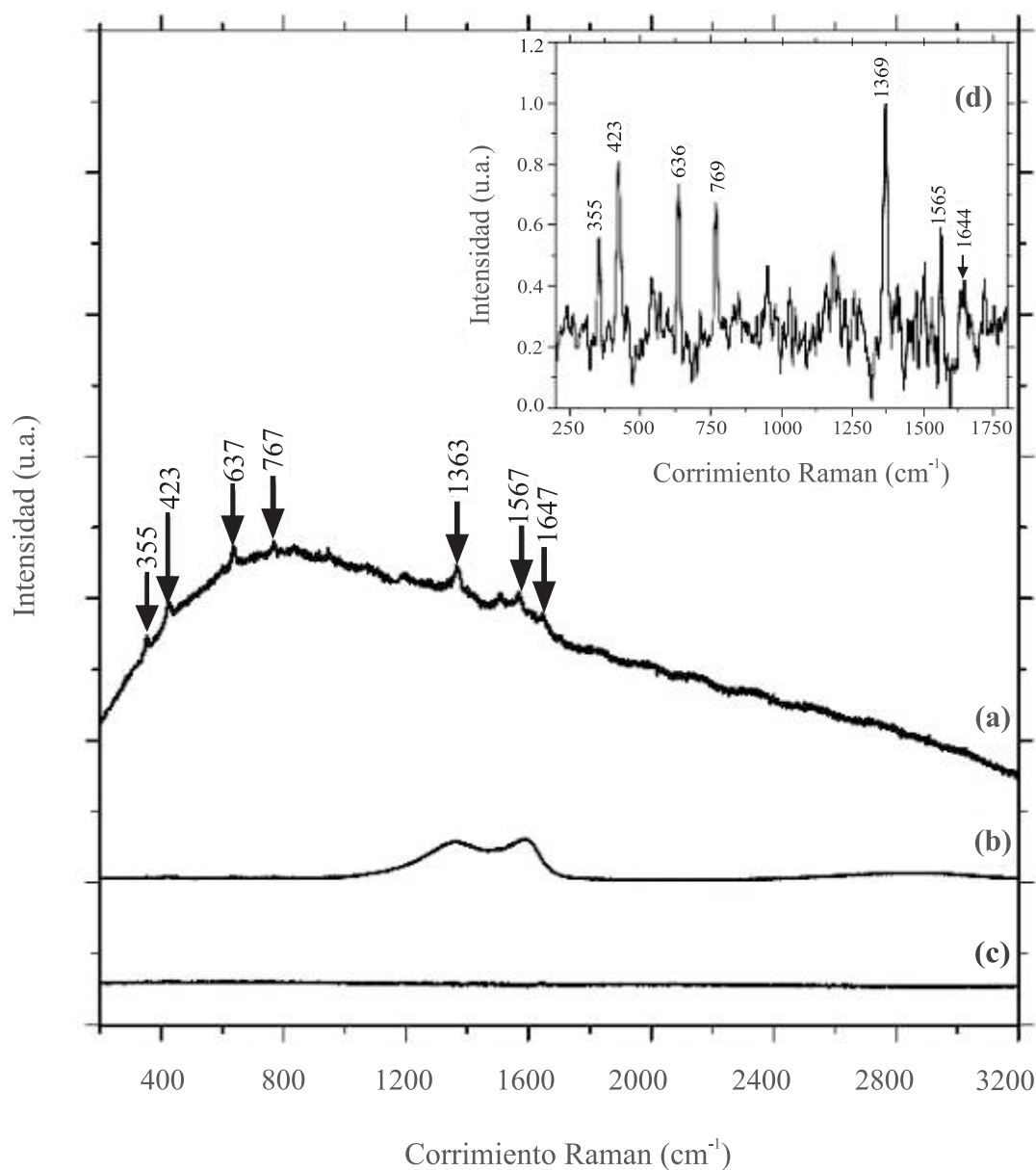


FIGURA 3.4: Espectro Raman con excitación a 514 nm para Rodamina 110 depositada en el sustrato de nanofibras de carbono prístinas. (a) Espectro Raman para Rodamina 110 concentrada (1 M), y (b) diluida ( $1 \times 10^{-4}$  M). (c) Espectro Raman obtenido después de sustraer la señal del fondo, generada por las nanofibras de carbono, al espectro en (b). (d) Porción ampliada del espectro en (c).

encuentran muy alejadas entre sí, las zonas densamente pobladas por las AuNPs contribuyen al desempeño eficiente del sustrato SERS activo.

Así mismo, las imágenes SEM (ver Figura 3.5) corroboran que las condiciones empleadas en el proceso de funcionalización permite unir nanopartículas de manera efectiva y con una cobertura densa en toda la superficie. Esta adherencia de las AuNPs en las nanofibras es debida a la interacción electrostática entre la amina primaria del APTMS y la superficie de las nanopartículas, una interacción que solamente se interrumpe por cambios en el pH y en la fuerza iónica (Zhang y Srinivasan, 2008). Por otro lado, el proceso de carbonización le brindó al sustrato la estabilidad suficiente para entrar en contacto con agua durante el proceso de decoración post-síntesis, conservándose tanto la porosidad como el área superficial de las nanofibras.

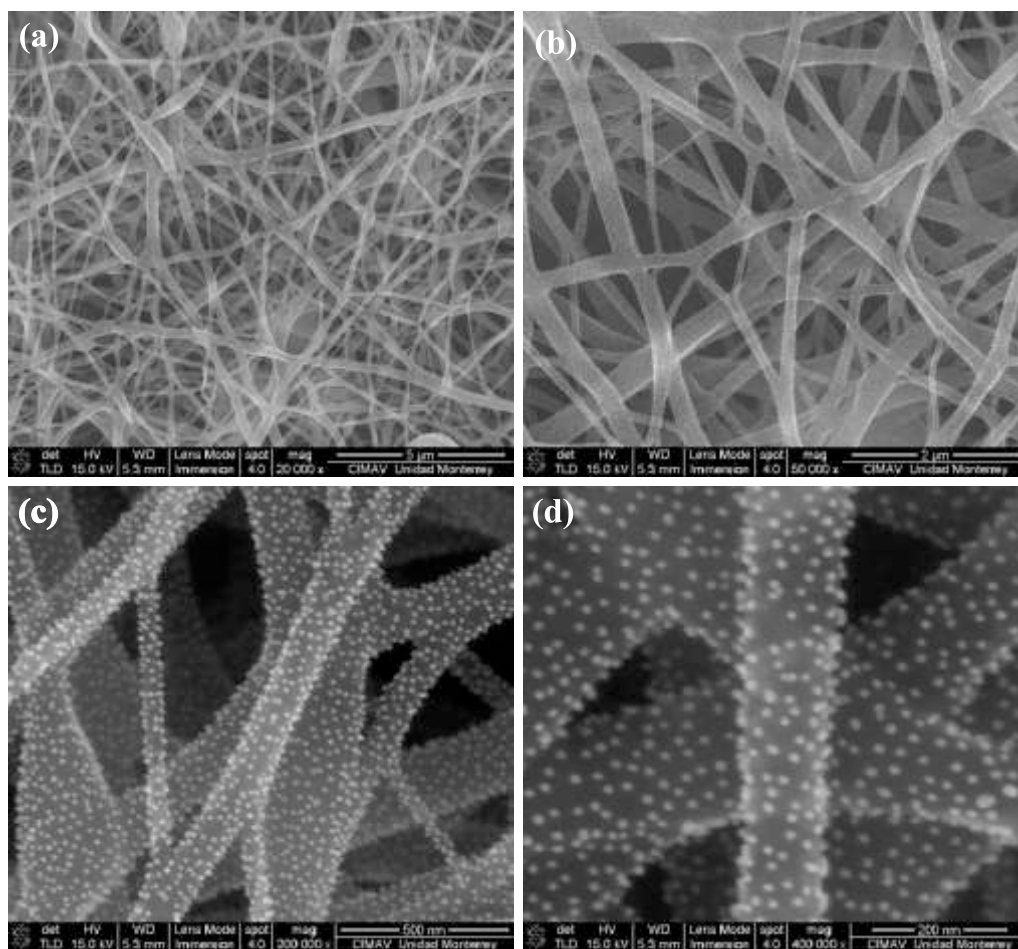


FIGURA 3.5: Imágenes SEM de las nanofibras de carbono decoradas con las nanopartículas de oro a diferentes magnificaciones. Escala: (a) 5  $\mu\text{m}$ , (b) 2  $\mu\text{m}$ , (c) 500 nm, y (d) 200 nm.

### 3.5 DETECCIÓN DE RODAMINA 110 CON EL SUSTRATO SERS

Se estudió la actividad SERS de los sustratos de nanofibras de carbono decoradas con nanopartículas de oro usando Rodamina 110 como molécula de prueba. La señal SERS de la Rh110 se observó a detalle utilizando tres diferentes concentraciones,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M. A pesar de que la intensidad de la señal SERS disminuyó al reducir la concentración del analito, los picos SERS pudieron ser identificados para la concentración de  $1 \times 10^{-6}$  M (ver Figura 3.6). Por cuestiones de planificación, la concentración más baja de Rh110 que se analizó fue para  $1 \times 10^{-6}$  M.

Los espectros SERS mostrados en la Figura 3.6 se obtuvieron al promediar 10 mediciones, a las cuales se le resta la señal de fondo. En los espectros resultantes se puede ver la dependencia de la intensidad SERS con respecto a la concentración de la Rh110. El perfil espectral SERS para la concentración  $1 \times 10^{-4}$  M de Rh110 es evidentemente el que presenta más información, mostrando picos con intensidades considerablemente visibles en todo el rango de detección. Se pueden distinguir dos regiones principales, a saber, las bandas entre 200 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; y las bandas dentro del rango de 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ . La región más rica incluye picos más nítidos que muestran las intensidades más altas correspondientes a las bandas en 1188, 1276, 1365, 1420, 1504, 1565, 1598 y 1646  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros SERS del analito muestran picos de intensidad baja y media en 594, 634, 660, 703, 725, 766, 838, 913, 946, 987, 1056, 1082 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ . La región constituida por los picos localizados en 280, 308, 351, 422, 458 y 490  $\text{cm}^{-1}$ , contiene algunas bandas asociadas a distorsiones que experimenta el anillo de xanteno, bandas que han sido observadas previamente en los espectros Raman y SERS de otras Rodaminas como la B y la 6G (Vosgröne y Meixner 2004; Yan *et al.* 2007; Wahadoszamen *et al.* 2015).

Los picos detectados para  $1 \times 10^{-5}$  M de Rodamina 110 son similares a los observados en  $1 \times 10^{-4}$  M. Por ejemplo, la intensidad de las bandas es ligeramente menor, especialmente en el rango de 500-1200  $\text{cm}^{-1}$ , en el que los picos en 703, 725, 987  $\text{cm}^{-1}$  están al nivel del ruido del instrumento y, por lo tanto, no se pueden distinguir. Aunque la intensidad disminuyó a medida que se redujo la concentración de Rh110, las señales de SERS también fueron identificadas a  $1 \times 10^{-6}$  M. La capacidad de detectar Rh110 a tal concentración se confirma por los picos observados en 351, 422, 634, 766, 946, 1188, 1365, 1504, 1565 y 1646  $\text{cm}^{-1}$ . El que varias bandas aparezcan en el espectro de las tres concentraciones empleadas puede sugerir una metodología SERS reproducible.

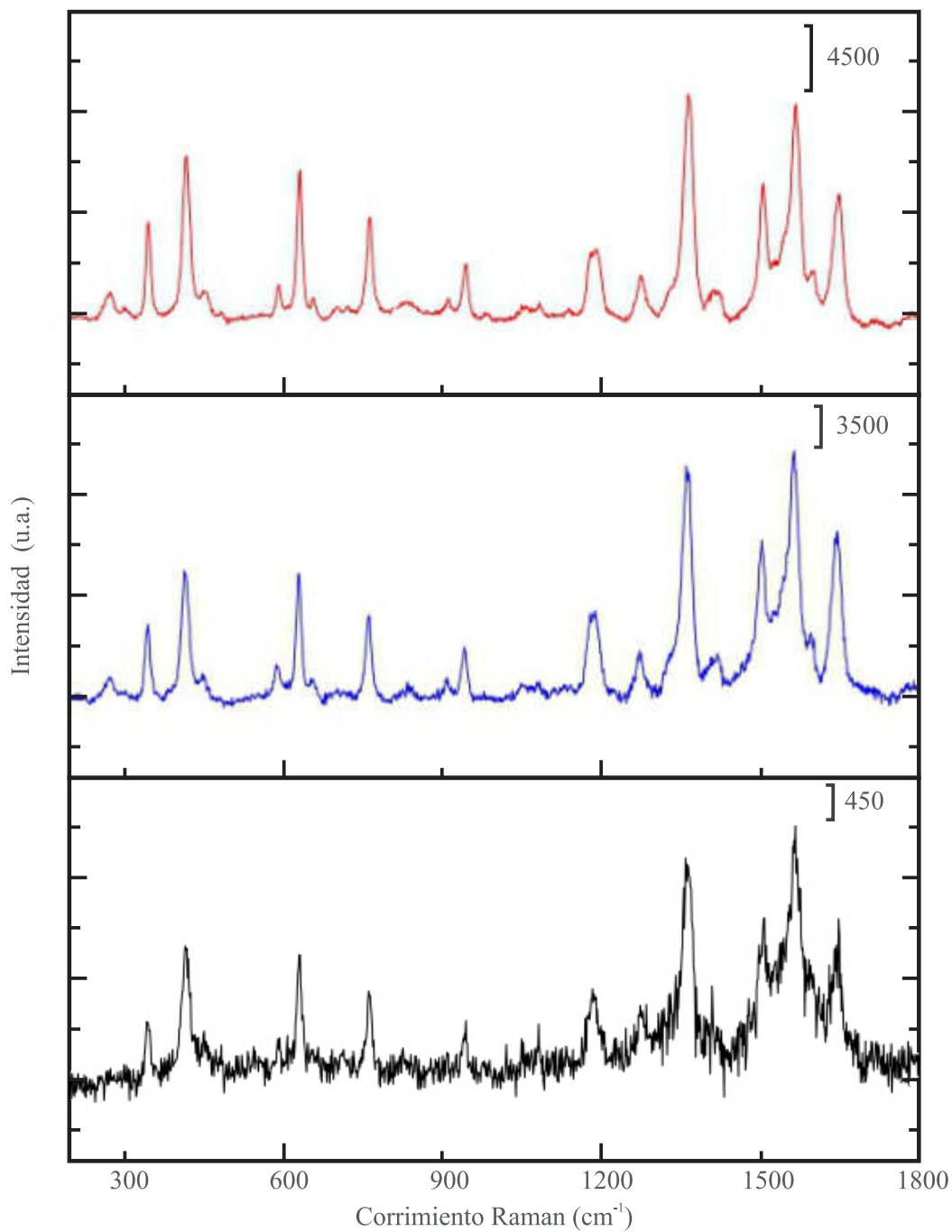


FIGURA 3.6: Espectros SERS de Rodamina 110 a  $1 \times 10^{-4}$  M (línea roja),  $1 \times 10^{-5}$  M (línea azul), y  $1 \times 10^{-6}$  M (línea negra).

Los estudios se centraron en la región de 1650-1200  $\text{cm}^{-1}$  donde las bandas más fuertes corresponden a absorciones que involucran el dominio de los átomos de carbono. Por lo tanto, el perfil del espectro se genera principalmente por modos de tipo de estiramiento de enlaces C=C que conducen a la deformación de todos los anillos. Este es el caso de los picos en 1365, 1420, 1504, 1565, y 1646  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en 1598  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al modo de flexión en el plano NH (*in-plane bending*) y, por lo tanto, puede depender directamente de la suma de los efectos superficiales (p. ej., los efectos electrónicos y el impedimento estérico).

A diferencia de las mediciones Raman de la Rh110 en las CNFs prístinas (ver Figura 3.4), con el sustrato SERS activo se pudieron obtener mediciones para concentraciones más bajas de la molécula de prueba. Los espectros SERS (ver Figura 3.6) presentan bandas vibracionales más intensas y amplificadas, comparado con el espectro Raman de la Rh110 (espectros en Figura 3.4), donde las bandas no están bien definidas debido a la fluorescencia de la molécula. Cabe resaltar que, en los espectros SERS, no se presenta la señal de fluorescencia de la Rodamina 110, fenómeno que puede ser causado por el carbón gráfico presente en el sustrato SERS (Kagan y McCreery, 1994).

### 3.5.1 SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL DE ESPARCIMIENTO

La Tabla 3.1 muestra los valores de la sección transversal diferencial de esparcimiento Raman para algunas frecuencias seleccionadas de los espectros Raman y SERS, comparados con los obtenidos teóricamente para una longitud de onda de excitación de 514 nm. La sección transversal diferencial de esparcimiento absoluta de la señal Raman en fase gaseosa se calculó usando la ecuación (2.1), y los factores de esparcimiento ( $S_i$ ) se obtuvieron directamente de los cálculos con B3LYP/6-311++G(d,p). Como se esperaba, se pueden distinguir algunas diferencias entre los cálculos con DFT y los resultados experimentales. La primera, y probablemente la principal diferencia, es que esos números de onda calculados están desplazados hacia el azul. Si bien el espectro simulado exhibe el pico más alto a 1501  $\text{cm}^{-1}$  (una banda debido a la deformación del anillo de xanteno), dicha banda se observó en los espectros medidos aproximadamente en 1365  $\text{cm}^{-1}$ . La discrepancia en los valores de la sección transversal diferencial de esparcimiento podría ser un indicador de la falla en los cálculos con DFT debido a los efectos de resonancia observados en las moléculas resonantes (Le Ru *et al.*, 2007).



TABLA 3.1: Modos Raman activos de la Rodamina 110. De los cálculos teóricos se obtuvieron los factores de esparcimiento  $S_i$  para calcular la sección transversal diferencial de esparcimiento Raman absoluta ( $d\sigma/d\Omega$ ) y las intensidades relativas ( $I_i$ ). Los resultados experimentales corresponden a las columnas etiquetadas como *Raman* y *SERS*. Las intensidades relativas fueron calculadas usando los espectros obtenidos para Rodamina 110 a  $1 \times 10^{-4}$  M.

B3LYP/6-311++G(d,p)				Raman		SERS	
$\nu_i$ ( $cm^{-1}$ )	$S_i$ ( $\text{\AA}^4/\text{amu}$ )	$d\sigma/d\Omega$ ( $cm^2/\text{Sr}$ )	$I_i$	$\nu_i$ ( $cm^{-1}$ )	$I_i$	$\nu_i$ ( $cm^{-1}$ )	$I_i$
337	49.75	$0.60 \times 10^{-30}$	0.17	355	0.56	351	0.44
454	120	0.98	0.28	423	0.81	422	0.73
747	10.27	0.19	0.06	636	0.73	634	0.67
904	30.21	0.12	0.03	769	0.67	766	0.46
1501	1859.51	3.5	1	1369	1	1365	1
1593	1358	2.4	0.69	1565	0.59	1565	0.96
1636	978.93	1.6	0.46	1644	0.42	1646	0.56

### 3.5.2 ASIGNACIÓN DE BANDAS VIBRACIONALES PARA LA RODAMINA 110

La Tabla 3.2 contiene las asignaciones de las bandas principales; el análisis espectral SERS fue comparado con el análisis de los modos vibracionales normales, y la asignación de la Rh110 estudiada por Vosgröne y Meixner, quienes utilizaron la técnica espectroscópica de resonancia Raman amplificada por efecto de superficie (SERR, siglas del nombre en inglés *Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*) con una emisión láser de 507 nm.

TABLA 3.2: Asignación de bandas vibracionales de la Rodamina 110. Se comparan las frecuencias vibracionales de la Rh110 con las mediciones SERS, las asignaciones de un estudio previo usando SERRs (Vosgröne y Meixner, 2004), y el corrimiento Raman calculado con el método computacional descrito en la sección 2.6.

Modo	SERS $\lambda = 514$ nm ( $cm^{-1}$ )	SERR <sup>a</sup> $\lambda = 507$ nm ( $cm^{-1}$ )	Corrimiento Raman <sup>b</sup> B3LYP/6-311++G(d,p) ( $cm^{-1}$ )	Asignación de bandas principales <sup>c</sup>
19	280 351	354	337	Au · · · NH stretch XR ip stretch

25	422	417	454	Rings deformation
26	458		467	XR ip stretch
30	594	597	569	NH <sub>2</sub> op bend
36	634	639	624	XR ip bend
38	660	667	675	CPR ip stretch
				XR ip stretch
41	703	701	724	XR ip breath
43	725		746	CPR op bend
				XR ip stretch
45	766	764	764	CPR op stretch
				C-H op bend
54	913	917	904	XR ip stretch
				C-H op stretch
55	946	944	915	XR ip stretch
				C-H ip stretch
56	987		921	XR ip stretch
				C-H ip stretch
				C-H ip bend
63	1056	1056	1053	NH <sub>2</sub> rock
64	1082	1083	1081	C-H ip bend
				C-H ip bend
65			1108	N-H bend
71	1140		1172	C-H ip bend
72	1188	1181	1180	C-H ip bend at XR
73		1208	1211	C-H ip bend at XR
75			1252	C-H ip bend at CPR
76	1276	1278	1279	CPR ip stretch
77			1295	XR ip stretch
78			1307	XR ip stretch
				XR ip stretch
80			1323	NH <sub>2</sub> wagging
				XR ip stretch
81			1336	N-H ip bend
82			1369	XR ip stretch
				XR ip stretch
83			1406	N-H ip bend
85			1437	XR ip stretch
86			1464	CPR ip stretch
87	1365	1368	1487	XR ip stretch
88			1501	XR ip stretch
89	1420	1431	1544	XR ip stretch
90		1458	1553	CPR ip stretch

92	1504	1500	1572	XR ip stretch C=N ip bend
		1535		CPR ip stretch
94	1565	1569	1593	XR ip stretch
95	1598	1597	1609	NH <sub>2</sub> symm stretch
		1631		XR ip stretch
96	1646	1653	1636	XR ip stretch
97			1734	C=O stretch

<sup>a</sup>Dato obtenido de Vosgröne y Meixner.

<sup>b</sup>Factor de escala 0.9614.

<sup>c</sup>Notación: *ip*-en el plano, *op*-fuera del plano, XR-anillo de xanteno, CPR-anillo de carboxifenilo, *stretch*-estiramiento, *bend*-flexión, *symm*-simétrico, *breath*-respiración, *wagging*-oscilación por encima o por debajo del plano, *rock*-flexión en el plano.

## 3.6 CÁLCULO DFT CON EL MÉTODO B3LYP/6-311++G(D,P)

### 3.6.1 POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR DE LA RODAMINA 110

Debido a la estructura de la Rodamina 110, pueden ocurrir las siguientes interacciones entre la molécula y el sustrato: (i) la interacción que involucra al átomo central de O; (ii) la interacción que involucra a partes del grupo carboxílico C=O y OH, (iii) y la interacción electrostática que involucra a un átomo de N debido a la carga negativa. En particular, estas interacciones se pueden observar en las bandas dentro del rango de frecuencias de 200-800 cm<sup>-1</sup> (ver Figura 3.6) donde los picos están fuertemente amplificadas. Por ejemplo, la banda a 280 cm<sup>-1</sup> puede asignarse al modo de estiramiento Au-N, de acuerdo con asignaciones anteriores (Vosgröne y Meixner, 2004). Además, en este rango con bandas de intensidad media en el espectro SERS, se observan picos en 351, 422 y 458 cm<sup>-1</sup> debido a las deformaciones del anillo.

Para entender mejor las interacciones mencionadas anteriormente, se calculó el potencial electrostático molecular (MEP, siglas del nombre en inglés *Molecular Electrostatic Potential*) de la Rodamina 110 en fase gaseosa para predecir de manera teórica sus propiedades moleculares y evaluar la reactividad molecular hacia cargas positivas (o negativas). La Figura 3.7 muestra el MEP obtenido para la Rh110 neutra en 0.03 u.a. (empleando cargas de Mulliken). Se observó que el potencial negativo (en

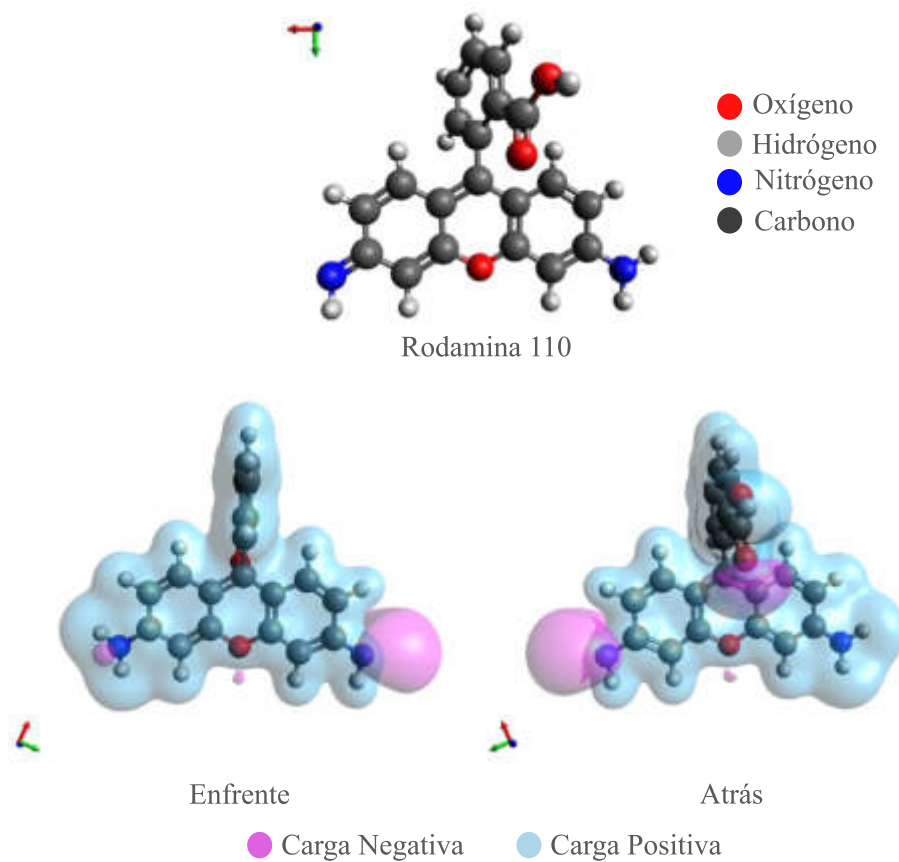


FIGURA 3.7: Isosuperficie del potencial electrostático molecular (en 0.03 u.a.) de la Rodamina 110. Los lóbulos color cian y magenta corresponden a las carga positiva y negativa del potencial electrostático en la molécula, respectivamente.

color magenta) se encuentra alrededor de pares de electrones solitarios de los átomos de nitrógeno y oxígeno en los grupos NH, NH<sub>2</sub>, C=O y C–O–C, pero predominantemente alrededor de la unión NH. Es evidente que la molécula puede interactuar principalmente con las AuNPs a través del grupo NH, por lo tanto, esto explicaría la unión Au–NH observada en 280 cm<sup>-1</sup>. Esta comparación sugiere que estaría presente la adsorción de Rh110 en las AuNPs a través de la unión Au–NH; entonces, el grupo NH debe estar cerca de la superficie de oro.

### 3.6.2 ESPECTRO DEL ESPARCIMIENTO RAMAN NORMAL DE LA RODAMINA110

La Rodamina 6G y la 110 tienen una geometría muy similar en el mismo nivel de teoría, como lo demostraron Watanabe *et al.*. La geometría molecular de la forma neutra de la Rh110 se optimizó completamente en vacío al nivel de la teoría B3LYP/6-311++G(d,p). El ángulo entre el plano del xanteno y el plano adyacente de su anillo de carboxifenilo es de 92° en la geometría predicha de fase gaseosa. Las frecuencias armónicas fueron escaladas por un factor de 0.9679 (Andersson y Uvdal, 2005). Teniendo en cuenta el efecto del conjunto de bases sobre las frecuencias fundamentales, se utilizó el espectro Raman simulado para la asignación completa de los modos vibracionales de la Rodamina 110. Las frecuencias vibratorias escaladas se enumeran en la Tabla 3.2 con sus correspondientes asignaciones. No se incluyen las frecuencias calculadas con números de onda superiores a 2000 cm<sup>-1</sup>, ya que estas bandas corresponden a vibraciones de tipo estiramiento que involucran a los heteroátomos N y O.

El espectro Raman calculado se presenta en la Figura 3.8. No sorprende que el espectro teórico difiera con los resultados experimentales; mientras que el espectro simulado se obtuvo en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) representando una predicción del fase gaseosa del esparcimiento Raman fuera de resonancia en fase gaseosa a 298 °K, el espectro SERS experimental muestra el esparcimiento de las moléculas de Rodamina 110 sólida, debido a una amplificación en el campo eléctrico por causa de las nanopartículas; las interacciones con el sustrato no se consideran de importantes (Jeanmaire y Van Duyne, 1977).

En general, las diferencias entre los espectros Raman simulado y el espectro SERS experimental pueden describirse con respecto a las frecuencias calculadas, la forma de los picos, y el intervalo entre dos picos adyacentes, pero lo que es más importante, las intensidades relativas. A partir del espectro Raman simulado, se puede observar que todos los picos están mucho más cerca unos de otros; esto es

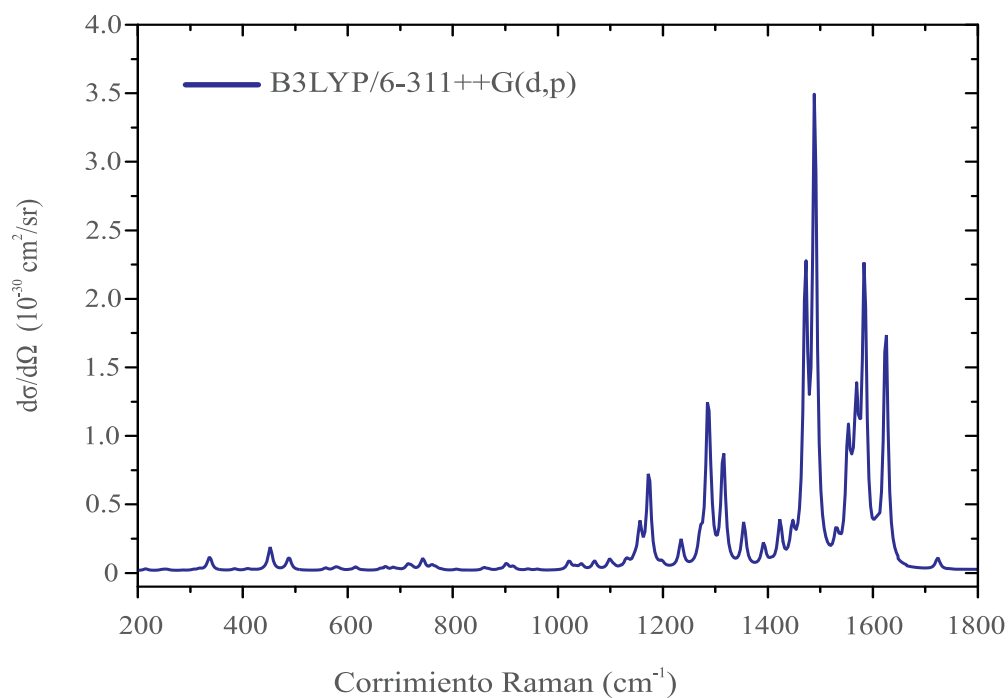


FIGURA 3.8: Esparcimiento Raman normal de la Rodamina 110 calculado con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). La sección transversal diferencial ( $d\sigma/d\Omega$ ) de esparcimiento Raman para la Rodamina 110 está en unidades de  $10^{-30}$  cm<sup>2</sup>/Sr para una longitud de onda incidente de 514.5 nm. La frecuencias fueron escaladas con el factor 0.9679.

evidentemente un efecto del uso de la aproximación armónica doble (MJ, 2016). Por ejemplo, las absorciones predichas para el intervalo entre la flexión  $\nu_{NH}$  ( $1693\text{ cm}^{-1}$ ) y el estiramiento del anillo de xanteno ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ) son sólo de  $16\text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el caso de SERS fue de  $48\text{ cm}^{-1}$ .

Los picos SERS más importantes se pueden correlacionar con los obtenidos en el espectro teórico, especialmente aquellas bandas que aparecen como picos estrechos y bien resueltos con frecuencias en la región entre  $1100$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ . En esta región, las bandas características más importantes corresponden a las vibraciones de estiramiento que involucran al anillo de xanteno. Las bandas más fuertes debido a la deformación del anillo de xanteno son  $\nu_{87}$ ,  $\nu_{88}$ ,  $\nu_{94}$  y  $\nu_{96}$ , a  $1487$ ,  $1501$ ,  $1593$  y  $1636\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Además, las bandas de intensidad media correspondientes a los modos  $\nu_{87}$ ,  $\nu_{92}$  y  $\nu_{95}$ , que se observan como hombros de los picos principales a  $1464$ ,  $1572$  y  $1609\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. También se puede observar una banda débil cercana a  $1734\text{ cm}^{-1}$  (debido a la vibración C=O de estiramiento). El segundo grupo distintivo de modos normales ocurre en la región  $1320$ - $1170\text{ cm}^{-1}$  en la que se pueden observar bandas de intensidad baja a media. Este grupo está formado por los modos  $\nu_{71}$ ,  $\nu_{72}$ ,  $\nu_{77}$ ,  $\nu_{78}$  y  $\nu_{80}$  observados en  $1172$ ,  $1180$ ,  $1295$ ,  $1307$  y  $1323\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, debido a las deformaciones asimétricas de los anillos de xanteno y carboxifenilo, así como a las vibraciones C-H de flexión en el plano. Otras bandas distintivas en el mismo rango son  $\nu_{75}$  y  $\nu_{82}$  a  $1252$  y  $1369\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, asociadas con deformaciones de los anillos.

Otro grupo de modos que también se pueden distinguir en este espectro Raman (Figura 3.8), se encuentran aquellos con frecuencias sobre estimadas que involucran principalmente a los enlaces C-H con números de onda en el intervalo de  $1300$ - $1100\text{ cm}^{-1}$ . Bandas de baja intensidad a  $1100$ - $500\text{ cm}^{-1}$  forman el tercer grupo distintivo. Estas bandas son útiles para fines de asignación, ya que en esta región se producen los fenómenos de amplificación de la superficie. El cuarto grupo corresponde a las interacciones entre el anillo C=C y las vibraciones de estiramiento C-H, resultando en absorciones de intensidad media a  $500$ - $200\text{ cm}^{-1}$ . En particular, los modos normales  $\nu_{19}$  y  $\nu_{25}$  a  $337$  y  $454\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, pueden estar asociados con deformaciones de los anillos. Se encuentra mejor concordancia entre los espectros Raman y SERS simulados especialmente para aquellas vibraciones en las que se calcularon bandas de baja intensidad de  $\sim 0.6 \times 10^{-30}\text{ cm}^2\text{Sr}^{-1}$ . Estas bandas se detectan normalmente incluso en las mediciones SERRS (Vosgröne y Meixner, 2004); en particular, la banda a  $337\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento del anillo de xanteno; la banda a  $454\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento del anillo de carboxifenilo; y la banda a  $569\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con la flexión del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ). De especial interés son aquellas tres bandas con frecuencias en  $1631\text{ cm}^{-1}$ ,  $1535\text{ cm}^{-1}$  y  $1208\text{ cm}^{-1}$  que se observan sólo en los espectros SERRS (Watanabe *et al.*, 2005); pero ni en los

espectros SERS ni en el espectro Raman simulado para la Rodamina 110 realizado en este estudio se pueden observar o asignar tales modos vibracionales. El análisis de las interrelaciones entre las frecuencias SERS y las calculadas con el método B3LYP muestra que estas bandas corresponden a vibraciones del anillo de xanteno, que implican un estiramiento C=C en el plano, por lo tanto, se espera que muestren una resonancia mejorada (Watanabe *et al.*, 2005).

Las intensidades de Raman calculadas obtenidas con el conjunto base de 6-311++G(d,p) son satisfactorias en las regiones 1800-1200  $\text{cm}^{-1}$  y 600-200  $\text{cm}^{-1}$ , pero difieren en un alto grado con los valores SERS en la región de 1100-600  $\text{cm}^{-1}$ . Como se observa en los espectros experimentales SERS y SERRS (Becke, 1993), en esta región se deben observar tres picos, fácilmente distinguibles como bandas de intensidad media; sin embargo, los valores de las intensidades absolutas calculadas son inferiores a  $0.3 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ . En particular, las bandas SERS en 634 ( $\nu_{36}$ ), 766 ( $\nu_{45}$ ) y 946 ( $\nu_{55}$ )  $\text{cm}^{-1}$  exhiben una mejora de la intensidad frente a los picos de Raman teóricos correspondientes. Estos picos específicos se deben al estiramiento de los anillos de xanteno y carboxifenilo; en particular, la banda ubicada a 634  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la flexión en el plano de los anillos de carbono, la banda a 766  $\text{cm}^{-1}$  se debe principalmente a la flexión del anillo de fenilo fuera del plano, y la banda en 946  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con plano de flexión en el anillo de xanteno. Una comparación más detallada entre los espectros simulado y experimental se recoge en la Tabla 3.2.

Dado que la información espectral para la Rodamina 110 es difícil de obtener, en este estudio se hace la comparación con la sección transversal diferencial de espacamiento de la Rodamina 6G que ha sido medida y predicha por otros (Jensen y Schatz 2006; Watanabe *et al.* 2005). Por ejemplo, las bandas en  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  (C-C-C *ring in-plane bend*) y 770  $\text{cm}^{-1}$  (C-H *out of plane bend*) fueron predichas por (Jensen y Schatz 2006; Watanabe *et al.* 2005) usando el nivel de teoría BP86/TZP en una longitud de onda de 1064 nm. Sin embargo, no asignaron esos picos asumiendo que también hay varios modos que tienen intensidades significativas. De hecho, en estudios de espectroscopía de resonancia Raman (RRS, siglas del nombre en inglés *Resonance Raman Spectroscopy*) (Watanabe *et al.*, 2005), esos picos están fuertemente amplificados porque sus modos vibratorios imitarían los cambios en sus geometrías moleculares entre los estados resonantes base y excitado. En este estudio, las frecuencias escaladas para esos picos son 624 y 764  $\text{cm}^{-1}$  con intensidades absolutas de  $0.1 \times 10^{-30}$  y  $0.3 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ , respectivamente. Un interés particular merece el modo vibracional  $\nu_{55}$  que en este estudio se asigna a la flexión en el plano del anillo de xanteno con una frecuencia escalada de 915  $\text{cm}^{-1}$  y una intensidad absoluta de  $0.1 \times 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ Sr}^{-1}$ . Este pico se observa sólo en los espectros SERS y SERRS (Vosgröne y Meixner, 2004), pero no para los espectros RRS (Jensen y Schatz, 2006), lo que indica un efecto debido a la amplificación de la superficie.



Las bajas intensidades de este pico y de otros (es decir,  $\nu_{36}$ ,  $\nu_{45}$  y  $\nu_{55}$ ) se pueden explicar teóricamente en términos de las derivadas de la polarizabilidad,  $\partial\alpha/\partial Q_i$ , necesarias en la ecuación (2.1), las cuales que se calcularon a partir de la polarizabilidad estática en la aproximación dipolar. Esto último significa que deben tenerse en cuenta las contribuciones de los momentos dipolares magnéticos, los momentos del cuadrupolo eléctrico y los términos de orden superior. Se ha dicho que el cálculo de  $\partial\alpha/\partial Q_i$  asociado con los segmentos de la larga cadena C–C de átomos enlazados en los hidrocarburos (Cheeseman y Frisch, 2011) exhiben valores diferentes, pero patrones definibles; en particular, los estiramientos de los enlaces en el borde de las moléculas pueden conducir a valores inusuales de la derivada de la polarizabilidad en comparación con los estiramientos de enlaces ubicados en el interior de la molécula y, por lo tanto, afectar las intensidades.

En conjunto, los cálculos con B3LYP de las intensidades relativas del esparcimiento Raman en la Rodamina 110, utilizando un gran conjunto de bases 6-311++G(d,p), conservan cierto grado de precisión. Mientras que las optimizaciones de geometría normalmente no requieren un gran conjunto de bases para obtener resultados cuantitativos, la dependencia de las intensidades Raman en los momentos dipolares y las derivadas de la polarizabilidad requieren el uso de un gran conjunto de bases junto con funciones difusas (Gough *et al.*, 2004). Así, las diferencias delimitadas con algunos picos de SERS están relacionadas con el fenómeno en sí. El nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) empleado en este estudio da una idea de las propiedades espectrales de la Rodamina 110, así como, de las características principales de su espectro Raman.

A continuación, se presentan las conclusiones de esta tesis.

## CAPÍTULO 4

# CONCLUSIONES

---

En este capítulo se presenta un resumen de las aportaciones más importantes del trabajo desarrollado en esta tesis, y de las conclusiones más sobresalientes.

En esta tesis se presentó la fabricación y caracterización de un sustrato SERS novedoso, basado en nanofibras de carbono decoradas post-síntesis con nanopartículas metálicas, el cual fue puesto a prueba con la Rodamina 110 a  $1 \times 10^{-6}$  M. Cálculos teóricos con la teoría del funcional de la densidad fueron realizados para complementar la información del espectro Raman experimental de la Rodamina 110.

El sustrato SERS activo basado en nanofibras de carbono fue fabricado mediante la combinación de las técnicas de electrohilado en campo lejano y carbonización a alta temperatura, y químicamente modificado por procesos de oxidación y silanización. Mediante el análisis de las nanofibras de carbono con espectroscopía Raman, se pudo indicar la presencia de estructuras basadas en carbono policristalino. Para poder llevar a cabo la decoración post-síntesis, se utilizaron procesos de oxidación y silanización que para fijar de manera segura las nanopartículas de oro a las nanofibras. El decorado post-síntesis permitió tener un mejor control en la forma y tamaño de las nanopartículas de oro sintetizadas en comparación con otras metodologías que combinan la síntesis de nanopartículas con la fabricación de las nanofibras.

De la Rodamina 110, utilizada como molécula de prueba, se obtuvieron espectros SERS reproducibles a tres diferentes concentraciones,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-5}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M. Las señales SERS promediadas, usando 10 mediciones, mostraron varias bandas dentro del rango de  $1800\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ . La capacidad de sensado de la Rodamina 110 a  $1 \times 10^{-6}$  M fue confirmada con las señales SERS observadas sobre todo este rango, con picos que en conjunto representan  $\sim 40\%$  de aquellas obtenidas para soluciones más concentradas.

A diferencia de las mediciones Raman de la Rodamina 110, con las nanofibras de carbono prístinas, en las mediciones SERS se pudo detectar Rodamina 110 a una concentración menor. En los espectros SERS las bandas vibracionales fueron más intensas y definidas, la señal de fluorescencia ya no pudo ser apreciada, y, para las tres diferentes concentraciones medidas, se observaron similitudes en las bandas vibracionales, lo que puede sugerir que se tiene reproducibilidad en la metodología empleada.

Con las micrografías SEM, se corroboró el decorado de las nanofibras de carbono. Se observó que las nanopartículas de oro estaban bien distribuidas en la superficie de las nanofibras de carbono, incluso en capas profundas. En algunas zonas, las nanopartículas depositadas formaron conjuntos de unas cuantas nanopartículas, lo que ayudo a promover un efecto SERS más eficiente a pesar de aquellas zonas en las cuales las nanopartículas se encontraban muy alejadas entre sí. La hipótesis inicial era que el área superficial de contacto aumentaba al tener un sustrato con varias capas de nanofibras en comparación con un sustrato plano, de manera que se pudieran propiciar los efectos plasmónicos deseados con las nanopartículas metálicas inmovilizadas en las nanofibras.

Debido a que no se pudo obtener información suficiente y clara del espectro Raman medido, se realizaron los cálculos con la teoría del funcional de la densidad. Los cálculos *ab initio* con la teoría del funcional de la densidad, basados en el método B3LYP/6-311++G(d,p), permitieron comprender las propiedades espectrales de la Rodamina 110 y realizar la asignación de los modos normales con el espectro Raman simulado. Adicionalmente, estos resultados aportan más información sobre esta molécula fluorescente que ha sido poco estudiada. Las frecuencias vibracionales de las bandas Raman activas de la Rodamina 110 fueron asignados satisfactoriamente en la región entre  $1800\text{ cm}^{-1}$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ . Las diferencias observadas entre el espectro SERS medido y el espectro Raman normal calculado eran esperadas, ya que, el espectro simulado se obtuvo en el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) representando una predicción de la fase gaseosa del esparcimiento Raman fuera de resonancia en fase gaseosa a  $298\text{ °K}$ , mientras que el espectro SERS experimental muestra el esparcimiento de las moléculas de Rodamina 110 sólida debido a una amplificación en el campo eléctrico por las nanopartículas. Aún así, los resultados teóricos para el espectro Raman normal de la Rodamina 110 indican que el método B3LYP empleado puede proveer una estimación razonable de la intensidad de las bandas observadas.

La información obtenida del potencial electrostático molecular de la Rodamina 110 permitió proponer la orientación e interacción de la molécula en la superficie de las nanopartículas de oro. Se observó que el potencial negativo se encuentra alrededor de los electrones solitarios del N y O en los grupos NH, NH<sub>2</sub>, C=O y C–O–C,

pero predominantemente alrededor de NH. Esto último explicaría la unión Au-NH observada en la banda en  $280\text{ cm}^{-1}$  (Au-NH *stretch*), lo que sugiere que la adsorción de la Rodamina 110 en la superficie de las nanopartículas de oro es a través de la unión Au-NH, por lo tanto este grupo debe estar cerca de la superficie de la nanopartícula.

Por otro lado, los espectros SERS medidos y los resultados teóricos sugieren que la Rh110 se une al sustrato mediante la interacción electrostática entre la amina primaria y la superficie de las nanopartículas de oro. En consecuencia, la Rh110 podría ser eliminada de la superficie del sustrato mediante lavados con un disolvente adecuado para evitar la pérdida de nanopartículas de oro, brindando la posibilidad de reutilizar el sustrato SERS.

En resumen, los sustratos basados en nanofibras de carbono son simples de fabricar; la gran área superficial de estas fibras es una propiedad que puede ser utilizada para maximizar el factor de amplificación SERS, y, debido a su composición química, pueden modificarse fácilmente para evaluar las mediciones de SERS de diversos analitos de interés más práctico, por ejemplo, aquellos relevantes en el estudio y monitoreo de la contaminación ambiental.

## 4.1 PERSPECTIVA A FUTURO

Como trabajo a futuro, se propone ampliar los cálculos teóricos de manera que una estimación del espectro SERS pueda ser obtenido para la molécula de prueba. El método DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) es una extensión del método DFT para el estado electrónico excitado, con el cual, se podrían conocer las propiedades y la química del estado excitado. Este método dependiente del tiempo es la contra-parte de la solución exacta a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Adicionalmente, con el método TD-DFT es posible modelar compuestos de una manera más realista, de manera que se asemeje a las condiciones del experimento, p.ej., incluyendo el medio en el que se encuentran inmersos, considerando la proximidad de los compuestos con una nanopartícula metálica, solo por mencionar algunos escenarios.

Respecto a la parte experimental, se buscaría proponer una funcionalización más específica que permita al sustrato discernir entre analitos que tengan grupos funcionales en común, dado que el fin último de este trabajo de tesis es la aplicación del sustrato creado para la detección de contaminantes en agua.

## APÉNDICE A

# INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA

---

## A.1 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde se busca que la densidad electrónica que minimiza la energía del funcional completo sea la densidad electrónica del estado base. Los métodos basados en DFT tratan de recuperar la correlación de electrones que se pierden con la aproximación de Born Oppenheimer. La correlación se refiere a que los electrones se mueven en el campo potencial promedio creado por los electrones restantes.

El objetivo de los métodos DFT es encontrar el estado base para una colección de átomos mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (\text{A.1})$$

donde  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  es el operador Hamiltoniano con  $\hat{T}$  la energía cinética y  $\hat{V}$  la energía potencial;  $\psi$  la función de onda;  $E$  la energía;  $\mathbf{r}_i$  corresponde a la posición de los electrones y  $\mathbf{R}_I$  la de los núcleos.

Las funciones de onda  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  depende tanto de las posiciones de los núcleos  $\mathbf{R}_I$  como de los electrones  $\mathbf{r}_i$ , lo cual complica el problema a resolver. Es por eso que se opta por desacoplar la función en onda en dos funciones de onda individuales mediante la aproximación de Born Oppenheimer. Esta aproximación señala que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa del electrón y que el núcleo se mueve muy lentamente a diferencia del electrón que se desplaza más rápido. Entonces:

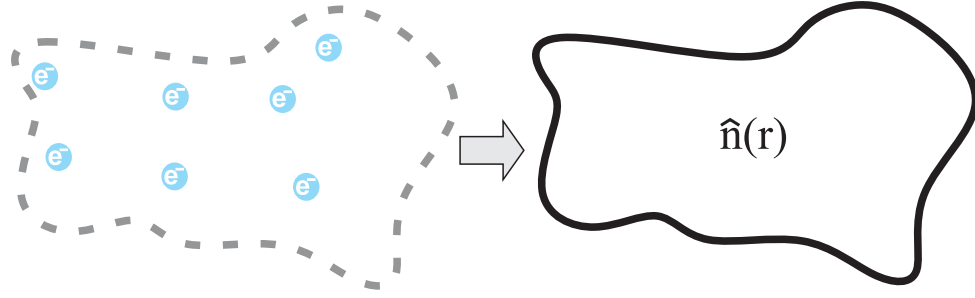


FIGURA A.1: Bosquejo del problema a resolver con DFT. La dinámica del sistema compuesto por un conjunto de átomos (línea punteada) necesita de funciones de onda de  $N$  variables para ser resuelta. La propuesta de una densidad electrónica  $\hat{n}(\mathbf{r})$  que modele dicho sistema puede reducir el problema a una función de tres variables.

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \rightarrow \psi_N(\{\mathbf{R}_I\}) * \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (\text{A.2})$$

donde  $\psi_N(\{\mathbf{R}_I\})$  y  $\psi_e(\{\mathbf{r}_i\})$  son las funciones de onda correspondiente a los núcleos y a los electrones, respectivamente. Ahora, solamente es necesario resolver una ecuación de Schrödinger que depende de tres coordenadas espaciales para cada electrón individual. Como resultado de esta aproximación, se tiene un sistema ficticio de electrones que no interactúan entre si, además la energía cinética total será la suma de la energía cinética calculada para cada electrón y los orbitales resultantes (*orbitales Kohn Sham*) de la ecuación (A.3) serán los que generen la energía del estado base.

La ecuación de Schrödinger a resolver queda como

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.3})$$

donde  $V_H$  representa el potencial Hartree <sup>1</sup>, y  $V_{XC}$  el potencial de correlación de intercambio; y  $\hbar$  es la constante de Planck .

En general, el funcional de la energía se compone de un funcional conocido (Energía cinética del electrón + Interacción Coulombiana) y otro que se desconoce y por lo tanto necesita ser aproximado (*funcional de correlación de intercambio*).

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conocido}[\{\psi_i\}] + E_{intercambio}[\{\psi_i\}]. \quad (\text{A.4})$$

<sup>1</sup>Este potencial es el que describe la interacción entre un electrón y la densidad electrónica.

La densidad electrónica se define de la siguiente manera, a partir de las funciones de onda de cada uno de los electrones que componen el sistema, y que no interactúan entre sí <sup>2</sup>:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi^*(r) \psi(r). \quad (\text{A.5})$$

Los siguientes dos teoremas son la base de los métodos DFT, ya que nos dicen como se va a encontrar la energía del estado base, y que además esa energía del estado base minimiza al funcional completo ( Virtual Simulation Lab, 2016).

- Teorema 1: el estado base es un funcional único de la densidad electrónica  $E = E[n(\mathbf{r})]$ .
- Teorema 2: la densidad electrónica que minimiza la energía del funcional completo es la densidad electrónica del estado base  $E[n(\mathbf{r})] > E_0[n_0(\mathbf{r})]$ .

### A.1.1 PROCEDIMIENTO DEL CÁLCULO CON DFT

Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para los orbitales de una partícula, de los cuales se obtendrá la densidad electrónica siguiendo el procedimiento mostrado en la Figura A.2.

Primero, se propone una densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  y se agrega en el Hamiltoniano de la ecuación (A.3) para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener las funciones de onda de los electrones individuales. Después, se calcula la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  a partir de las funciones de onda obtenidas en el Paso 2. Se verifica si esta densidad electrónica es igual o diferente a la propuesta inicialmente. Si es idéntica se dice que la densidad del estado base ha sido obtenida. Si  $n(\mathbf{r})$  es diferente, entonces volvemos al Paso dos u probamos con esta densidad electrónica para minimizar la búsqueda del estado base ( Virtual Simulation Lab, 2016).

En este caso, es importante recordar que la ecuación Kohn-Sham es la ecuación de Schrödinger de un electrón del sistema ficticio de partículas que no interactúan y que generan la misma densidad que cualquier sistema dado de partículas que sí interactúan.

---

<sup>2</sup>El número 2 en la ecuación (A.5) se debe a que los electrones deben cumplir el principio de exclusión de Pauli, que dice que cada función de onda de un electrón individual puede ser ocupado por 2 electrones separados siempre que tengan un espín diferente.

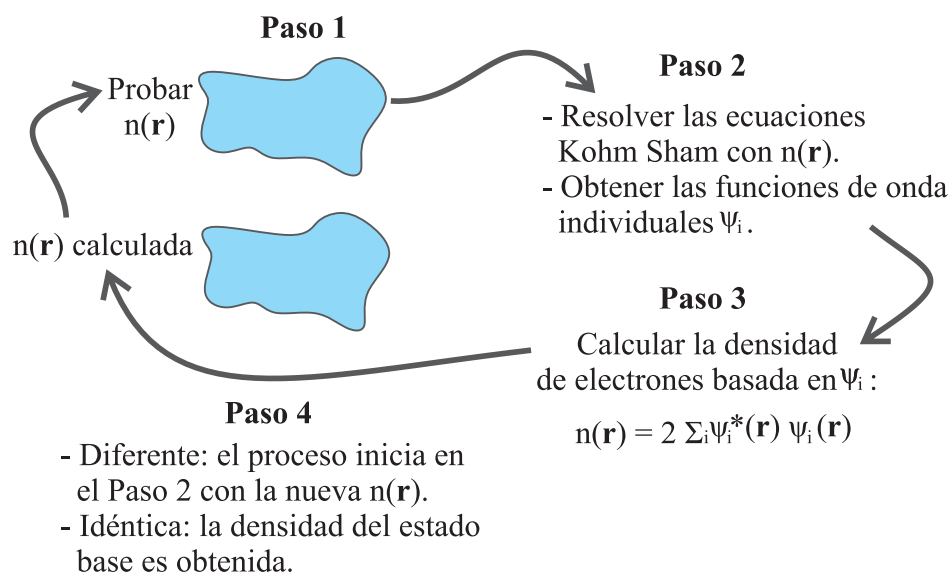


FIGURA A.2: Procedimiento para los cálculos con DFT. En este esquema se presenta de manera resumida los pasos a seguir para obtener la densidad electrónica y resolver el problema ilustrado en la Figura A.1.

## A.2 ESPARCIMIENTO RAMAN

El esparcimiento inelástico de la luz fue descrito por primera vez de manera teórica por Smekal en 1923 (Smekal, 1923), y observado experimentalmente por Raman y Krishnan, quienes reportaron sus hallazgos en la revista Nature en 1928 (Raman y Krishnan, 1928).

Para un sistema en el cual se tienen moléculas orientadas aleatoriamente, la intensidad del esparcimiento Raman dependerá de el número de moléculas esparcidoras, la suma de las probabilidades poblacionales de los niveles iniciales degenerados, de factores estadísticos del nivel inicial debido al espín del núcleo, y de la irradiancia de la fuente de excitación (Schrötter y Klöckner, 1979).

El esparcimiento Raman, al ser un evento de dos fotones, produce un momento dipolar inducido en una molécula debido a los cambios que experimenta su polarizabilidad debido a la radiación incidente. Este fenómeno de esparcimiento de la luz puede ser explicado mediante la teoría clásica de la radiación electromagnética, donde para la mayoría de sistemas solamente se considera un momento dipolar eléctrico ( $\boldsymbol{\mu}$ ) inducido.

El momento dipolar inducido  $\boldsymbol{\mu}$  en una molécula por un campo eléctrico  $\boldsymbol{E}$  puede ser expresado en una serie de potencias de la siguiente forma:



$$\mu = \mu^{(1)} + \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \dots, \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\begin{aligned} \mu^{(1)} &= \alpha \cdot \mathbf{E} \\ \mu^{(2)} &= \frac{1}{2} \beta \cdot \mathbf{E}\mathbf{E} \\ \mu^{(3)} &= \frac{1}{6} \gamma \cdot \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

con  $\alpha$  como el tensor de polarizabilidad; el cual es un tensor de segundo rango que es frecuentemente representado como un volumen de polarizabilidad con unidades de  $\text{cm}^3$ .  $\beta$  y  $\gamma$  representan distorsiones de la molécula debido al campo eléctrico externo y al gradiente del campo. En este caso, las contribuciones de  $\beta$  y  $\gamma$  son muy pequeñas, las cuales son relevantes cuando el campo aplicado es muy intenso. El esparcimiento Rayleigh y Raman pueden ser explicados mediante el término  $\mu^{(1)}$  debido a que ambos fenómenos son fácilmente observables al aplicar campos eléctricos de baja intensidad.

Considerando solamente la parte vibracional, la variación del tensor de polarizabilidad debido a la interacción entre una molécula y un campo eléctrico que oscila armónicamente ( $\omega_0$ ) puede ser desarrollado en serie de Taylor:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (\text{A.8})$$

donde el subíndice 0 en varios de los términos se refiere al valor que se tiene cuando el sistema está en el equilibrio, respectivamente;  $Q_k$  y  $Q_l$  representan las coordenadas normales de vibración de las frecuencias  $\omega_k$  y  $\omega_l$ . Para cada modo vibracional el tensor  $\alpha_{ij}$  estará en función de las coordenadas normales  $Q$  las cuales representan desplazamientos muy pequeños.

La dependencia de la polarizabilidad con las coordenadas del núcleo era esperada debido a que el fenómeno de polarización es a causa del desplazamiento de cargas por la influencia de un campo eléctrico. La polarizabilidad de una molécula cambiará conforme las vibraciones moleculares desplazan a los átomos de sus posiciones de equilibrio. Entonces, el esparcimiento Raman puede interpretarse como una deformación de la nube de electrones que rodea a la molécula, encogiéndose o estirándose en fase con la variación oscilante de la radiación incidente.

Mediante una aproximación armónica, despreciando los términos de alto orden de  $Q$  y dejando solo el término lineal, para un modo normal  $Q_k$  se tiene que la polarizabilidad tiene la forma:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k. \quad (\text{A.9})$$

Sustituyendo la expresión  $Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k)$  para una vibración armónica en (A.9), puede obtenerse el tensor  $\alpha$  resultante de la  $k$ -ésima vibración:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (\text{A.10})$$

Entonces, el momento dipolar inducido  $\mu^{(1)}$  debido al campo eléctrico que oscila a frecuencia  $\omega_0$  queda de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mu^{(1)} &= \alpha_k \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \\ &= \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_0 t + \omega_k t + \delta_k) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_k}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_{k0} \cos(\omega_0 t - \omega_k t - \delta_k). \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

De la ecuación anterior se observa que  $\mu^{(1)}$  presenta tres diferentes frecuencias:  $\omega_0$ ,  $\omega_0 - \omega_k$ , y  $\omega_0 + \omega_k$ , las cuales corresponden al esparcimiento Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes, respectivamente. El esparcimiento Rayleigh se origina debido al campo incidente que oscila a frecuencia  $\omega_0$  y al dipolo oscilante que induce en la molécula también de frecuencia  $\omega_0$ . Respecto al esparcimiento Raman, este se debe al momento dipolar que oscila a frecuencia  $\omega_0 \pm \omega_k$  producido por la modulación del dipolo que oscila a frecuencia  $\omega_0$  con la vibración molecular de frecuencia  $\omega_k$  (Liu y Gao, 2020).

### A.3 SECCIÓN TRANSVERSAL DIFERENCIAL DE ESPARCIMIENTO RAMAN

Polavarapu, en su artículo de 1990, evaluó las predicciones obtenidas con cálculos *ab initio* del espectro Raman con los datos obtenidos experimentalmente

de la actividad óptica Raman (ROA , siglas del nombre en inglés Raman Optical Activity) para diferentes moléculas mediante el uso de conjuntos de bases extensos. El autor se dio cuenta que se podían realizar cálculos a priori con mecánica cuántica para evaluar los tensores de polarizabilidad dipolo eléctrico-dipolo magnético ( $G'_{\alpha\beta}$ ) y dipolo eléctrico-cuadrupolo eléctrico ( $A_{\alpha\beta\gamma}$ ).

Para un caso general más general, se deben considerar los momentos dipolares en presencia de campos electromagnéticos, comparado con el desarrollo de la sección A.2 en el cual se supuso que solamente se inducía un momento dipolar lineal.

A continuación, se presentan las relaciones que tiene los momentos dipolar eléctrico ( $\mu_a$ ), dipolar magnético ( $m_\alpha$ ), y cuadrupolar eléctrico ( $\theta_{\alpha\beta}$ )

$$\mu_a = \mu_a^0 + \alpha_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma} F'_{\alpha\beta} + \frac{1}{\omega} G'_{\alpha\beta} \dot{B}_\beta + \dots, \quad (\text{A.12})$$

$$m_\alpha = \mu_\alpha^0 - \frac{1}{\omega} G'_{\beta\alpha} \dot{F}_\alpha + \dots, \quad (\text{A.13})$$

$$\theta_{\alpha\beta} = \theta_{\alpha\beta}^0 + A'_{\gamma\beta\alpha} F_\gamma + \dots, \quad (\text{A.14})$$

con los campos externos estáticos eléctrico y magnético  $F_\beta$  y  $B_\beta$ , respectivamente (con  $\dot{F}_\beta$  y  $\dot{B}_\beta$  sus contra partes dinámicas); y el campo eléctrico gradiente  $F'_{\alpha\beta}$ .  $G'_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta\gamma}$  y  $\alpha_{\alpha\beta}$ , que son los tensores de polarizabilidad dipolo eléctrico-dipolo magnético, dipolo eléctrico-cuadrupolo eléctrico, y dipolo-dipolo eléctrico, respectivamente.  $\omega$  es la frecuencia de los campos dinámicos  $\dot{F}_\beta$  y  $\dot{B}_\beta$ . Los términos  $\mu_\alpha^0$ ,  $m_\alpha^0$ ,  $\theta_{\alpha\beta}^0$  representan a los momentos dipolares en ausencia de campos externos. Un desarrollo completo de las expresiones para los momentos dipolares puede ser visto en (Buckingham, 1997).

Las mediciones de la actividad óptica Raman pueden llevarse a cabo en diferentes geometrías experimentales (Polavarapu, 1990). En esta tesis, la configuración experimental correspondiente al equipo Raman usado y descrito en la sección 2.5 es esparcimiento Raman normal o a  $90^\circ$  con detección en retro-esparcimiento sin el empleo de un polarizador, y con luz incidente linealmente polarizada. Es por esto que la expresión de los factores de esparcimiento  $S_i$  tiene la siguiente forma:

$$S_i = 45(\alpha'_i)^2 + 7(\gamma'_i)^2. \quad (\text{A.15})$$

---

<sup>2</sup>La ROA es una técnica espectroscópica vibratoria que depende de la diferencia en la intensidad del esparcimiento Raman entre luz con polarización circular izquierda y derecha debido a la quiralidad molecular.

Debido a que se introduce luz linealmente polarizada y que el esparcimiento Raman no es analizado con un polarizador, la expresión para  $S_i$  corresponde a la suma de las intensidades  $I^R + I^L$ , es decir, no se está analizando la diferencia entre luz con polarización circular derecha  $I^R$  y luz con polarización circular izquierda  $I^L$ , como se hace en el caso de la actividad óptica Raman (Polavarapu, 1990).

La ecuación (A.15) queda descrita en términos de las invariantes de polarización, las cuales brindan información sobre la polarizabilidad de la molécula. En el caso de líquidos, debe considerarse el factor de corrección que considere las interacciones intermoleculares y los cambios que sufren la polarizabilidad y el campo eléctrico debido a la proximidad entre las moléculas. Estas funciones dependerán del índice de refracción del líquido en cuestión (Schrötter y Klöckner, 1979).

Las invariantes de polarización que aparecen en la ecuación (A.15) tienen la siguiente forma:

$$\alpha_i'^2 = \frac{1}{9} \left[ \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} + \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q_i} + \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial q_i} \right]^2, \quad (\text{A.16})$$

y

$$\begin{aligned} (\gamma_i')^2 = \frac{1}{2} & \left\{ \left[ \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} - \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q_i} \right]^2 + \left[ \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial q_j} - \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial q_i} \right]^2 + \right. \\ & \left. \left[ \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial q_i} - \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial q_i} \right]^2 + 6 \left[ \left( \frac{\partial \alpha_{xy}}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial q_i} \right)^2 + \left( \frac{\partial \alpha_{zx}}{\partial q_i} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

donde  $q_i$  son las coordenadas normales de la  $i$ -ésima vibración ( $\nu_i$ ). Las invariantes,  $\alpha'$  y  $\gamma'$ , son parte de las tres invariantes necesarias para expresar la intensidad Raman de una muestra que contiene moléculas orientadas aleatoriamente, estas son: la invariante isotrópica, y la anisotrópica simétrica y antisimétrica (Nafie, 2001).

Considerando que no hay degeneración del  $i$ -ésimo modo vibracional y que se tiene luz linealmente polarizada y detección en retro-esparcimiento, la sección transversal diferencial de esparcimiento Raman, para gases a baja presión, tiene la siguiente forma:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = \frac{2\pi^4}{45} \frac{h}{8\pi^2 c \nu_i} \frac{(\nu_o - \nu_i)^4 S_i}{\left[ 1 - \exp\left(\frac{-h c \nu_j}{kT}\right) \right]}, \quad (\text{A.18})$$

La ecuación (A.18) es útil debido a que permite calcular teóricamente el espectro Raman teniendo en cuenta la configuración experimental, de manera que los espectros experimental y teórico puedan ser comparados.

La sección transversal diferencial del esparcimiento Raman, ecuación (A.18), depende de la frecuencia de la fuente de excitación y de la temperatura a través de los términos  $(\nu_o - \nu_i)^4$  y  $\exp(hc\nu_i/k_B T)$ , respectivamente. Lejos de la resonancia de la frecuencia de excitación con las frecuencias de absorción electrónica de la molécula, las invariantes de polarización  $\alpha'_i$  y  $(\gamma'_i)^2$  son constantes. Las invariantes de polarización dejan de ser constantes cuando la dependencia con la frecuencia de la sección transversal de esparcimiento difiere de la relación  $(\nu_o - \nu_i)^4$ ; en este caso el tensor de polarizabilidad se vuelve asimétrico y un tercer invariante  $(\delta'_i)$  es introducido para el desarrollo riguroso de la resonancia (Schrötter y Klöckner, 1979). Esta tercer invariante de polarización esta compuesta por derivadas parciales de los elementos de los tensores presentados anteriormente para el caso general ((A.12), (A.13) y (A.14)). La forma de la tercer invariante de polarización puede consultarse en Polavarapu (1990).

La intensidad de una banda Raman en un frecuencia de excitación particular dependerá del grado en el cual una vibración particular modula la polarizabilidad molecular. Para una frecuencia  $\nu_0$ , la intensidad de la banda Raman  $I_{mn}$  observada sobre una unidad de ángulo sólido para una transición Raman entre los niveles de vibración  $m$  y  $n$  en el estado base tiene la siguiente forma:

$$I_{mn} = \sigma_{nm}^R N I_0 W(\Omega), \quad (\text{A.19})$$

donde  $\sigma_{nm}^R$  es la sección transversal diferencia Raman total para una molécula en fase gaseosa integrando sobre el ancho de banda del pico Raman;  $I_0$  la radiación incidente en un elemento de volumen;  $N$  es el número de moléculas esparcidoras; y  $W(\Omega)$  un parámetro que contiene la información sobre la geometría óptica, tal como el ángulo sólido de detección (Asher, 1988). A pesar de que la intensidad de una banda Raman depende de la sección transversal diferencial total, resulta de mayor utilidad el uso de la expresión para la sección transversal diferencial (A.18) ya que se adapta mejor a las limitaciones experimentales para la detección de señal Raman en un rango amplio de ángulos (Kotlarchyk, 1999).

## A.4 RESONANCIA PLASMÓNICA EN NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

En la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, siglas del nombre en inglés *Localized Surface Plamon Resonance*), los electrones de conducción en el metal son excitados en oscilaciones colectivas generando un campo electromagnético

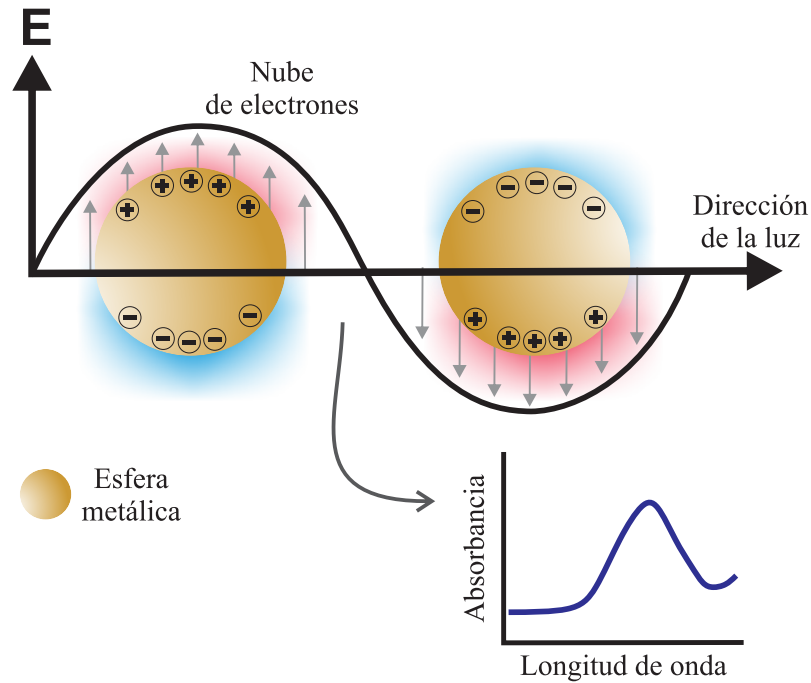


FIGURA A.3: Esquema de la resonancia de plasmón de superficie localizado. Un campo  $\mathbf{E}$  incide sobre una esfera metálica pequeña y desplaza a los electrones de conducción provocando que oscilen. La fuerza restauradora entre el núcleo y los electrones surge cuando la nube de electrones es desplazada de su posición original. El máximo en el espectro de absorbancia de las esferas metálicas corresponde a la resonancia plasmónica.

fuertemente localizado en la superficie de la nanopartícula metálica.

Como se muestra en la Figura A.3, cuando la nube de electrones se desplaza de su posición original surge una fuerza de restauración debido a la atracción entre los electrones y el núcleo, dando lugar a la oscilación de la nube de electrones.

A diferencia de los plasmones polaritones de superficie, los LSPRs pueden excitados directamente al irradiar directamente las nanopartículas metálicas.

La ecuación

$$E^2 \propto E_0^2 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m - 2\epsilon_0} \right|^2, \quad (\text{A.20})$$

describe la magnitud del campo eléctrico  $E$  en la superficie de una esfera metálica (de diámetro  $a \ll \lambda_0$ ) aislada con permitividad  $\epsilon_m$  que depende de la longitud de onda y que se encuentra inmersa en un dieléctrico ( $\epsilon_0$ ), todo esto debido a

un campo incidente de magnitud  $E_0$  (Schatz y Van Duyne, 2002). En el libro de Maier puede consultarse la resolución de este problema en la aproximación electrostática, en la cual se llega a que el potencial afuera de la esfera describe la superposición del campo aplicado y el de un dipolo localizado en el centro de la de la partícula  $\Phi_{afuera} \approx E_{inc} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$  (con  $\mathbf{p}$  el definido como momento dipolar). De este resultado se llega a que, la polarizabilidad de la esfera metálica definida a través de  $\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha_{esfera} \mathbf{E}_0$  tiene la siguiente forma:

$$\alpha_{esfera} = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (\text{A.21})$$

Es evidente que la polarizabilidad experimenta una resonancia intensa cuando  $|\epsilon + 2\epsilon_m|$  es un mínimo. Para el caso en que  $Im[\epsilon]$  varíe muy lentamente alrededor de la resonancia, la condición que debe cumplirse para tener resonancia en la esfera metálica se puede simplificar como

$$\epsilon_m(\omega_{LSPR}) = -2\epsilon_0. \quad (\text{A.22})$$

Por otro lado, dado que el modo dipolar del plasmón esta localizado a sub-longitud de onda, significa que la frecuencia de resonancia  $\omega_{LSPR}$  solo está determinada por el dieléctrico dentro de la zona del campo cercano de la partícula. Los cambios en el dieléctrico inducen adsorción de la molécula de interés en la superficie de la nanopartícula metálica, produciendo así un desplazamiento de la frecuencia de resonancia del plasmón (Nafie, 2001).

El fenómeno de de la resonancia del plasmón localizado lleva a una absorción selectiva y esparcimiento resonante de la radiación electromagnética, además de la generación de campos electromagnéticos intensos en la superficie de partículas metálicas nanométricas y de superficies metálicas nanoestructuradas.

La LSPR puede ser sintonizable mediante el control de la forma y el tamaño de las nanopartículas, así como de la elección del metal debido a sus características intrínsecas.

# BIBLIOGRAFÍA

---

- VIRTUAL SIMULATION LAB (2016), «Fundamentals and applications of density functional theory», URL <https://youtu.be/SXvhDLCycxc>.
- ABDELSALAM, M. E., S. MAHAJAN, P. N. BARTLETT, J. J. BAUMBERG y A. E. RUSSELL (2007), «SERS at Structured Palladium and Platinum Surfaces», *Journal of the American Chemical Society*, **129**(23), págs. 7399–7406.
- ADDISON, C. J. y A. G. BROLO (2006), «Nanoparticle-Containing Structures as a Substrate for Surface-Enhanced Raman Scattering», *Langmuir*, **22**(21), págs. 8696–8702.
- ANDERSSON, M. P. y P. UVDAL (2005), «New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p)», *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(12), págs. 2937–2941.
- AROCKIA JENCY, D., M. UMADEVI y G. V. SATHE (2015), «SERS detection of polychlorinated biphenyls using  $\beta$ -cyclodextrin functionalized gold nanoparticles on agriculture land soil», *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(4), págs. 377–383.
- ASHER, S. A. (1988), «UV Resonance Raman Studies of Molecular Structure and Dynamics: Applications in Physical and Biophysical Chemistry», *Annual Review of Physical Chemistry*, **39**(1), págs. 537–588.
- BAEYER, A. (1871), «Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen», *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **4**(2), págs. 555–558.
- BANALA, S., D. MAUREL, S. MANLEY y K. JOHANSSON (2012), «A caged, localizable rhodamine derivative for superresolution microscopy», *ACS Chemical Biology*, **7**(2), págs. 289–293.
- BECKE, A. D. (1993), «Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange», *The Journal of Chemical Physics*, **98**(7), págs. 5648–5652.



- BIRKE, R. L. y J. R. LOMBARDI (2018), «TDDFT Study of Charge-Transfer Raman Spectra of 4-Mercaptopyridine on Various ZnSe Nanoclusters as a Model for the SERS of 4-Mpy on Semiconductors», *Journal of Physical Chemistry C*, **122**(9), págs. 4908–4927.
- BLETSSOU, A. A., J. JEON, J. HOLLENDER, E. ARCHONTAKI y N. S. THOMAIDIS (2015), «Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **66**, págs. 32–44.
- BREHM, M. y M. THOMAS (2019), «Computing Bulk Phase Resonance Raman Spectra from ab Initio Molecular Dynamics and Real-Time TDDFT», *Journal of Chemical Theory and Computation*, **15**(7), págs. 3901–3905.
- BUCKINGHAM, A. (1997), «Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces», *Optical, Electric and Magnetic Properties of Molecules*, **12**, págs. 155–190.
- CAMPION, A. y P. KAMBHAMPATI (1998), «Surface-enhanced Raman scattering», *Chemical society reviews*, **27**(4), págs. 241–250.
- CAO, M., S. CHENG, X. ZHOU, Z. TAO, J. YAO y L.-J. FAN (2011), «Preparation and surface-enhanced Raman performance of electrospun poly(vinyl alcohol)/high-concentration-gold nanofibers», *Journal of Polymer Research*, **19**(1), pág. 9810.
- CHEESEMAN, J. R. y M. J. FRISCH (2011), «Basis Set Dependence of Vibrational Raman and Raman Optical Activity Intensities», *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(10), págs. 3323–3334.
- CHEESEMAN, J. R., M. S. SHAIK, P. L. POPELIER y E. W. BLANCH (2011), «Calculation of Raman optical activity spectra of methyl- $\beta$ -d-glucose incorporating a full molecular dynamics simulation of hydration effects», *Journal of the American Chemical Society*, **133**(13), págs. 4991–4997.
- CHEUNG, W., I. T. SHADI, Y. XU y R. GOODACRE (2010), «Quantitative analysis of the banned food dye sudan-1 using surface enhanced raman scattering with multivariate chemometrics», *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(16), págs. 7285–7290.
- CHOI, S.-M. y C.-Y. MA (2007), «Structural characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) using circular dichroism and Raman spectroscopy», *Food Chemistry*, **102**(1), págs. 150–160.

- DE LUCA, E., M. REDAELLI, C. ZAFFINO y S. BRUNI (2018), «A SERS and HPLC study of traditional dyes from native Chinese plants», *Vibrational Spectroscopy*, **95**, págs. 62–67.
- DEBLONDE, T., C. COSSU-LEGUILLE y P. HARTEMANN (2011), «Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature», *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **214**(6), págs. 442–448.
- DEL CORRO, E., M. TARAVILLO, J. GONZÁLEZ y V. G. BAONZA (2011), «Raman characterization of carbon materials under non-hydrostatic conditions», *Carbon*, **49**(3), págs. 973–979.
- DIMPE, K. M. y P. N. NOMNGONGO (2016), «Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **82**, págs. 199–207.
- DRESSELHAUS, M. S., A. JORIO y R. SAITO (2010), «Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy», *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **1**(1), págs. 89–108.
- DUAN, G., H. FANG, C. HUANG, S. JIANG y H. HOU (2018), «Microstructures and mechanical properties of aligned electrospun carbon nanofibers from binary composites of polyacrylonitrile and polyamic acid», *Journal of Materials Science*, **53**(21), págs. 15 096–15 106.
- DZENIS, Y. (2004), «Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology», *Science*, **304**(5679), págs. 1917 LP – 1919.
- EKABUTR, P., W. KLINKAJON, P. SANGSANOH, O. CHAILAPAKUL, P. NIAMLANG, T. KHAMPIENG y P. SUPAPHOL (2018), «Electrospinning: a carbonized gold/graphene/PAN nanofiber for high performance biosensing», *Analytical Methods*, **10**(8), págs. 874–883.
- FERRARI, A. C. (2007), «Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects», *Solid State Communications*, **143**(1), págs. 47–57, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807002967>.
- FERRARI, A. C., J. C. MEYER, V. SCARDACI, C. CASIRAGHI, M. LAZZERI, F. MAURI, S. PISCANEC, D. JIANG, K. S. NOVOSELOV, S. ROTH y A. K. GEIM (2006), «Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers», *Physical Review Letters*, **97**(18), pág. 187 401.
- FERRARI, A. C. y J. ROBERTSON (2000), «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon», *Physical Review B*, **61**(20), págs. 14 095–14 107.

- FRENS, G. (1973), «Controlled nucleation for the particle size in monodisperse gold suspensions», *Nature Physical Science*, **241**, págs. 20–22.
- GAVRILESCU, M., K. DEMNEROVÁ, J. AAMAND, S. AGATHOS y F. FAVA (2015), «Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in bio-monitoring, ecological risks and bioremediation», *New Biotechnology*, **32**(1), págs. 147–156.
- GEISSEN, V., H. MOL, E. KLUMPP, G. UMLAUF, M. NADAL, M. VAN DER PLOEG, S. E. VAN DE ZEE y C. J. RITSEMA (2015), «Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management», *International Soil and Water Conservation Research*, **3**(1), págs. 57–65.
- GERSTEN, J. I. (1980), «The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering», *The Journal of Chemical Physics*, **72**(10), págs. 5779–5780.
- GOUGH, K. M., C. LUPINETTI y R. DAWES (2004), «Computation and interpretation of Raman scattering intensities», *Journal of Computational Methods in Sciences and Engineering*, **4**, págs. 597–609.
- GREINER, A. y J. WENDORFF (2007), «Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers», *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(30), págs. 5670–5703.
- GUILLOT, N. y M. L. DE LA CHAPELLE (2012), «The electromagnetic effect in surface enhanced Raman scattering: Enhancement optimization using precisely controlled nanostructures», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **113**(18), págs. 2321–2333.
- HAKONEN, A., P. O. ANDERSSON, M.Æk Schmidt@, T. RINDZEVICIUS y M. KÄLL (2015), «Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review», *Analytica Chimica Acta*, **893**, págs. 1–13.
- HAO, E. y G. C. SCHATZ (2004), «Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers», *Journal of Chemical Physics*, **120**(1), págs. 357–366.
- HE, D., B. HU, Q.-F. YAO, K. WANG y S.-H. YU (2009), «Large-Scale Synthesis of Flexible Free-Standing SERS Substrates with High Sensitivity: Electrospun PVA Nanofibers Embedded with Controlled Alignment of Silver Nanoparticles», *ACS Nano*, **3**(12), págs. 3993–4002.
- HE, X., Q. LAN, S. ZHAO, J. LIU, C. ZHANG, B. CHEN, M. CHEN y M. SONG (2019), «Investigation on the Performance Improvement of Polyacrylonitrile-Derived Flexible Electrospun Carbon Nanofiber Mats», *Applied Sciences*, **9**(18), pág. 3683.

- HU, S., K. EVANS, D. CRAW, K. REMPEL, J. BOURDET, J. DICK y K. GRICE (2015), «Raman characterization of carbonaceous material in the Macraes orogenic gold deposit and metasedimentary host rocks, New Zealand», *Ore Geology Reviews*, **70**, págs. 80–95.
- HUG, H., M. LOS, W. HIRT y K. M. DEBATIN (1999), «Rhodamine 110-linked amino acids and peptides as substrates to measure caspase activity upon apoptosis induction in intact cells», *Biochemistry*, **38**(42), págs. 13 906–13 911.
- JEANMAIRE, D. L. y R. P. VAN DUYNÉ (1977), «Surface raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **84**(1), págs. 1–20.
- JEANNOT, V., J. M. SALMON, M. DEUMIÉ y P. VIALLET (1997), «Intracellular accumulation of rhodamine 110 in single living cells», *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, **45**(3), págs. 403–412.
- JENKINS, A. L., R. A. LARSEN y T. B. WILLIAMS (2005), «Characterization of amino acids using Raman spectroscopy», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **61**(7), págs. 1585–1594.
- JENSEN, L., C. M. AIKENS y G. C. SCHATZ (2008), «Electronic structure methods for studying surface-enhanced Raman scattering», *Chemical Society Reviews*, **37**(5), págs. 1061–1073.
- JENSEN, L. y G. C. SCHATZ (2006), «Resonance Raman Scattering of Rhodamine 6G as Calculated Using Time-Dependent Density Functional Theory», *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(18), págs. 5973–5977.
- JIANG, J., S. WANG, H. DENG, H. WU, J. CHEN y J. LIAO (2018), «Rapid and sensitive detection of uranyl ion with citrate-stabilized silver nanoparticles by the surface-enhanced Raman scattering technique», *Royal Society Open Science*, **5**(11).
- JRADI, F. M. y L. D. LAVIS (2019), «Chemistry of Photosensitive Fluorophores for Single-Molecule Localization Microscopy», *ACS Chemical Biology*, **14**(6), págs. 1077–1090.
- KAGAN, M. R. y R. L. MCCREERY (1994), «Reduction of Fluorescence Interference in Raman Spectroscopy via Analyte Adsorption on Graphitic Carbon», *Analytical Chemistry*, **66**(23), págs. 4159–4165.
- KHIN, M. M., A. S. NAIR, V. J. BABU, R. MURUGAN y S. RAMAKRISHNA (2012), «A review on nanomaterials for environmental remediation», *Energy Environmental Science*, **5**(8), págs. 8075–8109.

- KLAMERTH, N., S. MALATO, M. I. MALDONADO, A. AGÜERA y A. R. FERNÁNDEZ-ALBA (2010), «Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater», *Environmental Science and Technology*, **44**(5), págs. 1792–1798.
- KNIGHT, D. S. y W. B. WHITE (1989), «Characterization of diamond films by Raman spectroscopy», *Journal of Materials Research*, **4**(2), págs. 385–393.
- KOTLARCHYK, M. (1999), «Scattering Theory», Elsevier, Oxford, págs. 2074–2084, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012226680300274X>.
- KUMAR, C. S. (2012), *Raman spectroscopy for nanomaterials characterization*, tomo 9783642206, Springer Science & Business Media.
- KUMAR, J., R. MAHAKUD, O. PRAKASH y S. K. DIXIT (2013), «Effect of pump beam resonator on the performance of narrow line-width Rhodamine 110 dye laser», *Optics Laser Technology*, **45**, págs. 373–378.
- KUMAR, S., W. AHLAWAT, G. BHANJANA, S. HEYDARIFARD, M. M. NAZHAD y N. DILBAGHI (2014), «Nanotechnology-based water treatment strategies», *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**(2), págs. 1838–1858.
- KUPFER, S., M. WÄCHTLER, J. GUTHMULLER, J. POPP, B. DIETZEK y L. GONZÁLEZ (2012), «A novel Ru(II) polypyridine black dye investigated by resonance Raman spectroscopy and TDDFT calculations», *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(37), págs. 19 968–19 977.
- LAKOWICZ, J. R. (2013), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, third edit edición, Springer science business media.
- LE RU, E. C., E. BLACKIE, M. MEYER y P. G. ETCHEGOIN (2007), «Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study», *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(37), págs. 13 794–13 803.
- LE RU, E. C., P. G. ETCHEGOIN y M. MEYER (2006), «Enhancement factor distribution around a single surface-enhanced Raman scattering hot spot and its relation to single molecule detection», *Journal of Chemical Physics*, **125**(20), págs. 1–14.
- LEE, C., W. YANG y R. G. PARR (1988), «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density», *Physical Review B*, **37**(2), págs. 785–789.

- LESZCZYNSKI, J., A. KACZMAREK-KEDZIERA, T. PUZYN, M. G. PAPADOPOULOS, H. REIS y M. K. SHUKLA (2017), *Handbook of computational chemistry*, Springer Science & Business Media.
- LI, K., M. I. STOCKMAN y D. J. BERGMAN (2003), «Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens», *Physical Review Letters*, **91**(22), págs. 1–4.
- LI, X., M. CAO, H. ZHANG, L. ZHOU, S. CHENG, J.-L. YAO y L.-J. FAN (2012), «Surface-enhanced Raman scattering-active substrates of electrospun polyvinyl alcohol/gold–silver nanofibers», *Journal of Colloid and Interface Science*, **382**(1), págs. 28–35.
- LITTI, L. y M. MENEGHETTI (2019), «Predictions on the SERS enhancement factor of gold nanosphere aggregate samples», *Physical Chemistry Chemical Physics*, **21**(28), págs. 15 515–15 522.
- LIU, Y. y H. GAO (2020), «Raman: Theory», Último acceso: 20 de mayo, 2021, URL <https://chem.libretexts.org/@go/page/1850>.
- LLORCA, M., D. LUCAS, L. FERRANDO-CLIMENT, M. BADIA-FABREGAT, C. CRUZ-MORATÓ, D. BARCELÓ y S. RODRÍGUEZ-MOZAZ (2016), «Suspect screening of emerging pollutants and their major transformation products in wastewaters treated with fungi by liquid chromatography coupled to a high resolution mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, **1439**, págs. 124–136.
- LOMBARDI, J. R. y R. L. BIRKE (2008), «A Unified Approach to Surface-Enhanced Raman Spectroscopy», *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(14), págs. 5605–5617.
- LÓPEZ-DOVAL, J. C., C. C. MONTAGNER, A. F. DE ALBURQUERQUE, V. MOSCHINI-CARLOS, G. UMBUZEIRO y M. POMPÊO (2017), «Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment», *Science of the Total Environment*, **575**, págs. 1307–1324.
- LUIS MALVAR, J., J. LUIS SANTOS, J. MARTÍN, I. APARICIO y E. ALONSO (2020), «Occurrence of the main metabolites of pharmaceuticals and personal care products in sludge stabilization treatments», *Waste Management*, **116**, págs. 22–30.
- LUO, H., Y. HUANG, K. LAI, B. A. RASCO y Y. FAN (2016), «Surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanoparticles for rapid detection of phosmet and thiabendazole residues in apples», *Food Control*, **68**, págs. 229–235.
- MAIER, S. A. (2007), *Plasmonics: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media.

- MAUTER, M. S. y M. ELIMELECH (2008), «Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials», *Environmental Science Technology*, **42**(16), págs. 5843–5859.
- MEDDERS, G. R. y F. PAESANI (2015), «Infrared and raman spectroscopy of liquid water through "first-principles" many-body molecular dynamics», *Journal of Chemical Theory and Computation*, **11**(3), págs. 1145–1154.
- MELANITIS, N., P. L. TETLOW y C. GALIOTIS (1996), «Characterization of PAN-based carbon fibres with laser Raman spectroscopy», *Journal of Materials Science*, **31**(4), págs. 851–860.
- MIRANDA-GARCÍA, N., S. SUÁREZ, B. SÁNCHEZ, J. M. CORONADO, S. MALATO y M. I. MALDONADO (2011), «Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant», *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**(3-4), págs. 294–301.
- MJ, F. (2016), «Gaussian 09, Revision A.02 (Wallingford CT: Gaussian Inc.)», .
- MOHMOOD, I., C. B. LOPES, I. LOPES, I. AHMAD, A. C. DUARTE y E. PEREIRA (2013), «Nanoscale materials and their use in water contaminants removal—a review», *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(3), págs. 1239–1260.
- MORELLI, L., S. Z. ANDREASEN, C. B. JENDRESEN, A. T. NIELSEN, J. EMNÉUS, K. ZÓR y A. BOISEN (2017), «Quantification of a bacterial secondary metabolite by SERS combined with SLM extraction for bioprocess monitoring», *Analyst*, **142**(23), págs. 4553–4559.
- MOSKOVITS, M. (1985), «Surface-enhanced spectroscopy», *Reviews of Modern Physics*, **57**(3), págs. 783–826.
- MULLIN, J., N. VALLEY, M. G. BLABER y G. C. SCHATZ (2012), «Combined quantum mechanics (TDDFT) and classical electrodynamics (Mie Theory) methods for calculating surface enhanced raman and hyper-raman spectra», *Journal of Physical Chemistry A*, **116**(38), págs. 9574–9581.
- MURRAY, J. S. y K. SEN (1996), *Molecular electrostatic potentials: concepts and applications*, Elsevier.
- NAFIE, L. A. (2001), «Theory of Raman Scattering», *PRACTICAL SPECTROSCOPY SERIES*, **28**, págs. 1–10.
- NEUGEBAUER, J., M. REIHER, C. KIND y B. A. HESS (2002), «Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for

- Buckminsterfullerene», *Journal of Computational Chemistry*, **23**(9), págs. 895–910.
- NIE, S. y S. R. EMORY (1997), «Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering», *Science*, **275**(5303), págs. 1102–1106.
- ONG, T. T., E. W. BLANCH y O. A. JONES (2020), «Surface Enhanced Raman Spectroscopy in environmental analysis, monitoring and assessment», *Science of the Total Environment*, **720**, pág. 137 601.
- PATNAIK, P. (2010), *Emerging Pollutants*, Crc Press.
- PEKSA, V., M. JAHN, L. ŠTOLCOVÁ, V. SCHULZ, J. PROŠKA, M. PROCHÁZKA, K. WEBER, D. CIALLA-MAY y J. POPP (2015), «Quantitative SERS analysis of azorubine (E 122) in sweet drinks», *Analytical Chemistry*, **87**(5), págs. 2840–2844.
- PISANO, E., C. E. GARCIA-ORTIZ, F. ARMENTA-MONZON, M. GARCIA-MENDEZ y V. COELLO (2018), «Efficient and directional excitation of surface plasmon polaritons by oblique incidence on metallic ridges», *Plasmonics*, **13**(6), págs. 1935–1940.
- PÓCSIK, I., M. HUNDHAUSEN, M. KOÓS y L. LEY (1998), «Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite», *Journal of Non-Crystalline Solids*, **227-230**, págs. 1083–1086.
- POLAVARAPU, P. L. (1990), «Ab initio vibrational Raman and Raman optical activity spectra», *The Journal of Physical Chemistry*, **94**(21), págs. 8106–8112.
- PRIETO-RODRIGUEZ, L., S. MIRALLES-CUEVAS, I. OLLER, A. AGÜERA, G. L. PUMA y S. MALATO (2012), «Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations», *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, págs. 131–137.
- QU, X., J. BRAME, Q. LI y P. J. J. ALVAREZ (2013), «Nanotechnology for a Safe and Sustainable Water Supply: Enabling Integrated Water Treatment and Reuse», *Accounts of Chemical Research*, **46**(3), págs. 834–843.
- RAGHAV, M., S. EDEN, K. MITCHELL y B. WITTE (2013), «Contaminants of Emerging Concern in Water», URL <http://hdl.handle.net/10150/325905>.
- RAMAKRISHNA, S., K. FUJIHARA, W.-E. TEO, T. YONG, Z. MA y R. RAMASESHAN (2006), «Electrospun nanofibers: solving global issues», *Materials Today*, **9**(3), págs. 40–50.
- RAMAN, C. y K. KRISHNAN (1928), «Polarisation of scattered light-quanta», *Nature*, **122**(3066), págs. 169–169.



- RICCI, M., C. LOFRUMENTO, M. BECUCCI y E. M. CASTELLUCCI (2018), «The Raman and SERS spectra of indigo and indigo-Ag<sub>2</sub> complex: DFT calculation and comparison with experiment», *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **188**, págs. 141–148.
- ROBLES-MOLINA, J., F. J. LARA-ORTEGA, B. GILBERT-LÓPEZ, J. F. GARCÍA-REYES y A. MOLINA-DÍAZ (2014), «Multi-residue method for the determination of over 400 priority and emerging pollutants in water and wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, **1350**, págs. 30–43.
- SANCI, R. y M. VOLKAN (2009), «Surface-enhanced Raman scattering (SERS) studies on silver nanorod substrates», *Sensors and Actuators B: Chemical*, **139**(1), págs. 150–155.
- SAVITZKY, A. y M. J. E. GOLAY (1964), «Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.», *Analytical Chemistry*, **36**(8), págs. 1627–1639.
- SCHATZ, G. C. y R. P. VAN DUYN (2002), «Handbook of vibrational spectroscopy», *New York: Wiley*, **1**, pág. 759.
- SCHATZ, G. C., M. A. YOUNG y R. P. VAN DUYN (2006), «Electromagnetic mechanism of SERS», *Topics in Applied Physics*, **103**, págs. 19–46.
- SCHRÖTTER, H. y H. KLÖCKNER (1979), «Raman scattering cross sections in gases and liquids», en *Raman spectroscopy of gases and liquids*, Springer, págs. 123–166.
- SHARMA, Y. C., V. SRIVASTAVA, V. K. SINGH, S. N. KAUL y C. H. WENG (2009), «Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater», *Environmental Technology*, **30**(6), págs. 583–609.
- SHIBATA, A., K. FURUKAWA, H. ABE, S. TSUNEDA y Y. ITO (2008), «Rhodamine-based fluorogenic probe for imaging biological thiol», *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **18**(7), págs. 2246–2249.
- SMEKAL, A. (1923), «Zur quantentheorie der dispersion», *Naturwissenschaften*, **11**(43), págs. 873–875.
- SMITH, E. y G. DENT (2005), *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, Wiley Online Library.
- SOLÍS, D. M., J. M. TABOADA, F. OBELLEIRO, L. M. LIZ-MARZÁN y F. J. GARCÍA DE ABAJO (2017), «Optimization of Nanoparticle-Based SERS Substrates through Large-Scale Realistic Simulations», *ACS Photonics*, **4**(2), págs. 329–337.

- SUN, L., Z. ZHANG, S. WANG, J. ZHANG, H. LI, L. REN, J. WENG y Q. ZHANG (2008), «Effect of pH on the Interaction of Gold Nanoparticles with DNA and Application in the Detection of Human p53 Gene Mutation», *Nanoscale Research Letters*, **4**(3), pág. 216.
- TANG, W., D. B. CHASE y J. F. RABOLT (2013), «Immobilization of Gold Nanorods onto Electrospun Polycaprolactone Fibers Via Polyelectrolyte Decoration—A 3D SERS Substrate», *Analytical Chemistry*, **85**(22), págs. 10 702–10 709.
- TAO, C. A., Q. AN, W. ZHU, H. YANG, W. LI, C. LIN, D. XU y G. LI (2011), «Cucurbit[n]urils as a SERS hot-spot nanocontainer through bridging gold nanoparticles», *Chemical Communications*, **47**(35), págs. 9867–9869.
- TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., L. (), «Xanthene Dyes», URL <https://www.tcichemicals.com/OP/en/c/13001>.
- TRAN, N. H., M. REINHARD y K. Y. H. GIN (2018), «Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review», *Water Research*, **133**, págs. 182–207.
- TUINSTRAN, F. y J. KOENIG (1970), «Raman Spectrum of Graphite», *Journal of Chemical Physics*, **53**(3), págs. 1126–1130.
- VERLICCHI, P., A. GALLETTI, M. PETROVIC y D. BARCELÓ (2010), «Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options», *Journal of Hydrology*, **389**(3-4), págs. 416–428.
- VIRKLER, K. y I. K. LEDNEV (2008), «Raman spectroscopy offers great potential for the nondestructive confirmatory identification of body fluids», *Forensic Science International*, **181**(1), págs. e1–e5.
- VOSGRÖNE, T. y A. J. MEIXNER (2004), «Surface and resonance enhanced micro-Raman spectroscopy of xanthene dyes at the single-molecule level», *Journal of Luminescence*, **107**(1), págs. 13–20.
- WAHADOSZAMEN, M., A. RAHAMAN, N. M. R. HOQUE, A. I TALUKDER, K. M. ABEDIN y A. F. HAIDER (2015), «Laser Raman spectroscopy with different excitation sources and extension to surface enhanced raman spectroscopy», *Journal of Spectroscopy*, **2015**.
- WANG, J., C. CAI, Z. ZHANG, C. LI y R. LIU (2020), «Electrospun metal-organic frameworks with polyacrylonitrile as precursors to hierarchical porous carbon and composite nanofibers for adsorption and catalysis», *Chemosphere*, **239**, pág. 124 833.

- WANG, X., Y. DU, H. ZHANG, Y. XU, Y. PAN, T. WU y H. HU (2014), «Fast enrichment and ultrasensitive in-situ detection of pesticide residues on oranges with surface-enhanced Raman spectroscopy based on Au nanoparticles decorated glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate material», *Food Control*, **46**, págs. 108–114.
- WANG, Y., S. SERRANO y J. J. SANTIAGO-AVILÉS (2003), «Raman characterization of carbon nanofibers prepared using electrospinning», *Synthetic Metals*, **138**(3), págs. 423–427.
- WATANABE, H., N. HAYAZAWA, Y. INOUE y S. KAWATA (2005), «DFT vibrational calculations of Rhodamine 6G adsorbed on silver: Analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy», *Journal of Physical Chemistry B*, **109**(11), págs. 5012–5020.
- WEN, Z.-Q., G. LI y D. REN (2011), «Detection of Trace Melamine in Raw Materials Used for Protein Pharmaceutical Manufacturing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) with Gold Nanoparticles», *Applied Spectroscopy*, **65**(5), págs. 514–521.
- WILLE, K., H. F. DE BRABANDER, L. VANHAECKE, E. DE WULF, P. VAN CAETER y C. R. JANSSEN (2012), «Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **35**, págs. 87–108.
- WU, D. Y., S. DUAN, B. REN y Z. Q. TIAN (2005), «Density functional theory study of surface-enhanced Raman scattering spectra of pyridine adsorbed on noble and transition metal surfaces», *Journal of Raman Spectroscopy*, **36**(6-7), págs. 533–540.
- WUITHSCHICK, M., A. BIRNBAUM, S. WITTE, M. SZTUCKI, U. VAINIO, N. PINNA, K. RADEMANN, F. EMMERLING, R. KRAEHNERT y J. POLTE (2015), «Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis», *ACS Nano*, **9**(7), págs. 7052–7071.
- XU, H., J. AIZPURUA, M. KÄLL y P. APELL (2000), «Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering», *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, **62**(3 B), págs. 4318–4324.
- XU, H., E. J. BJERNELD, M. KÄLL y L. BÖRJESSON (1999), «Spectroscopy of single hemoglobin molecules by surface enhanced raman scattering», *Physical Review Letters*, **83**(21), págs. 4357–4360.

- XU, Y., F. Y. KUTSANEDZIE, M. HASSAN, J. ZHU, W. AHMAD, H. LI y Q. CHEN (2020), «Mesoporous silica supported orderly-spaced gold nanoparticles SERS-based sensor for pesticides detection in food», *Food Chemistry*, **315**.
- YAN, L. Z., F. YAN y Y. JIANNIAN (2007), «A New Approach for Non-destructive Detection of Dye Molecules by Combination of Terahertz Time-domain Spectra and Raman Spectra», .
- YE, Y., J. CHEN, Q. DING, D. LIN, R. DONG, L. YANG y J. LIU (2013), «Sea-urchin-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag particles: an efficient SERS substrate for detection of organic pollutants», *Nanoscale*, **5**(13), págs. 5887–5895.
- ZENIN, V. A., C. E. GARCIA-ORTIZ, A. B. EVLYUKHIN, Y. YANG, R. MALUREANU, S. M. NOVIKOV, V. COELLO, B. N. CHICHKOV, S. I. BOZHEVOLNYI, A. V. LAVRINENKO *et al.* (2020), «Engineering nanoparticles with pure high-order multipole scattering», *ACS Photonics*, **7**(4), págs. 1067–1075.
- ZHANG, C.-L., K.-P. LV, H.-P. CONG y S.-H. YU (2012a), «Nanoparticle Assemblies: Controlled Assemblies of Gold Nanorods in PVA Nanofiber Matrix as Flexible Free-Standing SERS Substrates by Electrospinning (Small 5/2012)», *Small*, **8**(5), pág. 647.
- ZHANG, F. y M. P. SRINIVASAN (2008), «Layer-by-layer assembled gold nanoparticle films on amine-terminated substrates», *Journal of Colloid and Interface Science*, **319**(2), págs. 450–456.
- ZHANG, L., X. GONG, Y. BAO, Y. ZHAO, M. XI, C. JIANG y H. FONG (2012b), «Electrospun nanofibrous membranes surface-decorated with silver nanoparticles as flexible and active/sensitive substrates for surface-enhanced Raman scattering», *Langmuir*, **28**(40), págs. 14 433–14 440.
- ZHANG, Y., Y. TENG, Y. QIN, Z. REN y Z. WANG (2020), «Determination of Ciprofloxacin in Fish by Surface-Enhanced Raman Scattering Using a Liquid-Liquid Self-Assembled Gold Nanofilm», *Analytical Letters*, **53**(4), págs. 660–670.
- ZHAO, L. L., L. JENSEN y G. C. SCHATZ (2006), «Surface-enhanced raman scattering of pyrazine at the junction between two Ag 20 nanoclusters», *Nano Letters*, **6**(6), págs. 1229–1234.
- ZHOU, S., G. ZHOU, S. JIANG, P. FAN y H. HOU (2017), «Flexible and refractory tantalum carbide-carbon electrospun nanofibers with high modulus and electric conductivity», *Materials Letters*, **200**, págs. 97–100.

# RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

---

Fabiola Armenta Monzon

Candidata para obtener el grado de  
Doctora en Ingeniería Física

Universidad Autónoma de Nuevo León  
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Tesis: FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS SERS  
PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

## Biografía

Datos personales: Nacida en Ensenada, Baja California el 25 de agosto de 1988, hija de Patricia Monzón Gallegos y José Martín Armenta Sánchez.

Educación: *Licenciada en Física* por la Universidad Autónoma de Baja California (UABC). *Maestra en Ciencias* con orientación en *Óptica Física* por el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California.

Experiencia profesional: Asistente de investigación en CICESE, Unidad foránea Monterrey, de 2017 a 2019. En este periodo se colaboró en los siguientes trabajos: asistente técnico en el trabajo reportado por Zenin *et al.* (2020); coautora en la publicación de Pisano *et al.* (2018); coautora y ponente de la presentación oral en el *International Materials Research Congress* del trabajo titulado *Spectrally and temporally resolved fluorescence of Nitrogen-Vacancy centers by leakage radiation microscopy (simA1-abs034)*. Estancia de investigación de tres meses en el Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) en 2019, de la cual se derivó el trabajo *Color centers in boron nitride microparticles as single-photon emitters at room temperatura (LXII-1178)* presentado en el *Congreso Nacional de Física* en 2019, participando como coautora.

# PRODUCTIVIDAD ACADÉMICA

---

## Artículos científicos

1. ARMENTA-MONZÓN, F., AGUILAR-HERNÁNDEZ, I., GARCÍA-GARCÍA, A., HOLMBERG, S., PISANO, E., MORALES-LUNA, G., ... & ORNELAS-SOTO, N. (2019). «Characterization of Rhodamine 110 adsorbed on carbon-based electrospun nanofibers decorated with gold nanoparticles by Raman spectroscopy and SERS». *Materials Research Express*, **6**(12), 125012.  
URL: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab53f0>
2. PISANO, E., GARCIA-ORTIZ, C. E., ARMENTA-MONZON, F., GARCIA - MENDEZ, M., & COELLO, V. (2018). «Efficient and directional excitation of surface plasmon polaritons by oblique incidence on metallic ridges». *Plasmonics*, **13**(6), págs. 1935-1940.  
URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-018-0708-4>

## Participación en congresos/conferencias

1. **Congreso Nacional de Física 2017**  
Póster 1: *Excitación direccional eficiente de plasmones polaritones de superficie mediante incidencia oblicua de luz en crestas metálicas* (M3C041).  
Póster 2: *Acoplamiento de la fluorescencia de nanodiamantes con centros N-V con plasmones de superficie* (M3C054).  
Octubre 2017. Monterrey, Nuevo León.
2. **8o. Foro de Divulgación Científica y Tecnológica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la UANL**  
Primer lugar en el concurso de pósters.  
Póster: *Acoplamiento de la fluorescencia de nanodiamantes con centros N-V con plasmones de superficie*.  
Febrero 2018. San Nicolás de los Garza, Nuevo León.  
URL: <http://www.fcfm.uanl.mx/es/noticia/2660>.

**3. Congreso Nacional de Física 2018**

Presentación oral: *Detección del estado anapolo de anillos de silicio mediante diagramas de esparcimiento en campo lejano* (SMF-1332).

Octubre 2018. Puebla, Puebla.

**4. International conference of nanotechnology, Tec.Nano**

Presentación oral: *Detection of the anapole state of silicon rings by far-field scattering radiation diagrams* (NDV-03).

Noviembre 2018. Monterrey, Nuevo León.

**5. International Materials Research Congress**

Presentación oral: *Spectrally and temporally resolved fluorescence of nitrogen-vacancy centers by leakage radiation microscopy* (simA1-abs034).

Agosto 2019. Cancún, Quintana Roo.

**6. Congreso Nacional de Física 2019**

Póster: *Color centers in boron nitride microparticles as single-photon emitters at room temperature* (M101178).

Octubre 2019. Villahermosa, Tabasco.

**Participación en talleres****1. Taller de óptica cuántica.**

CICESE Unidad Foránea Monterrey

Presentación oral: *Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons coupled by fluorescence of nitrogen-vacancy centers.*

Noviembre 2017. Apodaca, Nuevo León.

**Estancias de investigación****1. Desarrollo de trabajo técnico como asistente de investigación.**

Institución: Centro de investigación científica y de educación superior de Ensenada, Baja California, (CICESE) Unidad foránea Monterrey

Periodo: 2017 a 2019.

Investigador responsable: Dr. César E. García-Ortíz.

Productos:

- PISANO, E., GARCIA-ORTIZ, C. E., ARMENTA-MONZON, F., GARCIA-MENDEZ, M., & COELLO, V. (2018). «Efficient and directional excitation of surface plasmon polaritons by oblique incidence on metallic ridges». *Plasmonics*, **13**(6), págs. 1935-1940.

URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-018-0708-4>

- ZENIN, V. A., GARCIA-ORTIZ, C. E., EVLYUKHIN, A. B., YANG, Y., MALUREANU, R., NOVIKOV, S. M., ... & MORTENSEN, N. A. (2020). «Engineering nanoparticles with pure high-order multipole scattering». *ACS Photonics*, **7**(4), págs. 1067-1075.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.0c00078>.

## 2. Fabricación de sustratos con emisores de fotones individuales.

Institución: Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) de la Universidad Autónoma de San Luís Potosí (UASLP).

Proyecto: *Fabricación y caracterización de dispositivos emisores de fotones individuales de nitruro de boro hexagonal en resonadores plasmónicos y ópticos*.

Investigador responsable: Dr. Edgar A. Cerda Méndez.

Duración: 3 meses, de marzo a mayo 2019.

Productos:

- Póster (M101178) presentado en el Congreso Nacional de Física 2019.

## 3. Desarrollo de trabajo experimental.

Institución: Centro del agua para América Latina y el Caribe (CAALCA), Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey Campus Monterrey  
Periodo: 2019 a 2021.

Investigadora responsable: Dra. Nancy Ornelas Soto.

Productos:

- ARMENTA-MONZÓN, F., AGUILAR-HERNÁNDEZ, I., GARCÍA -GARCÍA, A., HOLMBERG, S., PISANO, E., MORALES-LUNA, G., ... & ORNELAS-SOTO, N. (2019). «Characterization of Rhodamine 110 adsorbed on carbon -based electrospun nanofibers decorated with gold nanoparticles by Raman spectroscopy and SERS». *Materials Research Express*, **6**(12), 125012.  
URL: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab53f0>