



El Saber de mis Hijos  
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA  
División de Ciencias Exactas y Naturales  
Departamento de Física

Espectroscopia Raman de películas delgadas de  
Plumbonacrita sintética recubiertas con nanopartículas  
de plata

**Tesis**

Que para obtener el Título de:

Licenciado en Física

Presenta:

**Alan Arnaldo Alcantar Gómez**

Director:

Keren Hapuc Gutiérrez Acosta

Co-Director:

Rogelio Gámez Corrales

Hermosillo, Sonora

Marzo, 2016

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

**A MIS PADRES**

**Por su apoyo para poder estudiar**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Este trabajo para concluir mis estudios de licenciatura se lo dedico a mi Padre, a mi Madre y mis Hermanos. Gracias a ellos estoy aquí y me dieron la oportunidad de ser alguien en la vida. Gracias por todo.**

**Agradecer también aquellas personas que estuvieron cerca de mi durante mis estudios y me motivaron, hablo de mis amigos Ray, Torrado, Claudia y Alannia.**

**Gracias a mis compañeros de trabajo Roldan, Chito, Profe y Luigi por aconsejarme, ayudarme en la escuela y compartir gratos momentos de trabajo. También a mis compañeros de carrera por ser parte de esa generación tan chingona.**

**Mención especial al mí maestro Rogelio por la aceptación y oportunidad brindada, por el conocimiento, apoyo y consejos para superarme.**

**Gracias a mi comité de evaluación Profe y Felipe por ayudarme a formar este trabajo. En especial quisiera agradecer a mi directora Keren por dejarme trabajar con ella, brindarme todo su conocimiento y desarrollar este trabajo que presento.**

**Hay muchas personas detrás de mí que me enseñaron, aconsejaron y apoyaron para escoger el camino en el que estoy, gracias a cada una de ellas.**

<b>Índice</b>	<b>pág.</b>
Lista de figuras	ii
CAPÍTULO 1      INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 2      MARCO TEORICO	5
2.1 Introducción a la radiación	5
2.2 Introducción al estudio molecular	7
2.2.1 Grados de libertad de una molécula	8
2.2.2 Modos normales de vibración	9
2.3 Espectroscopia Raman	10
2.4 Perspectiva electromagnética clásica de Raman	12
2.5 Espectrómetro Raman	13
2.6 Plasmón superficial localizado	14
2.7 Espectrometría Raman de superficie amplificada	16
CAPÍTULO 3      DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
CAPÍTULO 4      RESULTADOS Y DISCUSIONES	20
4.1 Resultados	21
4.1.1 Plumbonacrita	21
CAPÍTULO 5      CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO	22
Bibliografía	23

### **Lista de Figuras**

	<b>pág.</b>
FIGURA 1.1 Estructura molecular de la Plumbonacrita sintética	3
FIGURA 1.2 Ejemplos de morfología y tamaño que pueden presentar las nanopartículas.	4

FIGURA 2.1 Esquema representativo de una onda electromagnética.	5
FIGURA 2.2 Representación esquemática del espectro electromagnético	6
FIGURA 2.3 Transiciones de energía en una molécula	8
FIGURA 2.4 A) Representación de una molécula en un sistema coordenado, B) simulación de fuerzas internas con resortes	9
FIGURA 2.5 Transiciones entre estados de energía, dispersión Raman y Raleigh	11
FIGURA 2.6 Esquema de un espectrómetro Raman	14
FIGURA 2.7 Ilustración de los campos eléctricos sobre y en la nanopartícula	15
FIGURA 2.8 Absorción debido al plasmón superficial localizado	16
FIGURA 2.9 Cambios que produce SERS en el espectro Raman	18
FIGURA 4.1 Imágenes correspondientes a la Plumbonacrita de referencia ( $Pb_5(CO_3)_3O(OH)_2 - 25^{\circ}C$ ). A) Fotografía a escala real (1:1) tomada con cámara CCD de un celular, B) microfotografía tomada con el microscopio óptico utilizando un objetivo de 40X	21

## CAPÍTULO 1.

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Plumbonacrita

La Plumbonacrita o el Oxihidroxicarbonato de plomo [ $Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$ ] es catalogada como un carbonato de plomo, fue descrito por primera vez en 1889 por Heddle y observado hasta el 1966 por Olby en la corrosión del plomo en productos tecnológicos, donde ocurre una fase intermedia entre el plomo y óxido de plomo carbonizado, también se ha observado como producto de la corrosión en los tubos de órgano y empleado en el desarrollo de capas semiconductoras para celdas solares [1-3]. La Plumbonacrita es una fase intermedia metaestable del plomo la cual se transforma fácilmente a hidrocerusita, esto explica la rareza del material en la naturaleza y que la literatura encontrada en la comunidad científica es basada en Plumbonacrita sintética [1]. La estructura de la Plumbonacrita sintetizada fue estudiada por S. V. Krivovichev y P. C. Burns [1], construida a partir de una lámina o capa de  $Pb-O$  paralela al plano (001). La estructura de estas láminas se describe en términos de  $Pb-O$ , agregados de  $OH$  y grupos de  $CO_3$ . La estructura comienza con el exocéntrico tetraedro  $OPb_4$ . Este tetraedro comparte tres de sus átomos de  $Pb$  con un triángulo  $(OH)Pb_3$  para formar clústeres de  $O(OH)_3Pb_7$ . Estos clústeres son ligados con grupos  $CO_3$  formando un clúster más complejo. Debido al desorden estructural el  $Pb$  libre de todo el

clúster; el cual proviene del  $OPb_4$ , es unido a otro Pb libre de otro clúster, por medio de grupos  $OH$  para formar láminas continuas paralelas al plano  $(001)$ , (ver figura 1.1).

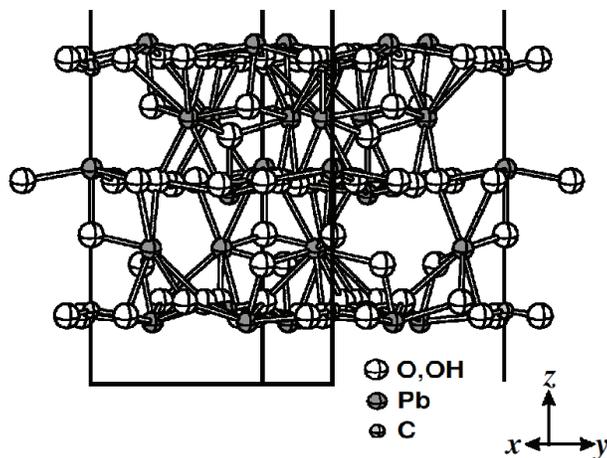


FIGURA 1.1 Estructura molecular de la Plumbonacrita sintética

## 1.2 Nanopartículas de plata

El conglomerado de átomos más pequeño y fundamental a partir del cual se fabrican las nanoestructuras, es lo que se conocen como nanopartícula [4]. En general el tamaño de las nanopartículas puede variar desde 1nm hasta 100 nm y presentar distintas morfologías, ambos parámetros dependientes del método de síntesis (ver figura 1.2) [5].

Las características ópticas de las nanopartículas han sido usadas desde la antigüedad, como ejemplos tenemos la copa Lycurgus en el siglo IV, la fabricación de vidrio con pigmento en la edad media y reporte de usos médicos en 1618 [5]. Hoy en día con la posibilidad de sintetizar y controlar las propiedades de las nanopartículas se genera un enorme potencial de aplicaciones en todas las áreas tanto en generación de energía, catálisis, deporte, higiene, tecnología y en especial para la medicina [6-8]. Todo este avance científico y tecnológico que recae en el estudio de las nanociencias, generado por llevar la miniaturización de la materia a la escala nanométrica donde los extraordinarios efectos de superficie surgen y desaparecen las propiedades de bulto, generando un amplio rango de investigación con perspectivas de nuevas tecnologías que impacten de gran forma en nuestra vida cotidiana.

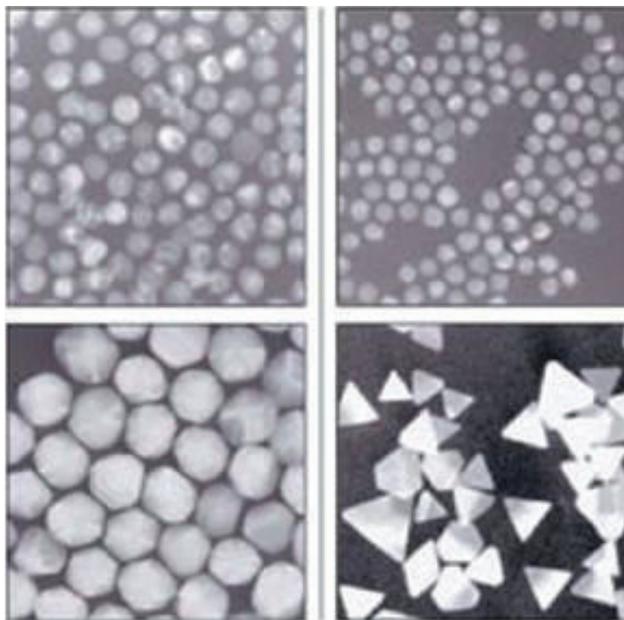


FIGURA 1.2 Imágenes de la morfología y tamaño que pueden presentar las nanopartículas

## CAPITULO 2.

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Introducción a la radiación

Clerk Maxwell (electrodinámica clásica) puso de manifiesto que un campo eléctrico y magnético están relacionados, de forma que estos son perpendiculares entre sí, cambiando de forma oscilante mientras viajan a través del espacio (vacío) a una velocidad constante, a esto se le conoce como onda electromagnética (ver figura 2.1). Este hecho pone de manifiesto que la luz tiene naturaleza de ondas electromagnética (electrodinámica clásica) que transfiere energía de forma continua [9].

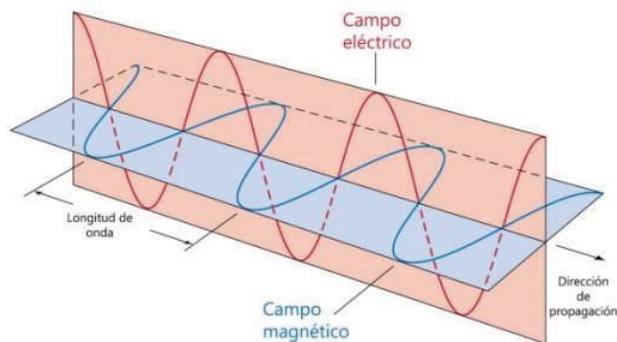


FIGURA 2.1 Esquema representativo de una onda electromagnética

Las ondas electromagnéticas tienen la propiedad de viajar a una velocidad constante en el vacío, en este caso la velocidad de la luz. La velocidad de la onda se calcula a partir de dos propiedades de la onda; la longitud de onda  $\lambda$  y el periodo  $T$  (comúnmente se usa más la frecuencia  $\nu$ ).

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda\nu \text{ (en el vacío)}$$

De esta forma se genera un espectro de ondas, donde para una longitud de onda  $\lambda$  le corresponde una frecuencia  $\nu$  a la cual se le conoce como el espectro electromagnético y está dividido en siete grandes grupos característicos; ondas de radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos x y rayos gamma (ver figura 2.2).



FIGURA 2.2 Representación esquemática del espectro electromagnético

Albert Einstein en su trabajo del efecto fotoeléctrico [10], propuso que los electrones absorben paquetes de energía provenientes de la luz, los cuales llamo “cuantos de luz”. Desde un punto de vista más moderno (electrodinámica cuántica), describe las interacciones electromagnéticas y transporte de energía en términos de cuasi partículas elementales sin masa en reposo, que tienen momento y energía, llamados fotones, lo que Albert Einstein en su tiempo nombro “cuantos de luz”.

La radiación electromagnética (luz) que está compuesta por una sola longitud de onda es llamada luz monocromática, como ejemplo está el láser. Esta luz monocromática está caracterizada por su frecuencia  $\nu$ , longitud de onda  $\lambda$  o número de onda  $\bar{\nu}$ , las cuales se relacionan por la ecuación de cuantización de Albert Einstein. La cual establece la energía  $E$  de un fotón (cuasi partícula) en términos de la frecuencia  $\nu$  o número de onda  $\bar{\nu}$ .

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

donde  $h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J}$  es la constante de Planck. La doble naturaleza de la luz se pone de manifiesto por el hecho de propagarse por el espacio como lo hacen las ondas, demostrando, sin embargo, un comportamiento de partícula (corpúsculo) durante los procesos de emisión y absorción. Erwin Schrödinger dijo; *la distinción entre partículas y ondas ha desaparecido, porque se observó que todas las partículas (materia) tienen también propiedades ondulatorias, y viceversa*. No se debe desechar ninguno de los dos conceptos, sino que ambos deben acoplarse. El aspecto que sobresalga no dependerá del objeto físico sino del dispositivo experimental usado para examinarlo, basado en una interacción [11].

## 2.2. Introducción al estudio molecular

Desde la perspectiva más sencilla, la energía de una molécula puede ser separada en tres componentes asociadas; al movimiento de los electrones en la molécula, las vibraciones de los átomos que constituyen la molécula y la rotación de la molécula como un cuerpo rígido [12].

$$E_{total} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

La energía de cada una de estas tres componentes es discreta, es decir solo pueden tener ciertos valores permitidos por la cuantización de la mecánica cuántica. Las transiciones de vibración aparecen en la región  $10^2 \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , Las transiciones rotacionales ocurren en la región  $1 \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$  y las transiciones electrónicas son observadas en la región UV-visible  $10^4 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$  (ver figura 2.3). Es por ello que un material puede absorber y emitir desde la región de microondas hasta la región del ultravioleta. Un aspecto importante es que no podemos dividir el espectro electromagnético en función de las transiciones de energía.

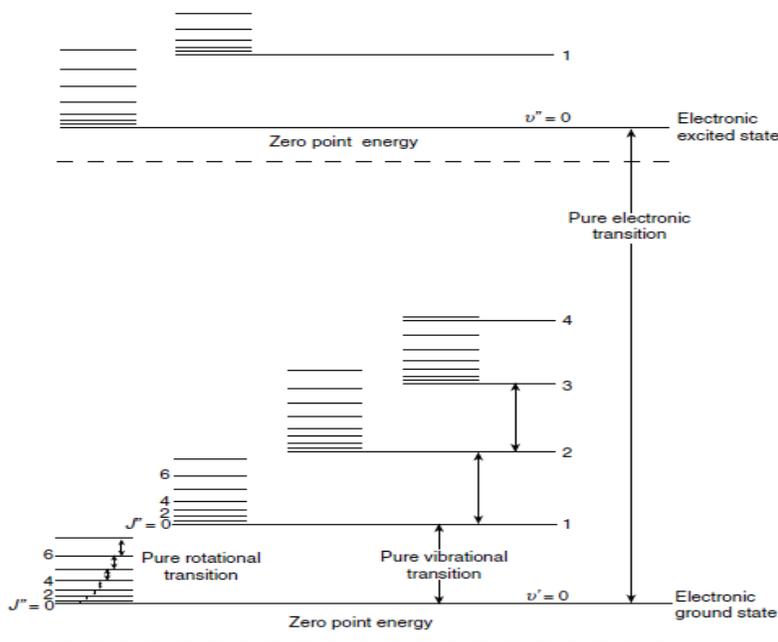


FIGURA 2.3 Transiciones de energía en una molécula

### 2.2.1 Grados de libertad de una molécula

Una molécula es un conjunto de núcleos atómicos, los cuales están unidos entre sí por fuerzas de carácter físicas y químicas. Las moléculas vibran, rotan y se trasladan, por lo tanto, es necesario saber de qué forma lo hacen. El estudio de las vibraciones moleculares se empieza con un modelo donde los núcleos atómicos son representados matemáticamente como puntos con masa, los cuales son ubicados en un sistema de coordenadas (ver figura 2.4 (A)), como resultado cada núcleo atómico tiene tres grados de libertad de movimiento. Si hay  $N$  núcleos atómicos en la molécula, entonces hay  $3N$  grados de libertad de movimiento por todos los núcleos atómicos que conforman la molécula [13]. En los modelos de vibración molecular más básicos las fuerzas intranucleares que mantienen a la molécula unida son modeladas por resortes sin masa que tienden a restaurar las longitudes de enlace o ángulos de enlace a un punto de equilibrio (ver figura 2.4 (B)).

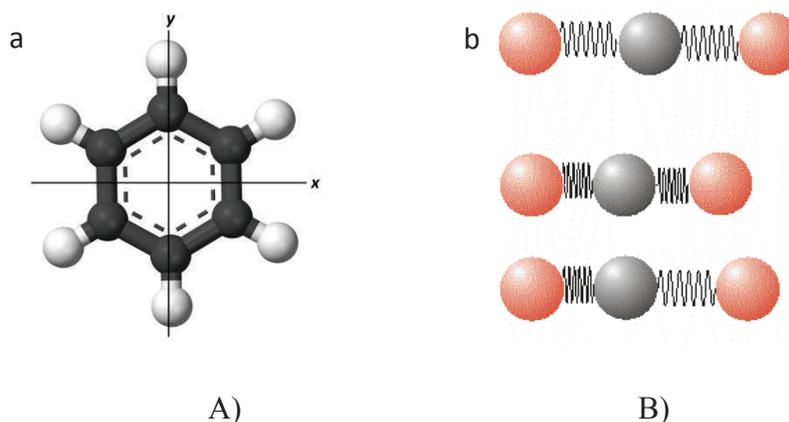


FIGURA 2.4 A) Representación de una molécula en un sistema coordinado, B) simulación de fuerzas internas con resortes

### 2.2.2 Modos normales de vibración

Cuando los núcleos atómicos son desplazados de su posición de equilibrio para observar un cambio en la energía de la molécula, se observa que la molécula manifiesta un comportamiento en el cual todos los núcleos atómicos de la molécula vibran con una misma frecuencia y pasan por su punto de equilibrio simultáneamente, generando lo que se conoce como modo normal de vibración. Por otro lado se puede demostrar que cada grado de libertad de movimiento corresponde a un modo normal de vibración independiente [13].

Desde una descripción de la mecánica cuántica para los movimientos vibracionales, se propone una función de onda para resolver las ecuaciones de movimiento de los pequeños desplazamientos de los núcleos atómicos, en este caso cuando un arreglo de núcleos atómicos oscilan uniformemente en una sola frecuencia es llamado fonón. Por lo tanto los nodos normales de vibración son cuantizados por los fonones y representan niveles de energía de vibración.

### 2.3 Espectroscopia Raman

Al hacer incidir un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  sobre una muestra, percibimos que la intensidad de este haz es atenuado después de interactuar con la muestra debido a dispersión, absorción o reflexión, hasta un valor de intensidad  $I_t$ , que es la cantidad de luz que atravesó la muestra sin sufrir cambios [14]. Esto es, al irradiar un material con un láser de energía  $E_i = h\nu_i$  (frecuencia  $\nu_i$ ) la mayor cantidad de luz que es dispersada por el material es igual a la del láser, pero existe una pequeña cantidad de luz presente que difiere del láser incidente. Se entiende o interpreta que cuando las moléculas del material absorben la energía de los fotones incidentes, estas son llevadas a un estado de energía excitado. Cuando el estado de la molécula decae lo puede hacer de tres formas [13] (ver figura 2.5):

- Si decae a su estado de energía original (estado de donde fue excitada) la energía y frecuencia del fotón incidente es igual a la del fotón dispersado. De forma que la interacción entre fotones y moléculas se da como choques elásticos, a este tipo de dispersión se le conoce como dispersión Raleigh. En este caso la energía rotacional y vibracional no sufren cambios.
- Si decae a un nivel de energía mayor al del cual fue excitado inicialmente. Existe una brecha de energía en la molécula, que es igual a la diferencia de energía entre el fotón incidente y el fotón dispersado.

$$h\nu_i - h\nu_d = \Delta E_m$$

En este caso el fotón dispersado tiene menor energía que el fotón incidente ( $\nu_d$  es menor que  $\nu_i$ ), de forma que la molécula absorbe esta energía  $\Delta E_m$ . Estos fotones dispersados son los responsables de dar origen a las líneas Stokes en el espectro Raman.

- Si decae a un nivel de energía menor al del cual fue excitado inicialmente. En este caso el fotón dispersado tiene mayor energía que el fotón incidente ( $\nu_d$  es mayor que  $\nu_i$ ). Por lo tanto la brecha de energía en la molécula es negativa, de modo que la

molécula emite esta energía  $\Delta E_m$ . Estos fotones dispersados son los responsables de dar origen a las líneas anti-Stokes en el espectro Raman.

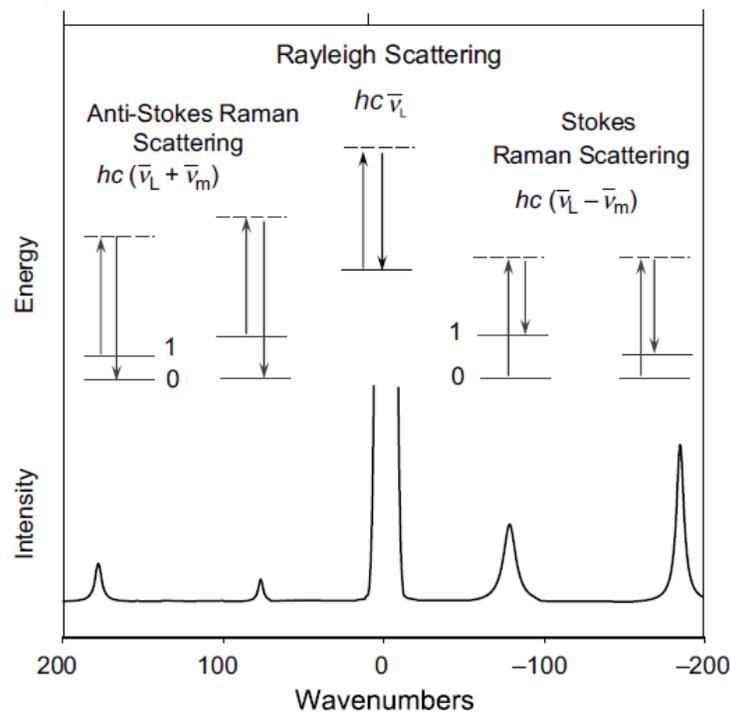


FIGURA 2.5 Transiciones entre estados de energía, dispersión Raman y Rayleigh



La primera observación del efecto Raman fue hecha por Chandrasejara Venkata Raman, un físico de origen hindú en el año de 1928. En el año de 1930 fue galardonado con el premio nobel de física por este descubrimiento.

## 2.4 Perspectiva electromagnética clásica de Raman

Si una molécula es colocada en un campo electromagnético, los electrones y protones experimentarían fuerzas directamente opuestas producidas por el campo eléctrico. Por lo que los electrones serán desplazados en dirección opuesta a los protones generando un momento dipolar  $\mu$  inducido por el campo eléctrico. El momento dipolar inducido  $\mu$  es proporcional al campo eléctrico  $E$  que causa el momento dipolar inducido. A la constante de proporcionalidad  $\alpha$  se le llama polarizabilidad.

$$\mu = \alpha E$$

El origen del espectro raman puede ser explicado por una teoría clásica en una primera aproximación [12]. Considere una luz, cuya frecuencia de onda es  $\nu$ , desde que el campo eléctrico fluctúa en esta frecuencia, podemos escribir

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

donde  $E_0$  es la amplitud máxima y  $t$  es el tiempo. Si una molécula diatómica es irradiada por un láser, se inducirá un momento dipolar, dado por

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Si la molécula está vibrando con frecuencia  $\nu_i$ , los desplazamientos de los núcleos atómicos se escribe como

$$q = q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_i t)$$

Donde  $q_0$  es la amplitud de la vibración. Para pequeñas amplitudes de vibración,  $\alpha$  es una función lineal de  $q$ , así podemos escribir

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q$$

Aquí  $\alpha_0$  es la polarizabilidad en el punto de equilibrio y  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$  es la relación de cambio de  $\alpha$  respecto al cambio en  $q$ , evaluado en la posición de equilibrio

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_i t)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \{\cos[2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos[2\pi(\nu - \nu_i)t]\}$$

De acuerdo a la teoría clásica, el primer término describe un dipolo oscilando que radia luz con una frecuencia  $\nu$  (dispersión Raleigh). El segundo término da la dispersión de frecuencias  $\nu + \nu_i$  (anti Stokes) y  $\nu - \nu_i$  (Stokes). Si  $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$  es cero, el segundo término no contribuye.

Llegando hasta este punto podemos afirmar lo siguiente, la señal proveniente de una molécula debido a la transición entre dos niveles de vibración o de rotación y que durante la transición la polarizabilidad de la molécula cambia, se define como efecto Raman [12].

## 2.5 Espectrómetro Raman

Un espectrómetro Raman consiste básicamente en una fuente de excitación laser, óptica de recolección de luz, un monocromador y un detector [13] (Ver figura (2.6)). La elección de los materiales ópticos y el detector dependerán mucho de la longitud de onda del láser de excitación usado además que el diseño instrumental está hecho para optimizar la resolución espectral. La óptica de recolección y el monocromador deben ser diseñados cuidadosamente para recolectar la mayor cantidad de señal Raman dispersada por la muestra para ser enviada al detector.

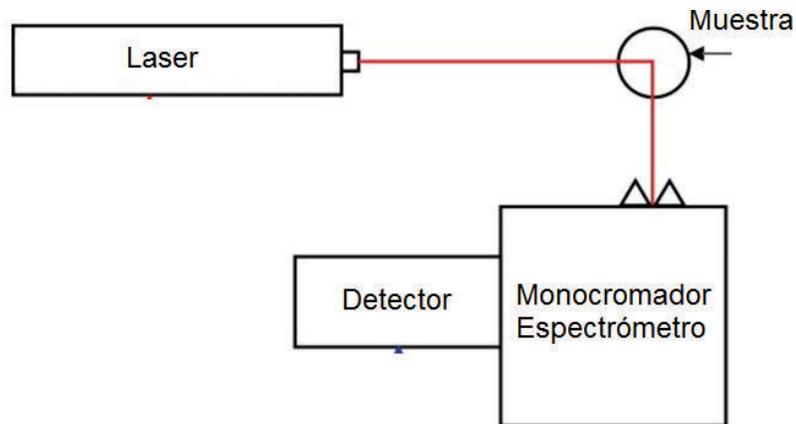


Figura 2.6 Esquema de un espectrómetro Raman

Las fuentes láser de excitación para equipos Raman más usados hoy en día son; el láser de helio-neón con  $\lambda = 632 \text{ nm}$ , el láser de argón con  $\lambda = 4880 \text{ nm}$  y  $514 \text{ nm}$ , el láser de Kriptón con  $\lambda = 676 \text{ nm}$  y el láser de helio-cadmio con  $\lambda = 441 \text{ nm}$ .

## 2.6. Plasmón Superficial Localizado

Para entender de mejor manera que es un plasmón superficial veremos con un enfoque clásico al sistema y poder imaginar de mejor forma que es lo que conlleva un plasmón superficial [15]. Una nanopartícula metálica puede ser descrita como una red o estructura formada por un conglomerado de átomos, esta nanoestructura tiene una distribución donde los núcleos atómicos contribuyen con la carga positiva y los electrones de conducción que se pueden mover casi libremente sobre la nanopartícula contribuyen con la carga negativa.

Cuando la nanopartícula es irradiada por un láser, el campo electromagnético ejerce una fuerza sobre los electrones de conducción, moviéndolos sobre la superficie de la nanopartícula. Como los electrones están confinados sobre la nanopartícula, la carga negativa se acumula en un lado y la carga positiva en el lado opuesto, creando un dipolo eléctrico. Este dipolo eléctrico genera un campo eléctrico en la nanopartícula opuesto al campo eléctrico del láser, que ejerce una fuerza sobre los electrones para regresar a la

posición de equilibrio (ver figura 2.7). La situación es similar a un oscilador lineal con una fuerza restauradora proporcional al desplazamiento relativo a su posición de equilibrio.

A medida que el campo eléctrico sobre la nanopartícula viaja, el campo eléctrico de la nanopartícula responderá, lo que conlleva a una colección de electrones oscilando que generan lo que se conoce como plasmón superficial y a la frecuencia a la cual oscilan los electrones se conoce como frecuencia de plasmón. Cuando una fuerza oscilante es aplicada a un oscilador lineal, la amplitud del desplazamiento de electrones será mayor si la frecuencia de la fuerza aplicada es igual a la frecuencia de plasmón de la nanopartícula, en cuyo caso se llama frecuencia de resonancia de plasmón.

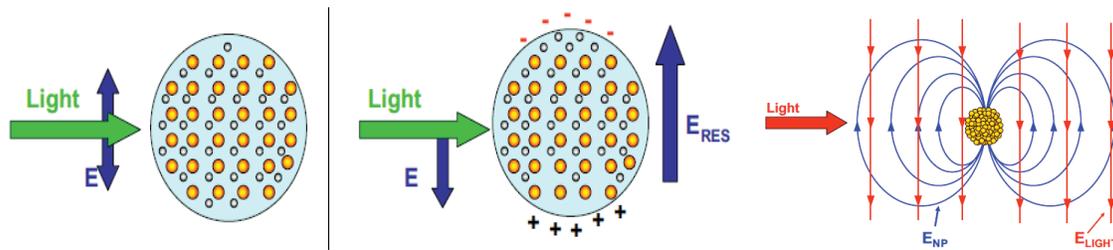


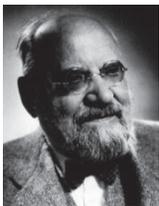
Figura 2.7 Ilustración de los campos eléctricos sobre y en la nanopartícula

Cuando observamos la infinidad de disoluciones de nanopartículas observamos que pueden emitir en toda la región del espectro visible o en otras palabras, absorben en todo el espectro visible y el culpable de esta absorción es nada más que el plasmón superficial de las nanopartículas [16]. Trabajos tanto teóricos como experimentales indican que la absorción generada por el plasmón superficial tiene una fuerte dependencia de la morfología y tamaño de las nanopartículas [17-18] (ver figura 2.8).



Figura 2.8. Absorción debido al plasmón superficial localizado

El plasmón superficial es una prueba de que las cosas son diferentes en la escala nanométrica, cuando el tamaño de una nanopartícula es reducido a unos pocos nanómetros, las propiedades ópticas son cambiadas drásticamente por la aparición de plasmones superficiales. El plasmón superficial es la propiedad óptica más excepcional que presentan las nanoestructuras metálicas porque abren la posibilidad de amplificar, concentrar y manipular la luz a escala nanométrica. De esta forma podemos incrementar la resolución y sensibilidad de las pruebas ópticas.



El estudio de los plasmones superficiales empezó en el siglo 20 cuando Gustav Mie publicó su trabajo pionero, explicando las propiedades ópticas de los coloides metálicos y no fue hasta el desarrollo de la nanotecnología al final de la década 20 que las aplicaciones de los plasmones superficiales llegaron con gran impacto sobre las técnicas de investigación

### 2.7. Espectroscopia Raman de superficie amplificada

Cuando la onda del láser incide sobre una muestra la cual contiene nanopartículas metálicas, la nanopartícula metálica radia luz característica de plasmón dipolar. Esta radiación es un proceso coherente con la onda de excitación del láser y está caracterizado por una distribución espacial de la magnitud del campo como resultado la densidad de energía electromagnética sobre la nanopartícula se amplifica [19].

La intensidad de la dispersión Raman es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo electromagnético incidente sobre la muestra a examinar.

$$I_R \propto E^2$$

Donde  $I_R$  es la intensidad de la señal Raman y  $E$  es la magnitud del campo eléctrico incidente, además

$$E = E_a + E_p$$

Donde  $E_a$  es el campo eléctrico sobre la muestra procedente del láser, en ausencia de nanopartículas metálicas y  $E_p$  es el campo electromagnético emitido por la nanopartícula metálica formado por el plasmón superficial. La presencia de nanopartículas metálicas provee otro campo electromagnético  $E_p$ , el cual está muy próximo a la muestra a examinar y esta cercanía es la causante de que el campo electromagnético proveniente de la nanopartícula contribuya con una gran factor a  $E$ . Como consecuencia la señal Raman es amplificada por la contribución de este campo eléctrico  $E_p$ , por lo tanto a este fenómeno se le conoce como *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) [16].

El SERS es una técnica que provee un gran incremento en la señal Raman de una molécula que está en interacción con una superficie metálica. El incremento de la señal Raman puede ser hasta valores tan altos como 10-14 en algunos sistemas [19-21]. Sin embargo debido a la dependencia de la actividad SERS con una estructura metálica, los espectros SERS pueden diferir del espectro Raman normal en términos de la distribución e intensidad de picos y particularmente con modos de vibración detectados, todos estos cambios son producto de las interacciones de Fröhlich. Por lo que se debe tener mucho cuidado al interpretar espectros SERS [16] (ver figura 2.9).

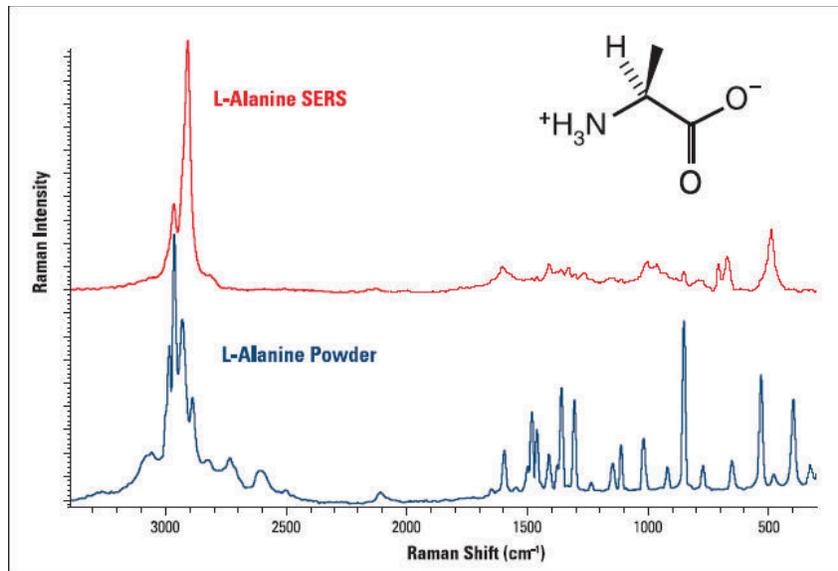


Figura 2.9 Cambios que produce SERS en el espectro Rama

### CAPITULO 3.

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

La información contenida en este capítulo se reserva como confidencial debido a que es materia de protección de las siguientes solicitudes de patente:

- **“Método de obtención de productos para detectores optoelectrónicos elaborados a partir de sustratos de plumbonacrita y nanoparticulas de oro, de plata o mezclas”, expediente MX/a/2015/017910; y**
- **“Método de obtención de productos para detectores optoelectrónicos elaborados a partir de sustratos de hidrocercusita y nanoparticulas de oro, de plata o mezclas”, expediente MX/a/2016/002090;**

Con potencial de transferencia de tecnología y comercialización. Para mayor información, favor de comunicarse con la Oficina de Transferencia de Tecnología y de Conocimiento de la Universidad de Sonora o con el Director de tesis.

## **CAPÍTULO 4.**

### **RESULTADOS Y DISCUSIONES**

En este capítulo se presentan algunos de los resultados más ilustrativos del estudio experimental que se desarrolló en este trabajo de tesis sobre las interacciones existentes entre nanopartículas metálicas de plata y el sustrato de Plumbonacrita (Oxihidroxicarbonato de plomo). La técnica experimental de espectroscopia Raman es empleada para determinar las interacciones entre los átomos de plata que componen las nanopartículas de plata y los diferentes átomos de Pb, O, C, y OH que constituyen el sustrato de Plumbonacrita. Mientras que la técnica de microscopía óptica y fotos con el celular permiten determinar la forma de la película delgada de Plumbonacrita sintética y homogeneidad sobre el sustrato de vidrio. La técnica de microscopía de fuerza atómica es empleada en este capítulo para determinar el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas de plata.

## 4.1 Resultados

### 4.1.1 Plumbonacrita

La figura 4.1 muestra dos fotografías de Plumbonacrita sintética obtenidas utilizando el protocolo de síntesis descrito anteriormente y tomado del trabajo de K.H. Gutiérrez-Acosta y col. [22]. La figura 4.1. A) es una fotografía de una placa de vidrio recubierta con una película delgada con Plumbonacrita, y fue tomada con una cámara CCD de un celular, en la cual se puede observar a escala 1:1. En la figura se muestra la película obtenida por deposición de baño químico, donde se puede apreciar un recubrimiento blanquecino homogéneo realizado sobre una placa de vidrio de aproximadamente 0.9 x 1.6 cm. La figura 4.1. B) es una microfotografía tomada con un microscopio óptico con un objetivo 40X. En la imagen se puede apreciar irregularidades en la muestra, a nivel de micras, posiblemente por aglomerados de materiales que han formado agregados de menos tamaño a escala nanométrica que conforman las películas. Estos nanomateriales poseen formas diversas, regidas principalmente por formas filiformes conformando agregados de tipo rosas del desierto (resultados sin publicar de K.H. Gutiérrez-Acosta y col. [22] ).

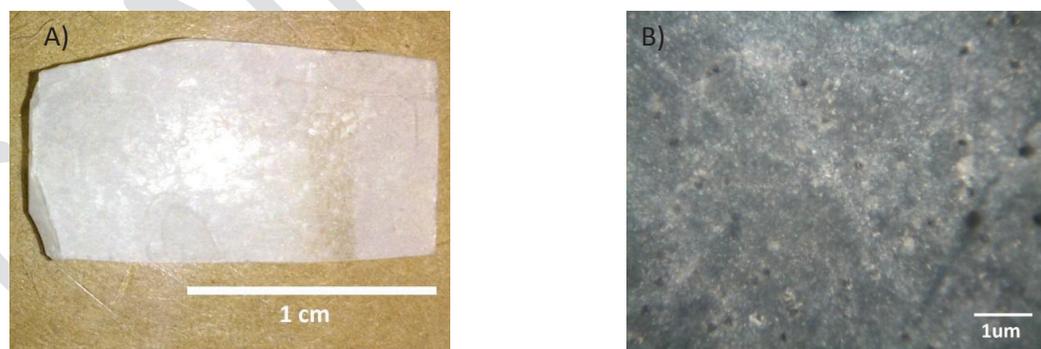


Figura 4.1 Imágenes correspondientes a la Plumbonacrita de referencia  $Pb_{10}(CO_3)_6O(OH)_6$  -25°C. A) Fotografía a escala real (1:1) tomada con cámara CCD de un celular, B) microfotografía tomada con el microscopio óptico utilizando un objetivo de 40X

## **CAPÍTULO 5.**

### **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO**

En este trabajo se llevaron a cabo estudios a profundidad con una aproximación experimental de materiales compuestos de películas delgadas de Plumbonacrita de una decena de micras de espesor y nanopartículas metálicas de plata de 50nm de diámetro.

Los materiales compuestos presentan propiedades Raman muy remarcables, debidas a las interacciones de los átomos de plata de las nanopartículas metálicas con los átomos de plomo de las películas delgadas de la plumbonacrita.

## Bibliografía

1. Sergey V. Krivovichev and P. C. Burns, Crystal chemistry of basic lead carbonates; II, Crystal structure of synthetic "plumbonacrite", *Mineralogical Magazine* (December 2000), 64(6(427)):1069-1075
2. Niklasson, A., Johansson, L.-G. and Svensson, J.-E., 'Atmospheric Corrosion of Historical Organ Pipes: Influence of Acetic and Formic Acid Vapour and Water Cleaning on Lead' in Proceedings of the Triennial Metals Conservation Conference (METAL 2004), Ashton, M. and Hallam, D., National museum of Australia, 2004, pp. 273-280.
3. Chávez-Urbiola Iker, Vorobiev Yuri, and Ramirez-Bon Rafael, New Principles in Design and Technology of Multi-junction Solar Energy Converters, *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Vol. 4, No. 1, February 2016*
4. ÁVALOS, A., HAZA, A., MORALES, P.. Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente. *Revista Complutense de Ciencias Veterinarias, Norteamérica*, 7, nov. 2013.
5. Horikoshi Satoshi and Serpone Nick, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, Chap: Introduction to nanoparticles, 2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
6. Jesús Calvo Gómez, Utilización de nanopartículas el tribología, generación de energía y catálisis, *Técnica Industrial* 262, Abril 2006
7. WING, Claudia E. Gutiérrez. Las NANOPARTÍCULAS: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, 2006
8. Hernando G. Antonio, Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad, *Rev. R. Acad. ciencias exactas, físicas y naturales*, Vol. 101, No 2, 2007.
9. David J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*, Chap: Electromagnetic waves. 1999, Prentice-Hall.
10. Arthut Beiser. *Concepts of Modern Physics*, Chap: particle properties of waves. 2003, Mc Graw Hill.
11. Hetch Eugene. *Optics*, 2002, Addison Wesley.

12. Kasuo Nakamoto. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. Chap: Theory of normal vibrations. 2009, Hohn Wiley & Sons.
13. Colthup B. Norman, Wiberley E. Stephen and Daly H. Lawrence. Introduction to Infrard and Raman Spectroscopy, Chap: Vibrational and rotational spectra. 1975, Academic Press.
14. Vladimir I. Gavrilenko, Optics of nanomaterials, 2011, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.
15. GARCIA, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, vol. 44, no 28, p. 283001.
16. ZHANG, Jin Z.; NOGUEZ, Cecilia. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 2008, vol. 3, no 4, p. 127-150.
17. XIA, Younan; HALAS, Naomi J. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS bulletin*, 2005, vol. 30, no 05, p. 338-348.
18. NOGUEZ, Cecilia. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, no 10, p. 3806-3819.
19. MOSKOVITS, Martin. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief perspective. En *Surface-Enhanced Raman Scattering*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. p. 1-17.
20. Christine J Hicks, Surface Enhanced Raman Spectroscopy. MSU CEM 924, spring 2001
21. CAMPION, Alan; KAMBHAMPATI, Patanjali. Surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Soc. Rev.*, 1998, vol. 27, no 4, p. 241-250.
22. K.H. Gutiérrez-Acosta, L.A. ruiz-preciado, m.c. acosta-enríquez, d. berman-mendoza, r. gamez-corrales, Col, Synthesis and Characterization of lead Oxihidroxicarbonate thin films. *Journal of Ovonic Research*, vol.10, 2014, p. 35 – 42.
23. Silva Molina R. A. Síntesis de nanopartículas de plata por el método de reducción química de sales y su caracterización. Universidad de Sonora.