

## Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

**Debido a que se basa en técnicas de espectrometría de masa, SIMS es la técnica de análisis de superficies más sensible.**

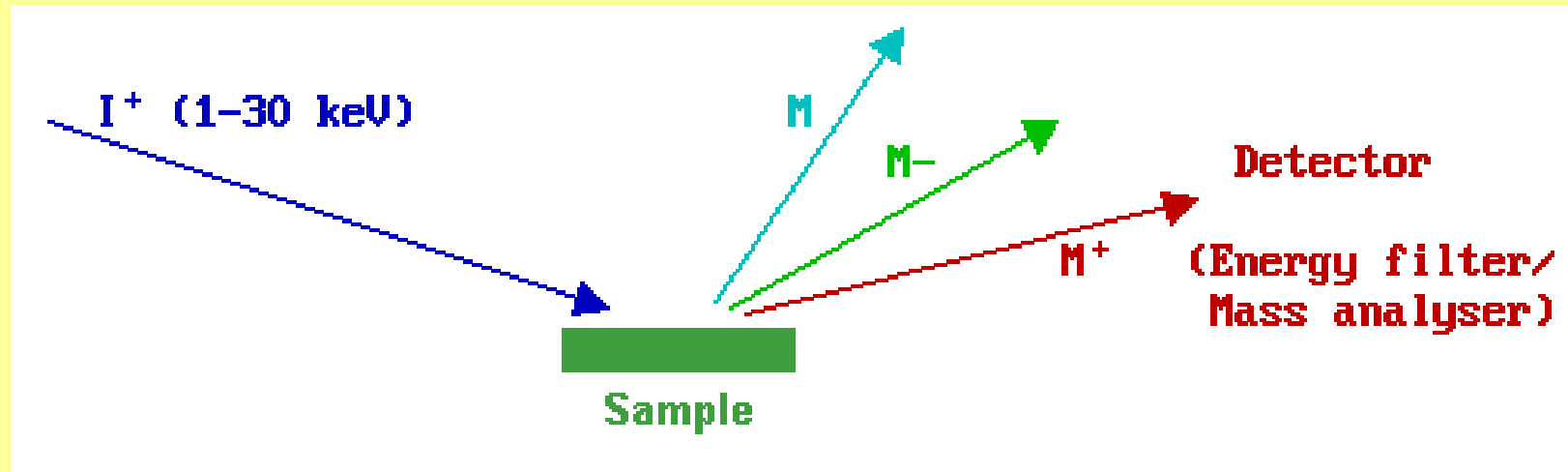
### Técnicas variantes:

Statics SIMS: para análisis elemental de sub-monocapas.

Dynamic SIMS: para obtener información de la composición en función de la profundidad debajo de la superficie.

Imaging SIMS: para análisis elemental resuelto espacialmente.

**Bombardeo de la superficie con *iones de alta energía*, produciendo la eyección (o sputtering) de ambas especies neutras y cargadas (+/-) desde la superficie (átomos, grupos de átomos y fragmentos moleculares).**



**Nota: Los iones desplazados tienen energía filtrada antes de que sea analizada su masa (sólo los iones con energías cinéticas dentro de un intervalo limitado de masa son analizados)**

***Iones incidentes*** empleados ( $I^+$ ) para el bombardeo de la muestra: iones argon ( $Ar^+$ ), iones de metales alcalinos,  $Ga^+$ .

***Analizador de masa***  $\Rightarrow$  espectrómetro cuadrupolar de masa con resolución de masa unitaria

$\Rightarrow$  Analizadores con alta especificación de tiempo de vuelo (TOF) para dar un intervalo de masa mayor con sustancialmente mayor sensibilidad.

## Static SIMS

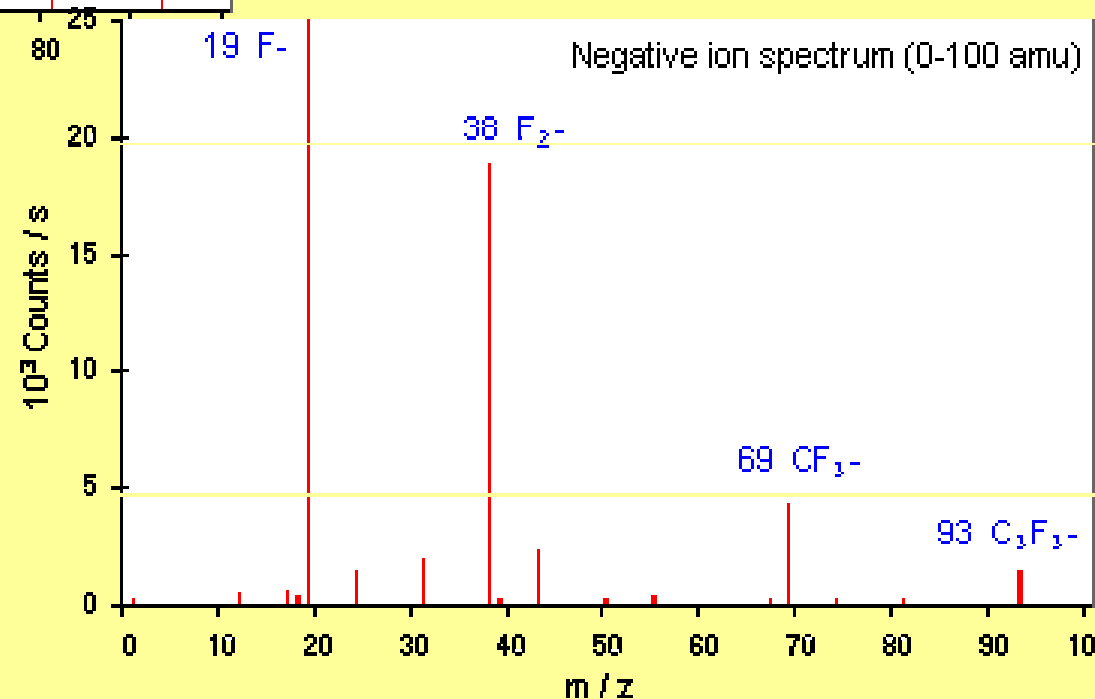
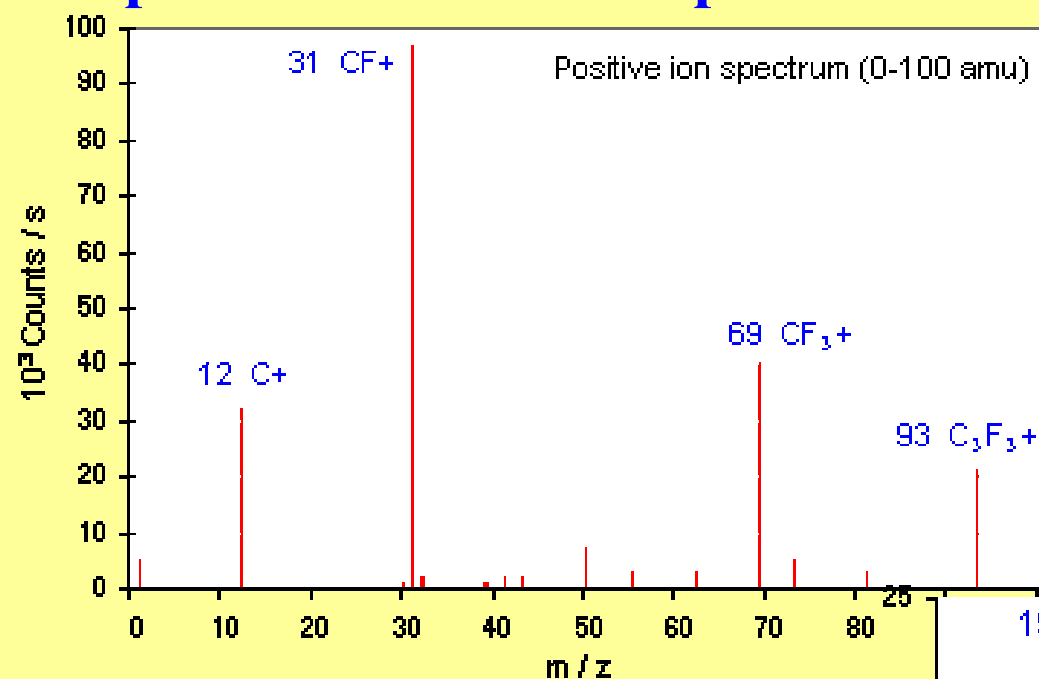
-Análisis de **composición** de la capa de sup. sin remover una fracción significativa de una monocapa (capacidad de análisis de ca.  $10^{14}$  átomos/moléculas = 10% de una monocapa/ $1\text{cm}^2$  de muestra).

-Provee información sobre la **capa atómica más externa** de la superficie.

-SIMS es una técnica destructiva, pero permite obtener un perfil de la muestra registrando espectros secuenciales a medida que se erosiona la sup.

$I(m/z)$  vs  $t$  es una medida de la variación de su abundancia/concentración con la profundidad.

## Espectro SIMS de la superficie de PTFE (polytetrafluoroethylene)



## Aplicaciones:

SIMS mide niveles de trazas de todos los elementos en la tabla periódica. SIMS también provee distribuciones laterales y en profundidad (microanálisis) de estos elementos en la muestra.

Se utiliza en la industria de materiales de electrónica (semiconductores, dispositivos optoelectrónicos, etc.).

La comunidad geológica lo emplea para mediciones de elementos y sus isótopos.

# Espectroscopía IR

**En muestras bulk** Identificación de compuestos orgánicos, inorgánicos y especies biológicas (fingerprint)

Región	$\Delta\lambda$ / $\mu\text{m}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{Hz}$
Cercano	0,78-2,5	12800-4000	$3,8 \cdot 10^{14} - 1,2 \cdot 10^{14}$
Medio	2,5-50	4000-200	$1,2 \cdot 10^{14} - 6,0 \cdot 10^{12}$
Lejano	50-1000	200-10	$6,0 \cdot 10^{12} - 3,0 \cdot 10^{11}$

## Teoría de la absorción infrarroja

### Cambios dipolares durante las vibraciones y rotaciones

El campo eléctrico alternante de rad. incidente interactúa con la moléc. y modifica la amplitud de sus movimientos.

## **Transiciones rotacionales / vibracionales**

**$\Delta E$  rotacional:**  $100 \text{ cm}^{-1}$

En líquidos y sólidos  $\Rightarrow$  bandas (colisiones intramoleculares)

Los niveles de Evibrac. están también cuantizados y sus diferencias se encuentran en el IR medio.

En líquidos y sólidos  $\Rightarrow$  picos o bandas anchas

## **Modelo mecánico de movimiento del oscilador armónico**

## **Tratamiento cuántico de vibraciones**

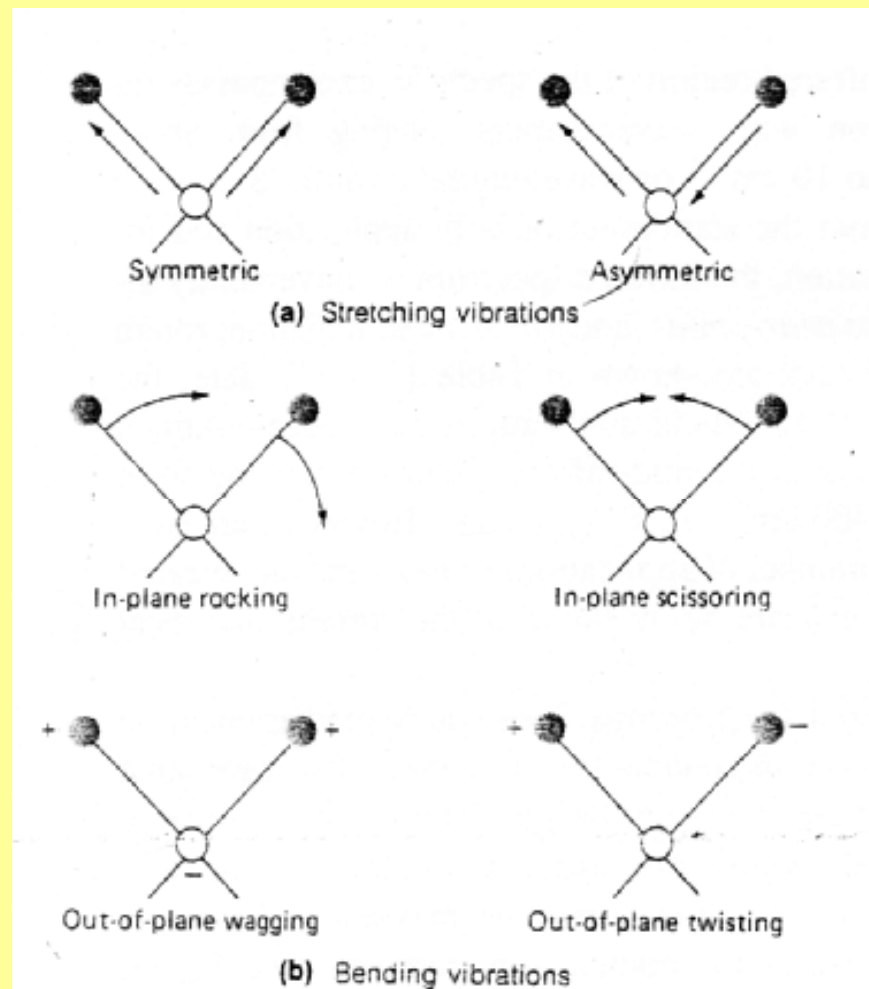


## Tipos de vibraciones

*stretching* : estiramiento de la distancia interatómica del enlace

*bending*: cambio del ángulo entre dos enlaces

scissoring, rocking, wagging, twisting.



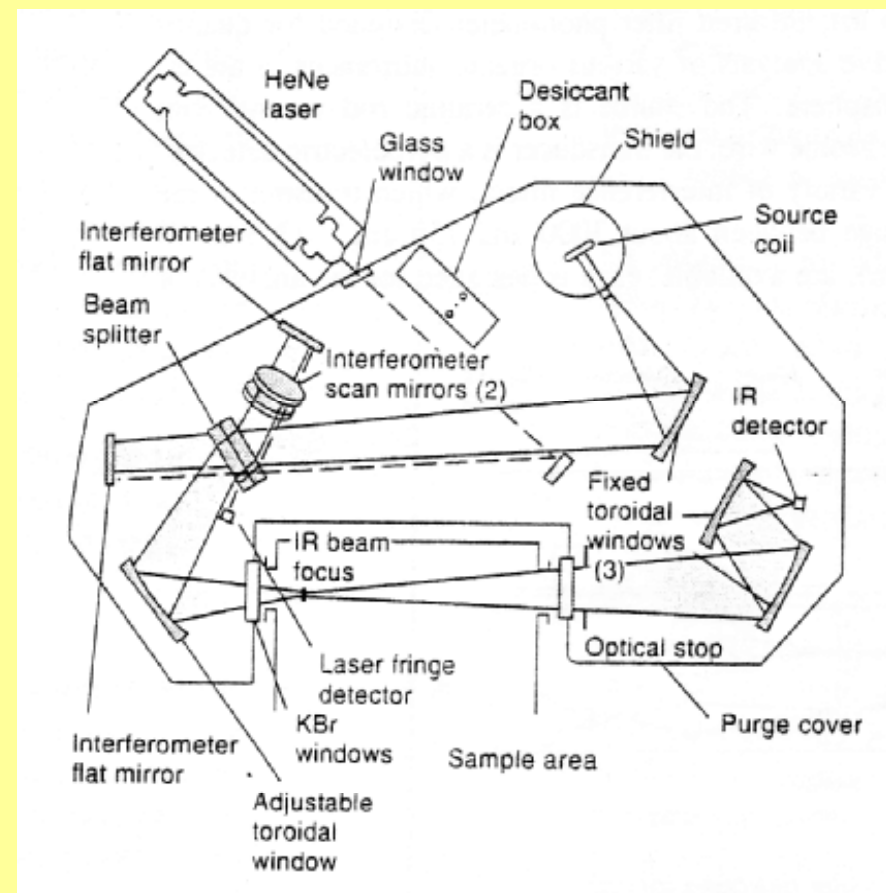
## Instrumentos IR

- 1 Espectrofotómetros dispersivos
- 2 Esp. multiplex con Transformada de Fourier
- 3 Esp. no dispersivos
- 4 Esp. de reflectancia

1- FTIR => interferómetro

Michelson

(sistema de espejos móviles)



## Espectroscopía vibracional



Provee el medio mas definitivo para la **identificación** de **especies superficiales** generadas por adsorción molecular y especies generadas en reacciones superficiales.

Espectroscopía IR

Espectroscopía Raman

# Estpectroscopía IR in-situ

=> composición y simetría molecular

=> long. de enlaces y constantes de fuerza

=> orientación de especies adsorbidas

## Inconvenientes

- Fuerte absorción del solvente (agua) ----> RAMAN
- Sensibilidad para detectar una monocapa adsorbida

## Técnicas IR in-situ

transmisión

reflectancia interna

reflectancia externa

## Transmisión

Requiere geometría experimental básica empleada para líquidos o emulsiones.

En sist. electroquímicos.: capa delgada de electrolito entre las ventana transparente al IR y el electrodo. Sin embargo, en la capa de Helmholtz (pocas moléc. de espesor) ocurren cambios.

Útil para el estudio de especies en solución no para procesos superficiales.

**Ejemplos:** especies adsorbidas sobre catalizadores metálicos de gran área superficial.

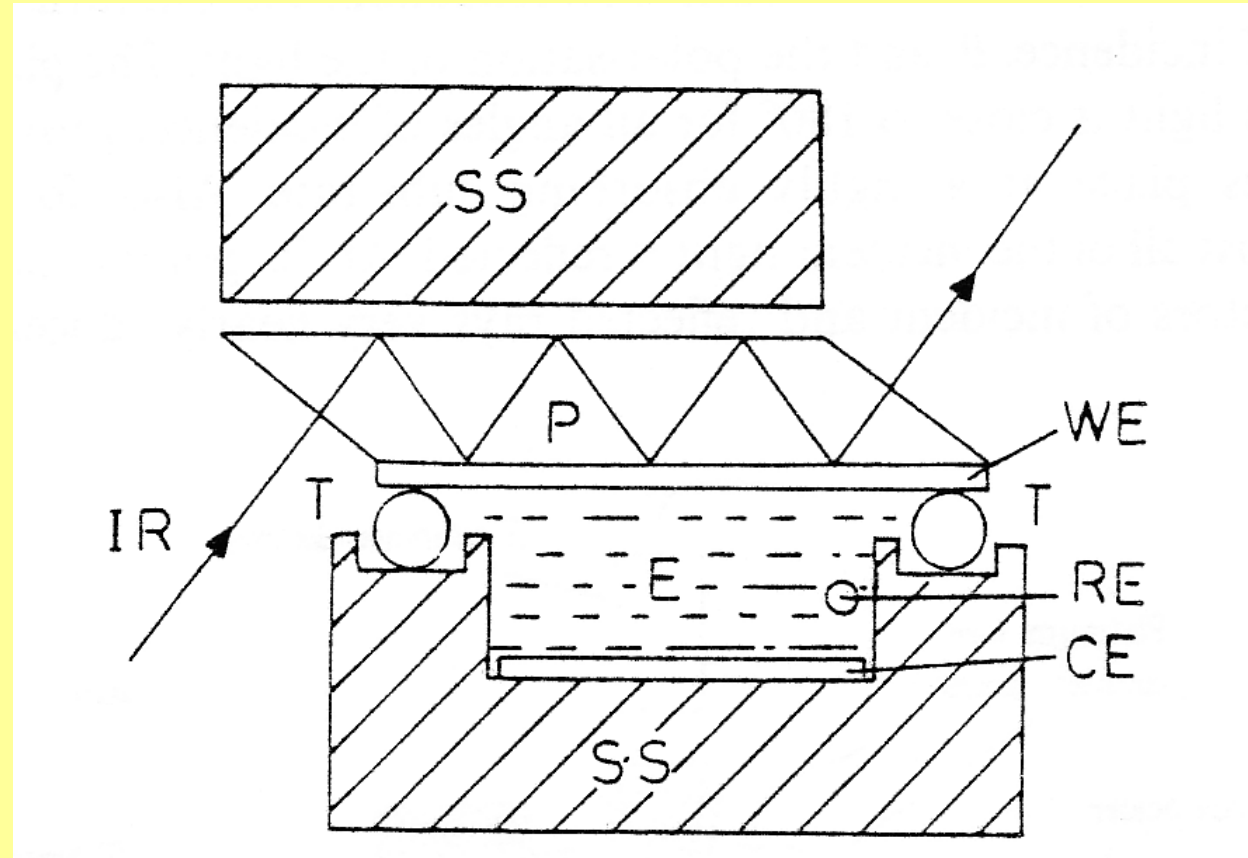
## Reflectancia interna

**Multiple Internal Reflection Spectroscopy (MIR):** el haz IR pasa a través de una muestra delgada, transparente IR, produciéndose la reflexión total interna entre la cara frontal y la posterior. A cada reflexión, algo de radiación IR puede absorberse por las especies adsorbidas => **Attenuated Total Reflection (ATR).**

Cuando un haz de radiación pasa a un medio menos denso, ocurre la reflexión. La fracción del haz incidente que es reflejado, depende del ángulo de incidencia. La profundidad de penetración depende de  $\lambda$  y del índice de refracción de los dos materiales.

**Ejemplos:** películas finas, pastas, adhesivos y polvos.

Mejor sensibilidad con un cristal con reflexiones internas múltiples del haz IR



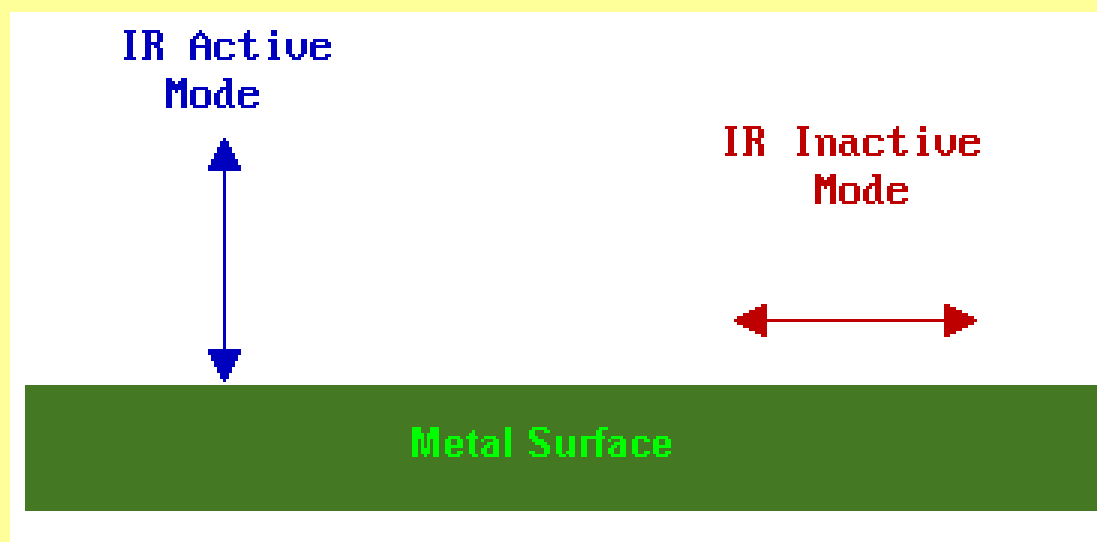
Potencial del electrodo como onda cuadrada y el detector “lock in” sincronizado a esa frecuencia.

# Reflectancia externa

## *Reglas de Selección*

La observación de modos vibracionales de adsorbatos sobre sustratos metálicos depende de la *regla de selección del dipolo superficial*.

**Sólo aquellos modos vibracionales de producen un aumento del dipolo oscilante perpendicular (normal) a la superficie, son activos IR dan una banda de absorción observable.**





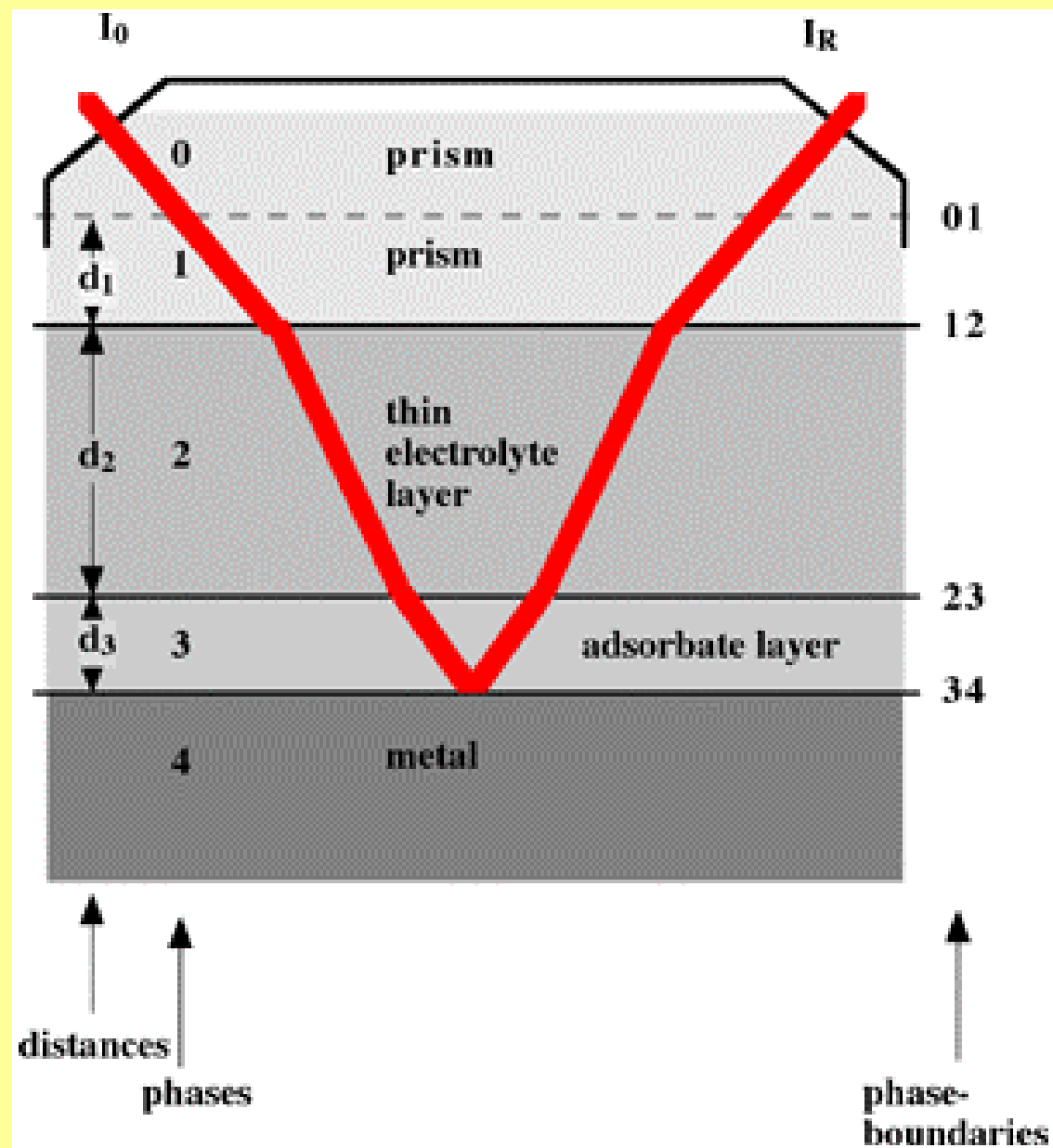
Considerando las componentes del campo eléctrico del haz incidente, **S** (perpendicular al plano de reflexión) y **P** (paralela), en el punto de incidencia, se refleja una onda cuya magnitud depende de  $\theta$  y de la polarización de la luz.

**Polarización -S => Señales de la solución**

**Polarización-P => señales del adsorbato (sup.) + de la solución**

### **Técnicas de reflectancia externa**

- Reflection-Absorption IR Spectroscopy (RAIRS - PM-IRRAS)**
- Electrically Modulated IR Spectroscopy (EMIRS)**
- in-situ FTIR**

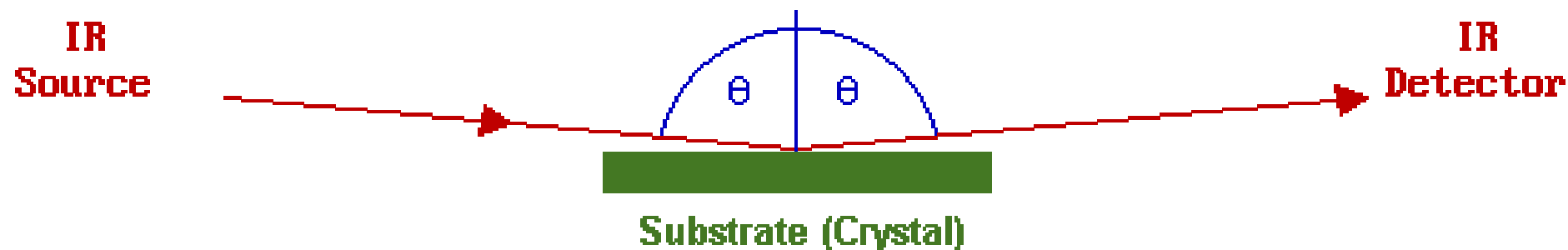


Esquema de reflexión IR

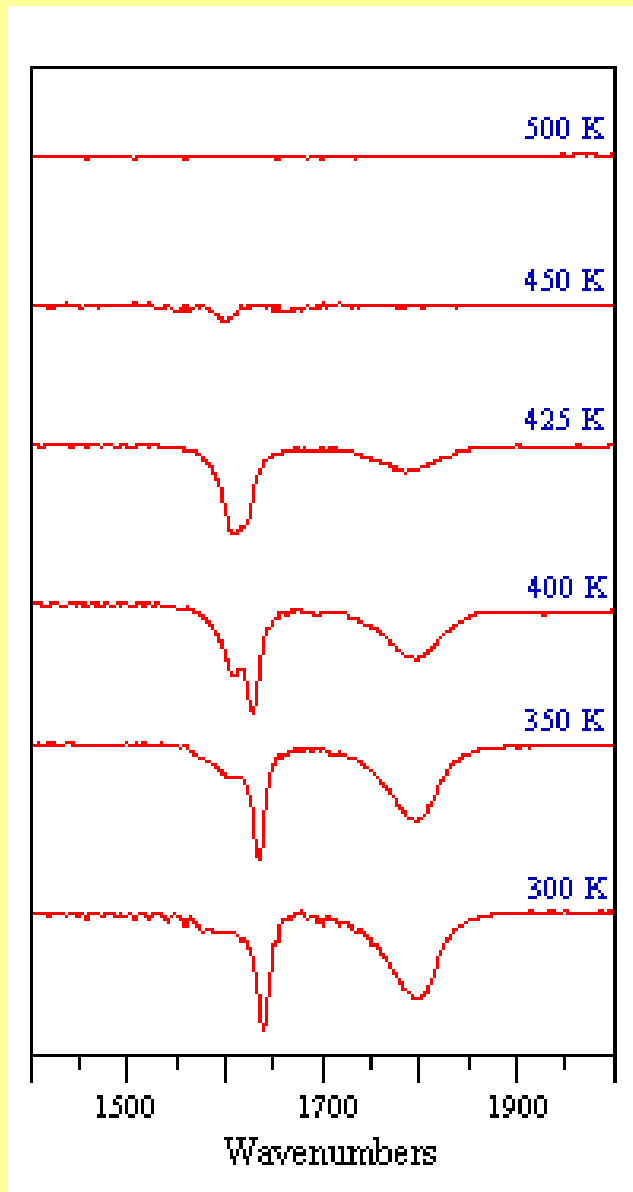
**Reflection-Absorption IR Spectroscopy (RAIRS):** el haz IR es reflejado especularmente desde la cara frontal de la muestra altamente reflectiva (superficie de metal monocristalino).

Se obtiene mínima absorción del solvente por acercamiento del electrodo contra la ventana de la celda (celda de capa delgada)

Para aumentar la sensibilidad se emplea la reflexión de incidencia de la luz IR en forma rasante a la superficie.

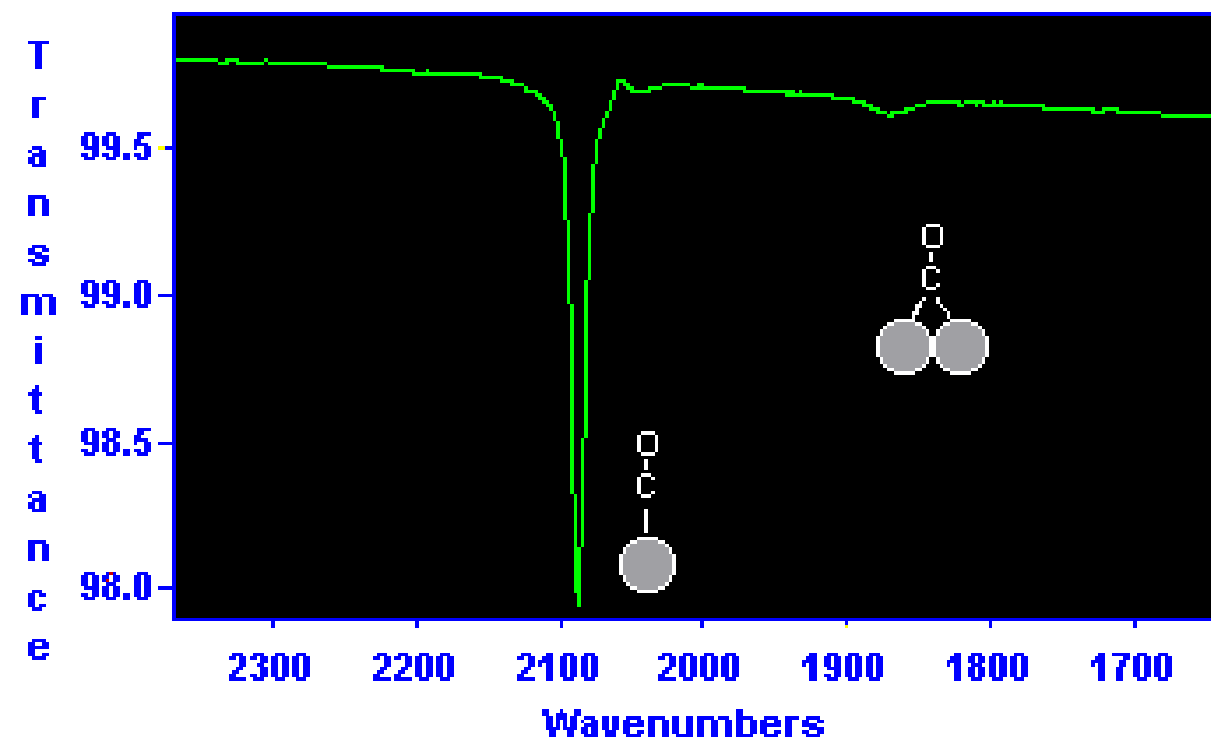


## Espectros RAIRS de la adsorción de NO sobre Pt

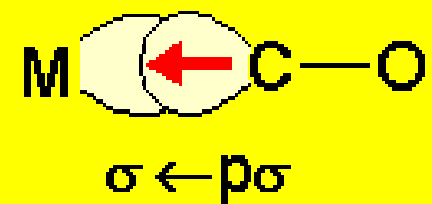


- El cubrimiento de NO cambia con T
- Las bandas corresponden a estir. N-O
- Se destacan diferentes ambientes moleculares u orientaciones de la moléc.

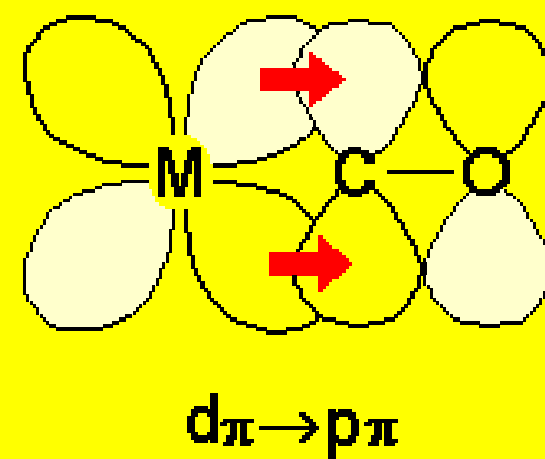
## CO quimiadsorbido sobre Pt



**A**



**B**



## Electrically Modulated IR Spectroscopy (EMIRS)

El potencial del electrodo se modifica entre un valor base donde la reflectividad es  $R_0$  y aquel donde es  $R_w$ . Los espectros se representan como  $\Delta R/R_0$  vs  $V$ .

### Espectro de diferencias con señales - ó +

La señal  $\Delta R/R_0$  puede provenir de

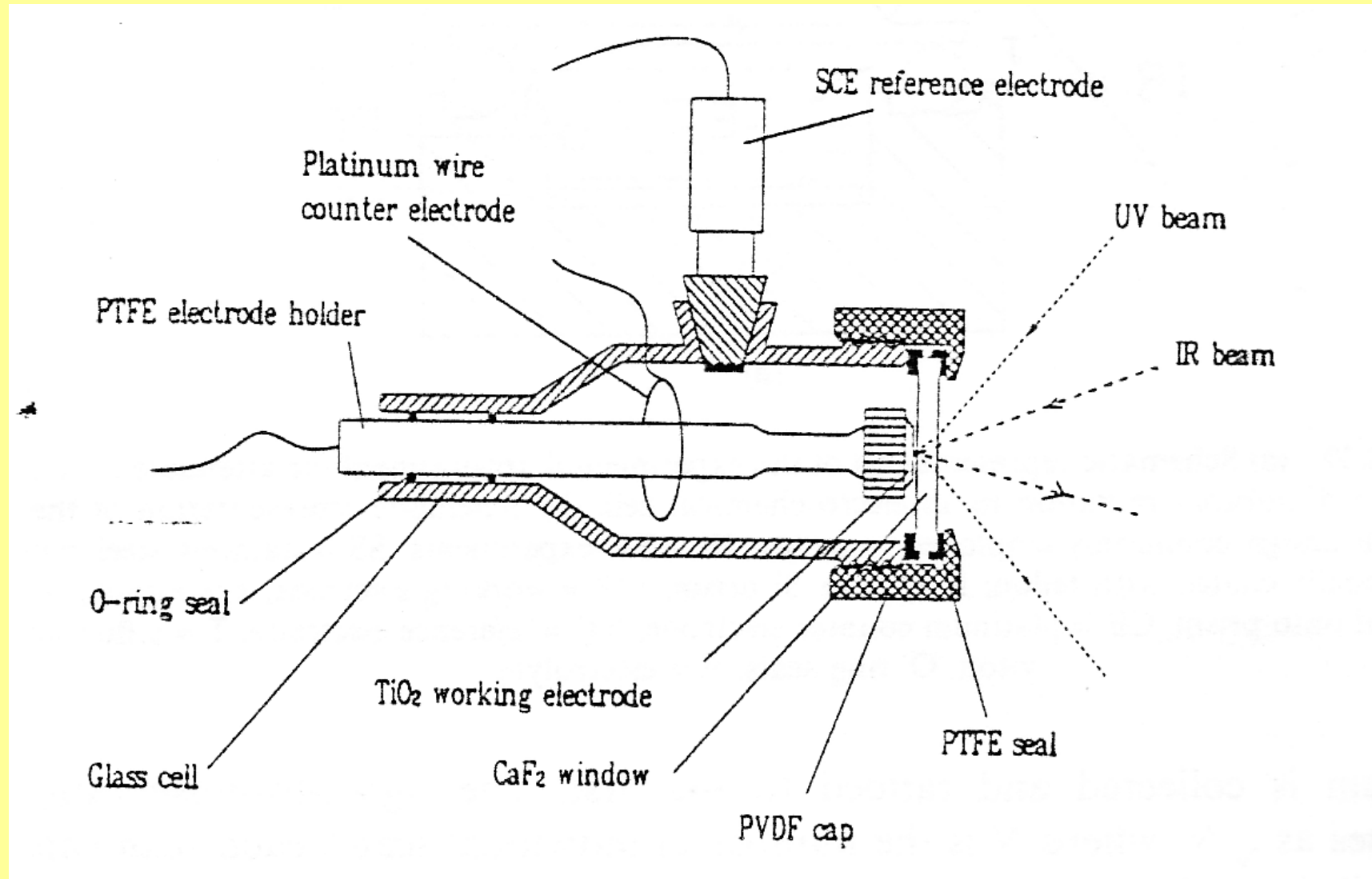
- Efectos de electroreflectancia debidos a cambios de densidades de electrones en la sup. al aplicar el potencial
- Cambios en la absorción inducidos por el potencial por reacciones como adsorción o transferencia de e-
- Desplazamientos en frecuencias de bandas IR de adsorbatos con el potencial
- Cambios en la orientación de las especies adsorbidas

## **In-situ Fourier Transform IR Spectroscopy (FTIR)**

La intensidad que llega al detector es modulada con un interferómetro de Michelson

Se acumulan varios barridos espectrales a un dado potencial de electrodo y se compara la señal reflejada respecto a la obtenida al potencial base,  $\Delta R/R$

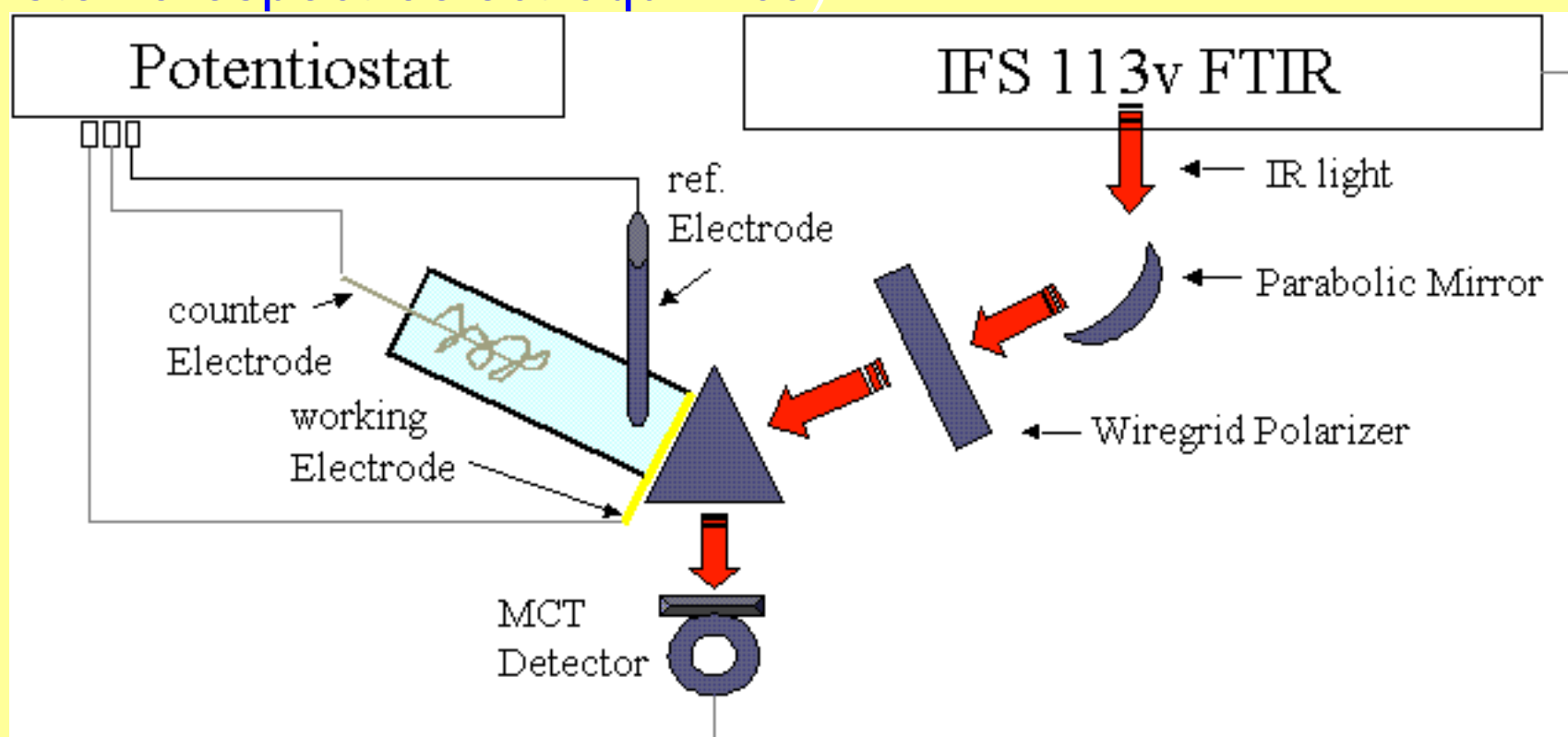
## Celda espectroelectroquímica





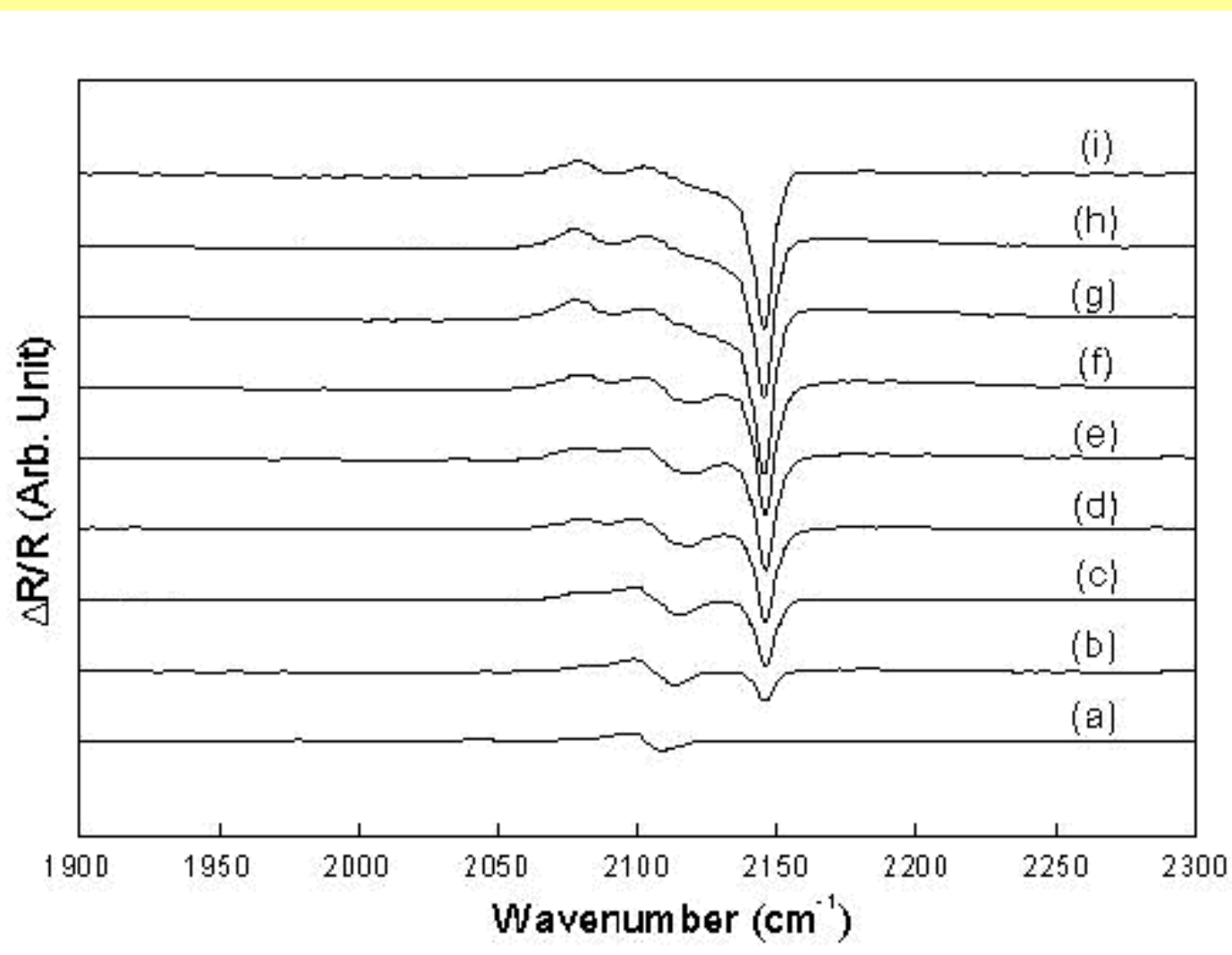
# Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transform Infrared Spectroscopy (SNIFTIRS)

## Sistema espectroelectroquímico)



SNIFTIRS es adecuada para la detección **in-situ** de intermediarios electrogenerados en la doble capa o especies adsorbidas sobre la sup. del electrodo.

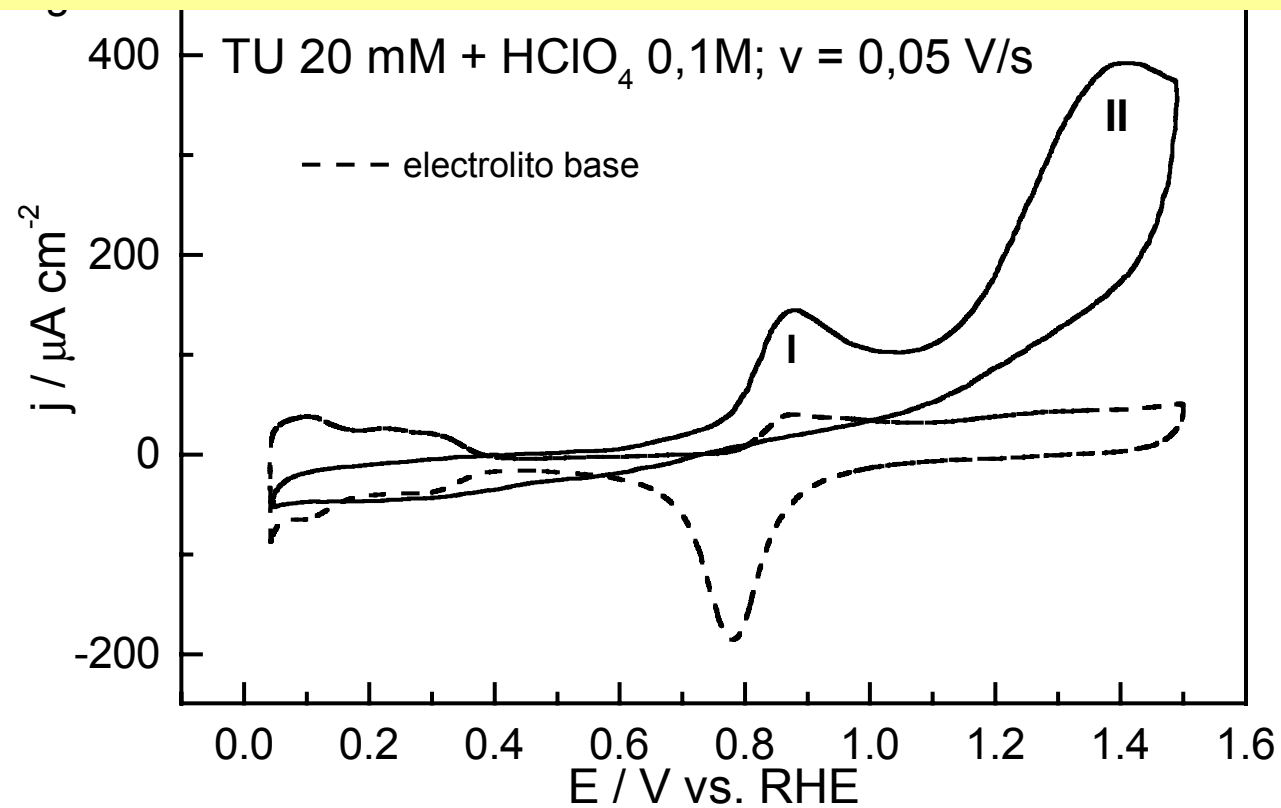
Espectros SNIFTIRS de  $\text{CN}^-$  sobre electrodos Au policrist. a distintos potenciales,  $E_{\text{ref}} = -1,2 \text{ V}$

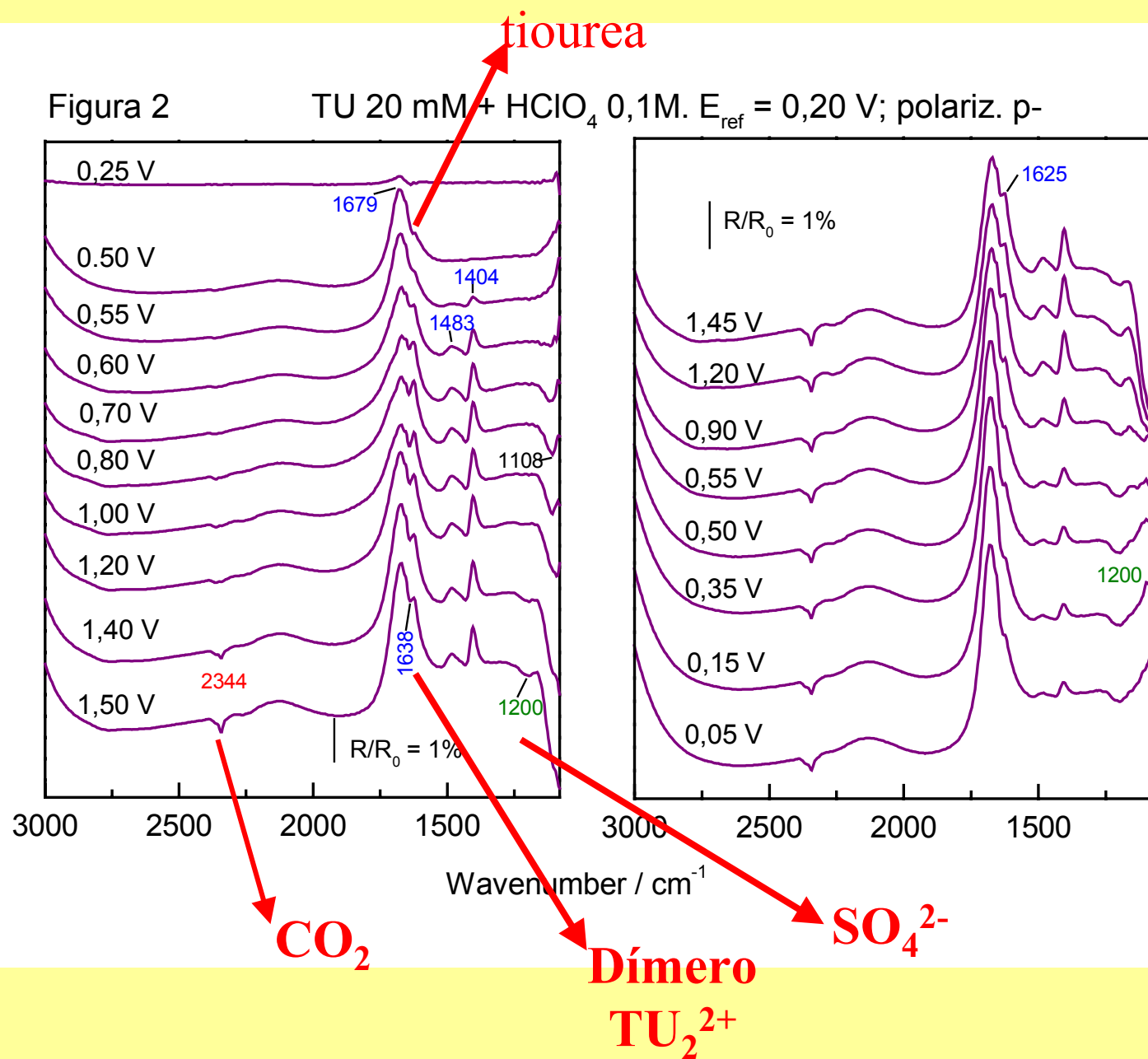


Bandas +  $\Rightarrow$  consumo de esa especie

Bandas -  $\Rightarrow$  formación de la especie

### Ejemplo: Adsorción y oxidación de tiourea sobre Pt



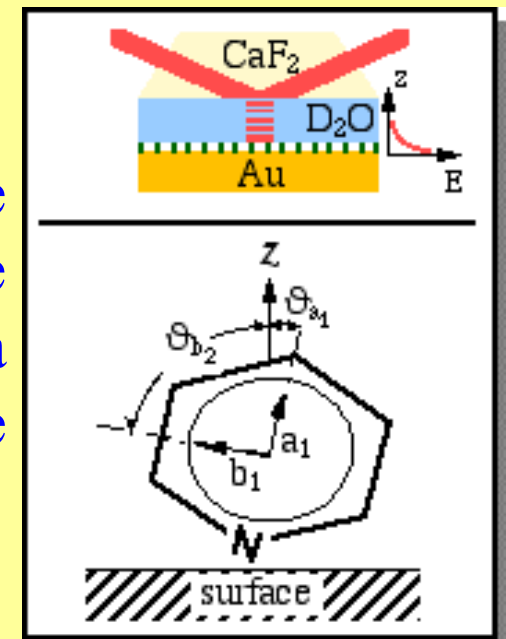


## Orientación Molecular

Ej.: Piridina adsorbida sobre electrodos de Au

Cálculo de los espectros de reflectividad para moléculas adsorbidas y desorbidas de Pir. mediante evaluación de la diferencia de espectros, las intensidades de bandas integradas y su relación en función de la orientación molecular para distintos E de electrodo.

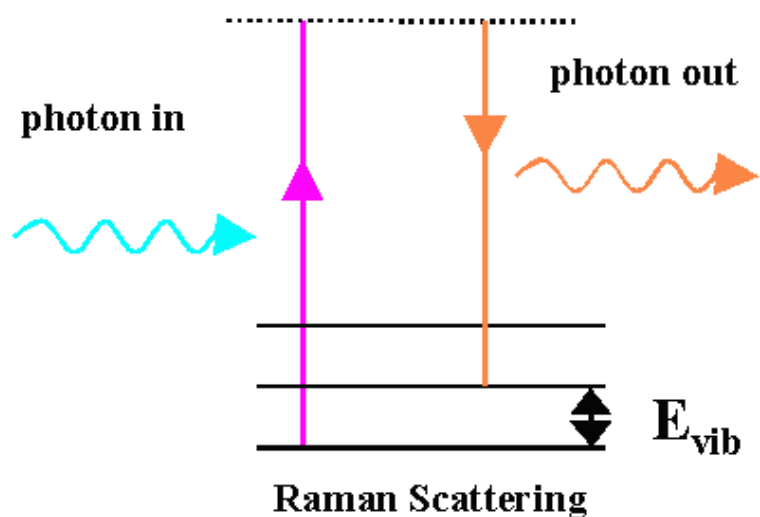
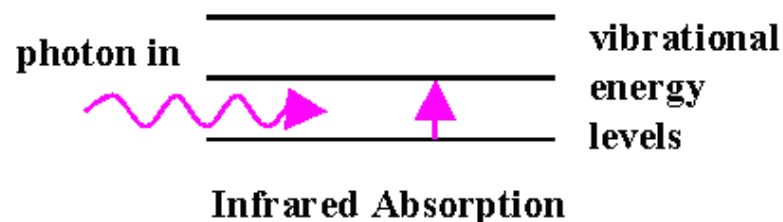
Desde datos experimentales y la simulación de SNIFTIRS se pueden evaluar los ángulos de inclinación en función del potencial. Si la adsorción ocurre sobre terrazas y sitios de defectos, la orientación molecular puede variar.



# Comparación entre IR y Raman



## Raman and IR

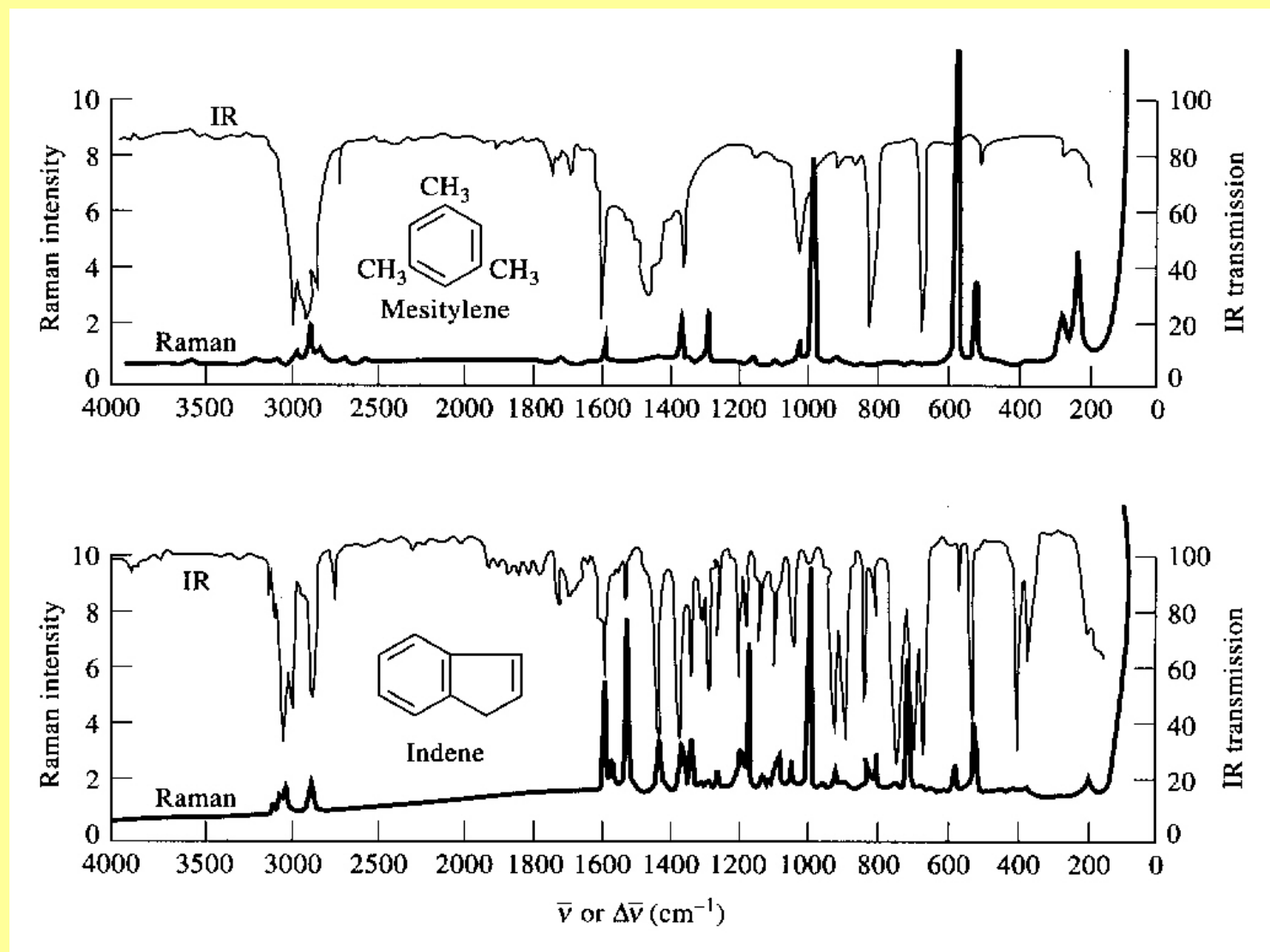


## FTIR

Sensible a vibraciones de grupos funcionales (estir. OH en agua)  
Preparación diferente de la muestra (ATR, IRRAS, DRIFTS) Buena sensibilidad

## Raman

Sensible a enlaces C=C, C≡C permite el estudio de cadenas carbonadas. Requiere poca preparación de la muestra. Problemas con fluorescencia.  
Muy buena sensibilidad.



Comparación entre espectros Raman e IR

## Espectroscopía Raman

Cuando el campo eléctrico de la luz incidente interactúa con una molécula, se *induce un momento dipolar* oscilante como consecuencia de su **polarizabilidad  $\alpha$**  y se produce la dispersión de la radiación.



$$\mu = \alpha E$$

Vector con componentes x, y, z

- Cuando la  $\nu_0$  no cambia por el proceso de dispersión (elástica)

### DISPERSION RAYLEIGH

- Puede producirse excitación vibracional. Si la simetría de la moléc. es tal que la radiación incidente puede inducir un cambio de dipolo electrónico y una transición vibracional se acopla a este cambio, el proceso de **dispersión inelástica** es muy débil.



## Mecanismo de la dispersión Raman

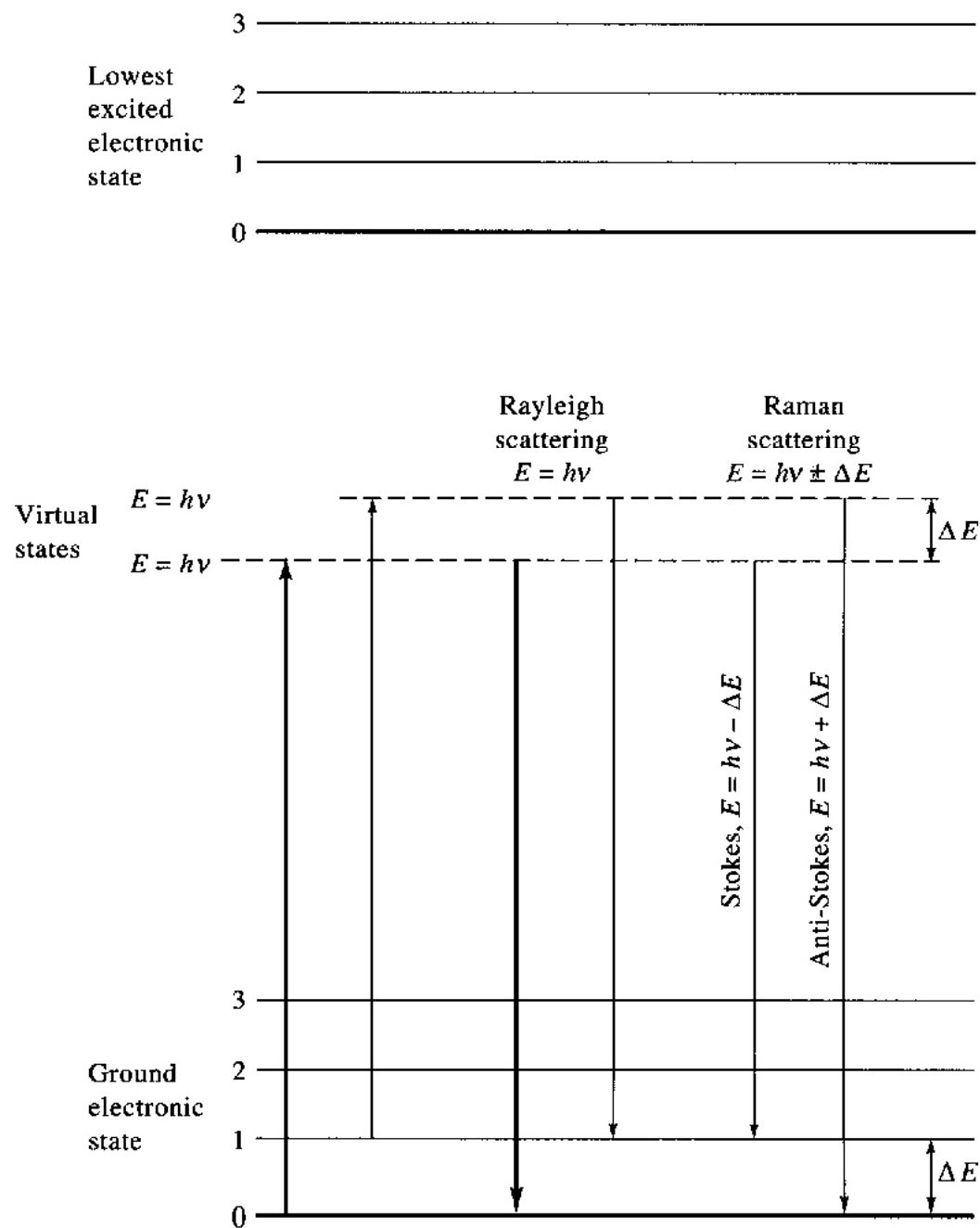
1. Excitación inicial a un estado “virtual” entre el estado fundamental y el primer estado electrónico excitado.
2. Re-emisión del fotón, decae de regreso al estado fundamental.

Si ambas absorción y relajación ocurren al nivel vibracional  $v=0$ , dispersión elástica, banda intensa **Rayleigh**.

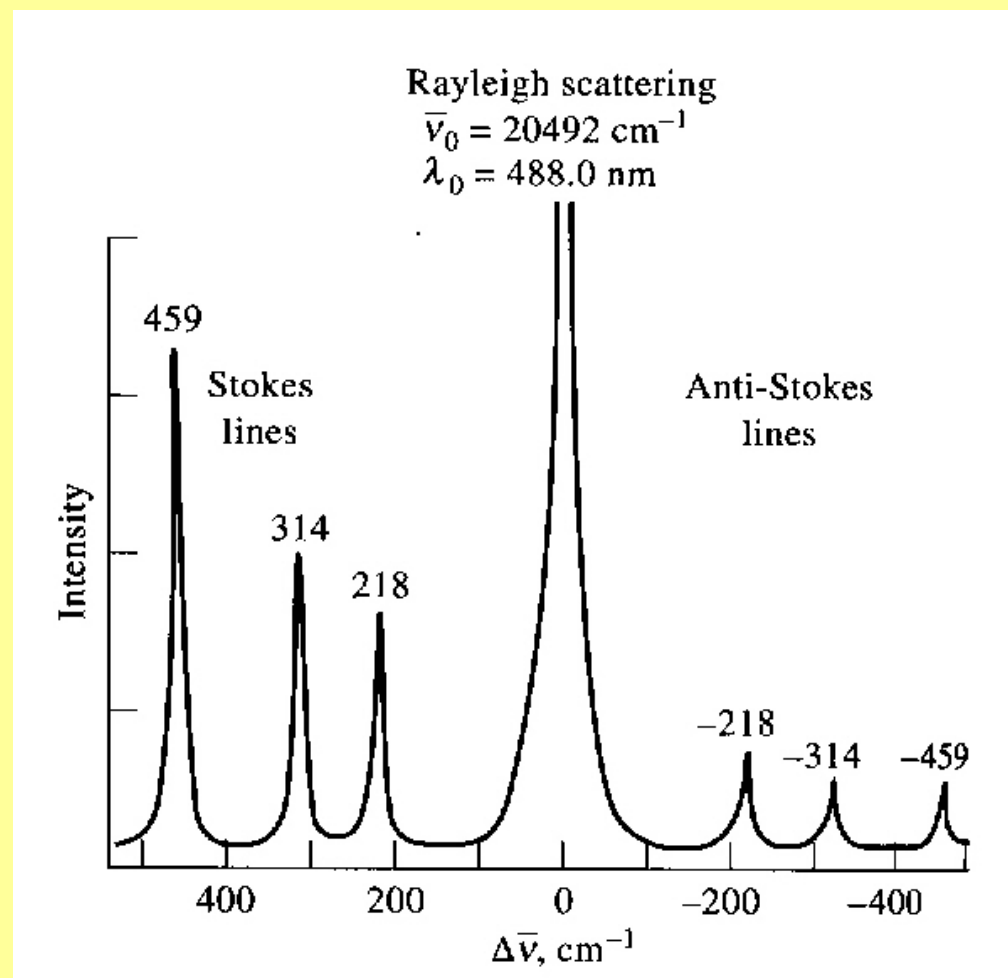
Si la absorción desde  $v=0$  es seguido por emisión a  $v'=1$ , correspondiendo a la excitación de un modo vibracional en su primer estado excitado o desde  $v=1$ :

transición  $v' = 1 \rightarrow v = 0$  línea **anti-Stokes**, bandas a  $(\bar{\nu}_0 + \bar{\nu})$

transición  $v' = 0 \rightarrow v = 1$  línea **Stokes**, bandas a  $(\bar{\nu}_0 - \bar{\nu})$



**Figure 18-2** Origin of Rayleigh and Raman scattering.



Espectro Raman de  $\text{CCl}_4$  excitado por radiación láser  $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$  y  $\bar{\nu}_0 = 20,492 \text{ cm}^{-1}$ . El número de picos corresponde al desplazamiento Raman  $\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu}_s - \bar{\mu}_0) \text{ cm}^{-1}$ .

### ***Espectros Raman:***

- Los patrones de desplazamientos son iguales a ambos lados de la señal Rayleigh;
- la magnitud de desplazamientos es independiente de  $\lambda_0$ ;
- líneas anti-Stokes son apreciablemente menos intensas que las Stokes;
- generalmente se muestran las líneas Stokes en el espectro Raman;
- espectros Raman son obtenidos desde  $\lambda_0$  lejanas de los picos de absorción del analito.

### **Raman Intensity:**

- polarizabilidad; intensidad de la fuente; concentración del grupo activo;
- intensidad de la señal Raman aumenta con la **cuarta potencia** de la frecuencia de la fuente;
- directamente proporcional a la concentración de especies activas.

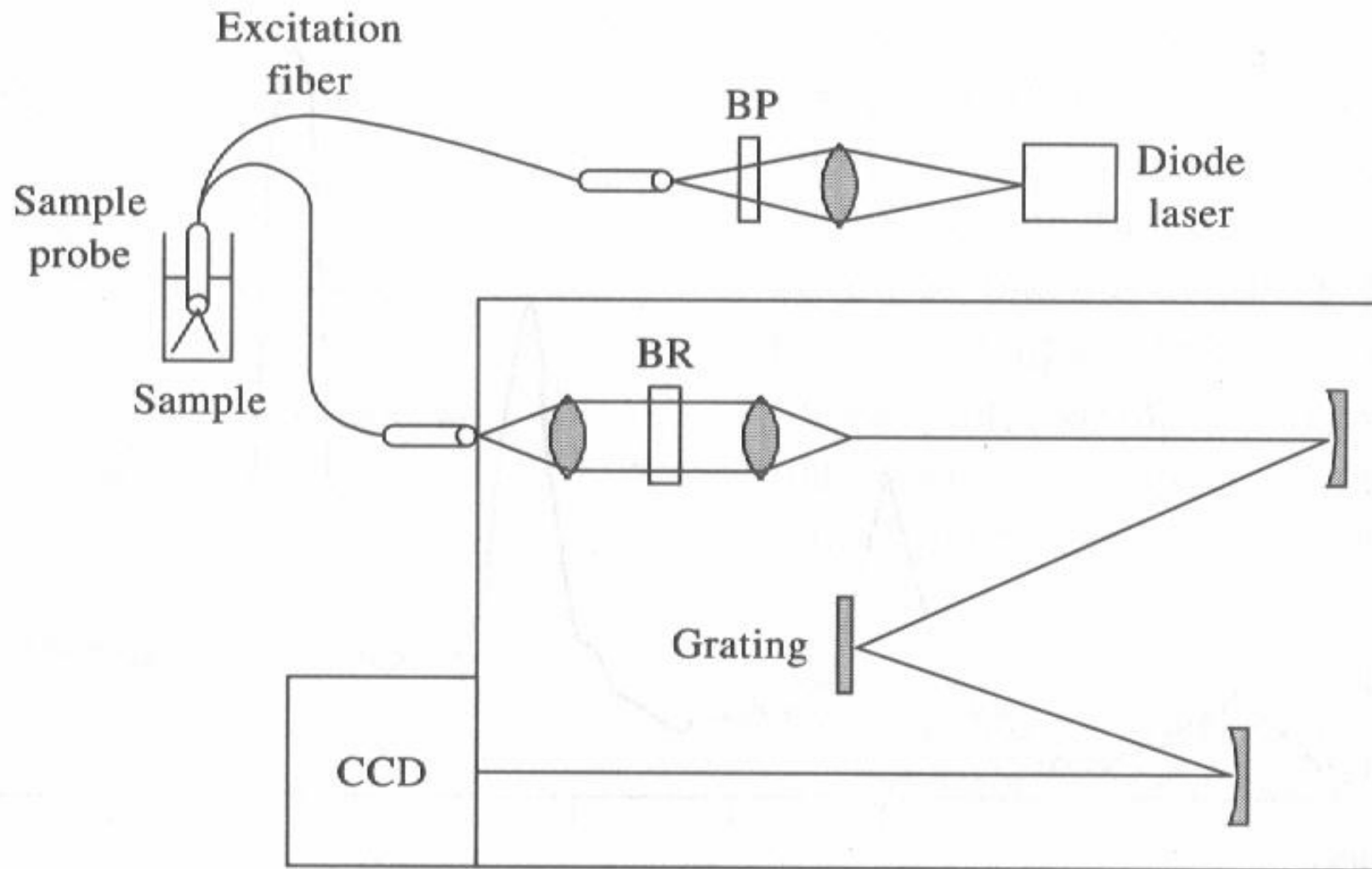
## Ventajas

- Como es un proceso de dispersión, pueden examinarse muestras de cualquier tamaño y forma.
- Pequeñas cantidades de material pueden estudiarse debajo del nivel microscópico -  $10\text{ }\mu\text{m}$
- Fibra óptica puede utilizarse para sensar a distancia.
- Muestras acuosas pueden analizarse.
- La región desde  $80\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  puede estudiarse sin cambios, empleando el mismo instrumento.

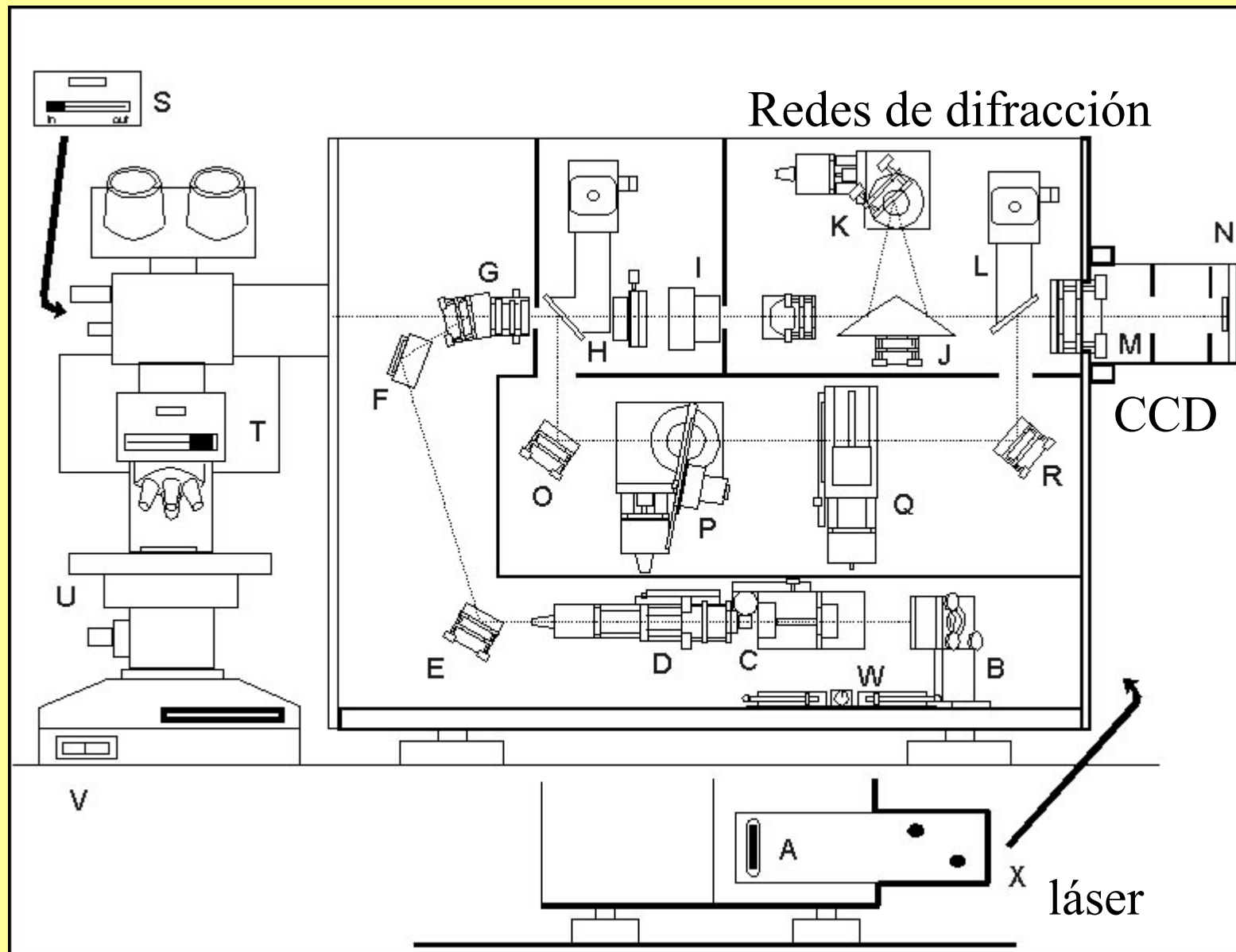
## Otras derivaciones

### Raman Resonante

### Surface Enhancement of Raman Scattering (SERS)



Espectrómetro dispersivo multicanal con cámara de diodos (CCD). BP es un filtro de interferencia de ancho de banda, BR es un filtro de reyección de banda Rayleigh.



Microscopio + Espectrómetro Raman

# Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

Provee una señal Raman grandemente aumentada desde *moléculas activas Raman adsorbidas sobre una superficie metálica especialmente preparada.*

El aumento de intensidad dispersada es del orden de  $10^4$ - $10^6$  ó  $10^8$  - $10^{14}$  para algunos sistemas.

Es una técnica selectiva y altamente sensible debido a los mecanismos de magnificación superficial

## **Mecanismos primarios de exaltación de la señal Raman:**

- Efecto electromagnético (predominante) (EM).  
Depende de la rugosidad de la superficie.
- Efecto químico (CE). Involucra cambios de los estados electrónicos debidos a la quimiadsorción



La ESPECTROSCOPÍA SERS, permite la **identificación estructural y molecular** en numerosos sistemas interfaciales, incluyendo electroquímicos, biológicos, con análisis in-situ y ambiental y con otras interacciones superficiales.

SERS fue observado inicialmente en analitos adsorbidos sobre superficies de Au, Ag, y Cu con long. de onda de excitación en la región del visible o cercana al mismo.

Se requiere una superficie “activada” (microrugosidad)



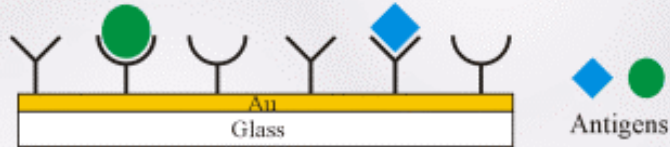
Ciclos de oxidación-reducción

## SERS para immuno-ensayos

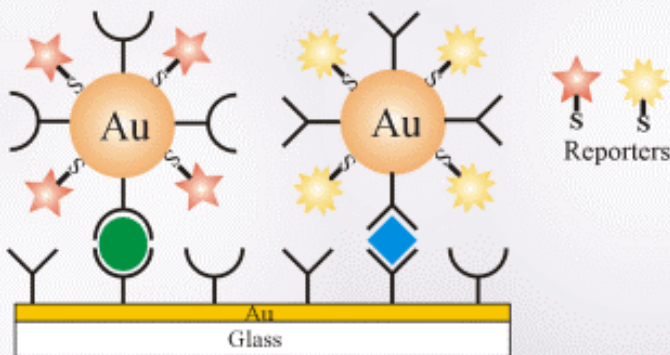
(1) Begin with prefabricated capture antibody chip



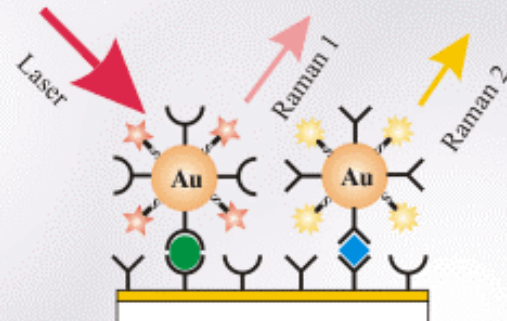
(2) Expose chip to analyte, capturing antigens



(3) Develop with reporter labeled immunogold reagent

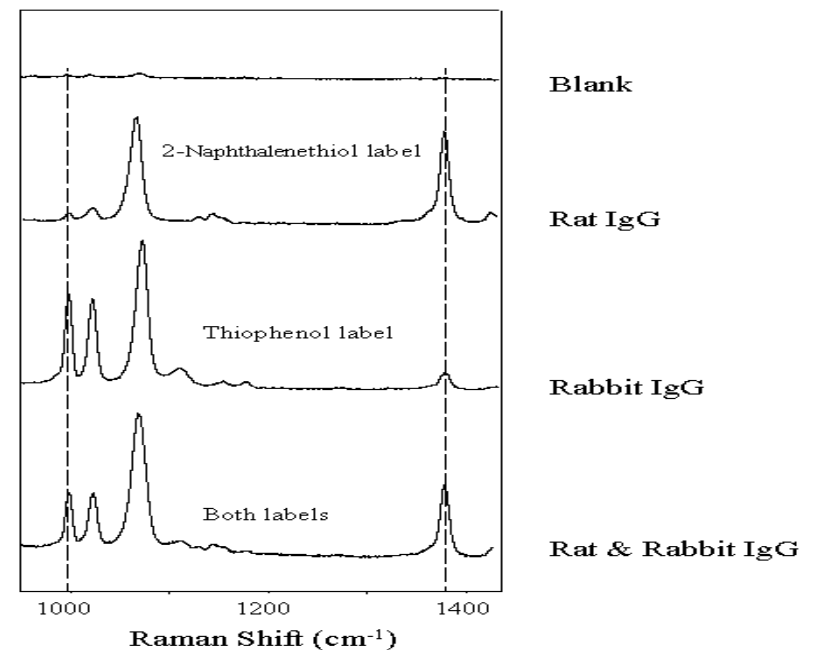


(4) Read out assay by measuring Raman signatures of reporters

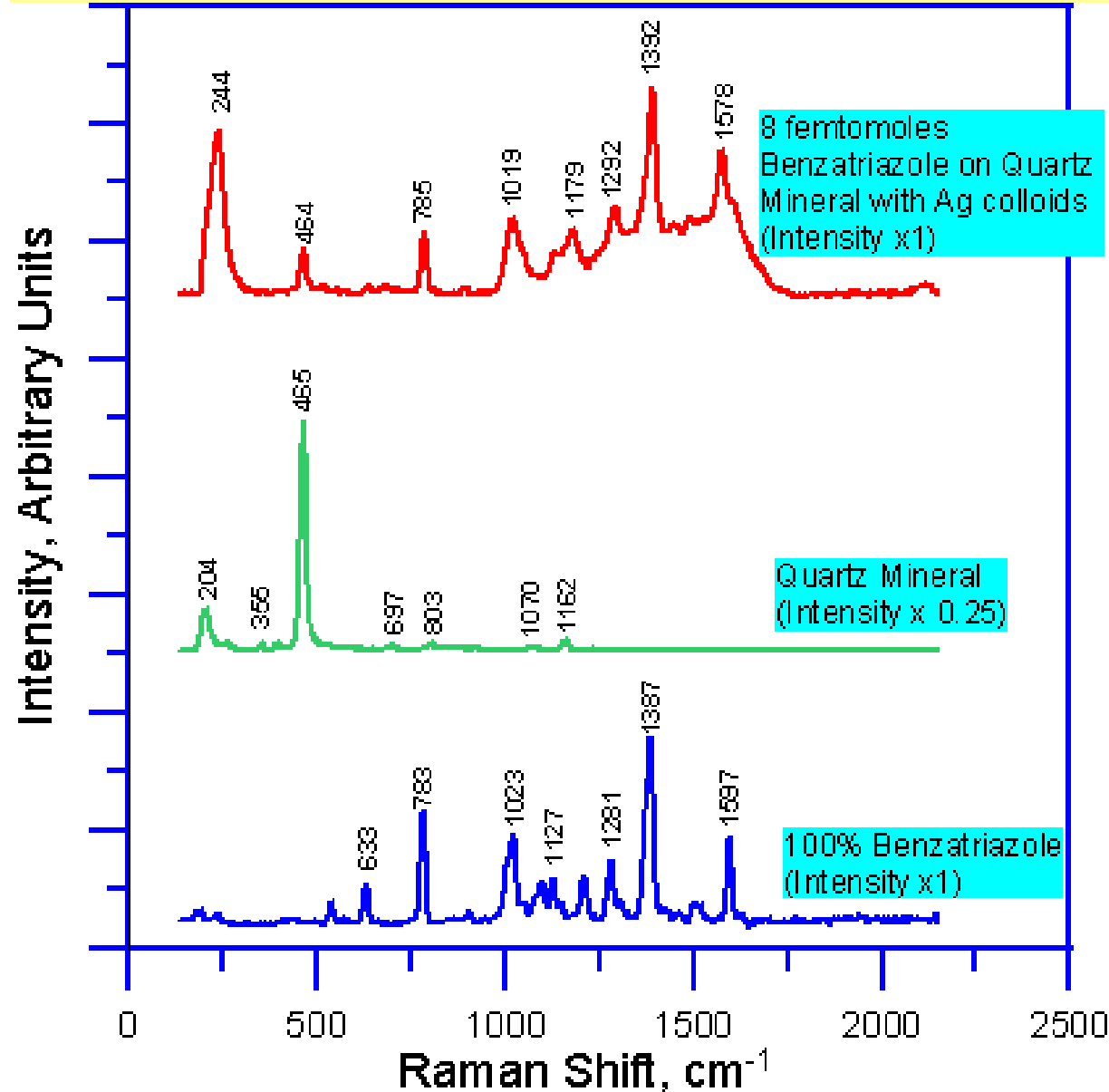


- Captura sup. de anticuerpos
- Inmovilización de antígenos
- Adición de un coloide inmuno de oro con las moléculas reporteras
- Lectura de espectros SERS de las moléculas para identificar a los antígenos.

Simultaneous Detection of Rat & Rabbit IgG Using Surface Enhance Raman Spectroscopy



## Análisis in-situ de muestras de Marte



Deposición de partículas  
de Ag sobre el material  
(arreglo de SERS  
invertido)

Se detectaron

conc. clorofila

= 78 femtomolar

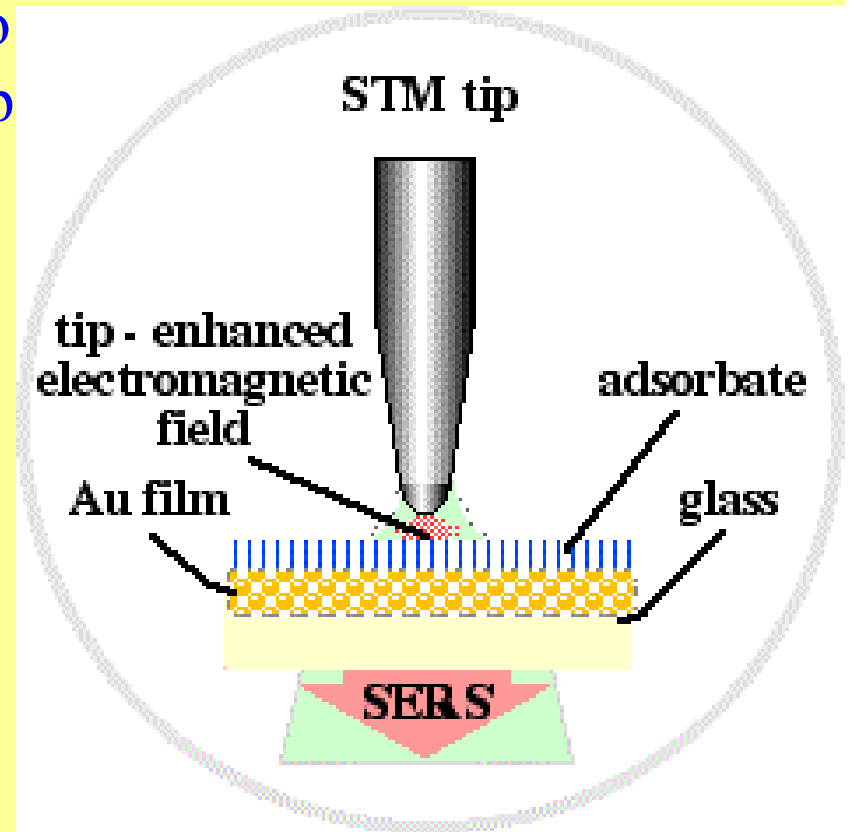
## Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS)

Combina la espectroscopía Raman en sup. lisas con la magnificación del campo electromagnético local provisto por un tip activo de Ag de STM o AFM.

Esta actividad óptica es obtenida excitando los modos de los plasmones superficiales locales mediante el láser enfocado en la sup. de la película delgada.



Single molecule Raman spectroscopy.



## Experimental setup ( Raman + STM )

