

Mecanismo Electromagnético del efecto SERS

Electromagnetic Mechanism of SERS Effect

José V. García-Ramos

Instituto de Estructura de la Materia. CSIC. Serrano, 121. 28006 Madrid. Spain.

email: imtg160@iem.cfmac.csic.es

RESUMEN:

En este artículo, tras una Introducción donde se explica en qué consiste el efecto SERS, se calcula el intenso campo electromagnético que llega a una molécula en las proximidades de una superficie metálica. Además, se comentan las reglas de selección SERS, así como diversos aspectos del fenómeno que puedan ayudar a la interpretación de los espectros correspondientes.

Palabras clave: SERS, Raman, plasmones

ABSTRACT:

In this article, after an Introduction where the SERS effect is explained, the huge electromagnetic field arriving to a molecule close to a metal surface is calculated. Thus, the SERS selection rules as well as several aspects of the phenomenon which can help to the interpretation of SERS spectra are presented.

Key words: SERS, Raman, plasmons

REFERENCIAS Y ENLACES.

- [1]. H. Fleischmann, P. J. Hendra y A. J. MacQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
- [2]. R.K. Chang y T. Furtak, *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, (1982).
- [3]. H. Metiu y P. Das, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 507 (1984).
- [4]. T.E. Furtak y D. Roy, *Surf. Sci.* **158**, 126 (1985).
- [5]. J.I. Gersten, R.L. Birke y J.R. Lombardi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 147 (1979).
- [6]. S.S. Jha, *Surf. Sci.* **158**, 190 (1985).
- [7]. H. Baltruschat y J. Heitbaum, *Surf. Sci.* **166**, 113 (1986).
- [8]. Q. Feng y T.M. Cotton, *J. Chem. Phys.* **90**, 983 (1986).
- [9]. H. Ishida y A. Ishitani, *Appl. Spectrosc.* **37**, 450 (1983).
- [10]. T. Watanabe, O. Kawanabi, H. Katoh y K. Honda, *Surf. Sci.* **158**, 341 (1985).
- [11]. T. Vo-Dinh, M.Y.K. Hiromoto, G.M. Begun y R.L. Moody, *Anal. Chem.* **56**, 1667 (1984).
- [12]. M. Kerker, D. S. Wang y H. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 3373 (1980).
- [13]. D. S. Wang, H. Chew y M. Kerker, *Appl. Opt.* **19**, 3373 (1980).
- [14]. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [15]. G. Mie, *Ann. Physik* **25**, 377 (1905).
- [16]. M. Kerker, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 297 (1985).
- [17]. J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **158**, 211 (1985).
- [18]. M. Moskovits y J. S. Suh, *J. Phys. Chem.* **88**, 5526 (1984).

- [19]. M. Moskovits, D. P. DiLella y K. J. Maynard, *Langmuir* **4**, 67(1988).
- [20]. J. A. Creighton en *Spectroscopy of Surfaces*, R. J. H. Clark y R. E. Hester (Eds.), vol. 16, Wiley. Chichester (1988).
- [21]. B. I. Lundquist en "*Surface Studies with Lasers*", F. R. Aussenegg, A. Leitner y M. E. Lippitsch (Ed.), vol. 33, Springer-Verlag. Berlin(1983).
- [22]. E. Koglin, H. H. Lewinsky y J. M. Séquaris, *Surf. Sci.* **158**, 370(1985).
- [23]. M. Moskovits y J. Suh, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6826(1985).
- [24]. J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **124**, 209(1983).
- [25]. X. Gao, J. P. Davies y M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **94**, 6858(1990).
- [26]. M. Moskovits y J. S. Suh, *J. Phys. Chem.* **92**, 6327(1988).

1.- Introducción.

El efecto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) fue detectado por primera vez en 1974 por Fleischmann y col. (1). Desde entonces, se han realizado numerosos estudios teóricos (2-6) y experimentales (7-11) para explicarlo.

Dicho efecto se basa en el aumento de la difusión inelástica (señal Raman), procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica rugosa especialmente preparada, cuya intensidad excede en un factor de $10^5 - 10^6$ del que cabe esperar cuando la molécula no está ligada a la superficie metálica.

La causa del extraordinario aumento de la dispersión Raman en presencia de nanoestructuras metálicas es todavía materia de discusión. La mayor parte de los trabajos de investigación llevados a cabo para dilucidar la naturaleza de este fenómeno, conducen a la consideración de dos modelos fundamentales, basados ambos en la necesidad de la existencia de una superficie rugosa para que el efecto tenga lugar: a) el modelo electromagnético (EM), y b) el modelo químico o de transferencia de carga (TC). Todos los indicios experimentales hallados hasta la fecha, apuntan a considerar que ambos se dan simultáneamente, aunque no existe un acuerdo definitivo acerca de la contribución de cada uno de ellos en el factor de intensificación total.

Puesto que el efecto SERS está relacionado con la existencia de una geometría rugosa en la superficie metálica, el modelo EM puede simplificarse considerando la intensificación de la señal Raman cuando una radiación de frecuencia ω_0 incide sobre una partícula esférica o esferoideal aislada (12,13). Es lo que se conoce como modelo de la esfera metálica y constituye la aproximación más simple al estudio teórico de estos sistemas. Según este modelo, la polarizabilidad de la molécula no se ve afectada por la presencia del metal (14).

En la Figura 1 se muestra de forma esquemática el fenómeno que tiene lugar en un proceso de dispersión Raman en ausencia y en

presencia de estas partículas metálicas tomadas como modelo. Básicamente, la enorme intensificación que experimenta la radiación Raman se debe a dos procesos fundamentales: a) por una parte, se produce un considerable aumento de la intensidad del campo electromagnético incidente total que llega a la molécula, situada en posición \mathbf{r}' ; ya que este campo está compuesto, no solamente de la radiación que incide directamente en la molécula, $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}', \omega_0)$, sino también del campo que, a la misma frecuencia, es dispersado por el propio metal, $\mathbf{E}_{LM}(\mathbf{r}', \omega_0)$, el cual fue descrito por Mie (15).

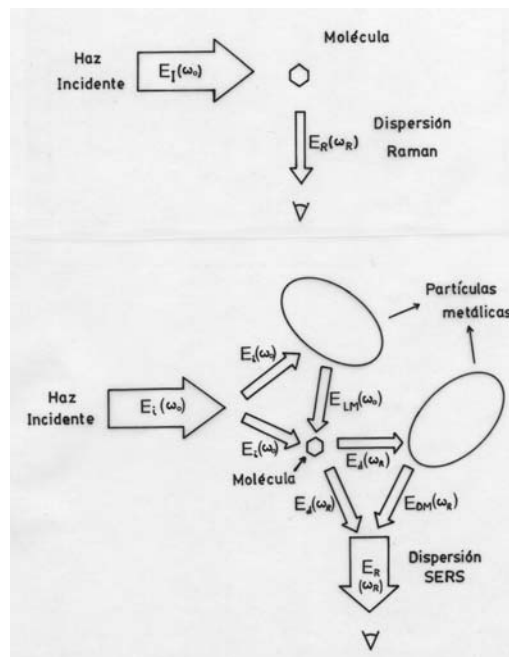


Figura 1.- Procesos de dispersión Raman en ausencia (arriba) y en presencia (abajo) de partículas metálicas esferoideales.

El campo dispersado por la partícula metálica resulta ser muchísimo más grande cuando la frecuencia ω_0 se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal, es decir, de las oscilaciones de los electrones en el

seno de la partícula metálica (16). Por tanto, el campo eléctrico total E_I de frecuencia ω_0 que incide sobre la molécula en r' será:

$$E_I(r', \omega_0) = E_i(r', \omega_0) + E_{LM}(r', \omega_0) \quad (1)$$

Este campo incidente induce en la molécula un momento dipolar $p(r', \omega_0)$ que, modulado por las vibraciones moleculares, emitirá radiación Raman de frecuencia ω_R y puede ser expresado en función de la polarizabilidad de la molécula α de la siguiente forma:

$$p(r', \omega_0) = \alpha E_I(r', \omega_0) \quad (2)$$

Por otra parte, el campo eléctrico asociado con la radiación Raman, de frecuencia ω_R , sufre también una amplificación similar a la del campo incidente. El campo eléctrico total dispersado, de frecuencia ω_R , que se observa en la posición r , es una composición del dispersado directamente por la molécula, $E_d(r, \omega_R)$, y el campo dispersado por la partícula metálica cuando son excitados los plasmones superficiales con una frecuencia ω_R , $E_{DM}(r, \omega_R)$. Por lo tanto, el campo eléctrico total dispersado, $E_R(r, \omega_R)$, será:

$$E_R(r, \omega_R) = E_d(r, \omega_R) + E_{DM}(r, \omega_R) \quad (3)$$

A partir del campo $E_R(r, \omega_R)$ se puede calcular la intensidad de campo eléctrico dispersado inelásticamente, I_R , en el punto r . Si I_R^0 es el valor de esta intensidad en ausencia de metal, puede, entonces, definirse un factor de intensificación G de la siguiente forma:

$$G = \frac{I_R}{I_R^0} \quad (4)$$

El valor de G depende del tamaño de la partícula, de la distancia a la superficie, r , siendo inversamente proporcional a r_{12} , y de las constantes dieléctricas del metal, $\epsilon(\omega)$ y del medio que lo rodea, ϵ_0 . Estas constantes dieléctricas poseen forma compleja y pueden expresarse de la siguiente manera:

$$\epsilon(\omega) = \text{Re} [\epsilon(\omega)] + i \text{Im} [\epsilon(\omega)] \quad (5)$$

y

$$\epsilon_0 = \text{Re} \epsilon_0 + i \text{Im} \epsilon_0 \quad (6)$$

Sobre la superficie metálica, G viene dado por la siguiente expresión:

$$G = 5 | 1 + 2g_0 + 2g_R + 4g_0g_R | \quad (7)$$

donde g_0 y g_R son los valores de la función $(\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ evaluados a las frecuencias ω_0 y ω_R respectivamente, siendo ϵ la constante dieléctrica relativa del metal respecto al medio, es decir:

$$\epsilon = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \quad (8)$$

El valor de G aumenta considerablemente cuando se cumple simultáneamente que $\text{Im} \epsilon$ es muy pequeño y $\text{Re} \epsilon = -2$; que es precisamente la condición de resonancia de los plasmones superficiales del metal. Esta condición sólo ocurre para determinados metales cuando se utiliza la luz visible como fuente de excitación, fundamentalmente, Ag, Au, Cu y los metales alcalinos.

Si en lugar de una esfera se considera una partícula esferoidal, es posible encontrar una nueva expresión de G en la que se pone de manifiesto la dependencia de este factor de intensificación con la forma de la partícula. En este caso, se obtiene una mayor intensidad de radiación dispersada en las zonas de más curvatura, por acumularse en ellas una mayor densidad de campo eléctrico. En un sistema integrado por un gran número de partículas adyacentes, la mayor densidad de campo se concentra en las regiones estrechas que separan a las partículas.

El modelo electromagnético predice un factor de intensificación de la señal Raman del orden de 10^6 , que coincide bastante bien con los valores de G obtenidos experimentalmente. Este modelo también predice la dependencia del fenómeno con la naturaleza del metal, de manera que sólo Ag, Au y Cu son capaces de dar lugar a una intensa dispersión SERS; la dependencia del efecto con la forma y el tamaño de las partículas, lo que está de acuerdo con la necesidad de una superficie rugosa y la necesidad, en coloides, de una agregación de los mismos; y la dependencia del factor de intensificación con la distancia a la superficie metálica, tal como ha podido ser puesto de manifiesto con moléculas de gran tamaño. Otras importantes propiedades del efecto SERS que es capaz de explicar este modelo son: la despolarización de la dispersión elástica e inelástica que se genera en el sistema, y la considerable atenuación de la fluorescencia debida a la molécula adsorbida.

2.- Reglas de selección del efecto SERS.

El efecto SERS posee unas reglas de selección distintas a las que se dan en la espectroscopía Raman convencional. El uso de estas distintas reglas puede proporcionar una valiosa información acerca de diversos aspectos estructurales de las moléculas estudiadas (17). Las reglas de selección del SERS operan sobre los modos vibracionales permitidos en el Raman, de manera tal que establecen una distinción entre unos modos más activos, los cuales aparecerán con una mayor intensidad en el espectro SERS, y otros menos activos y, por lo tanto, menos intensos. Este

fenómeno puede explicarse, dentro del marco del modelo electromagnético, partiendo del hecho de que en el exterior de la partícula metálica causante del efecto SERS, las intensidades del campo polarizado paralelo (\mathbf{E}_t) y perpendicularmente (\mathbf{E}_n) a la superficie del metal no poseen el mismo valor relativo. La relación que guardan ambas magnitudes depende de la longitud de onda de excitación; así, a una longitud de onda cercana a la de excitación de

$$\alpha_{\text{ef}} = \frac{9}{(\epsilon(\omega_0) + 2)(\epsilon(\omega_R) + 2)} \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{xz} \\ \alpha_{yz} & \alpha_{yy} & \epsilon(\omega_R)\alpha_{yz} \\ \epsilon(\omega_0)\alpha_{zx} & \epsilon(\omega_0)\alpha_{zy} & \epsilon(\omega_0)\epsilon(\omega_R)\alpha_{zz} \end{vmatrix} \quad (9)$$

donde x e y son los ejes ortogonales paralelos a la superficie metálica, y z es el eje perpendicular a dicha superficie; $\epsilon(\omega_0)$ y $\epsilon(\omega_R)$ son las constantes dieléctricas relativas del metal respecto al medio, a las frecuencias de excitación (ω_0) y de dispersión (ω_R), respectivamente. Si se considera que la molécula es lo suficientemente simétrica como para atribuir cada modo vibracional a una componente distinta del tensor de polarizabilidad, de la ecuación (9) se deduce que los modos vibracionales de la molécula pueden dividirse en tres grupos distintos (18): a) aquellos modos que se transforman según las componentes α_{xx} , α_{yy} y α_{xy} , que sólo son excitados por la componente del campo eléctrico paralela a la superficie; b) aquéllos que se transforman según las componentes α_{xz} y α_{yz} , que son excitados tanto por la componente paralela como por la perpendicular a la superficie; y c) aquéllos que se transforman según la componente α_{zz} y que sólo son excitados por la componente perpendicular.

Teniendo en cuenta la clasificación anterior, la distinta intensidad de los campos paralelo y perpendicular establece una selección entre estos tres grupos, la cual se traduce en una distinta intensidad relativa de las bandas Raman asociadas a estos modos. La relación cuantitativa entre el factor de intensificación de los modos correspondientes a cada uno de estos grupos puede ser deducida de la ecuación (9). Así, considerando un desplazamiento Raman lo suficientemente pequeño como para que $\epsilon(\omega_0) \approx \epsilon(\omega_R) = \epsilon$, los modos del grupo c) serán $|\epsilon|^4$ veces más intensificados que los del grupo a); mientras que los del grupo b) lo serán $|\epsilon|^2$ veces. El valor de ϵ depende de la longitud de onda de excitación y, por tanto, también dependerá de ella la relación de intensidades de los modos paralelos y perpendiculares de la molécula. Así, cuando la longitud de onda se desplaza, dentro del intervalo del visible, hacia el azul, puede ocurrir que la relación de intensidades se invierta y que sean

los plasmones superficiales del metal, se cumple que $\text{Re } \epsilon \approx -2$, de donde se deduce que $\mathbf{E}_n \approx 4\mathbf{E}_t$.

Las diferencias en intensidad existentes entre los campos perpendicular y paralelo, afectarán de manera distinta a las componentes de polarizabilidad de la molécula. Esta diferenciación puede expresarse en términos de una polarizabilidad efectiva, α_{ef} , que, en el modelo de esferas metálicas, queda de la siguiente forma (17):

entonces los modos paralelos los que den una mayor intensidad Raman.

Otro resultado que evidencia la existencia de distintas reglas de selección en el SERS respecto al Raman normal, es la aparición de bandas debidas a modos vibracionales prohibidos según las reglas de selección de la espectroscopía Raman convencional. Además, cuando estos modos ocultos se manifiestan en el espectro, suelen hacerlo con una gran intensidad y un desplazamiento en frecuencia muy pequeño. La posibilidad de que su manifestación sea debida a una reducción de la simetría de la molécula cuando ésta se halla interaccionando con la superficie metálica, al igual que ocurre en complejos metálicos, se ha descartado por otros autores (19), debido a la enorme intensidad de estas bandas y el ligero desplazamiento en frecuencia que presentan. Otra explicación alternativa a este fenómeno es la que considera a estos modos derivados de la aparición en la molécula de cuadrupolos inducidos, los cuales son activados por la existencia, sobre la superficie metálica, de un enorme gradiente de campo eléctrico. Estos cuadrupolos están gobernados por un tensor de polarizabilidad \mathcal{A} que posee sus propias reglas de selección atendiendo a la simetría de la molécula (20).

3.- Interpretación de los espectros SERS: Características.

Aunque el hecho de poder obtener espectros Raman de disoluciones acuosas a concentraciones muy bajas constituye una de las más ventajosas aplicaciones del efecto SERS, con obvias aplicaciones analíticas, hay que tener en cuenta, sin embargo, que la adsorción química sobre el metal puede ocasionar cambios importantes en el perfil de los espectros SERS, en relación con el espectro Raman de la disolución acuosa. Estos cambios consisten básicamente en (21): a) una modificación

de las intensidades relativas de las bandas observadas; b) un desplazamiento de frecuencias de dichas bandas; c) la aparición de nuevas bandas; d) la desaparición de otras existentes en el Raman de la disolución; y e) el ensanchamiento de algunas de las bandas del espectro. Entre las nuevas bandas que aparecen en los espectros SERS destaca la debida a vibraciones ν (metal-adsorbato); que, por la elevada masa de las especies implicadas en esta tensión, aparece a bajas frecuencias. Otras bandas detectadas en estos espectros, cuando se emplean coloides metálicos como soportes, son las que aparecen a 914 y 800 cm^{-1} , cuyo origen se debe a las especies iónicas procedentes de los compuestos de partida empleados en la obtención del coloide. Un desventaja de la espectroscopía SERS, frente a la Raman convencional, la constituye la pérdida de información que supone la despolarización de todas las bandas del espectro, lo que impide el estudio de la simetría de los modos vibracionales responsables de las mismas. No obstante, a pesar de las diferencias observadas entre los espectros SERS y los Raman convencionales, éstas pueden ser utilizadas para estudiar la interacción metal-adsorbato y la orientación que la molécula adsorbida adopta sobre la superficie del metal. La aplicación del efecto SERS en estos estudios se expondrá en los siguientes apartados.

4.- Asignación.

Aun cuando pueden existir diferencias apreciables entre los espectros SERS y los espectros Raman convencionales, la asignación de los primeros se realiza, básicamente, por comparación con los segundos. En ocasiones, los cambios detectados son tan marcados que resulta muy difícil establecer una correlación entre ambos espectros. Por otra parte, resulta muy conveniente una comparación de los espectros SERS con los espectros Raman de las disoluciones obtenidas a varios valores de pH; ya que, a veces, el efecto de la interacción con el metal causa modificaciones similares a las producidas por la protonación o desprotonación de la molécula al variar el pH. Otros elementos de interés, bajo el punto de vista de la asignación, lo constituyen la comparación de los SERS con los espectros Raman o infrarrojos de los complejos metálicos de los adsorbatos estudiados; así como la obtención de espectros SERS de los derivados deuterados en agua pesada.

5.- Efecto de la proximidad.

El enorme gradiente de campo electromagnético existente sobre la superficie metálica, hace que aquellos modos vibracionales más cercanos a la superficie den lugar a una mayor

intensidad SERS, por estar sometidos a un campo más intenso que los modos situados a una mayor distancia respecto a ella. Este efecto de la proximidad puede ser utilizado en la determinación del grupo molecular que se encuentra más cercano a la superficie y sirve, por tanto, para conocer el mecanismo mediante el cual se produce la interacción entre el adsorbato y el metal. Este estudio resulta ser de gran utilidad en el caso concreto de las biomoléculas, en las que las grandes diferencias en distancia existentes entre las distintas partes de la molécula, provocan una mayor diferenciación en la intensidad de los modos vibracionales más cercanos y los más alejados, cuando ésta se halla adsorbida sobre la superficie (22,23).

6.- Orientación del adsorbato.

Las reglas de selección del efecto SERS permiten distinguir, como ya se ha visto, entre los modos vibracionales de la molécula orientados paralelamente a la superficie y los orientados perpendicularmente a ella. Esta característica constituye una herramienta de una gran utilidad en la determinación de la orientación de la molécula sobre la superficie. Así, en moléculas de muy alta simetría, como en el caso del benceno o la piridina, de las que se dispone de una detallada asignación en la bibliografía, el análisis de los espectros SERS ha permitido dilucidar con bastante certeza la orientación que la molécula adopta sobre las superficies empleadas (24,25).

El problema que este método plantea es el de encontrar bandas apropiadas para llevar a cabo este estudio, es decir, aquellas que correspondan a modos vibracionales que se transformen mayoritariamente según una sola componente de polarizabilidad; ya que, en este caso, las diferencias en intensidad relativa que se producirán entre una orientación paralela o perpendicular de estos modos estarán aún más resaltadas. La vibración $\nu(\text{C-H})$ cumple bien estos requerimientos, al modificar fundamentalmente la componente de polarizabilidad en el plano; así, la intensidad relativa de la banda debida a esta vibración, ha sido ampliamente utilizada en otros trabajos para la determinación de la orientación que adopta el adsorbato sobre el metal y cuando se emplean coloides metálicos como soportes SERS (18,19,26).

Asimismo, puede obtenerse una información adicional, acerca de la orientación que adopta la molécula adsorbida y de la forma cómo se establece la interacción metal-adsorbato, cuando se estudia el efecto que ejercen, sobre esta orientación, diversos factores como la concentración del adsorbato, la presencia de aniones Cl^- en el medio, la

modificación del pH, la variación de la longitud de onda de excitación (20).

7.- Interacción metal-adsorbato.

El desplazamiento en frecuencia de las bandas de los espectros SERS y la modificación de la anchura de éstas, con respecto a las equivalentes de los espectros Raman convencionales, son una consecuencia de la interacción química que tiene lugar entre el metal y el adsorbato. Generalmente, las bandas de los modos más directamente implicados en esta unión experimentan desplazamientos en frecuencia más acusados y suelen presentar una mayor anchura, respecto a las mismas bandas en el Raman de la disolución acuosa.⁸⁶ Este ensanchamiento en el SERS se debe, posiblemente, a la heterogeneidad de la geometría de la superficie metálica, hecho éste que da lugar a numerosos centros de adsorción distintos sobre dicha superficie.

Una de las características más importantes de los espectros SERS es la aparición de una nueva

banda, en muchos casos de gran intensidad, correspondiente a la vibración de tensión del enlace que se establece entre el metal y la molécula adsorbida. Esta nueva banda suele aparecer en el intervalo de frecuencias 250-200 cm^{-1} , dependiendo del átomo de la molécula implicado en esta interacción y de la fuerza con que se produce la unión de la molécula al metal; y suele presentar una gran anchura, lo que indica la existencia de muchos centros de unión sobre la superficie. La observación de esta banda en el espectro constituye una prueba inequívoca de la formación del complejo metal-adsorbato.

El estudio de las modificaciones que se observan en el espectro SERS y la frecuencia de la tensión metal-adsorbato son, por tanto, elementos a tener en cuenta en la determinación de los grupos moleculares que intervienen en la unión con el metal.

Agradecimientos. El Autor quiere agradecer al MCYT (Proyecto BFM2001-2265) la financiación recibida para poder llevar a cabo este estudio.