

# ***FUNDAMENTOS Y APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN SISTEMAS ELECTROQUIMICOS***

***Gabriela I. Lacconi***

INFIQC, Depto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias  
Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba,  
Argentina.

- **Espectroscopía Raman**

- Fundamentos, ventajas y aplicaciones

- **Espectroscopía SERS**

- Fundamentos y características experimentales

- Mecanismos de exaltación SERS

- Recientes desarrollos y aplicaciones

- **Caracterización de la electrodeposición metálica**

- Electrodeposición de Ag en presencia de TU

- Electrodeposición de Cu en presencia de APC

- **Proyección futura de SERS con nanoestructuras**

**ESPECTROSCOPIA  
VIBRACIONAL**

Identificación química y estructural de moléculas e iones adsorbidos sobre superficies.

Investigación de reacciones químicas y electroquímicas en interfaces.

Huella digital de especies adsorbidas y de su entorno local

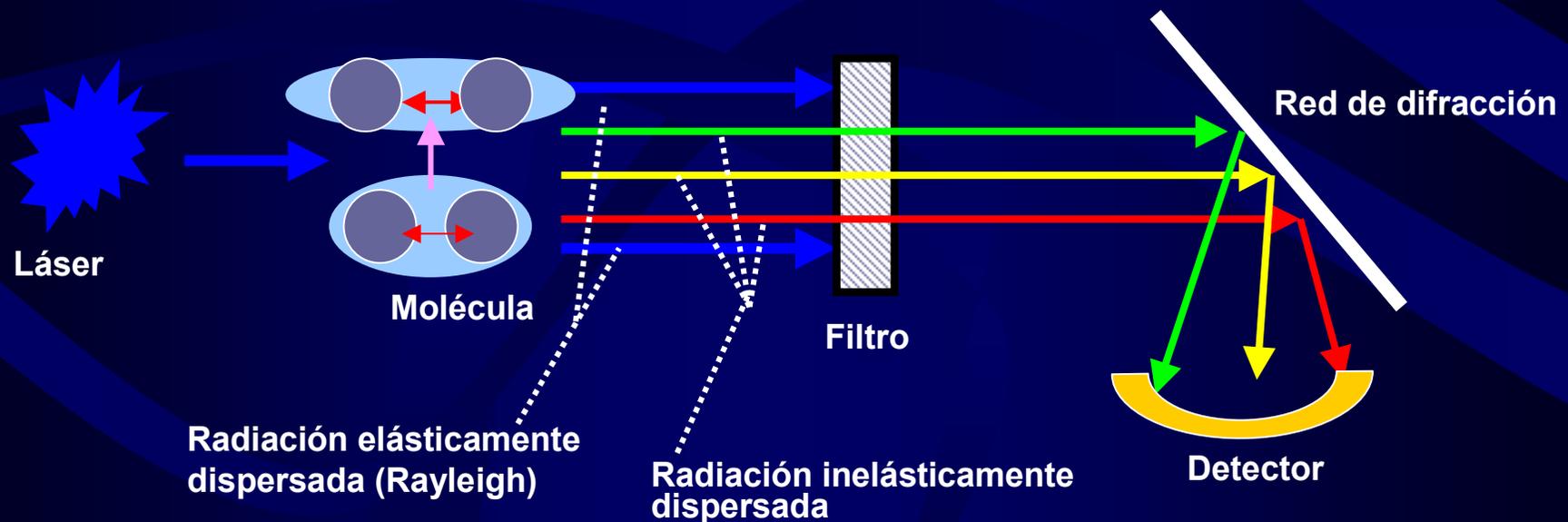
**ELECTROQUÍMICA**

## ⇒ *Efecto Raman*

Interacción de la molécula con el fotón incidente en un evento de dispersión inelástica.

*desplazamiento Raman*: energía involucrada en los cambios de estados vibracionales de las moléculas ( $E_v$ ) = CAMBIO EN LA POLARIZABILIDAD MOLECULAR.

$$E_v = E_i - E_s$$



**Polarizabilidad  $\alpha$ :** Valor del momento dipolar inducido dividido por la fuerza del campo eléctrico que causa el dipolo inducido. “Efecto cuántico”

$$P = \alpha E$$

**Teoría electromagnética clásica:**

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t$$

además:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left( \frac{\delta\alpha_n}{\delta r} \right) r_n \cos 2\pi\nu_n t$$

equilibrio + mov. rotacionales/vibracionales

$r_n$  : máximo desplazamiento de los átomos involucrados

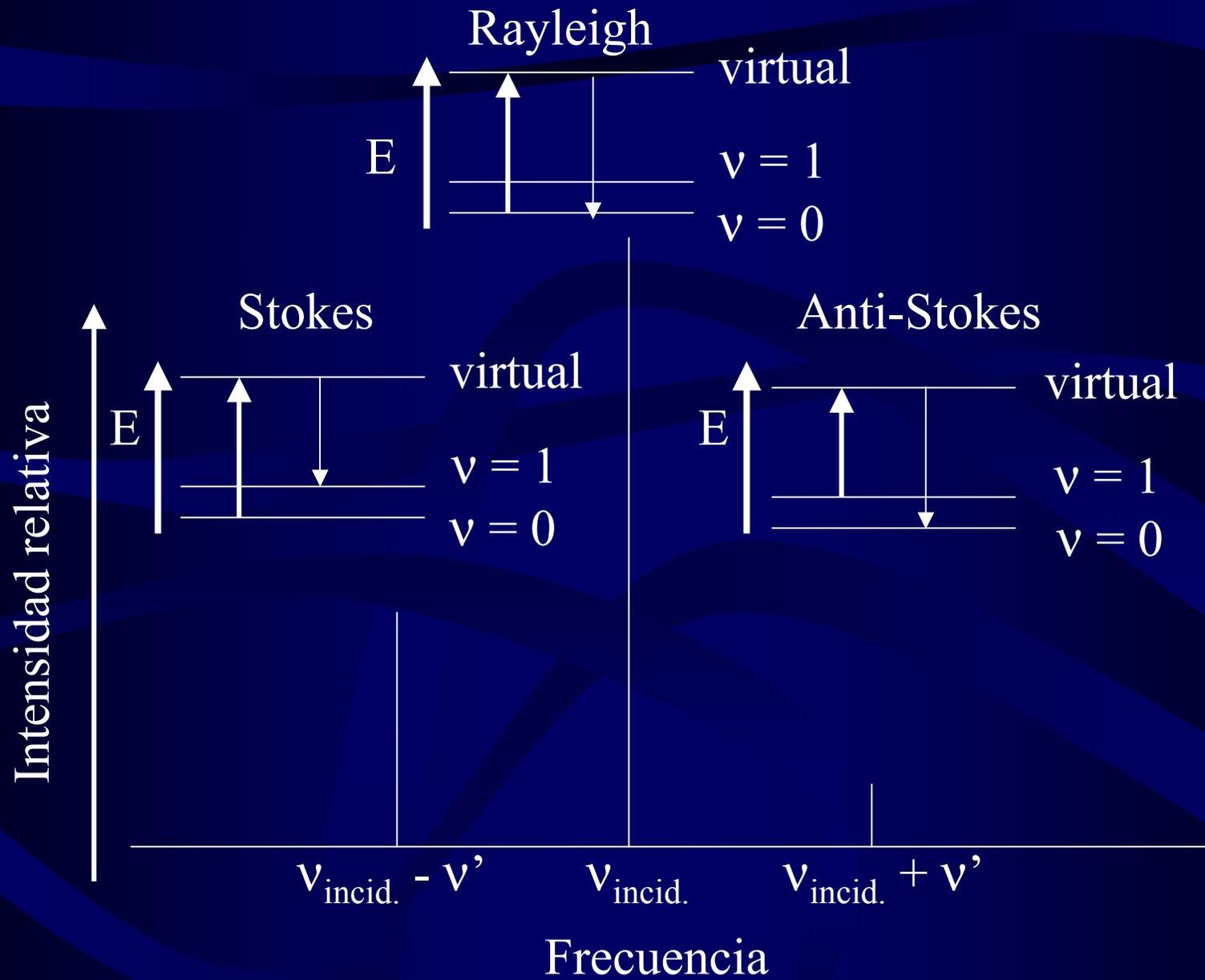
$$P = E_0 \alpha_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} E_0 \sum \left( \frac{\delta\alpha_n}{\delta r} \right) r_n \left\{ \cos 2\pi(\nu - \nu_n)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_n)t \right\}$$

Rayleigh

$\neq 0$

Stokes

Anti-Stokes



*Espectro Raman =>*

Representación de la *intensidad*  
*Raman* vs el *desplazamiento Raman*

*Modos vibracionales*

**Activos en IR** => la vibración debe  
causar un cambio en el momento dipolar  
permanente de la molécula

**Activos en Raman** => la polarizabilidad  
de la molécula debe cambiar durante la  
vibración

### ***Ventajas de la espectroscopía Raman:***

- Preparación de la muestra
- In-situ en tiempo real
- No destructivo ni intrusivo
- Soluciones acuosas
- Ventanas de vidrio y fibras
- Muestras sólidas, líquidas y gases, transparentes u opacas y de cualquier tamaño
- Espectros con buena resolución
- Intervalo espectral accesible amplio
- Altas y bajas temperaturas

### ***Desventajas:***

- Baja sección eficaz Raman

## Aplicaciones de la espectroscopía Raman

### Análisis cualitativo

**Compuestos Inorgánicos:** enlaces metal-ligandos:  $100$  to  $700\text{ cm}^{-1}$   
(composición e identificación de distintas fases en minerales, semiconductores).

**Compuestos Orgánicos:** grupos funcionales, sensible a la geometría y ambiente (monitoreo de reacciones, polímeros, colorantes).

**Moléculas biológicas:** muestras pequeñas, mínima sensibilidad hacia la interferencia con el agua, detalle espectral, sensibilidad conformacional y ambiental (proteínas, composición intra-celular).

**Análisis cuantitativo:** no es fácil

# SERS (Surface Enhancement of Raman Scattering)

Fleischmann, Hendra y Mc. Quillan<sup>1</sup>  
(1974)

SERS de Piridina/Ag  
magnif.  $I_{\text{SERS}} 10^6$

**SERS**

→ Ciencia de superficies - Espectroscopía vibracional

Alta sensibilidad

- diagnóstico in-situ
- identidad química
- estructura molecular
- orientación de especies superficiales

interfases

electroquímica

biológica

otros ambientes

## Características experimentales de SERS<sup>2-7</sup>

- Diferentes moléculas adsorbidas sobre distintas superficies
- Intensificaciones  $10^6 \rightarrow$  Ag, Cu, Au, rugosidad submicroscópica
- Intensificaciones  $> 10^6 \rightarrow$  superficies con rugosidad a escala atómica
- Interfases S/L, S/G y S/S. Moléculas adsorbidas en la primer capa, efecto de largo alcance (10 nm)
- *Nuevos modos vibracionales* debido a la presencia de la superficie
- Perfil de excitación ( $I$  vs  $\nu$ )  $\neq f(\nu)^4$
- $I(\text{SERS})$  y frecuencias de bandas vibracionales dependen del potencial del electrodo, metal, tipo de superficie,  $E$  incidente, etc.

2- R.K. Chang, T.E. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York (1982).

3- J.A. Creighton, *Spectroscopy of Surfaces*, J. Wiley & Sons, Chichester (1988)

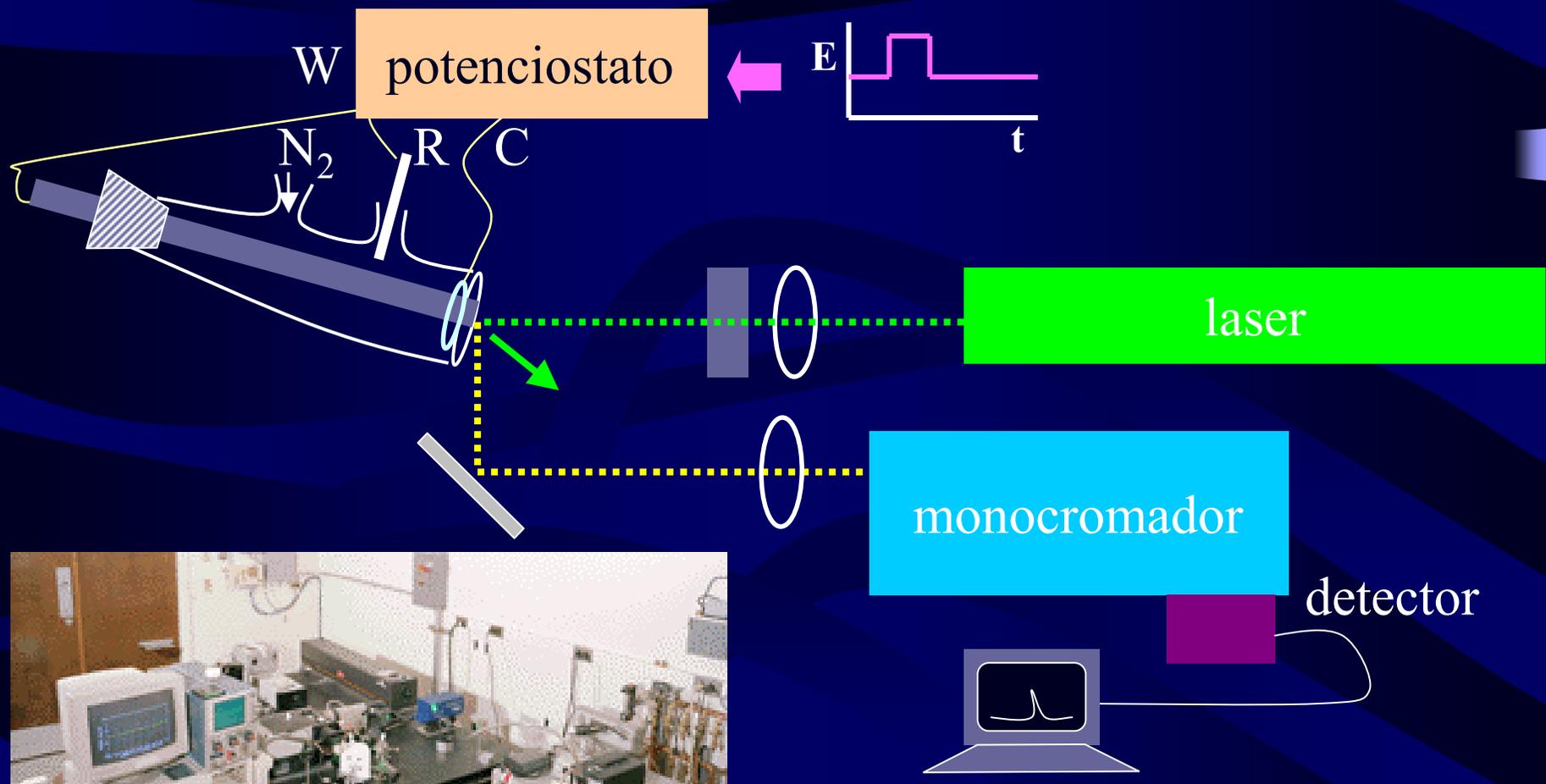
4- R.L. Birke, J.R. Lombardi, *Spectroelectrochemistry, Theory and Practice*, Plenum Press (1988)

5- B. Pettinger, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, VCH, New York (1992)

6- M.J. Weaver, S. Zou, H.Y. Chan, *Anal. Chem.* 72, 38A (2000)

7- C. Della Védova, G.I. Lacconi, *Electroquímica y Electrocatalisis, Capítulo 15, Espectroscopía Raman*, e-libro net, Buenos Aires (2003)

# Arreglo experimental electroquímico



## Mecanismos de exaltación SERS

Efecto electro-  
magnético (EM)

Rugosidad a nanoescala (10-100 nm)

Interacción entre la molécula adsorbida y el campo electromagnético de los plasmones superficiales

Efecto químico (CT)

Rugosidad a escala atómica (adátomos, escalones, esquinas o vacancias)

Asociado con transiciones electrónicas entre el adsorbato y los estados superficiales del metal (efectos mecánico-cuánticos)

Formación de enlaces químicos/complejos de transferencia de carga

## Recientes desarrollos y aplicaciones



### sustratos

Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru, semiconductores, polímeros, películas orgánicas, crist. líq.

Coloides, nanopartículas (80-100 nm), nanofibras sobre capas autoensambladas.

### técnicas

Microscopía Raman confocal. Nuevos detectores CCD (imágenes) Fibras ópticas (alta sensibilidad). ATR-Raman. SNOM (res. espacial ~ 20 nm). SERS de una molécula.

### teoría

Cálculos computacionales químico-cuánticos ab-initio. Nuevas teorías del efecto SERS.

# Caracterización de la electrodeposición metálica

SERS in-situ



Participación de aditivos en el mecanismo

Agentes abrillantadores y niveladores

Moléculas orgánicas

- Modifican la cinética de nucleación y crecimiento de los cristales metálicos
- Modifican las propiedades y morfología de los depósitos metálicos

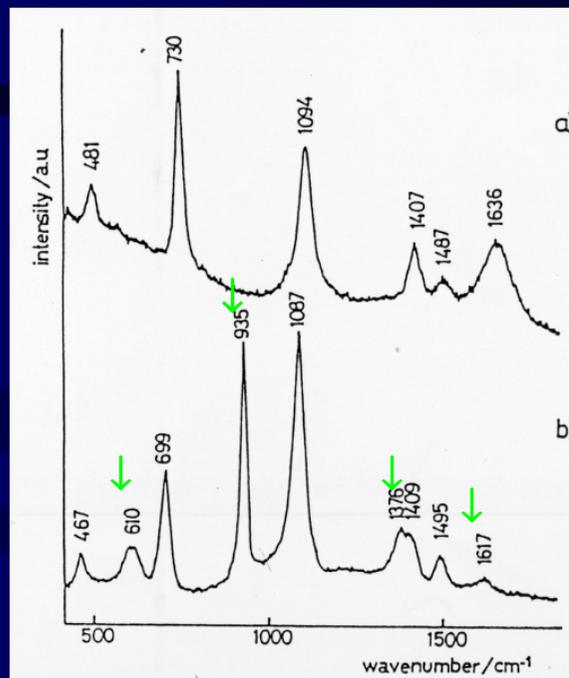
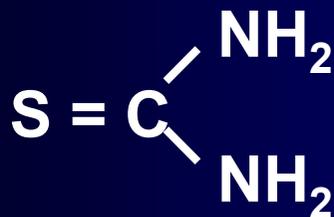
Naturaleza de la interacción entre moléculas y la superficie del metal

Mecanismo de acción de aditivos

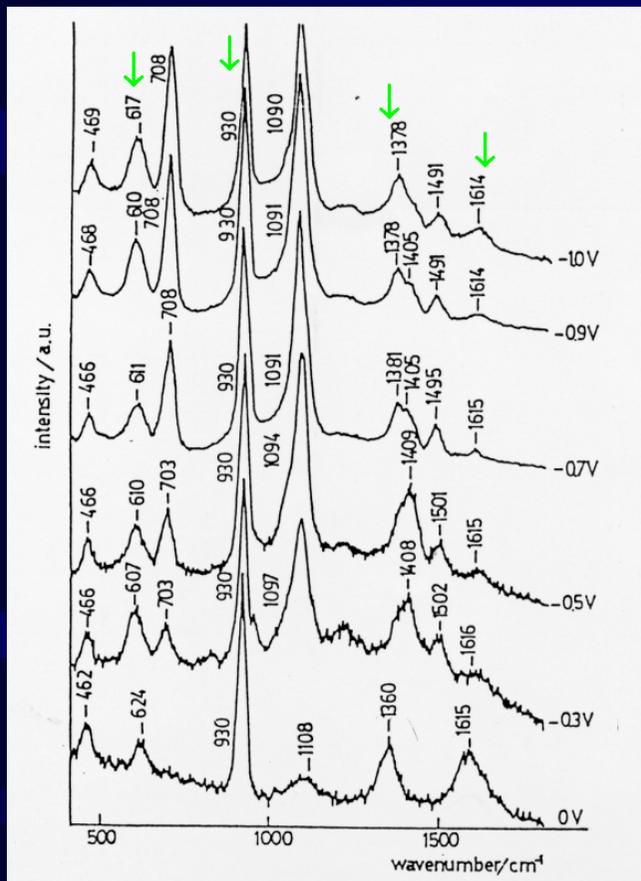


Espectroscopía SERS

# Electrodeposición de Ag en solución HClO<sub>4</sub> y tiourea(TU)



IR TU(s) cm <sup>-1</sup>	Raman TU(sol.) cm <sup>-1</sup>	IR ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (s) cm <sup>-1</sup>	Asignaciones	SERS/Ag -0,7V cm <sup>-1</sup>
488	482	--	deformac. NCN	<u>467</u>
--	--	--	deformac. SCNN fuera del plano	<b>610</b>
--	--	625	v <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	--
730	730	--	estiramiento C=S	<u>699</u>
--	--	928	v <sub>1</sub> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>935</b>
1083	1095	--	estiramiento NCN + rocking NH <sub>2</sub>	<u>1087</u>
1380	--	--	estir. NCN y C=S	<b>1376</b>
1417	1405	--	estir. sim. NCN	1409
1470	1487	--	estir. antisim. NCN	1495
1610	--	--	deformac. NH <sub>2</sub>	<b>1617</b>
1625	1638	--	scissor NH	--



## SERS de TU durante la electrodeposición de Ag

$\Delta\nu$  ( 466  $\text{cm}^{-1}$ )

$\Delta\nu$  ( 708  $\text{cm}^{-1}$ )

$\Delta\nu$  (1090  $\text{cm}^{-1}$ )

adsorción perpendicular a la sup. vía átomo de S  
 disminución del orden de enlace C=S  
 modificación de enlaces C=S y C-N

Nuevas  
bandas

930  $\text{cm}^{-1}$

1378  $\text{cm}^{-1}$

1615  $\text{cm}^{-1}$

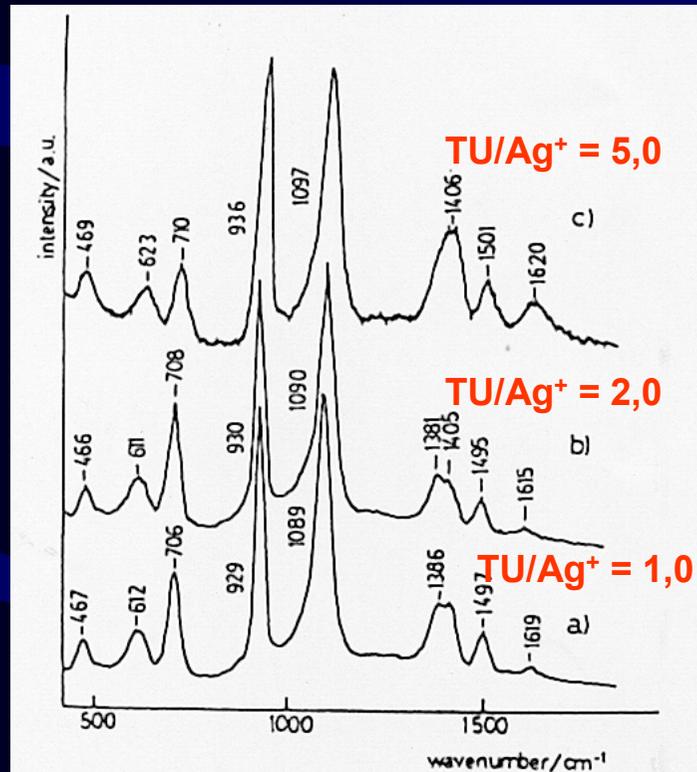
610  $\text{cm}^{-1}$

coadsorción de  $\text{ClO}_4^-$  a través de los grupos  $-\text{NH}_2$

aumento de la baja polarizabilidad por la adsorción  
 indicador de la orientación de la mol. adsorbida

\*Imagen del dipolo  $\perp$  a la sup. dentro del metal  $\Rightarrow \alpha \uparrow \uparrow$   
 cuando TU se encuentra acostada paralela a la superficie

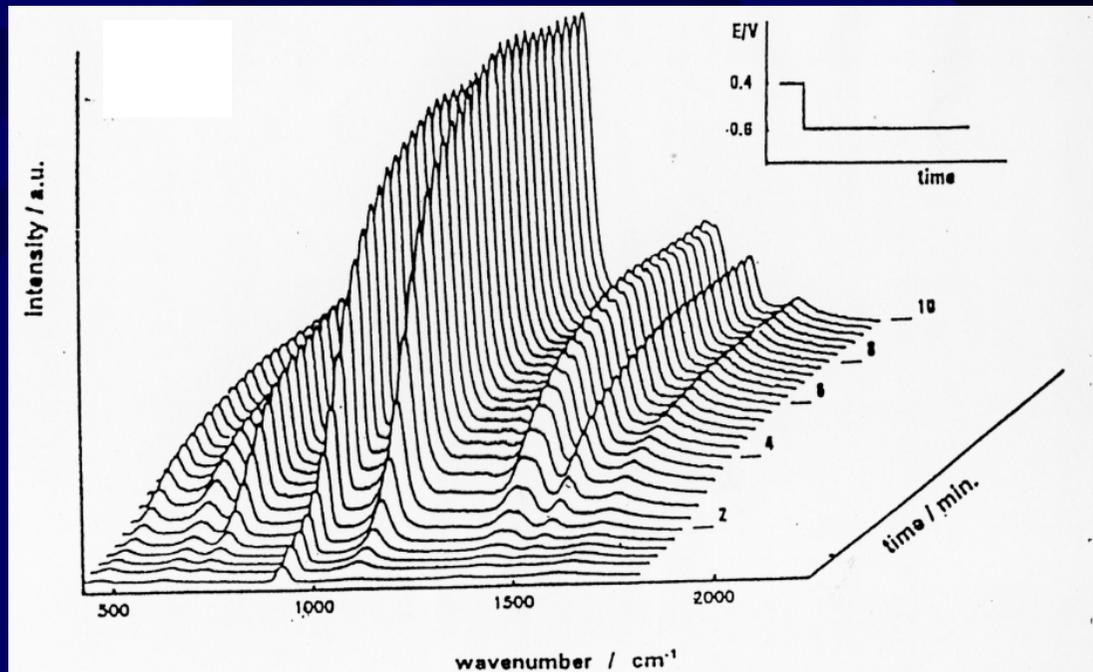
## SERS de TU durante la deposición de Ag/C



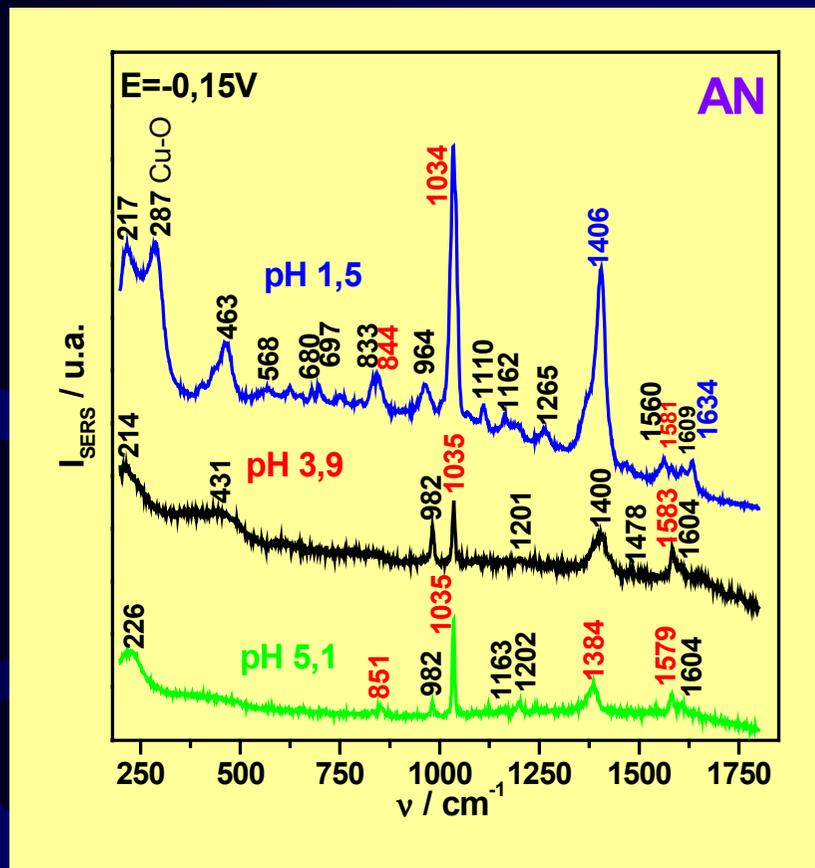
- La morfología de los depósitos depende de la [TU].

- Aunque la [TU] y E determinen que diferentes especies pueden ser reducidas, SERS → TU y ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

## Dependencia ISERS con el tiempo de deposición



# Deposición de Cu en presencia de ácidos piridin-carboxílicos



pH < 3,9

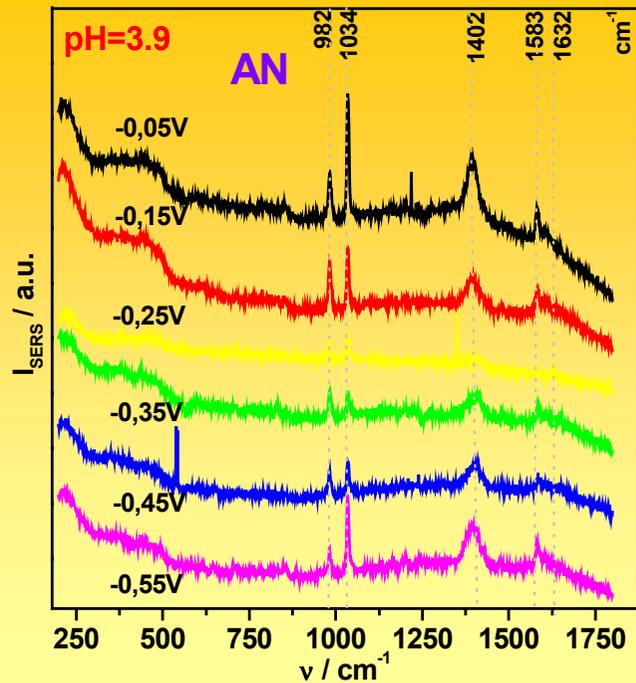
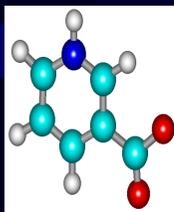
- 1634 cm<sup>-1</sup> => zwitterion (AN)
- Bandas del anion AN<sup>-</sup>
  - 290 cm<sup>-1</sup> => ν(Cu-O) → zwitterion (AN) ads. por el O
  - 1406 cm<sup>-1</sup> => Δν → zwitterion, interacción Cu-COO<sup>-</sup> vía e- O: Orient. ⊥ o ∠ idem ac. benzoico

Raman AN <sup>+</sup> cm <sup>-1</sup>	Raman AN cm <sup>-1</sup>	Raman AN <sup>-</sup> cm <sup>-1</sup>	Asignaciones
-	-	849	δ(COO)
1028	1037	1037	Resp. anillo
-	1391	1392	ν <sub>s</sub> (COO)
-	-	1589	Vib. en el plano, 8a anillo no protonado
1638	1638	-	Vib. en el plano, 8a anillo protonado
1720	-	-	ν <sub>s</sub> (C=O)

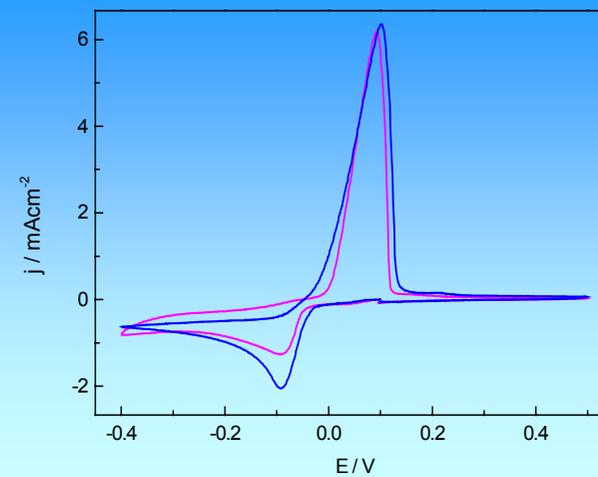
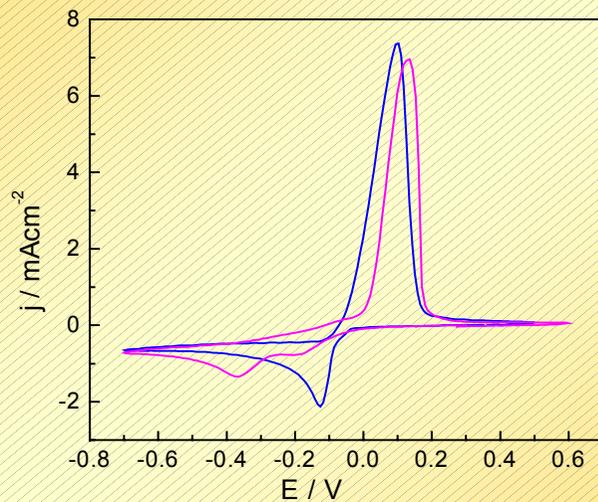
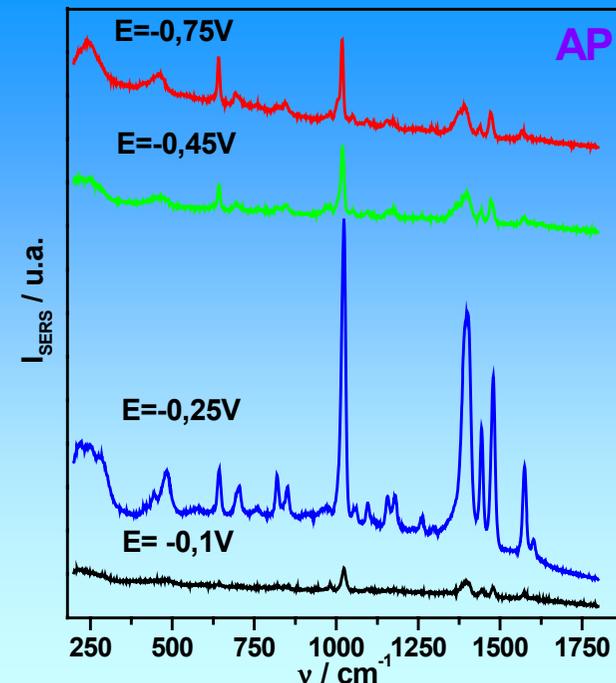
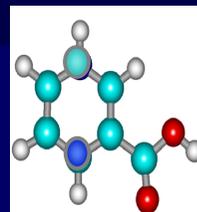
3,9 > pH > 5,1

- 1700 cm<sup>-1</sup> no AN<sup>+</sup>
- 849 cm<sup>-1</sup> => (AN<sup>-</sup>)
- 1035 cm<sup>-1</sup> => (AN<sup>-</sup>)
- 1384 cm<sup>-1</sup> => (AN<sup>-</sup>) Δν → orient.vía e-(π) COO<sup>-</sup>
- 1584 cm<sup>-1</sup> => (AN<sup>-</sup>)
- 220 cm<sup>-1</sup> => ν(Cu-N) → interacc. Cu-N

AN



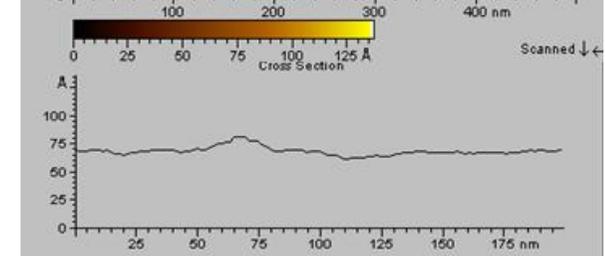
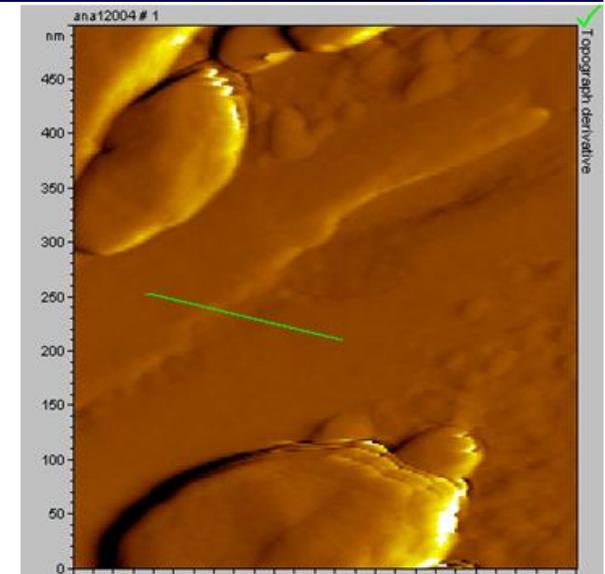
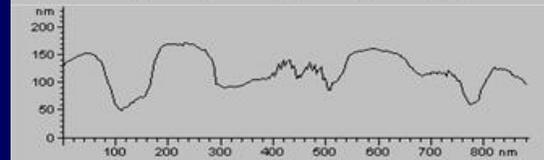
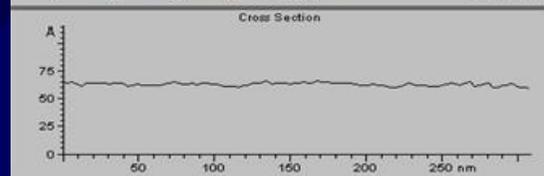
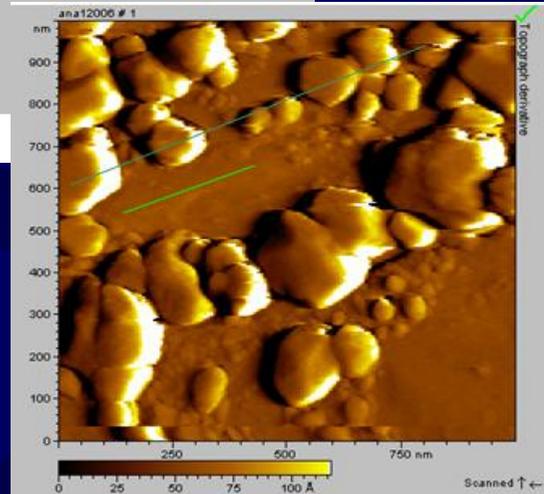
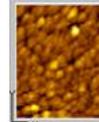
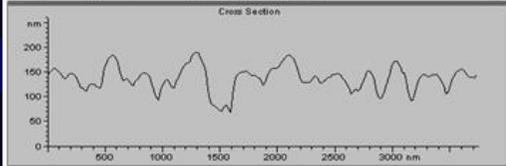
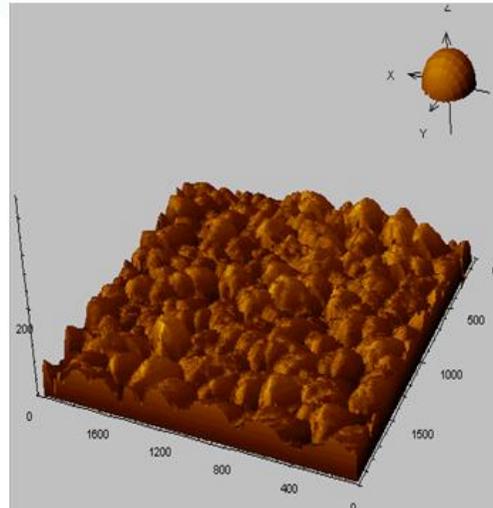
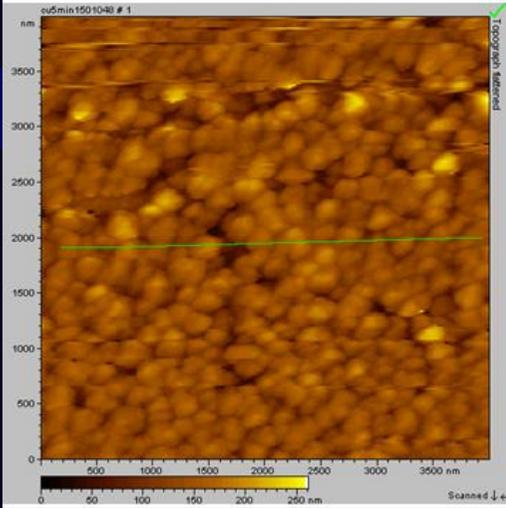
AP



# Morfología de los depósitos (AFM)



$E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$   $t_{\text{dep.}} = 5 \text{ min.}$



$E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$   $t_{\text{dep.}} = 5 \text{ min.}$

**SERS**

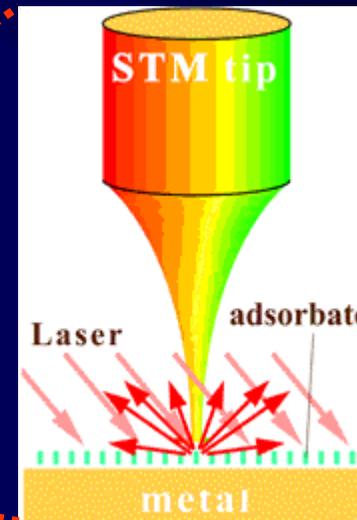
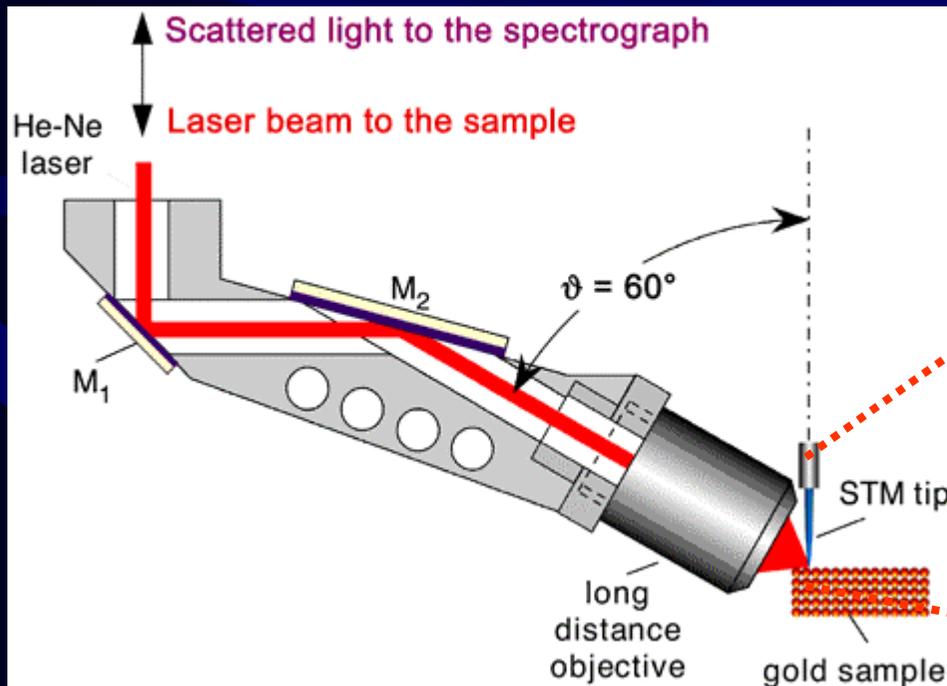
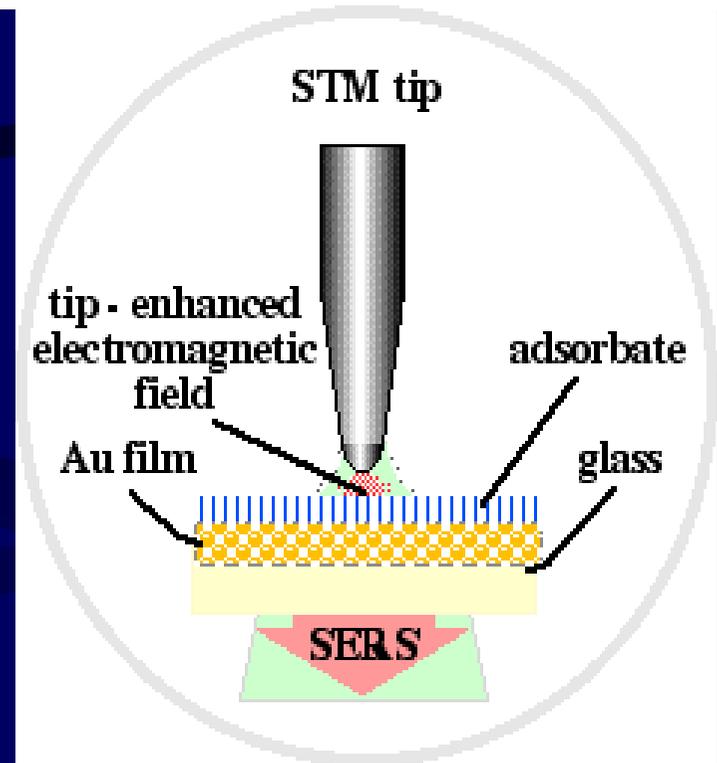


*Electrodeposición metálica*

- diagnóstico *in-situ* de la adsorción de aditivos,
- diferencias en la morfología superficial (micro-estructura de los depósitos),
- identidad química específica de las especies adsorbidas (moléculas, aniones, iones complejos),
- cambios en la estructura y configuración de las moléculas de aditivos durante el proceso,
- orientación de las especies adsorbidas,
- aspecto molecular del mecanismo de acción de los aditivos

# Espectrómetro Raman + STM

Exaltación del campo electromagnético por iluminación de la punta ópticamente activa del STM o AFM (excitación localizada de los plasmones superficiales en el extremo de la punta).



# Propiedades de las nanopartículas

resolución  
profundidad

Microscopía confocal

resolución  
lateral

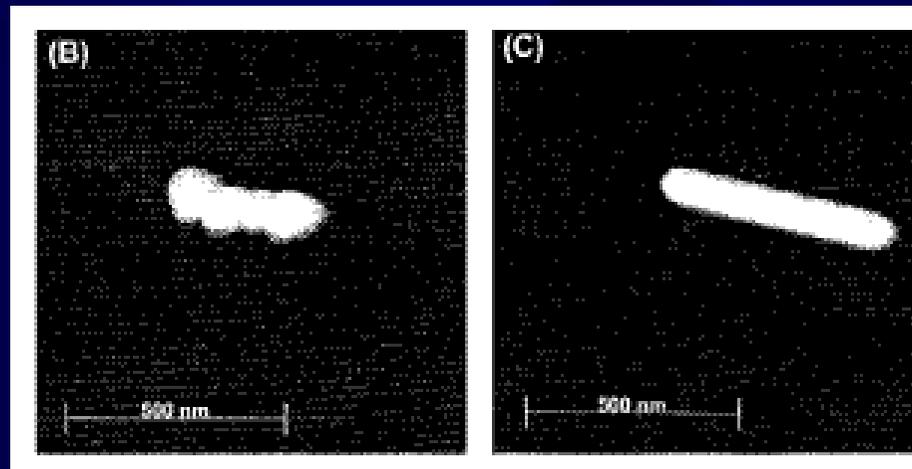
Microscopía de campo cercano

espectros de una molécula<sup>8,9</sup>

Hot partículas



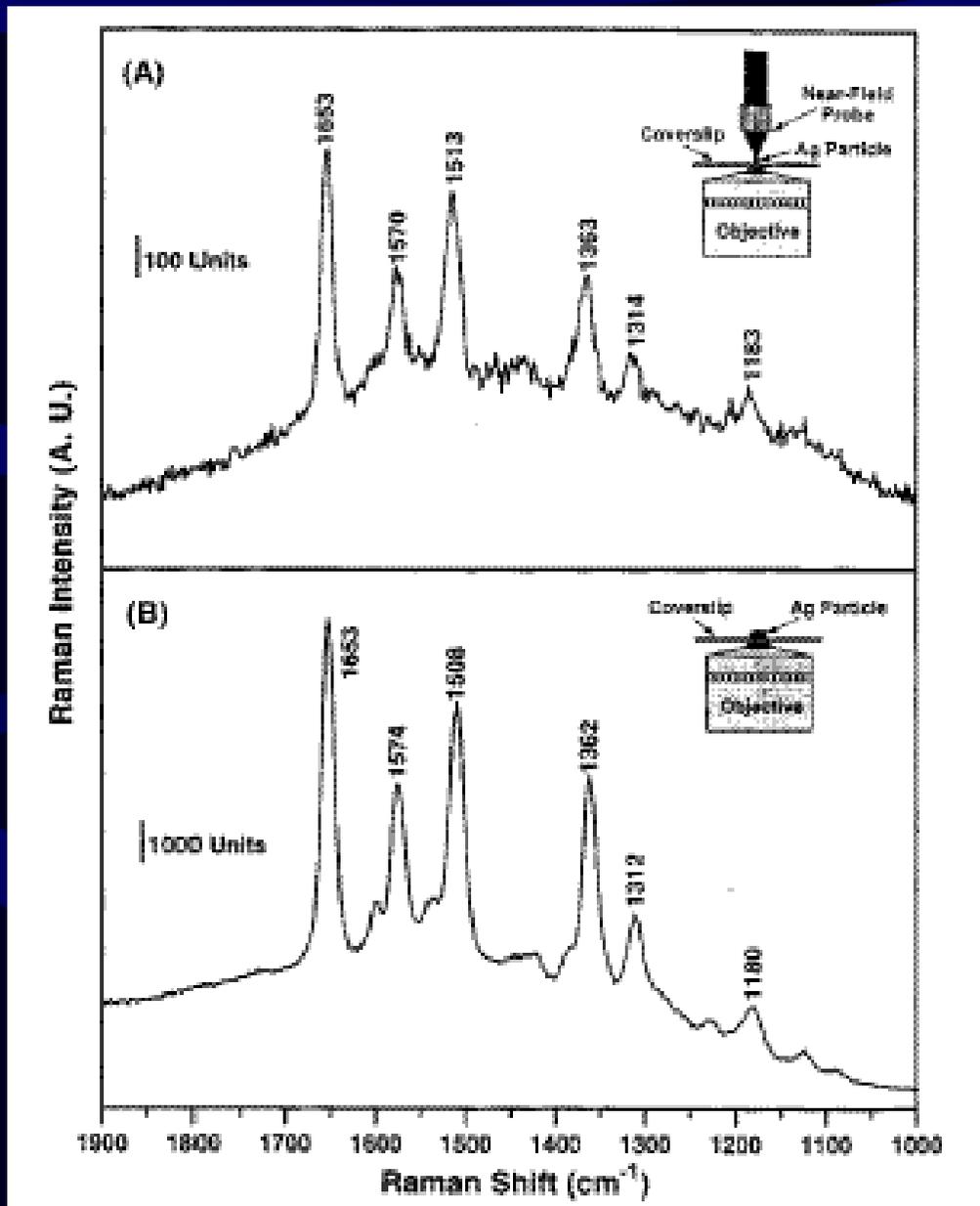
Soles de Ag, reducc. citrato (100 nm)



8- K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, R.R. Dasari, M. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1667.

9- S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 1997, **275**, 1102

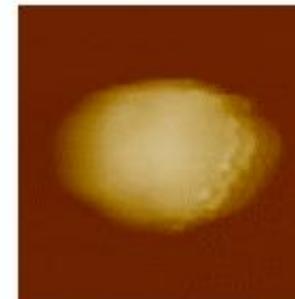
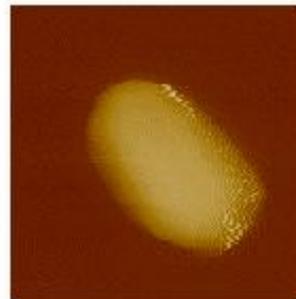
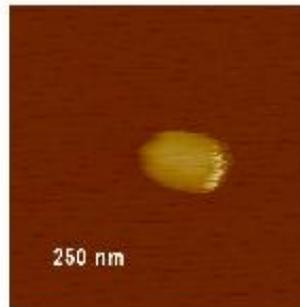
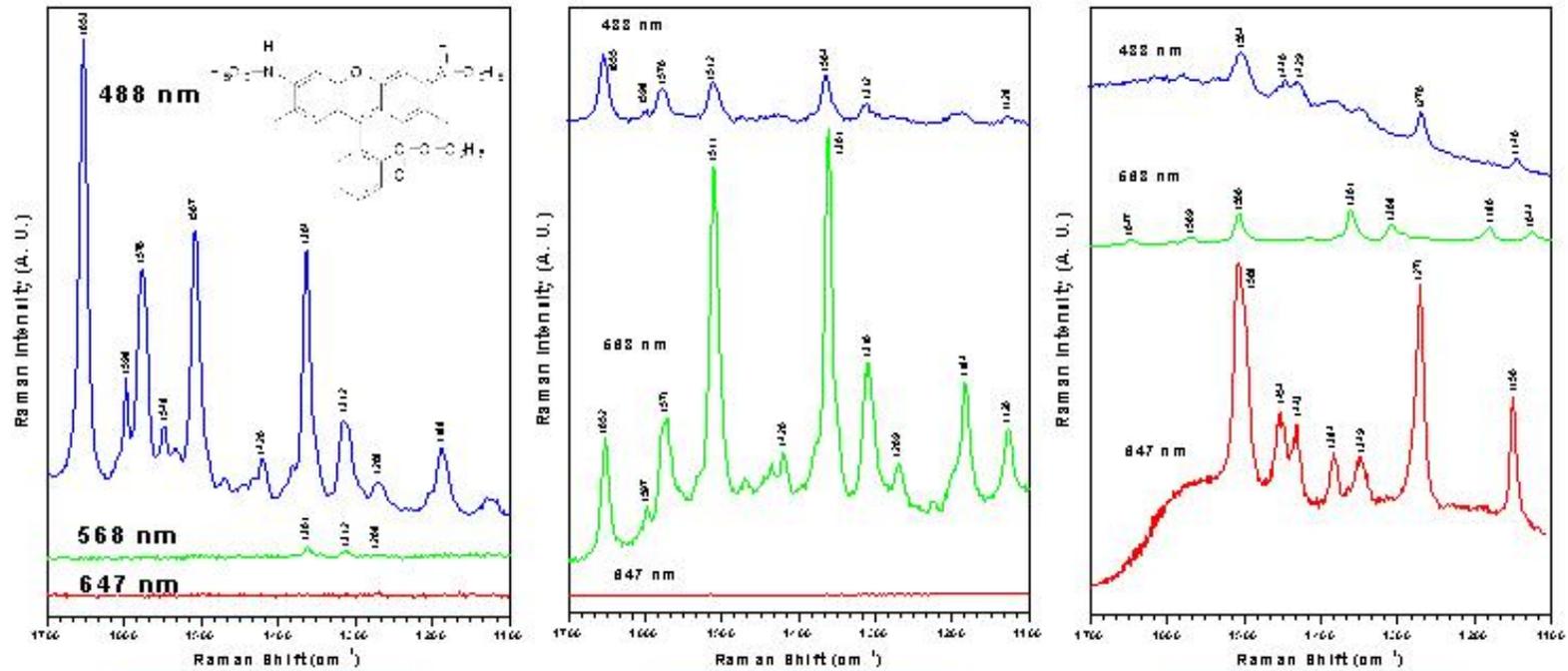
# Espectros Raman de una molécula de Rodamina 6G/partículas de Ag



- magnificación total estimada  $10^{14}$ - $10^{15}$

- señal SERS con solo 3-4 moléculas por partícula

# Optima excitación dependiente del tamaño de la partícula



Nie and Emory

*un paso al futuro...*

## Tecnologías emergentes

Información científica

Computadoras

Comunicación - Fibra óptica

Biotecnología

Genómicas

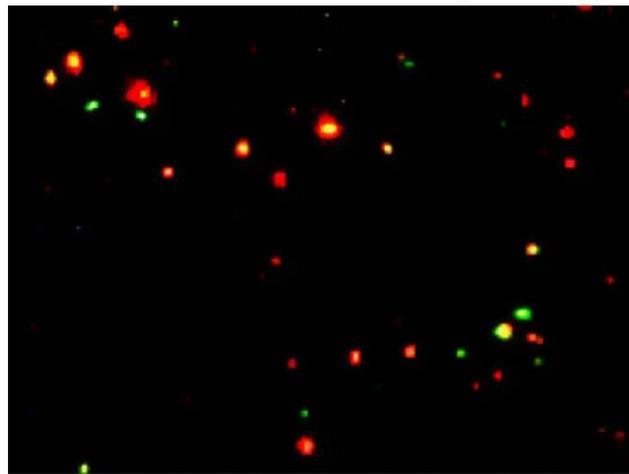
Proteómicas

Nanotecnología

Ciencia de materiales

Análisis ultra-sensible

Multicolor Raman Image



Rhodamine 6G on Silver Particles. Mercury lamp illumination.

Nie and Emory

Espectroscopía de una molécula

## *Agradecimientos:*

- **Grupo de electroquímica INIFTA, La Plata. Prof. Dr. A. J. Arvía**
- **Grupo de investigación CEQUINOR, UNLP. Prof. Dr. P. Aymonino**
- **Grupo de espectroscopía, USP, San Pablo, Brasil. Prof. Dr. O. Sala**
- **Grupo de investigación, Inst. Physikalische Chemie, FU Berlin + TU Dresden, Alemania. Prof. Dr. W. Plieth**

**Fundación Alexander von Humboldt**

**Fundación Volkswagen**

**Fundación Antorchas**

**DAAD**

**CONICET**

**SECYT (UNC)**

**FONCYT**