

## Introducción

En 1974 aparece una publicación en la que se dan a conocer resultados que indicaban un aumento inexplicable de la intensidad del espectro Raman de la molécula de piridina depositada sobre un electrodo de plata, altamente rugoso<sup>[1]</sup>. Tres años más tarde, fueron publicadas<sup>[2, 3]</sup> investigaciones más precisas del aumento de la intensidad de los espectros Raman, de la piridina y otras moléculas, que confirmaron el descubrimiento de un nuevo fenómeno físico, hoy conocido como *scattering de Raman amplificado por la superficie*. En inglés el acrónimo es SERS (surface-enhanced Raman scattering), el mismo que usaremos en castellano, ya que, además de ser una abreviatura, se ha convertido en un nombre propio. Hoy en día, existen miles de publicaciones sobre SERS ([www.spectroscopynow.com/coi/cda/home.cda?chId=6](http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/home.cda?chId=6)), ya sean monografías con artículos seleccionados<sup>[4, 5]</sup> o libros<sup>[6, 7]</sup>.

Desde el principio, se observó que el nuevo fenómeno físico no estaba limitado al scattering de la luz, sino que se manifestaba como amplificación de señales ópticas en todas las espectroscopías: absorción, emisión y scattering, y en todas las regiones del espectro electromagnético, extendiéndose también a la óptica no-lineal. Así, el nombre genérico es *espectroscopía amplificada por superficie*<sup>[8]</sup>. También se vislumbró el papel determinante que juegan los plasmones localizados de superficie (PLS), que pueden excitarse en metales como la plata, el oro y el cobre (también los metales alcalinos)<sup>[9]</sup>. Las propiedades de estos permiten que sus nanoestructuras sostengan PLS en la región visible del espectro electromagnético, facultando, así, el aumento de las intensidades espectrales de las moléculas adsorbidas en la superficie y abriendo las puertas a múltiples aplicaciones<sup>[10]</sup>.

En 1997 se publicaron dos trabajos en los que haciendo uso de PLS se alcanzaba el límite de detección analítica, el *espectro de una molécula aislada*<sup>[11, 12]</sup>, situando al SERS como la primera técnica capaz de obtener el espectro vibracional de una molécula. La detección de una sola molécula (DUM) usando fluorescencia, era ya parte del arsenal analítico y es, actualmente, una técnica muy utilizada para aquellas que presentan fluorescencia<sup>[13]</sup>.

Los trabajos editados establecían, además, el papel que juegan las nanoestructuras como centros de concentración del campo eléctrico, particularmente, los agregados de nanopartículas de plata y oro, que se convierten, en ese momento, en el motor del trabajo experimental. Estos puntos de amplificación del campo eléctrico local, que son responsables del gran aumento en la intensidad que se observa en el campo lejano, se han denominado *hot spots* o *puntos calientes*<sup>[7]</sup>. Un requisito fundamental para las aplicaciones de los mismos es el control de las resonancias entre nanoestructuras de plata u oro, que es posible si se mantienen las

distancias mínimas entre ellas<sup>[14]</sup>. En resumen, el SERS es, simplemente, la amplificación de la señal óptica (*scattering* inelástico de la molécula) debida a los plasmones localizados existentes en nanoestructuras.

Esta explicación permite distinguir dos tipos de amplificaciones: una *promedio* y una puntual de alta eficiencia en los denominados *puntos calientes*. La fabricación y medición de campo electromagnético en *puntos calientes* es, hoy, objeto de intensa investigación y, no hace mucho tiempo, se ha obtenido por primera vez el tamaño de uno de ellos (15 nm)<sup>[14]</sup>. Esto ha contribuido al desarrollo de un campo nuevo en la física: la *plasmónica*, o manipulación de la radiación electromagnética usando nanoestructuras metálicas.

El origen plasmónico del SERS (y, en general, de la espectroscopía amplificada por superficie) ha permitido focalizar la parte experimental en la fabricación de nanoestructuras que pueden sostener PLS (principalmente plata y oro). Recientemente, el acoplamiento plasmónico-molecular ha sido demostrado teórica y experimentalmente en nanopartículas de oro<sup>[15]</sup>. El factor de amplificación (FA) que se obtiene, a una determinada frecuencia de excitación, va a depender de la función dieléctrica del metal, la forma y tamaño de las nanopartículas, y de su empaquetamiento, así como, de las propiedades dieléctricas del medio que envuelve a las nanoestructuras. Es necesario, además, tener presente que, adicionalmente, las propiedades espectrales de las moléculas que están interactuando con las nanopartículas metálicas, *química* o *físicamente*, pueden ser alteradas. Estas variaciones se observarán en los espectros SERS, de tal manera que estos pueden contener información adicional, amplificada por los plasmones, sobre las interacciones molécula-nanoestructura u otros cambios moleculares inducidos por la radiación incidente (foto-isomerización, foto-disociación, etc.). Por ejemplo, es común observar en los espectros SERS variaciones en relación a los espectros de la molécula aislada debido a que la adsorción molecular en las superficies metálicas puede llevar a la formación de un enlace químico nuevo (metal-molécula), y el espectro SERS tendrá que ser el del correspondiente complejo. Es fácil ver que el volumen electrónico puede ser deformado por interacciones con la nanoestructura, y, correspondientemente esto se reflejará en el cambio de la polarizabilidad con la coordenada normal, es decir, en la magnitud de la intensidad relativa del espectro SERS. Otro ejemplo común en SERS es el correspondiente a la dispersión de los espectros fuera, cerca de la resonancia o en resonancia con la frecuencia de excitación externa, dando origen a espectros Raman pre-resonantes o resonantes (Raman resonante), que pueden presentar intensidades relativas muy diferentes.

El espectro vibracional constituye la huella digital de una molécula y, por tanto, es usado en la caracterización y en la determinación analítica de compuestos y grupos funcionales. Esto ha impulsado a registrar y compilar una extensa base de datos de espectros vibracionales de moléculas orgánicas e inorgánicas a cuya aparición acompaña la edición de muchos libros sobre el tema. Así, el primer libro sobre espectroscopía amplificada por superficie versa sobre las vibraciones moleculares *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*<sup>[6]</sup>.

El presente proyecto tiene como objetivo ofrecer el primer texto en lengua castellana de este nuevo fenómeno físico, el SERS, desde un punto de vista teórico y fenomenológico. En la parte teórica haremos evidente la relación SERS-plasmónica. En la parte experimental se pretende ilustrar la fabricación de nanoestructuras y proporcionar una guía para la interpretación de los espectros SERS. Estos, al igual que los espectros Raman no amplificados, pueden ser particularmente complejos al conjugarse las posibles contribuciones en las diversas situaciones experimentales, como pueden ser las resonancias múltiples, la polarización de la luz, las orientaciones moleculares o la fotoquímica en la superficie metálica. Los problemas prácticos de interpretación serán ilustrados con ejemplos específicos desarrollados en nuestros grupos de investigación. Además, incorporaremos un capítulo especial sobre fluorescencia aumentada por superficie (FAS), en inglés SEF, acrónimo de *Surface Enhanced Fluorescence*, una técnica que promete tener mucha influencia en el desarrollo de aplicaciones como sensores para la detección de moléculas biológicas.

## EL LIBRO EN UNA PINCELADA

Es necesario empezar con una definición, lo más clara posible, del fenómeno que vamos a describir. Del mismo modo que para obtener el espectro de una molécula se observa la interacción de esta con la luz; en SERS/SEF las partes que interaccionan son: la *molécula*, la *nanoestructura metálica*, y la *radiación electromagnética* que usaremos para la excitación. Obviamente, si uno de estos elementos no está presente, la observación no puede clasificarse como SERS/SEF y no será parte de la discusión de este libro. Así, por ejemplo, el extenso campo de moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas lisas, no-radiativas, es muy importante y extenso, pero no forma parte del fenómeno SERS/SEF.

La descripción clásica y cuántica de la *radiación electromagnética* forma parte de todos los libros de óptica y textos de estudio de físico-química y física elemental; por eso nos limitaremos a citar esta literatura, de todos conocida.

La *molécula*, su identificación y análisis, son el objetivo central de la espectroscopía SERS/SEF. La estructura molecular y sus propiedades en la aproximación adiabática son parte del programa de física, química y biología en todas las universidades. No obstante, el scattering inelástico de la radiación electromagnética, en particular, el que contiene la información vibracional que da origen a los espectros Raman, es el objeto de estudio en SERS, lo que requiere una detallada explicación del origen de los mismos. Esto se desarrollará en el segundo capítulo del libro. De forma similar, los espectros de fluorescencia molecular son el objeto de estudio del fenómeno SEF y, correspondientemente, la fluorescencia ocupará un capítulo aparte.

No todas las *nanoestructuras* metálicas pueden ser consideradas apropiadas para el SERS/SEF. Las propiedades excluyentes más importantes del metal son su constante dieléctrica y su habilidad de sostener plasmones localizados de superficie capaces de irradiar. Esto explica que metales como la plata y el oro sean los usados más frecuentemente en SERS y los usados *exclusivamente* en la detección de una

molécula aislada. Las moléculas pueden interactuar con muchas nanoestructuras no-metálicas para formar complejos que alteran la estructura electrónica del adsorbato y, por tanto, cambian las propiedades del scattering inelástico (en intensidad, frecuencias y ancho de banda); estas observaciones, que son también objeto de la espectroscopía de Raman no deben ser incluidas dentro del SERS y no serán objeto de discusión en este libro. La teoría de las nanoestructuras que producen SERS/SEF será el objeto del primer capítulo. Esta es, básicamente, una parte de la electrodinámica (ecuaciones de Maxwell) aplicada a nanoestructuras metálicas (nanopartículas de diferente forma y agregados de ellas). La parte experimental, es decir, la fabricación de nanoestructuras para SERS/SEF se verá en un capítulo separado (capítulo tercero), con ejemplos ilustrativos de un campo que está expandiéndose rápidamente.

El capítulo cuarto muestra de forma práctica ejemplos del análisis de los experimentos SERS/SEF, que pretenden ilustrar como el espectro que se registra en campo lejano de la radiación electromagnética proveniente del complejo luz-molécula-nanoestructura contiene la información, no solo de la molécula en cuestión, sino también de sus interacciones electrónicas, tanto con la nanoestructura, como con la excitación electromagnética inicial. El libro se cierra con una discusión del fenómeno de la fluorescencia amplificada por superficie, FAS (SEF), la que también se conoce como fluorescencia amplificada por metales, FAM (MEF).

## REFERENCIAS

- [1] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J. y MCQUILLAN, A. J. «Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode». *Chem Phys Lett FIELD Full Journal Title: Chemical Physics Letters*. 26 (1974), pp. 163-166.
- [2] ALBRECHT, M. G. y CREIGHTON, J. A. «Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode». *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977), pp. 5215-5217.
- [3] JEANMAIRE, D. L. y VAN DUYN, R. P. «Surface Raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, y aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode». *Journal of Electroanalytical Chemistry y Interfacial Electrochemistry* 84 (1977), pp. 1-20.
- [4] CHANG, R. K. y FURTAK, T. E. *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, 1982.
- [5] KERKER, M. (ed.). *Selected Papers on Surface-enhanced Raman Scattering*, Bellingham, 1990.
- [6] AROCA, R. *Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [7] LE RU, E. C. y ETCHEGOIN, P. G. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy (and related plasmonic effects)*, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [8] MOSKOVITS, M. «Surface-enhanced spectroscopy». *Reviews of Modern Physics* 57 (1985), pp. 783-826.
- [9] NOGUEZ, C. «Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape y Physical Environment». *Journal of Physical Chemistry C*. 111 (2007), pp. 3806-3819.

- [10] ANKER, J. N., HALL, W. P., LYYRES, O., SHAH, N. C., ZHAO, J. y VAN DUYN, R. P. «Biosensing with plasmonic nanosensors». *Nature Materials*. 7 (2008), pp. 442-453.
- [11] KNEIPP, K., WANG, Y., KNEIPP, H., PERELMAN, L. T., ITZKAN, I., DASARI, R. R. y FELD, M. S. «Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)». *Physical Review Letters*. 78 (1997), pp. 1667-1670.
- [12] NIE, S. y EMORY, S. R. «Probing single molecules y single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering». *Science* (Washington, D C). 275 (1997), pp. 1102-1106.
- [13] TAMARAT, P., MAALI, A., LOUNIS, B. y ORRIT, M. «Ten years of single-molecule spectroscopy». *Journal of Physical Chemistry A*. 104 (2000), pp. 1-16.
- [14] CANG, H., LABNO, A., LU, C. G., YIN, X. B., LIU, M., GLADDEN, C., LIU, Y. M. y ZHANG, X. «Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging». *Nature*. 469 (2011), pp. 385-388.
- [15] NI, W., AMBJÖRNSSON, T., APELL, S. P., CHEN, H. y WANG, J. «Observing Plasmonic-Molecular Resonance Coupling on Single Gold Nanorods». *Nano Letters*. 10 (2010), pp. 77-84.