

Posgrado en Ciencias (Física)

Tesis de Maestría

**Desarrollo de un sensor ultrasensible
por efecto SERS a base de óxido de
grafeno funcionalizado con
nanopartículas de oro**

Presentado por: Erick Isaí Gómez Ochoa

Instituto de Física, Facultad de Ciencias de la
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Bajo la dirección de:

Dr. Ricardo Alberto Guirado López

Dra. Mildred Quintana Ruiz

Desarrollo de un ultrasensible a base de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro © 2024 por Erick Isaí Gómez Ochoa está licenciado bajo CC BY-NC-SA 4.0

Agradecimientos

A mi familia, quienes me apoyaron incondicionalmente para estudiar lo que me apasiona que es la física.

A mis maestros y amigos, a quienes conocí en mi camino a ser profesional y que han formado parte importante de el.

A mi papá y mi hermana, quienes han estado siempre ahí conmigo y han caminado a mi lado con todo su amor.

A mi mamá, la persona que más he amado en esta vida. Nada de esto sería posible de no ser por ti. Hasta donde estés, este logro de lo dedico con todo mi amor.

Desarrollo de un ultrasensible a base de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro © 2024 por Erick Isáí Gómez Ochoa está licenciado bajo CC BY-NC-SA 4.0

Índice

1. Introducción	3
1.1. El grafeno y sus propiedades	4
1.2. Síntesis de grafeno: Exfoliación de Grafito	5
1.3. Funcionalizaciones químicas	7
1.4. El Óxido de Grafeno	9
1.5. Adición de nanopartículas de oro	12
1.6. El efecto SERS	13
1.7. Métodos computacionales: Teoría de Funcionales de la Densidad.	18
2. Objetivos	24
2.1. Objetivo general	24
2.2. Objetivos Específicos	24
3. Metodología	24
3.1. Metodología Teórica	25
3.1.1. Potencial PBE para intercambio y correlación	25
3.1.2. Método iterativo autoconsistente	26
3.1.3. Configuraciones posibles de GO	27
3.1.4. Nucleación y modelado del efecto SERS	30
3.2. Metodología experimental	32
3.2.1. Oxidación de grafito por el Método de Hummers Modificado	32
3.2.2. Fotorreducción para funcionalización con nanopartículas de oro	38
3.2.3. Caracterización espectroscópica y microscopía	39
4. Resultados Teóricos y Discusión	42
5. Resultados Experimentales y Discusión	62
5.1. Espectroscopía UV-Vis	62
5.2. Espectroscopía Raman de GO	64
5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	68
5.4. Espectroscopía Raman de GO-NP 'sAu	74
6. Conclusiones	76
Referencias	79

1. Introducción

El estudio de los nanomateriales es hoy en día un campo de la ciencia muy prometedor en el camino hacia el desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales son aprovechables en una gran variedad de áreas que abarcan incluso el área médica. Pero, ¿Qué exactamente son los nanomateriales?

Se les llama nanomateriales a aquellos que presentan dimensiones no mayores a 100 nm (1 nm equivale a 10^{-9} m). Su estudio ha abierto una nueva área en la ya que, a esa escala, exhiben características y propiedades que no se puede dilucidar y/o explicar a escala macroscópica. Esto nos lleva a la concepción de la nanotecnología, enfocada en la manipulación de materiales a nano escala, que consiste en la manipulación y control de los arreglos de átomos y moléculas para fabricar nuevos materiales.

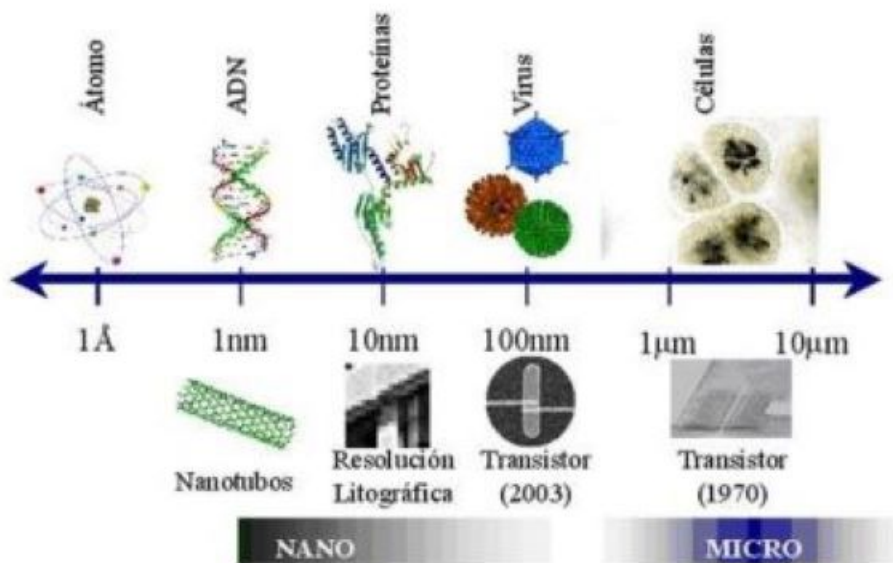


Figura 1: Escala métrica. A partir de los 100 nm tenemos un nanomaterial, la misma escala de los virus

Los nanomateriales pueden obtenerse a partir de diferentes elementos o compuestos a los que se les puede aplicar a una gran variedad de procesos físicos y químicos. El carbono (uno de los elementos más abundantes de la naturaleza), por ejemplo, al ser sometido a estos procesos, es capaz de presentar diferentes formas en estado sólido (material alotrópico) como fullerenos, nanotubos, el diamante o el

objetivo de este proyecto, el grafeno, del cual se pueden obtener los 2 restantes ([7] Aguirre Yagüen, 2015).

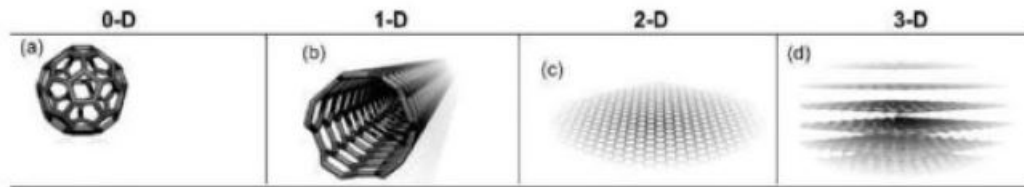


Figura 2: Formas alotrópicas del carbono. 0D) fullereno, 1D) nanotubo de carbono, 2D) grafeno y 3D) grafito ([7] Aguirre Yagüen, 2015)

1.1. El grafeno y sus propiedades

El grafeno es una de las formas alotrópicas del carbono, caracterizada por tener sus átomos dispuestos en una red hexagonal y unidos por enlaces con hibridación sp^2 . Esta hibridación es lo que proporciona al grafeno una estructura plana en forma de lámina con el espesor de un solo átomo (del orden de 10^{-10} m). Ya que el espesor es tan pequeño, parece no existir comparado con las dimensiones de la lámina que son (del orden de 10^{-7} o 10^{-8} m), por lo que se considera al grafeno un material 2D. De hecho, es el único material bidimensional capaz de mantenerse estable ([6] Moreno Saavedra, 2021).

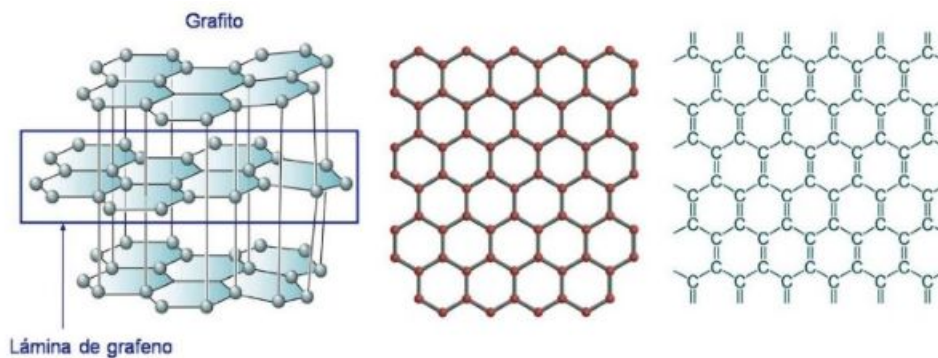


Figura 3: Se muestra como se constituye el grafito por monocapas de grafeno

Este nanomaterial no es precisamente desconocido, ya que constituye la estructura

del grafito. Este último está constituido por capas de grafeno paralelas interactuantes entre sí por fuerzas de Van Der Waals ([7] Aguirre Yagüen, 2015).

En 2004, Geim y Novoselov informaron del primer aislamiento experimental de la hoja de grafeno y la medición de sus propiedades. Desde entonces, los investigadores han presentado muchas diferentes aplicaciones de esta nanoestructura de carbono especial ([3] Hernandez, 2018; [6] Moreno Saavedra, 2021), y dentro de sus muchas propiedades están el ser un material muy flexible, resistente a fuerzas de flexión con un Módulo de Young de 1TPa, una conductividad térmica de $4,84 * 10^3$ a $5,30 * 10^3$ W/mK ([8] Zaaba, 2017), una alta conductividad eléctrica (debida a los enlaces dobles) e hidrofobicidad, y que pueden ser intensificadas y aprovechadas mediante procesos químicos llamados funcionalizaciones. La hidrofobicidad, por ejemplo, es posible intensificarla a través de una funcionalización con anilinas de cadena alquílica, las cuales aumentan su hidrofobicidad que se comprueba al medir ángulo de contacto con alguna superficie ([2] Gonzales Gaitán, 2017; [5] Mata Cruz, 2017; [6] Moreno Saavedra, 2021).

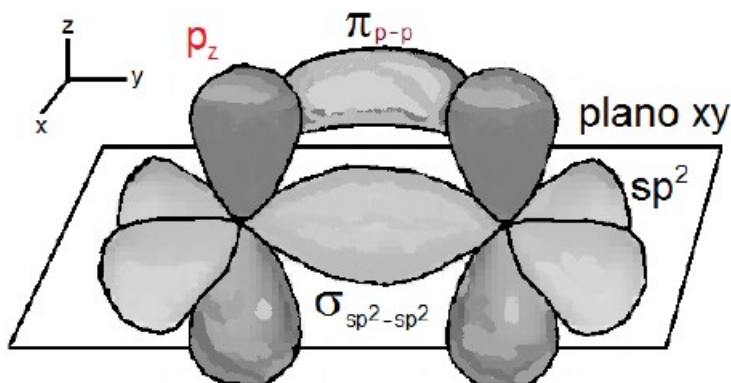


Figura 4: Densidad electrónica de un enlace doble entre átomos de carbono. El enlace π entre orbitales p es el que permite la conducción de electrones y es ortogonal a la lamina ([10] Guerrero Contreras, 2015)

Por esto es que el grafeno es un material muy versátil para su aplicación en el desarrollo de la nanotecnología.

1.2. Síntesis de grafeno: Exfoliación de Grafito

Dentro de los métodos de síntesis de nanomateriales podemos considerar 2 categorías ([6] Moreno Saavedra, 2021):

- Procesos *Bottom up*: consisten en su formación átomo por átomo sobre un sustrato (e.j. Deposición Química de Vapor CVD) ([8] Zaaba, 2017).
- Procesos *Top down*: técnicas de exfoliación de materiales macroscópicos ([6] Moreno Saavedra, 2021).

Este último es bastante sencillo y práctico, consiste en someter una solución de grafito a vibraciones ultrasónicas. Cuando se sonicen líquidos a alta intensidad, las ondas sonoras propagadas en el medio generan ciclos fluctuantes de alta presión (compresión) y de baja presión (rarefacción), cuyo ritmo depende de su frecuencia.

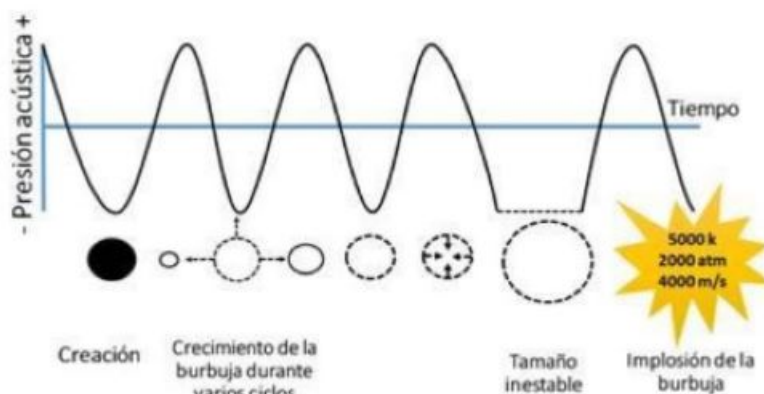


Figura 5: Fenómeno de cavitación ultrasónica

Durante el ciclo de baja presión, las ondas ultrasónicas de alta intensidad crean pequeñas burbujas de vacío o ambientes de baja presión dentro del líquido. Cuando estas burbujas han aumentado su tamaño hasta un volumen en que ya no pueden absorber más energía, colapsarán violentamente durante un ciclo de alta presión. Este fenómeno se denomina cavitación. Durante la implosión, se alcanzan localmente temperaturas (aprox., 5000 K) y presiones (aprox., 2000 atm) muy elevadas (Figuar 5). La implosión de las burbujas de cavitación también produce la propulsión de corrientes de líquidos a una velocidad de hasta 280 m/s. A este fenómeno se le conoce como cavitación. Este fenómeno genera la energía suficiente para separar el grafito en laminas de grafeno, ya que moléculas de solvente se depositan entre las láminas de grafeno debilitando las fuerzas de Van Der Waals que conforman al grafito y en la cavitación se genera la energía necesaria para vencer estas fuerzas de interacción. Sin embargo, al final se obtienen pequeños grupos de entre 3 y 5 láminas, nunca se obtiene una sola lámina aislada. Es por esto se le llama FLG (Few Layers Graphene) o grafeno de pocas capas.

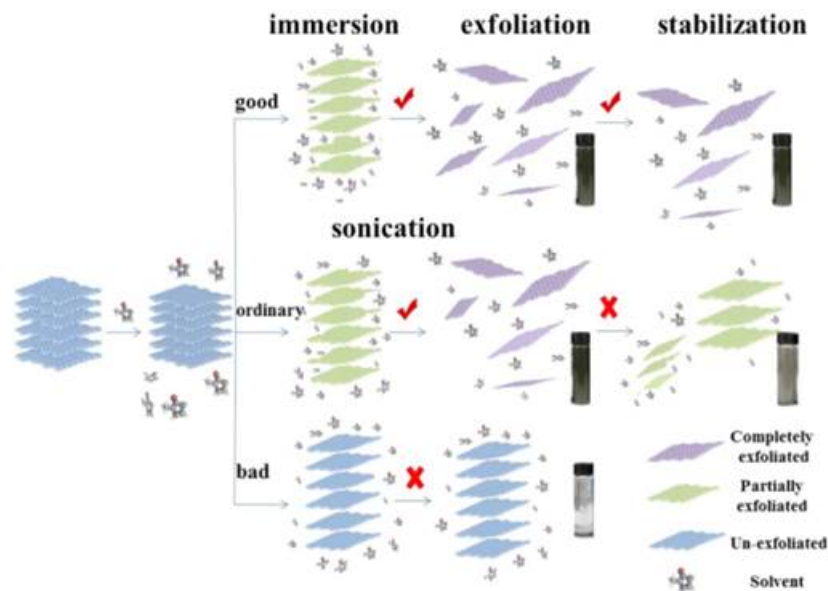


Figura 6: Proceso de exfoliación de grafito. La calidad dependera del cuidado que se tenga con la metodología ([11] Galindo Uribe, 2022)

Este proceso no solo permite obtener grafeno a partir del grafito, si no que también se pueden obtener materiales como el MoS_2 (Disulfuro de Molibdeno), el cual también es un material 2D.

1.3. Funcionalizaciones químicas

Dado que el grafeno es susceptible a reacciones químicas, es posible hacerlo partícipe de 2 procesos:

- Dopaje: sustitución de uno o más átomos del material por átomos de otro elemento (e.j. dopaje con nitrógeno)

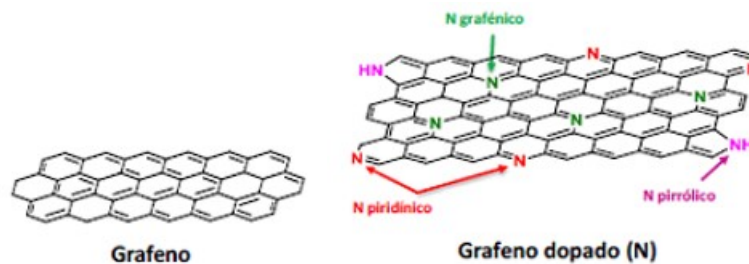


Figura 7: Estructura química del grafeno y su versión dopada con nitrógeno

- Funcionalización: Adición de otro elemento o compuesto a la lamina de grafeno a forma de sustituyentes.

A través de estos procesos químicos se puede dotar de muchas propiedades al grafeno, así como intensificar las propias del mismo. En este trabajo es de especial interés el proceso de funcionalización, pues a diferencia de el dopaje, la funcionalización requiere de procesos químicos menos complicados, pues se requiere de una mayor energía para arrancar un átomo de la red que conforma el material para cambiarlo por otro.

Un ejemplo de la utilidad de la funcionalización del grafeno es aquella en la que se enlazan moléculas de anilinas, de modo que se intensifica la propiedad de hidrofobicidad del material ([6] Moreno Saavedra, 2021; [5] Mata Cruz, 2017).

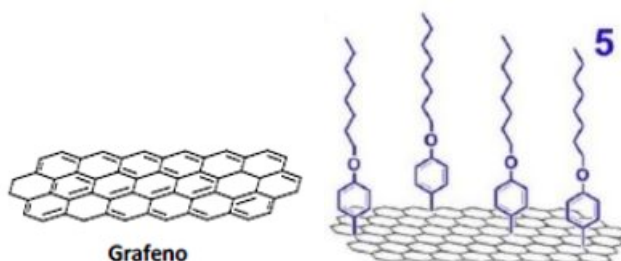


Figura 8: Comparación del grafeno y grafeno funcionalizado con anilinas para el aumento de la hidrofobicidad

Esta funcionalización se realiza a partir de una Sustitución Electrofílica Aromática (SE_a) con compuestos nitrigenados para formar sales de diazonio. Y se verifica el aumento de la hidrofobicidad con medición del ángulo de contacto de agua sobre el material, entre más grande es el ángulo de contacto mayor es la hidrofobicidad ([5] Mata Cruz, 2017).

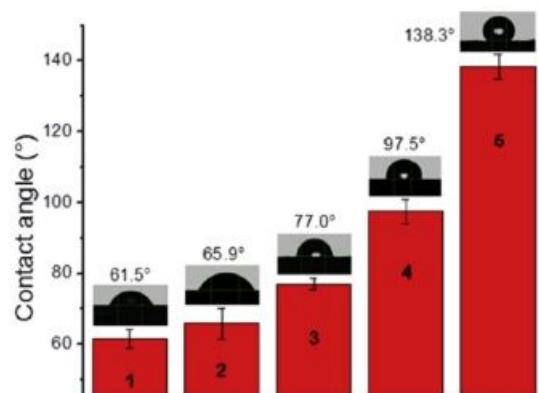


Figura 9: Medición del ángulo de contacto de una gota de agua en 5 dispersiones de grafeno funcionalizado

Algunas otras funcionalizaciones se pueden apreciar en la siguiente imagen, donde el óxido de grafeno es de especial importancia en este trabajo.

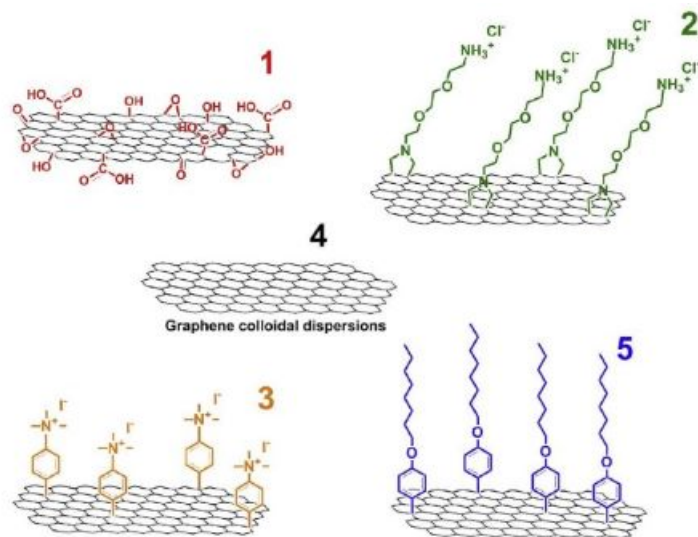


Figura 10: Se muestran distintas funcionalizaciones para el grafeno

1.4. El Óxido de Grafeno

Dentro de las funcionalizaciones posibles para el grafeno, la oxidación es de sumo interés. En esta funcionalización se agregan grupos funcionales oxigenados

tales como hidroxilos (OH), Epóxidos (-O-), carbonilos (R-COR) y carboxilos (R-COOH). Estos grupos, dada su gran afinidad por los electrones, deforman la placa ligeramente como se verá más adelante. La estructura del óxido de grafeno se como como sigue:

- Los grupos epóxido e hidroxilo se dispersan a lo largo de toda la placa a excepción de los bordes de la misma.
- Los grupos carbonilo se dispondran sobre los defector geométricos del grafeno, los cuales son zonas donde se pierde la estructura hexagonal debido a la pérdida de uno o mas átomos de carbono.
- Los grupos carboxilo se colocarán en los bordes de la placa de grafeno.

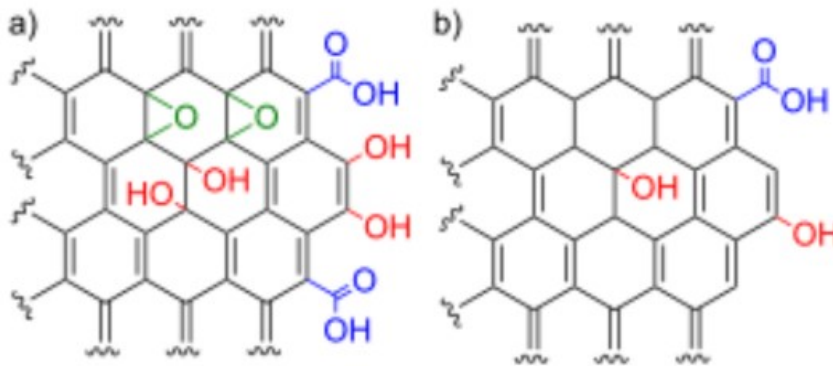


Figura 11: Ilustración de la composición del óxido de grafeno en sus distintos grupos funcionales ([5] Mata Cruz, 2017)

Esta funcionalización se realiza a partir de un proceso Redox de grafito en medio ácido con $KMnO_4$, cuyo ión permanganato es un fuerte oxidante. Dicho proceso es conocido como Método de Hummers.

Para este trabajo se utilizó el Método de Hummers Modificado, en el cual se sustituye como compuesto ácido al cromo por ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4), ya que compuestos ácidos de cromo generan vapores altamente tóxicos.

La oxidación y posterior exfoliación para la obtención de óxido de grafeno lleva distintas etapas:

- **Dispersión de grafito en ácido:** en esta etapa las moléculas de ácido logran colocarse entre las láminas que conforman el grafito, separándolas y debilitando las fuerzas de Van Der Waals que las unen.
- **Acción del agente oxidante:** El ión permanganato se dispone entre las láminas, realizando la oxidación de las mismas.
- **Exfoliación:** El material ya oxidado se limpia y se exfolia en agua para la obtención del óxido de grafeno (GO).

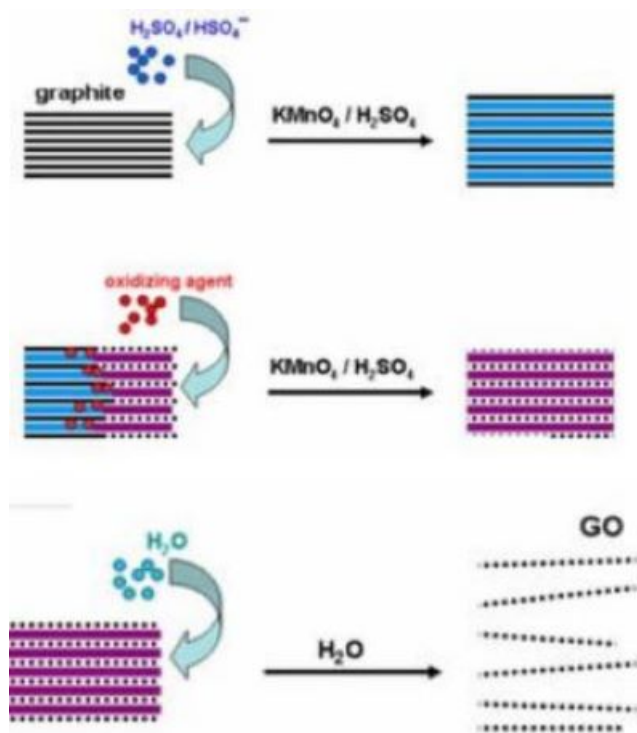


Figura 12: Esquema del Método de Hummers Modificado para la oxidación de grafito y su exfoliación

El resultado es un nanomaterial de naturaleza polar que puede ser utilizado para otros procesos químicos, incluida una segunda funcionalización. Esto quiere decir que se puede adicionar un segundo compuesto al GO, gracias a la reactividad que le proporcionan los grupos oxigenados, los cuales se distribuyen por ambas caras de la hoja de grafeno. Por ejemplo, los grupos OH y COOH actúan como nucleófilos fuertes, permitiéndonos realizar amidaciones y esterificaciones, reacciones que se

pueden realizar no solo en óxido de grafeno, si no en óxido de grafeno reducido, al cual se le han removido grupos oxigenados ([1] Kasprzak, 2018).

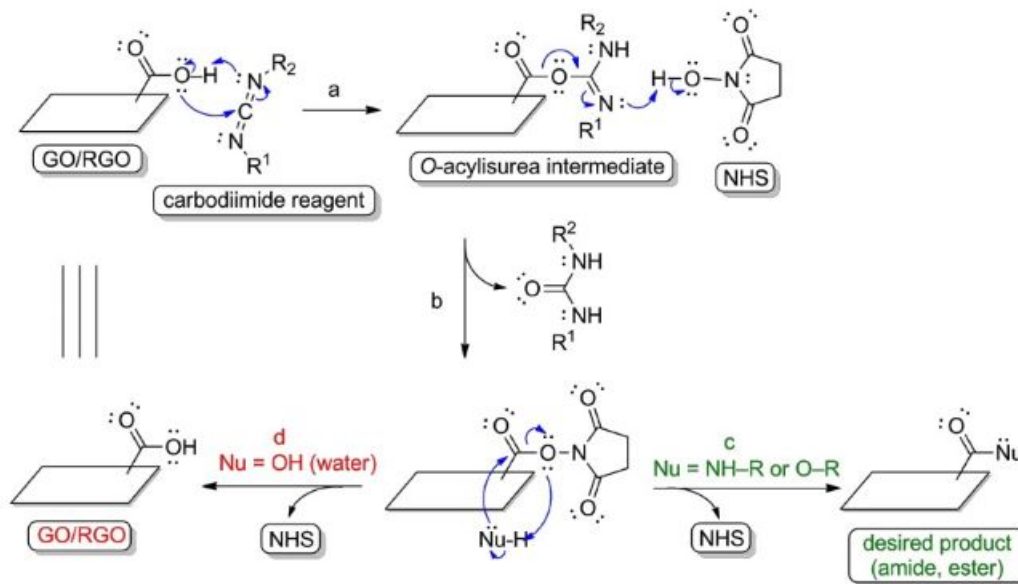


Figura 13: Mecanismo de reacción para la amidación/esterificación de GO/RGO con una carbamida y N-hidroxisuccinimida ([1] Kasprzak, 2018)

La segunda funcionalización no solo permite adicionar otros compuestos o modificar los ya existentes en el GO, si no que también permite utilizar este mismo como sustrato para la nucleación de partículas metálicas, obteniendo así un material híbrido. En el presente trabajo es de suma importancia la nucleación de oro para el aprovechamiento de detección de sustancias por espectroscopía, como se mostrará más adelante.

1.5. Adición de nanopartículas de oro

La adición de nanopartículas de oro al óxido de grafeno se realiza a través de un proceso de fotorreducción con luz ultravioleta, en el cual se depositan átomos de oro sobre zonas del GO atractoras de electrones, las cuales serian los defectos químicos (regiones donde hay grupos funcionales de oxígeno) y de los defectos geométricos (zonas de la lámina donde hace falta uno o mas átomos de carbono).

En este proceso se lleva a cabo en una solución de metanol (CH_3OH) en agua desionizada con una concentración de 1M, en donde la luz ultravioleta permite la formación de especies reactivas de oxígeno (iones y radicales) que cumplirán la tarea de reducir el átomo de oro obtenido del precursor $HAuCl_4$ (ácido tetracloroáurico). El átomo reducido hasta su estado base se depositará en las zonas antes mencionadas, generando así una nucleación de nanopartículas.

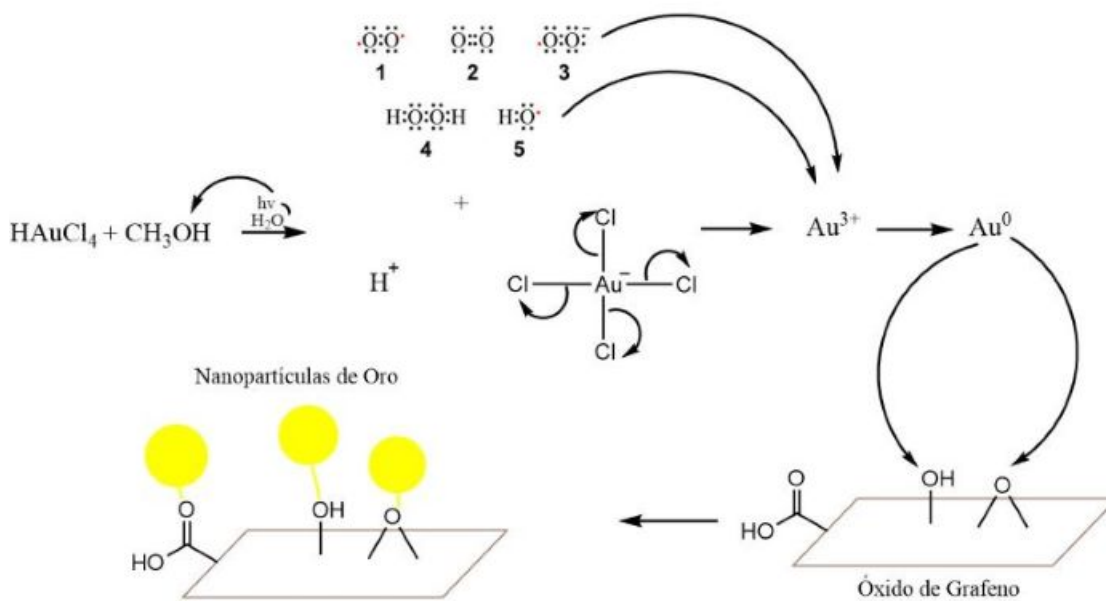


Figura 14: Mecanismo de reacción de la fotorreducción del oro y la nucleación de las nanopartículas

1.6. El efecto SERS

Para la caracterización de nanomateriales es posible utilizar diferentes técnicas que nos permitan visualizar que componentes constituyen nanomaterial, como las técnicas de espectroscopía. Algunos ejemplos son:

- Espectroscopía UV-Vis o de luz visible y ultravioleta
- Espectroscopía de Rayos X
- Espectroscopía Infrarroja

- Espectroscopía Raman

Esta última en particular es de suma importancia en este trabajo, pues nos permite estudiar modos de vibración y rotación, los cuales son de baja frecuencia, y cuyas señales pueden ser amplificadas.

Esta técnica de espectroscopía se fundamenta en un fenómeno de dispersión inelástica de luz monocromática. Al iluminar una muestra con luz monocromática con una frecuencia ω_i o una longitud de onda λ_i en el rango del infrarrojo al ultravioleta, esta interacciona con la nube electrónica de la molécula, enviándola a estados vibracionales virtuales o no permitidos, tanto de estiramiento del enlace como de flexión, por transferencia de energía debido a la colisión de los fotones con la dicha nube electrónica. Al ser enviada la molécula a estados vibracionales virtuales, deben de perder parte de la energía obtenida para regresar a un estado que si está permitido, esto a travez de la emisión de un fotón.

En este proceso de reemisión de luz la molécula puede regresar a su estado inicial perdiendo toda la energía obtenida y emitiendo un foton de la misma longitud de onda λ_i del haz de luz, obteniendo así la que se conoce como dispersión elástica de Rayleigh. Si la molécula reemite un fotón de una longitud de onda λ_f diferente a λ_i , regresando a un estado permitido diferente al inicial, se le conoce como dispersión inelástica de Raman-Stokes para $\lambda_i < \lambda_f$, y dispersión inelástica Raman-AntiStokes para $\lambda_i > \lambda_f$. Estas 2 últimas fundamentan a la espectroscopía Raman pues son las que nos permiten obtener información de la muestra a estudiar, y la dispersión de Rayleigh se descarta.

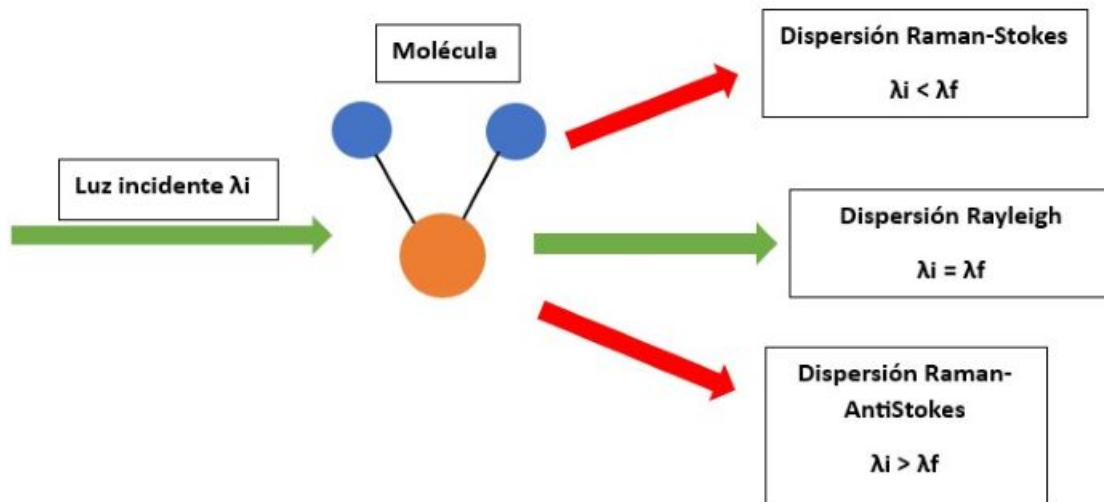


Figura 15: Diagrama del fenómeno de dispersión de Rayleigh y Raman.

Las señales colectadas provienen unicamente de dispersiones inelásticas, y lo que hace a la espectroscopía Raman tan interesante es que la intensidad de dichos espectros puede ser aumentada a travez de un fenomeno conocido como efecto SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy).

El efecto SERS fue detectado por primera vez en 1974 por Fleischmann y col. Este fenómeno se basa en el aumento de la dispersión inelástica (señal Raman) ([13] Kneipp, 2006; [14] Garcia-Ramos, 2004), procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica rugosa especialmente preparada, cuya intensidad excede en un factor de 10^3 a 10^5 del que cabe esperar cuando la molécula no está ligada a la superficie metálica ([14] Garcia-Ramos, 2004).

La causa de este fenómeno aun es tema de discusión, sin embargo se han desarrollado 2 modelos basados en la exitencia de una superficie rugosa:

- Modelo Electromagnético (EM): enunciado simultaneamente en 1980 por Gersten, Gersten y Nitzan, McCall y col. Se concidera el campo electromagnético circundante a una pequeña partícula metálica iluminada. Una esfera metálica pequeña, iluminada y aislada exhibe y sostiene multipolos oscilantes de plasmon de superficie de varios órdenes inducidos por el campo eléctrico variante en el tiempo de la luz. Los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de electrones de conducción ([13] Kneipp, 2006). Estas oscilaciones pueden ser resonantes con el campo de la luz incidente, lo que

da paso a la emisión de luz por parte de la partícula que es coherente con la luz incidente, obteniendo así una interferencia constructiva de los campos y aumentando la señal Raman.

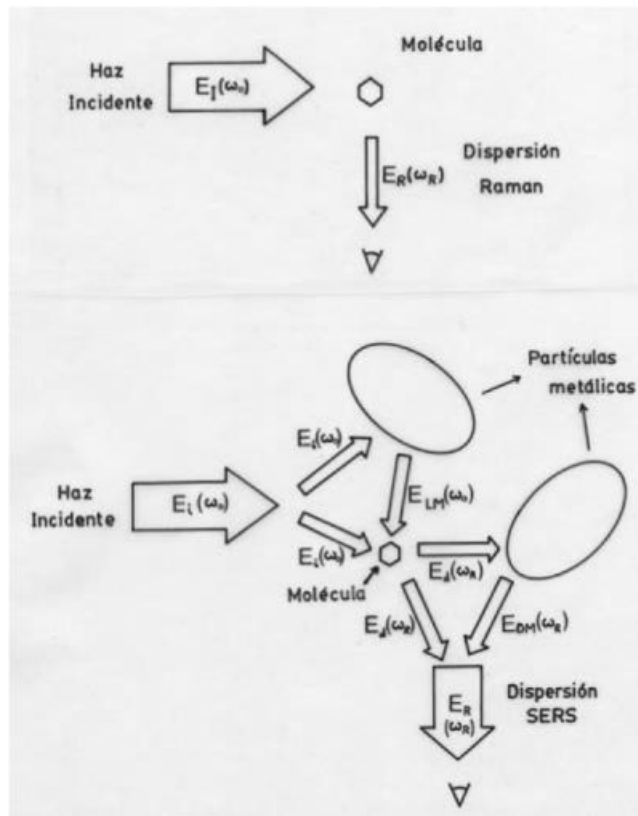
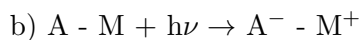
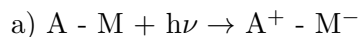


Figura 16: Esquema del modelo electromagnético para el efecto SERS ([14] García-Ramos, 2004).

- Modelo Químico o de transferencia de carga (CT): En este modelo se forma un complejo molécula-metal (A-M) a través de un enlace químico. La formación de este complejo da lugar al corrimiento del espectro Raman, se modifican las transiciones de los modos de vibración en la formación del complejo metal-molécula, y dichas transiciones tienen carácter de transferencia de carga, ya sea de la partícula hacia el metal o viceversa como se muestra en las siguientes reacciones químicas ([15] Arenas, 2004).



Si la energía $h\nu$ del haz de luz incidente coincide con la necesaria para la estimulación de dicha transición electrónica se obtiene un fenómeno idéntico a la Resonancia Raman (RR), pues se manda al electrón a un estado permitido, lo que intensifica la señal Raman.

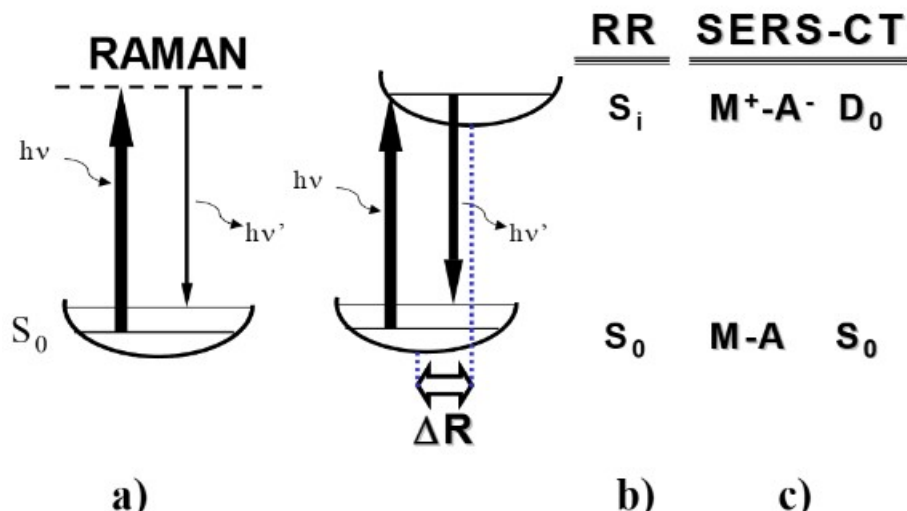


Figura 17: Estados implicados en los mecanismos a) Raman, b) resonancia Raman (RR) y c) SERS en resonancia con estados de transferencia de carga (SERS-CT) del complejo superficial A-M ([15] Arenas, 2004).

Cada una de las 2 reacciones antes mostradas dependerá de las características del material estudiado, tales como la función de trabajo del metal y la fuerza del enlace A-M ([15] Arenas, 2004).

En la comunidad científica se ha llegado al consenso de que ambas contribuciones, tanto electromagnética como química, son igualmente importantes en la amplificación de la señal Raman. En cualquier caso, el efecto SERS es sumamente interesante pues da paso al desarrollo de sensores constituidos por nanomateriales funcionalizados con elementos metálicos.

Dado de que la contribución electromagnética se basa en los principios del electromagnetismo clásico, el presente trabajo se centrará en el modelado teórico de la contribución CT, puesto que además es de suma importancia ya que el intercambio de carga es la base de la absorción de la molécula que actúa como adsorbato sobre la superficie metálica.

1.7. Métodos computacionales: Teoría de Funcionales de la Densidad.

Cuando se trata de estudiar sistemas a nivel atómico-molecular, el primer paso que se tiene en cuenta es la construcción del operador Hamiltoniano, el cual para sistemas de muchos cuerpos tiene la siguiente estructura ([16] Kohanoff, 2006):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2m_I} - e^2 \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + e^2 \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Cada termino del hamiltoniano corresponde, respectivamente, al termino cinetico de los electrones, el termino cinetico de los nucleos, el termino de interacción electrón-nucleón, el término de interacción nucleón-nucleón y el termino de interacción electrón-electrón. Los electrones tienen coordenadas \vec{r}_i y los nucleos de número atómico Z_I coordenadas \vec{R}_I . Siguiendo este camino, se resolvería la ecuación de schrödinger $\hat{H}|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)\rangle = E|\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)\rangle$ tanto para electrones como para nucleos, lo que resulta sumamente complicado. De este modo se adopta la Aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se considera que el movimiento de los nucleos es completamente despreciable comparado con el movimiento de los electrones, pues tienen una masa varios ordenes de magnitud más grande que la de los electrones. Así se trabaja preferentemente con el hamiltoniano electrónico \hat{h}_e ([16] Kohanoff, 2006):

$$\hat{h}_e = \hat{H} + \hbar^2 \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2m_I} - e^2 \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_{i,I} \frac{z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

De este modo las coordenadas \vec{R}_I de los nucleos pasan a ser parametros y unicamente el problema se centra en estudiar las propiedades electrónicas del sistema. Sin embargo, el hamiltoniano electrónico da una ecuación por cada electrón. Si se tienen N electrones, la solución se debería obtener de resolver un conjunto de N ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden acopladas, lo cual es imposible de hacer analíticamente. En este punto se tiene que recurrir a encontrar soluciones aproximadas.

El paso clave para este problema es determinar cual es la variable fundamental que describe al sistema. Para sistemas a nivel nanoscópico, regidos por las leyes

de la mecánica cuántica, la variable fundamental es la función de onda Ψ , la cual contiene toda la información relevante. Sin embargo, podemos escoger a la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ como la nueva variable fundamental, pues esta además de ser igual de útil para expresar cada término del hamiltoniano permite describir con mejor claridad los enlaces e interacciones entre átomos ([16] Kohanoff, 2006).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Esta elección se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn ([16] Kohanoff, 2006):

- Teorema 1: El potencial externo está unívocamente determinado por la densidad electrónica salvo una constante aditiva.
- Teorema 2: Sea $\tilde{\rho}(\vec{r})$ una densidad no negativa normalizada a N . Definimos la energía variacional E_v , la cual es un funcional de la densidad debido al teorema previo con la siguiente forma:

$$E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d^3r$$

Con:

$$F[\tilde{\rho}] = \langle \Phi[\tilde{\rho}] | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Phi[\tilde{\rho}] \rangle$$

Con \hat{T} el término cinético y \hat{U}_{ee} el término de interacción electrón-electrón, y donde $\Phi[\tilde{\rho}]$ es el estado base de un potencial el cual tiene $\tilde{\rho}$ como la densidad de su estado base. Entonces $E_0 = E_v[\rho]$ verifica que:

$$E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$$

para toda $\tilde{\rho} \neq \rho$, y por lo tanto es la energía del estado fundamental.

Estos teoremas son la base de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT por sus siglas en inglés), con la cual podemos tratar a la energía del sistema como un

funcional de la densidad electrónica, convirtiendo así a la misma en la variable fundamental.

Ahora, la aplicación de este enfoque para sistemas de muchos cuerpos o de más de un electrón implica hacer una corrección a la energía del sistema. Dado que los electrones son fermiones y que al interactuar entre sí generan una correlación, no es posible tratarlos directamente como partículas individuales. Es por eso que se agrega un término extra a la energía llamado "Funcional de Intercambio y Correlación", el cual se expresa como $E_{xc}[\rho]$ y contiene la información de la correlación entre electrones y la simetría de la función de onda al realizar un intercambio entre 2 o más electrones, los cuales tienen espín semientero. Es entonces el funcional de energía se expresa como sigue:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho]$$

La construcción del funcional de intercambio y correlación es crucial para tener una buena aproximación a la energía, y dentro de este enfoque podemos nombrar 2 aproximaciones importantes:

- Método de Hartree-Fock: En esta aproximación se realiza lo contrario a la aproximación de Hartree. Se toma en cuenta la antisimetría de la función de onda completa, construida a partir del determinante de Slater de las funciones de onda individuales de los N electrones, pues estos son fermiones ([16] Kohanoff, 2006).

$$\Phi_{HF} = SD[\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)]$$

A partir de esta función de onda se construye la densidad electrónica ρ y, por lo tanto, el funcional de densidad $E[\rho]$. Sin embargo, la contribución de correlación no aparece de forma explícita, pues la corrección se introduce en el hamiltoniano electrónico original, y el costo computacional crece como N^2 , por lo que se eleva mucho en sistemas de muchos electrones.

- Método de Kohn-Sham: En esta aproximación no se considera de forma explícita la antisimetría de la función de onda, si no que se construye un potencial efectivo que permita pasar de ecuaciones diferenciales acopladas a ecuaciones diferenciales desacopladas. Se parte del funcional de densidad ([16] Kohanoff, 2006; [12] W, 1965):

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3r + E_{xc}[\rho] = \\
&= T[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho]
\end{aligned}$$

Ya que se puede asegurar que es un funcional de la densidad, se puede optimizar con respecto a ρ con una restricción de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r})d^3r) &= 0 \rightarrow \\
\rightarrow \mu &= \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}
\end{aligned}$$

Ahora se define un operador hamiltoniano $\hat{H}_R =$ efectivo tal que el funcional de densidad es:

$$E_R[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_R(\vec{r})d^3r$$

Si se optimiza este funcional con la misma restricción se obtiene que:

$$\mu = \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + v_R(\vec{r})$$

Por comparación de ambos resultados para μ se llega a que el potencial efectivo v_R es:

$$v_R = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Finalmente el hamiltoniano efectivo \hat{H}_R permite construir la siguiente ecuación tipo Schrödinger:

$$\hat{H}_R\psi(\vec{r}) = E_R\psi(\vec{r})$$

Esta ecuación es conocida como Ecuación de Kohn-Sham, y hay una para cada electrón del sistema. El término de intercambio y correlación $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}$ se nombra como potencial químico μ_{xc} de intercambio y correlación. $E_{xc}[\rho]$ puede aproximarse de varias maneras, como la aproximación de densidad local o LDA, la cual es la más sencilla de todas.

La energía del sistema se calcula de la siguiente manera:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc} - \int \rho(\vec{r})\mu_{xc}(\vec{r})d^3r$$

Si se consideran los efectos de polarización de espín, entonces el número cuántico s de espín entra en juego de la siguiente manera ([16] Kohanoff, 2006):

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_R(\vec{r}) \right\} \Psi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s} \Psi_{i,s}(\vec{r})$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{i,s} |\Psi_{i,s}(\vec{r})|^2$$

Así se definen 2 densidades:

- Densidad electrónica $\rho(\vec{r}) = \rho_+(\vec{r}) + \rho_-(\vec{r})$
- Densidad de polarización de espín: $\zeta(\vec{r}) = \rho_+(\vec{r}) - \rho_-(\vec{r})$

Donde $\rho_+(\vec{r})$ y $\rho_-(\vec{r})$ son las densidades de electrones con componentes de espín positiva y negativa, respectivamente. Así, la energía pasa a ser funcional de $\rho_+(\vec{r})$ y $\rho_-(\vec{r})$.

La obtención de una solución aproximada por ambos métodos antes mostrados requiere de un algoritmo de solución iterativo, donde es importante escoger una base inicial adecuada para asegurar la convergencia, pues los términos de energía del hamiltoniano dependen de la densidad electrónica, la que a su vez depende

de la función de onda. La convergencia en el cálculo también estará limitada a la precisión en la energía elegida.

Es importante aclarar que, en el presente trabajo, se escogió el enfoque de Kohn-Sham para el modelado del óxido de grafeno y su funcionalización dirigida a efecto SERS, pues se ha reportado en la literatura que tiene un coste computacional menor a Hartree-Fock.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Aprovechar el efecto SERS generado por las nanopartículas de oro para utilizar el GO funcionalizado con las mismas como un sensor ultrasensible de contaminantes en el agua incluso a bajas concentraciones.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar óxido de grafeno (GO) por medio del método de Hummers modificado.
- Funcionalizar el óxido de grafeno (GO) con nanopartículas de oro a través de la deposición de átomos de oro por fotoreducción (GO-NP'sAu).
- Realizar caracterización espectroscópica (Raman y UV-Vis) al GO y GO-NP'sAu para la verificación de su correcta síntesis
- Realizar microscopia electrónica de transmisión (TEM) a GO-NP'sAu para la observación de las nanopartículas y su tamaño
- Realizar simulación computacional por DFT para la predicción de la disposición de los grupos oxigenados sobre el grafeno, así como las zonas de GO más favorables para la nucleación.
- Obtención de espectro Raman de GO y GO-NP'sAu para su comparación con el propósito de comprobar teóricamente un realce de la señal debido a efecto SERS.
- Obtención de espectro Raman de GO-NP'sAu enlazado a una molécula de malation para aislar las frecuencias características del mismo y verificar realce en la señal, comprobando así el efecto SERS.
- Realización de espectroscopía Raman en fase líquida de GO-NP'sAu con Malatión a una baja concentración con el propósito de comprobar la alta sensibilidad por efecto SERS de dicho nanomaterial.

3. Metodología

En el presente trabajo se realizó el modelado teórico del óxido de grafeno y su variante con nanopartículas de oro por medio de Teoría de Funcionales de la

Densidad (DFT), así como también la respectiva síntesis de dichos materiales y su caracterización espectroscópica y microscópica en laboratorio.

3.1. Metodología Teórica

3.1.1. Potencial PBE para intercambio y correlación

Dentro de la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), la elección del potencial de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ es crucial para obtener la mejor aproximación del sistema a analizar.

El modelado teórico para este trabajo, se escogió trabajar con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para dicho potencial ([16] Kohanoff, 2006):

$$E_{xc} = \int_V \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] F_{xc}[\rho, \vec{\nabla}\rho] d^3r$$

Esta estructura, a su vez, se puede aproximar como la suma del potencial de intercambio y el potencial de correlación:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

En particular, se escogió el modelo de pseudopotencial de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), el cual aproxima el potencial de intercambio y correlación de la siguiente manera ([16] Kohanoff, 2006; [12] W, 1965; [17] Hansen, 1998; [18] Zhang, 1998):

$$F_x(s) = 1 + \kappa + \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad \text{con } \kappa = 0,804, \quad \mu = \frac{\delta \pi^2}{3}, \quad \delta = 0,066725, \quad s = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho}$$

$$\rightarrow E_x[\rho] = \int_V \rho(\vec{r}) \epsilon_x^{LDA} F_x(s) d^3r$$

$$H[\rho, \zeta, t] = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left(1 + \frac{\delta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad A = \frac{\delta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{\epsilon_c^{LDA}[\rho]}{\gamma \phi^3 \frac{e^2}{a_0}} \right) - 1 \right]$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad \phi(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} - (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}}{2}, \quad t = \frac{|\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|}{2\phi k_s \rho}$$

$$\rightarrow E_c[\rho] = \int_V \rho(\vec{r}) [\epsilon_c^{LDA}[\rho] + H[\rho, \zeta, t]] d^3r$$

3.1.2. Método iterativo autoconsistente

Para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham se llevó a cabo un método iterativo autoconsistente, el cual se muestra en la siguiente ilustración:

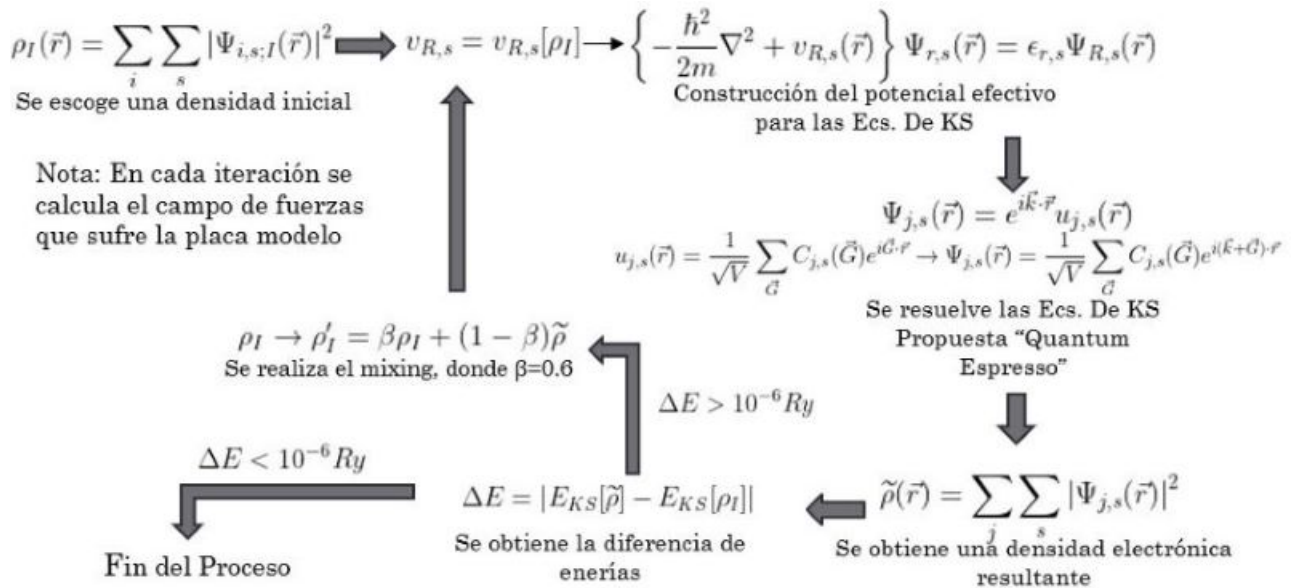


Figura 18: Esquema del algoritmo de solución iterativa autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham

La densidad inicial ρ_I se construye en base a soluciones conocidas de la ecuación de onda para el átomo, la cual se desarrolla en ondas planas (base Quantum Espresso) debido a que los sistemas a estudiar son de gran tamaño, es decir, contienen muchos átomos, lo que hace el uso del software Gaussian en absoluto útil, pues funciones de onda planas son mucho más fáciles de integrar que funciones gaussianas.

3.1.3. Configuraciones posibles de GO

Por las propiedades de los grupos funcionales oxigenados y del propio grafeno, se consideraron 6 configuraciones principales que se pueden obtener en la síntesis de óxido de grafeno, todas construidas en GaussView 5.0.8. Estas configuraciones se diseñaron en una placa modelo de grafeno de 120 átomos, 96 átomos de carbono que conforman la placa y 24 de hidrógeno en los bordes.

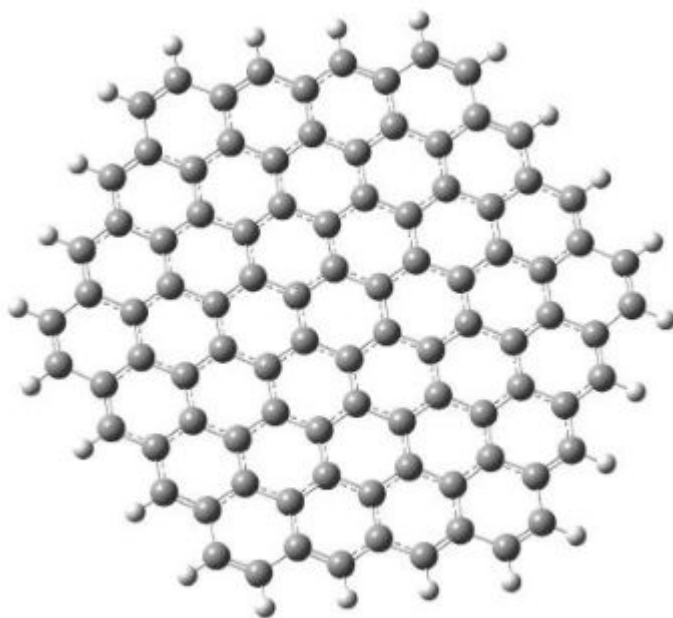


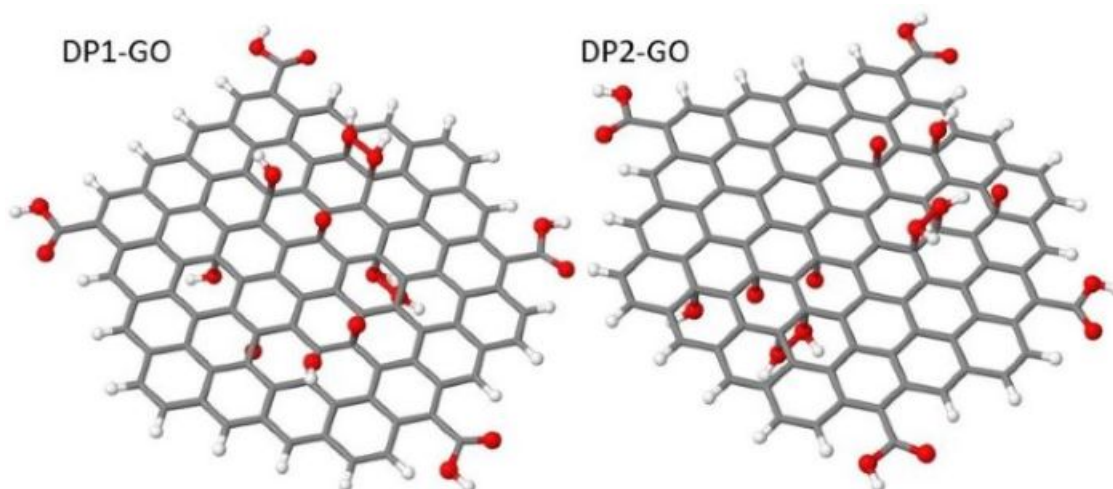
Figura 19: Diseño de grafeno utilizado para la optimización de GO.

Este diseño permite tener una placa de grafeno con suficientes átomos sin llegar a sobrecargar a la computadora que realizará la simulación.

Las 6 configuraciones antes mencionadas se construyeron en base a las propiedades electrónicas y químicas de los grupos funcionales y el grafeno. Ya que los grupos oxigenados son moléculas polares, pueden llegar a experimentar interacciones por puentes de hidrógeno entre ellos, por lo que se puede predecir que para estabilizarse pueden formar agregados o "islas" de grupos funcionales sobre la placa. En adición, los grupos carboxilo (-COOH) requieren de la doble oxidación de un carbono muy poco impedido estereoquímicamente, específicamente que se encuentre en una posición primaria, por lo que estos solo se podrán formar en los bordes de la placa de grafeno. También, gracias a las propiedades del permanganato de potasio (KMnO_4 , agente oxidante) y los enlaces dobles característicos del

grafeno, se puede predecir que los grupos hidroxilo (-OH) se forman en parejas, quedando átomos adyacentes, mientras que los epóxidos (-O-) se forman a partir de estos mismos.

De acuerdo a pruebas de XPS reportadas en la literatura, los grupos funcionales predominantes sobre la placa son los grupos hidroxilo y los grupos epóxido, por lo que se escoge distribuir estos 2 grupos sobre la placa modelo en mayor medida. Cada una de las 6 configuraciones tiene la misma cantidad de átomos, teniendo en total 149 átomos, de los cuales 18 átomos son de oxígeno, 31 átomos de hidrógeno y 100 átomos de carbono. Se muestran a continuación los 6 diseños. Se toma como obvia la existencia de átomos de carbono en los vértices de color gris. Las esferas rojas son átomos de oxígeno y las esferas blancas átomos de hidrógeno.



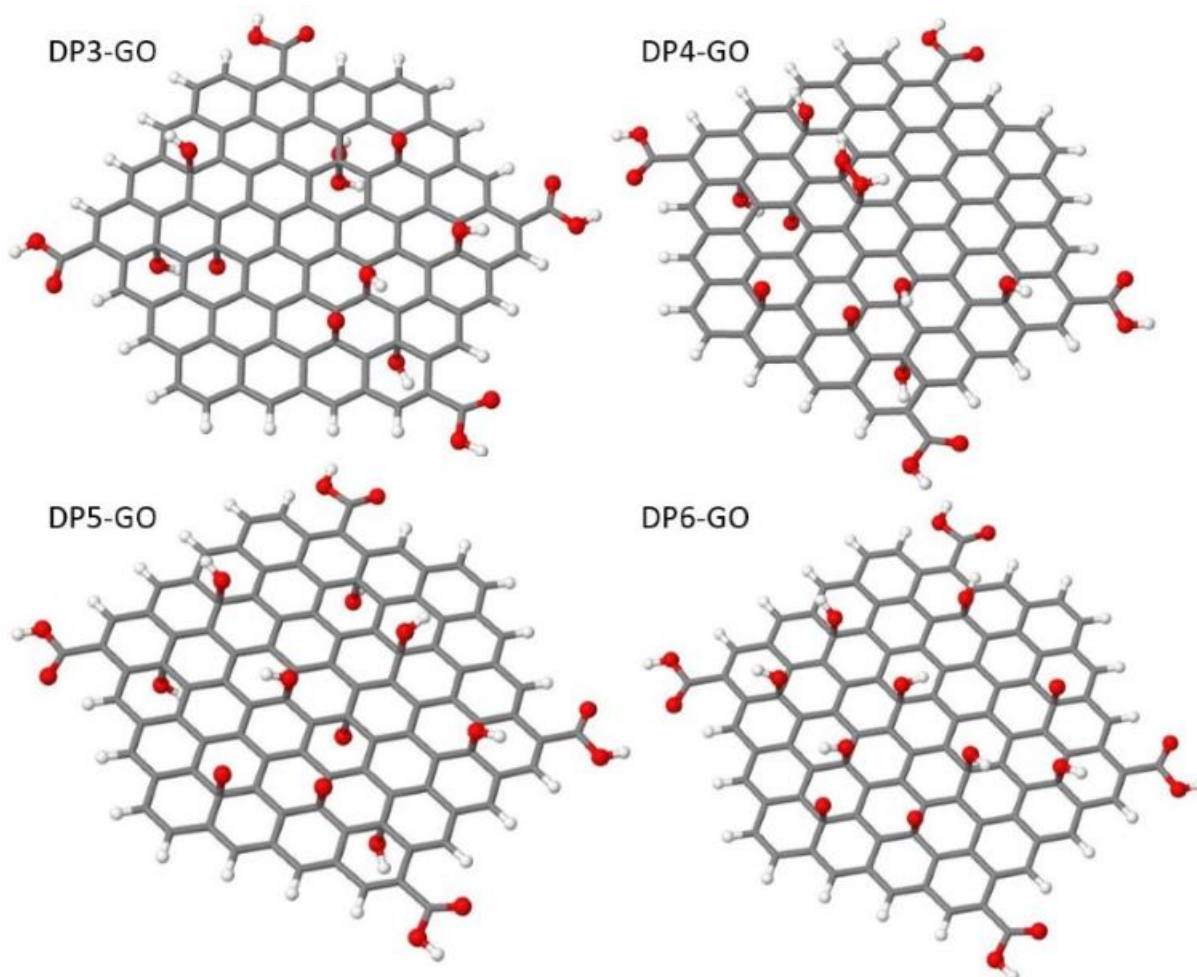


Figura 20: Imágenes de los 6 diseños de GO escogidos.

Finalizado el proceso de optimización de energía en cada configuración de GO, se calculan los vectores fuerza ejercidos sobre cada átomo del sistema y se reacomodan para, posteriormente, repetir el proceso.

En adición, se concideran la formación de los defectos geométricos durante el proceso de oxidación, por lo que se prepara 1 configuración derivada de aquella que tenga la energía final mas pequeña de las 6, pero sin simular, teniendo así 148 átomos con la misma cantidad de átomos de oxígeno y siguiendo las mismas condiciones de distribución de grupos funcionales que las 6 primeras configuraciones.

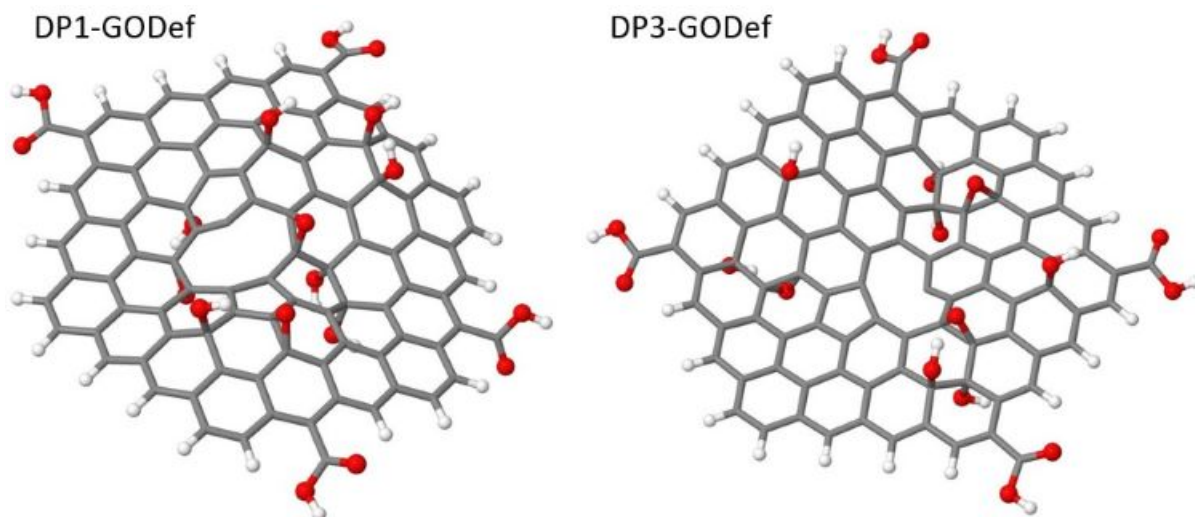


Figura 21: Diseños con defecto geométrico.

En total se modelaran 7 diseños de configuraciones posibles de óxido de grafeno. Sin embargo, es importante aclarar que las energías calculadas para cada configuración no se pueden comparar todas entre si, solo aquellas que se obtengan de diseños con el mismo número de átomos. La optimización se realizará con ayuda de la computadora de Puebla especializada en cálculos en la base "Quantum Espresso" ("P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009); URL <http://www.quantum-espresso.org>")

3.1.4. Nucleación y modelado del efecto SERS

Después de finalizar la optimización para GO, se prepararán los modelos de nucleación de oro sobre el GO, para los diseños más estables. Se prepararan configuraciones con 4, 5, 8 y 12 átomos de oro sobre la placa, para posteriormente unir a los clusters de oro formados una molécula del pesticida Malatión, de nombre 2 [(dimetoxifosforotioil)sulfanil]butanodioato de dietilo en nomenclatura IUPAC. Se calculará la densidad de carga del pesticida libre y del complejo GO-cluster-malatión para verificar la transferencia de carga característica del modelo químico del efecto SERS.

Finalmente, se procede a calcular los espectros Raman teóricos para GO, malatión, GO con el cluster de oro y GO-cluster-malatión con el proposito de verificar el realce en la intensidad por efecto SERS. Estos 2 últimos cálculos se realizarán con ayuda de la computadora de Ocotillo, Sonora a travez del programa SSH Secure Shell.

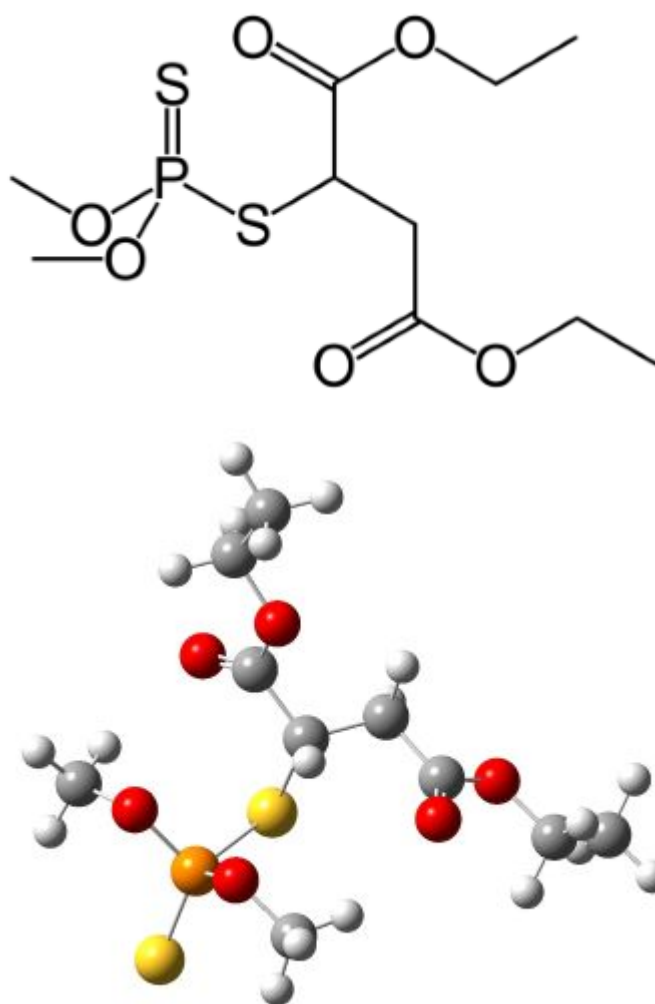


Figura 22: Estructura química del malatión.

3.2. Metodología experimental

3.2.1. Oxidación de grafito por el Método de Hummers Modificado

Para la oxidación de grafito se mezclaron 1.5 g de grafito en polvo con 180 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 20 ml ácido fosfórico (H_3PO_4) en un matraz bola de 500 ml, se agregó, con ayuda de un embudo de vidrio y de a poco, 18 gr de permanganato de potasio ($KMnO_4$). Se coloca un agitador magnético y se arma un sistema de reflujo. Se dejó la mezcla en el sistema de reflujo por 2 periodos de 12 horas cada uno, el primero con agitación y temperatura de $50^\circ C$ y el segundo solo con agitación, agregando entre ambos ciclos 1.5 ml de agua oxigenada al 30 por ciento en agregados de 0.5 ml cuando la mezcla se bajó a una temperatura de $25^\circ C$.

Se escogió este sistema gracias a su ventajas como:

- No hay perdida de solvente gracias al refrigerante de rosario con tapón esmerilado, el cual condensa los vapores generados en la reacción devolviéndolos al matraz para el máximo aprovechamiento.
- Se evita inhalar vapores tóxicos generados en la reacción, lo cual es también asegurado gracias a la campana de extracción.
- Se logra mantener una temperatura estable gracias al sensor externo conectado a la placa de agitación, además de mantener una agitación estable. Esto permite controlar las condiciones del medio de reacción de una mejor manera, evitando una liberación de calor violenta debida a la gran reactividad de los ácidos con el agente oxidante.

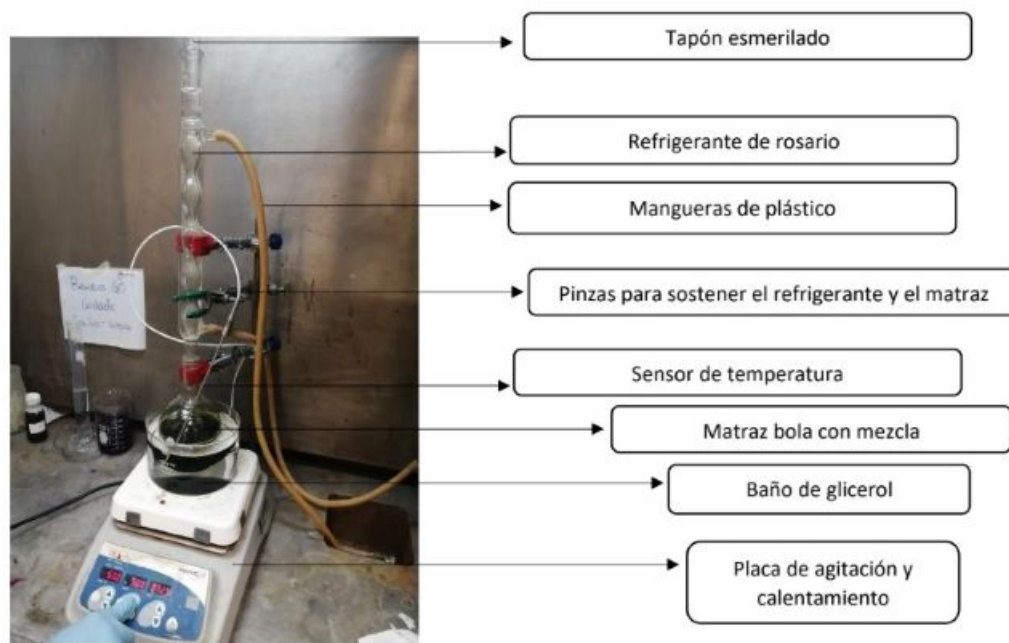


Figura 23: Sistema de reflujo empleado para la oxidación de grafito

Terminado el segundo ciclo, se dejó reposar el matraz con nuestra mezcla de 2 a 3 días, permitiendo la separación de la mezcla en 2 fases, una fase gris-café (material), y una fase ácida color verde, esta última se extrajo por pipeteo y se agregó al material 200 ml de agua desionizada y se mezcla con ayuda de una varilla de vidrio.

El material se separó en viales de vidrio de forma proporcional para iniciar con el proceso de lavados en la maquina centrífuga. Se utilizaron dos máquinas centrifugadoras para el proceso de lavados, una marca Solvat modelo J-40 y la otra N Sartorius modelo Centristart D-16C.

Se realizó un proceso específico de lavado con ácido clorhídrico, etanol y agua desionizada como se muestra en la Tabla 1.

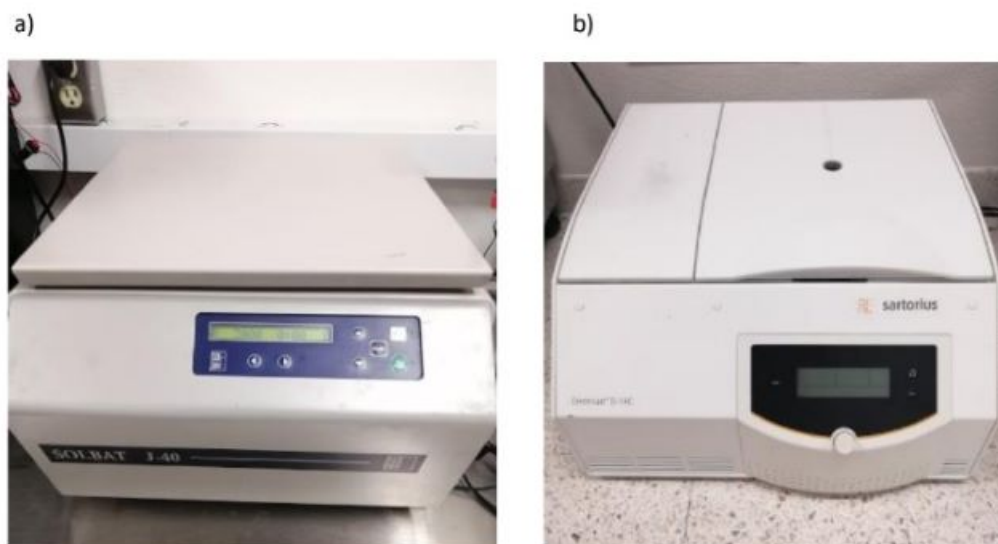


Figura 24: Fotografías de las maquinas centrifugadoras utilizadas en la síntesis, a) Solvat e b) Sartorius

Ciclo de lavados	Solvente	Volumen Solvente (ml)	Frecuencia (rpm)	Tiempo (hr)	No. De lavados
1	HCl	220	3000	1	2
2	Etanol	300	3000	1	1
3	Agua Desionizada	Indefinido. Llenar hasta 40 ml	3000	1	Hasta llegar a un pH de 5

Tabla1: Protocolo de lavado para limpieza de material

Los lavados de HCl y etanol se realizaron en viales de vidrio, mientras que los lavados con agua desionizada para balancear el pH se realizaron en viales marca Falcon de 40ml. El aspecto del GO va cambiando en cada ciclo de lavados como se muestra en las siguientes imagenes.

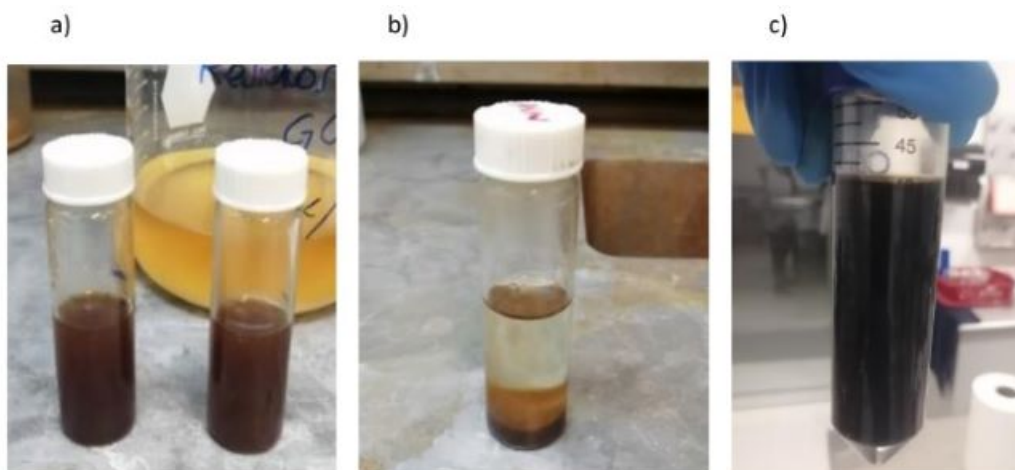


Figura 25: a) material antes de centrifugar, b) material después de centrifugar. El precipitado color café-naranja es el material. Este es el mismo aspecto tanto para lavados con ácido como para lavados con etanol. c) tubo FALCOM con material y 40 ml de agua desionizada.

Ya obtenido el pH de 5, se procedió a la coagulación con éter etílico. A un tubo se le agregó un volumen de 10 ml de éter aproximadamente, se agitó por 1 min para coagulación del material y se pasó el éter a otro tubo con material y se repitió el proceso. El tubo con material ya coagulado se agregará a un sistema de filtrado. Este procedimiento se realizó con un máximo de 4 tubos que contengan un volumen de 5 ml de material o 2 tubos con un volumen de 10 ml de material. El material de los tubos debe de agregarse al mismo sistema de filtrado.

La bomba de vacío se encendió cada día durante el tiempo que se estuvo en el laboratorio. El resto del tiempo se dejó el sistema en la campana de extracción con la bomba apagada. La bomba de extracción permite la vaporización de parte del solvente para un secado mas rápido. El sistema se dejó montado de 2 a 3 días en la campana de extracción para una mayor extracción/vaporización del éter excedente en nuestro material. Se utilizó una membrana MCE de 45 mm de diámetro y 0.45 micras de diámetro de poro.

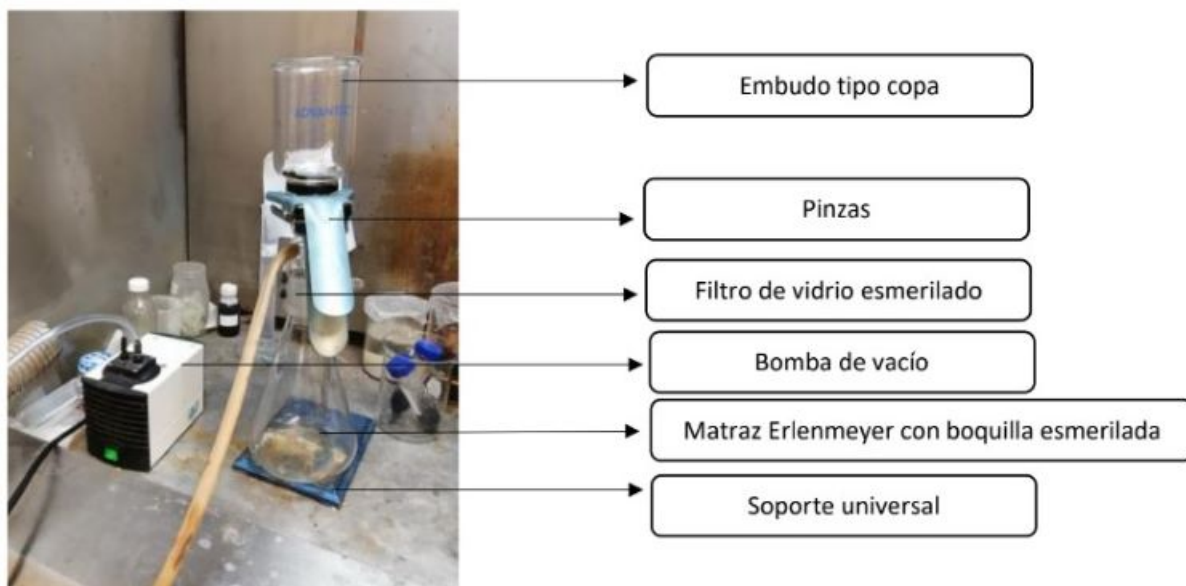


Figura 26: Sistema de filtrado para separar la mayor cantidad de éter que quedó en el material. Para el filtrado, se colocó una membrana entre el filtro y el embudo.

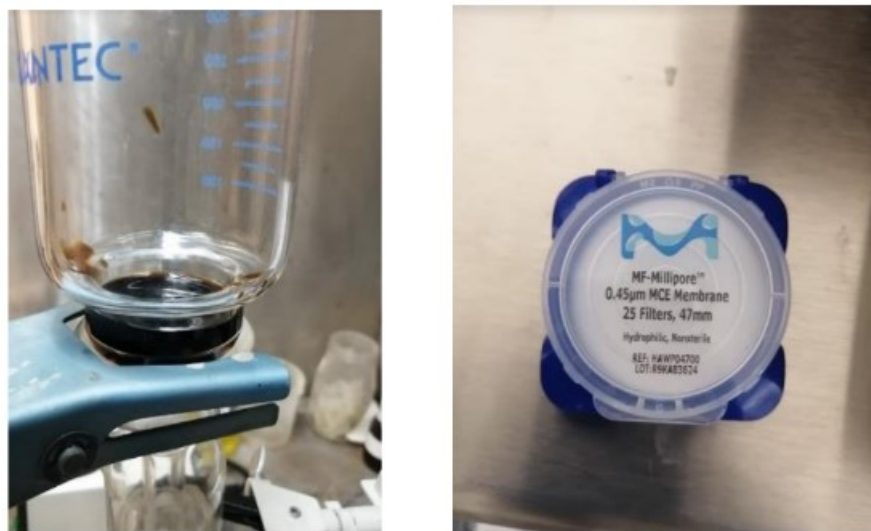


Figura 27: Material filtrándose. Se uso una membrana MCE de 45 mm de diámetro y 0.45 micras de diámetro de poro.

material. Pasado ese tiempo, se retiró la copa cuidadosamente y, con ayuda de

una espátula, se separó la membrana con el material del filtro y se colocó en una caja de Petri. El material pegado en las paredes de la copa se recuperó con ayuda de la misma espátula y se colocó en un cubremembrana, el cual se utilizó para cubrir el material en la membrana formando una especie de capsula. Se dejó secar el material por 11 días. Este proceso se hizo 3 veces. Se colocó la capsula con el material en una cámara de vacío EDWARDS modelo Plate Degasser PD3, se dejó al vacío 10 min para una extracción final de éter que aun quedaba en el material y obtenerlo completamente seco. Se retiró la capsula de la cámara y se dejó en la caja de Petri un día más.



Figura 28: Cámara de Vacío EDWARDS

Con ayuda de unas pocas gotas de agua desionizada y unas pinzas de metal se retiraron la membrana y el cubremembrana del material, se pesó este obteniendo las siguientes cantidades:

1° filtrado	0.2254 g
2° filtrado	0.2132 g
3° filtrado	0.3997 g

3.2.2. Fotorreducción para funcionalización con nanopartículas de oro

Para este proceso, se utilizaron 1 mg de GO, 80 ml de una solución de agua/MetOH a una concentración de 1 M y 400 μl de una solución madre de ácido cloroáurico (HAuCl_4) en agua desionizada a una concentración de 0.05 M, la cual fue nuestra precursora de oro.

En un matraz bola de 250 ml se agrega el GO y los 80 ml de la solución de metanol y se llevó al baño ultrasónico por 15 min; el etanol nos ayudará a separar muy bien las láminas de grafeno. Se retira el matraz del baño ultrasónico, se le coloca un agitador magnético y se colocó el matraz sobre una placa de agitación dentro de un fotorreactor, se le agregaron los 400 μl de la solución madre, se le colocó dentro una lámpara UV-Vis de 254 nm de longitud de onda, se encendió la agitación y la lámpara, se cerró el fotorreactor y se dejó en reacción por 1 hora. Pasado ese tiempo, se retira el matraz del fotorreactor y la solución debe tener un color morado/vino. Se realiza este proceso también para 5 μl , 80 μl de solución de ácido cloroáurico.



Figura 29: Sistema de fotorreacción (izquierda) y resultado de la síntesis (derecha)

3.2.3. Caracterización espectroscópica y microscopía

Para la caracterización del material se realizaron 2 técnicas de espectroscopía, espectroscopía UV-Vis y espectroscopía Raman, además de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para la visualización de las nanopartículas.

En primera instancia, para la espectroscopía UV-Vis, se prepararon 2 soluciones en agua a una concentración de 0.00025g/ml, una de GO y otra de GO-NP'sAu, se eligió corregir la línea base del agua en un barrido medio para medición de absorbancia de 800 nm a 200 nm de longitud de onda, en el espectrómetro UV-Vis del laboratorio de materiales nanoestructurados del CICSaB.



Figura 30: Equipo para espectroscopía UV-Vis, Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, CICSaB

Para la espectroscopía Raman, se prepararon 2 muestras de material depositado por calor sobre 2 laminillas de silicio, las cuales se adhirieron a un portaobjetos de vidrio. La deposición del material se realizó por medio de una solución concentrada de material en agua desionizada sobre el silicio colocado sobre una placa de calentamiento a 70°C.

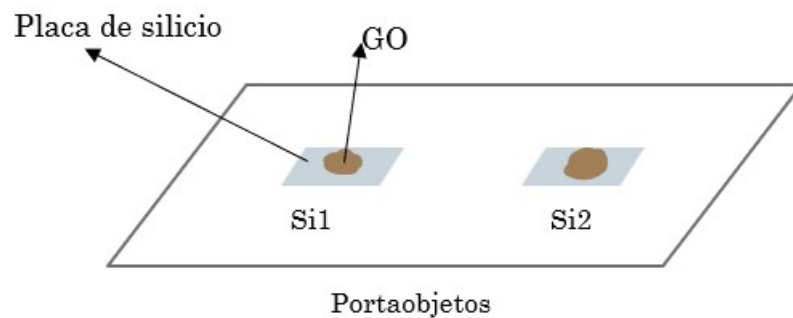


Figura 31: Esquema de muestras para caracterización por espectroscopía Raman

Las muestras se llevaron al equipo de espectroscopía Raman XploRA Plus del CIACyT.

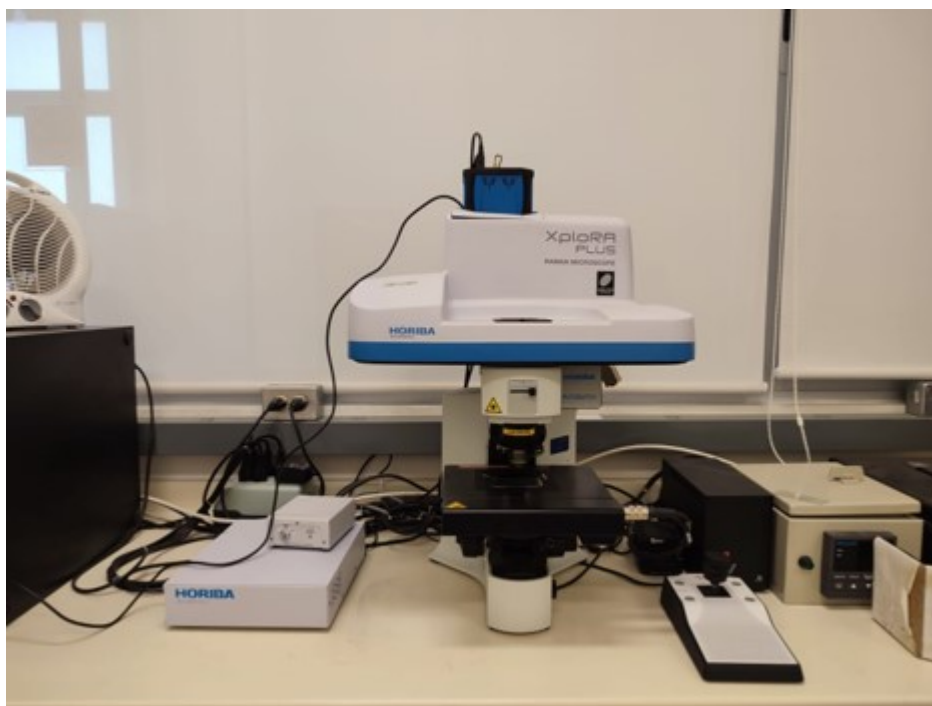


Figura 32: Equipo para espectroscopía Raman XploRA Plus, CIACyT

Finalmente, para la microscopía se prepararon 3 regillas Lacey F/C 200 mesh Cu de la marca TED PELLA, a las cuales se les agregaron 4 pequeñas gotas de GO-NP' sAu disperso en Isopropanol.



Figura 33: Modelo de las regillas utilizadas para microscopía electrónica de transmisión

Las regillas se llevaron al área de microscopía electrónica de transmisión del laboratorio de materiales nanoestructurados del CICSaB.



Figura 34: Microscopio Electrónico de Transmisión, CICSaB

4. Resultados Teóricos y Discusión

Se calcularon las energías finales de cada configuración optimizada con un error de 10^{-6} Ry, además de las posiciones finales de los núcleos atómicos.

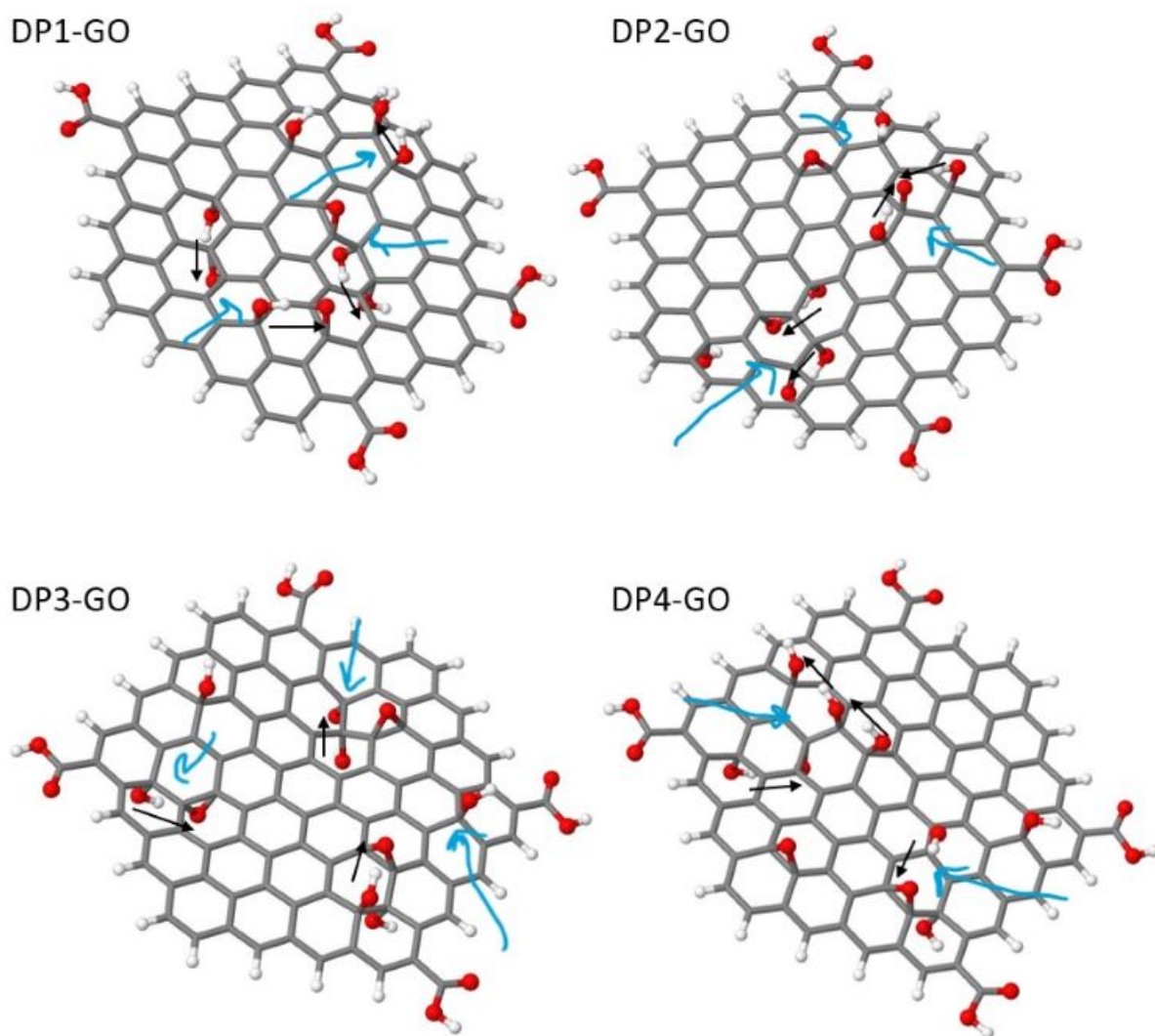


Figura 35: Diseños DP1 a DP4 de GO después de ser optimizados. Se remarcan deformidades de la placa con flechas azules y puentes de hidrogeno en negro.

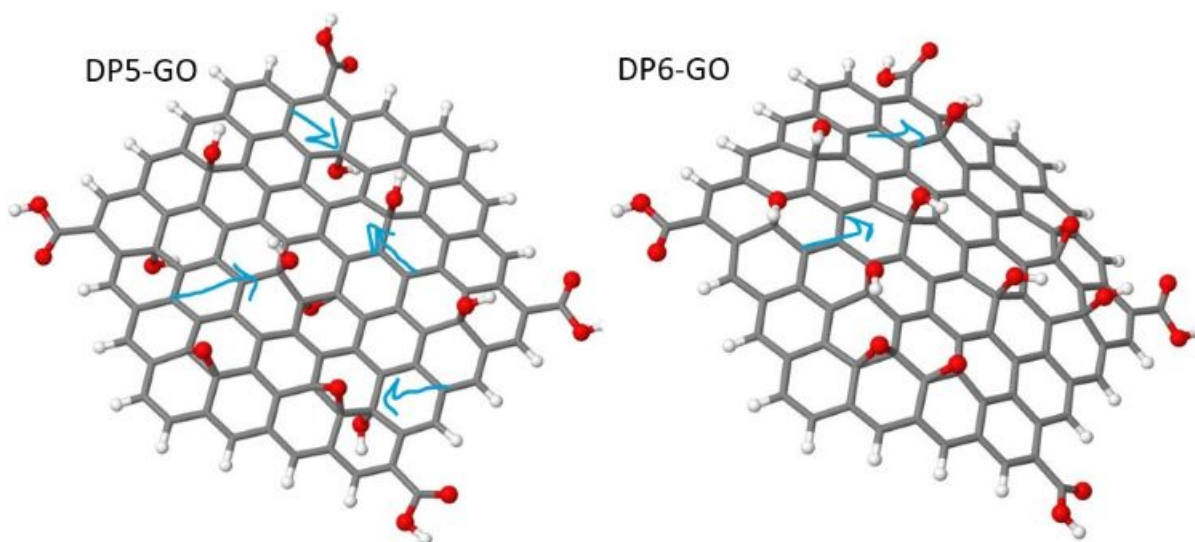


Figura 36: Diseños DP5 y DP6 de GO optimizados.

Diseño	Energía (Ry)
DP1-GO	-1748.2634
DP2-GO	-1748.2682
DP3-GO	-1748.3972
DP4-GO	-1748.2601
DP5-GO	-1748.7252
DP6-GO	-1748.1842

Tabla 2: Energías finales calculadas para cada diseño optimizado.

Se puede notar, en primer lugar, que en cada configuración la placa modelo se deforma. Esto se debe a la diferencia de electronegatividad entre carbonos y oxígenos, además de la reestructuración de los orbitales moleculares presentes, pues en las zonas donde hay grupos funcionales hay pérdida de enlaces dobles, pasando de tener orbitales sp^2 a una especie de orbitales sp^3 incompletos debido a la rigidez de la placa.

También es posible observar que, para grupos funcionales cercanos, hay formación de puentes de hidrógeno. Esto estabiliza más a los grupos funcionales.

De acuerdo a las energías calculadas, la configuración mas estable es la No. 5 con la energía mas baja de -1748.7252 Ry, seguida de la configuración No. 3 con una energía de -1748.3972 Ry. Estas estructuras se caracterizan por tener

grupos funcionales dispersos en ambos lados de la placa y formando pequeños agregados (islas) de 2 a 3 grupos funcionales, de acuerdo a los principios de los mecanismos de reacción químicos. La configuración 3 presenta la formación de puentes de hidrógeno, y ya que es la segunda configuración más estable, sustenta la afirmación de que los puentes de hidrógeno estabilizan más a los grupos funcionales. Sin embargo, la configuración 5 forma los agregados con grupos funcionales de lados opuestos, reduciendo la deformación de la placa en comparación con el resto de configuraciones.

En todo caso, ambas configuraciones (2 y 3) confirman la teoría de que en el proceso de oxidación los grupos funcionales se agrupan en "islas" sobre la placa de grafeno.

Es de suma importancia aclarar que el hecho de que las configuraciones 3 y 5 sean las más estables no implica que el resto de configuraciones no sean posibles o no existan. Se debe entender que si se le da al sistema el suficiente tiempo de relajación, este podrá llegar a configuraciones del tipo 3 y 5.

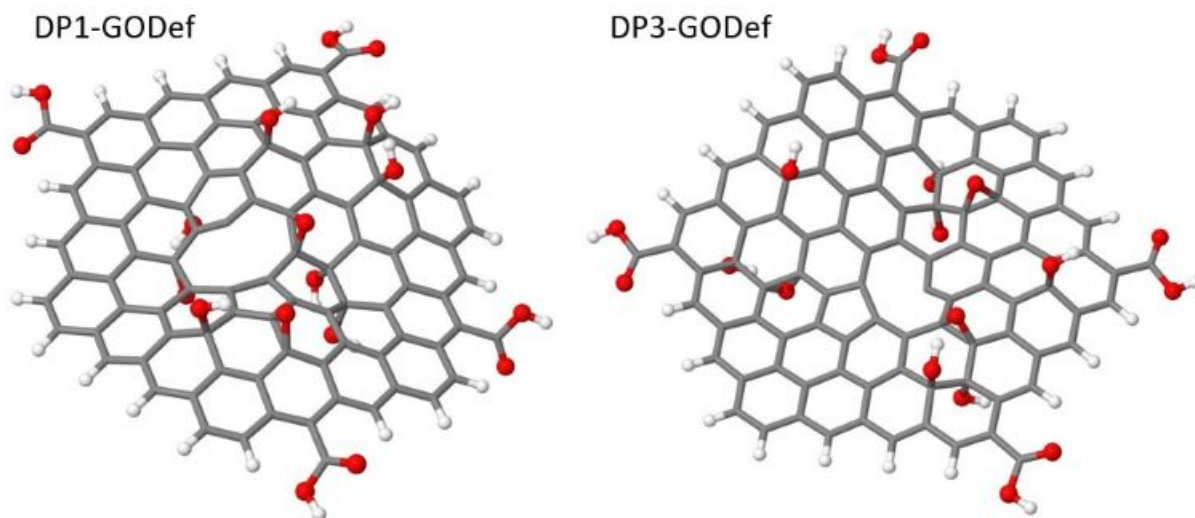


Figura 37: Diseños 1 y 3 de GO con defecto geométrico.

Se escogieron las configuraciones 1 y 3 para la generación de un defecto, pues a pesar de que la configuración 5 es la más estable, la 1 y la 3 se ajustan mejor a la distribución de grupos funcionales predicha por los principios básicos de química.

Es posible observar que la aparición de un defecto geométrico hace que la placa se deforme aun más, en especial en la región al rededor del defecto geométrico y los

átomos de carbono intentan cerrar la red. esto provoca la formación de un anillo pentagonal en la placa.

Con respecto a las energías, la configuración 3 tiene una energía de -1736.5033 Ry, mientras que la configuración 1 tiene una energía de -1736.4650 Ry, quedando la 3 como más estable. Se podría pensar que los defectos geométricos desestabilizan al material, sin embargo, la comparación entre los diseños con defecto y los diseños sin defecto es por demás cuestionable debido a que se está trabajando con sistemas muy pequeños, de muy pocos átomos. Por lo tanto, al remover un átomo del sistema se remueve una cantidad de electrones no despreciable en un principio, y esto afecta directamente al espectro de energías permitidas, el cual sigue siendo discreto. Este fenómeno se puede considerar como un efecto de tamaño finito.

Ya que la presencia de defectos geométricos es posible en el GO como un sistema real, se tomaron estos dos últimos diseños como la base para la nucleación de nanopartículas de oro. En un principio se optimizaron ambas configuraciones supendiendo un átomo de oro sobre ellas pero en diferentes posiciones. En este caso se colocó dicho átomo cerca de una zona gráfica sin grupos funcionales, a lado de grupos funcionales y cerca del defecto geométrico. Todo esto con el fin de verificar que, en efecto, los grupos funcionales son sitios propicios para la formación de nanopartículas, además de dilucidar como afecta el defecto a la nucleación.

Estos 2 diseños, a su vez, también fueron utilizados para la obtención de los espectros Raman teóricos del material, no solo de GO si no también de GO con el cluster de oro y del complejo GO-cluster-Malati6n, llevando los calculos a la posible verificaci6n del efecto SERS por contribuci6n qu6mica.

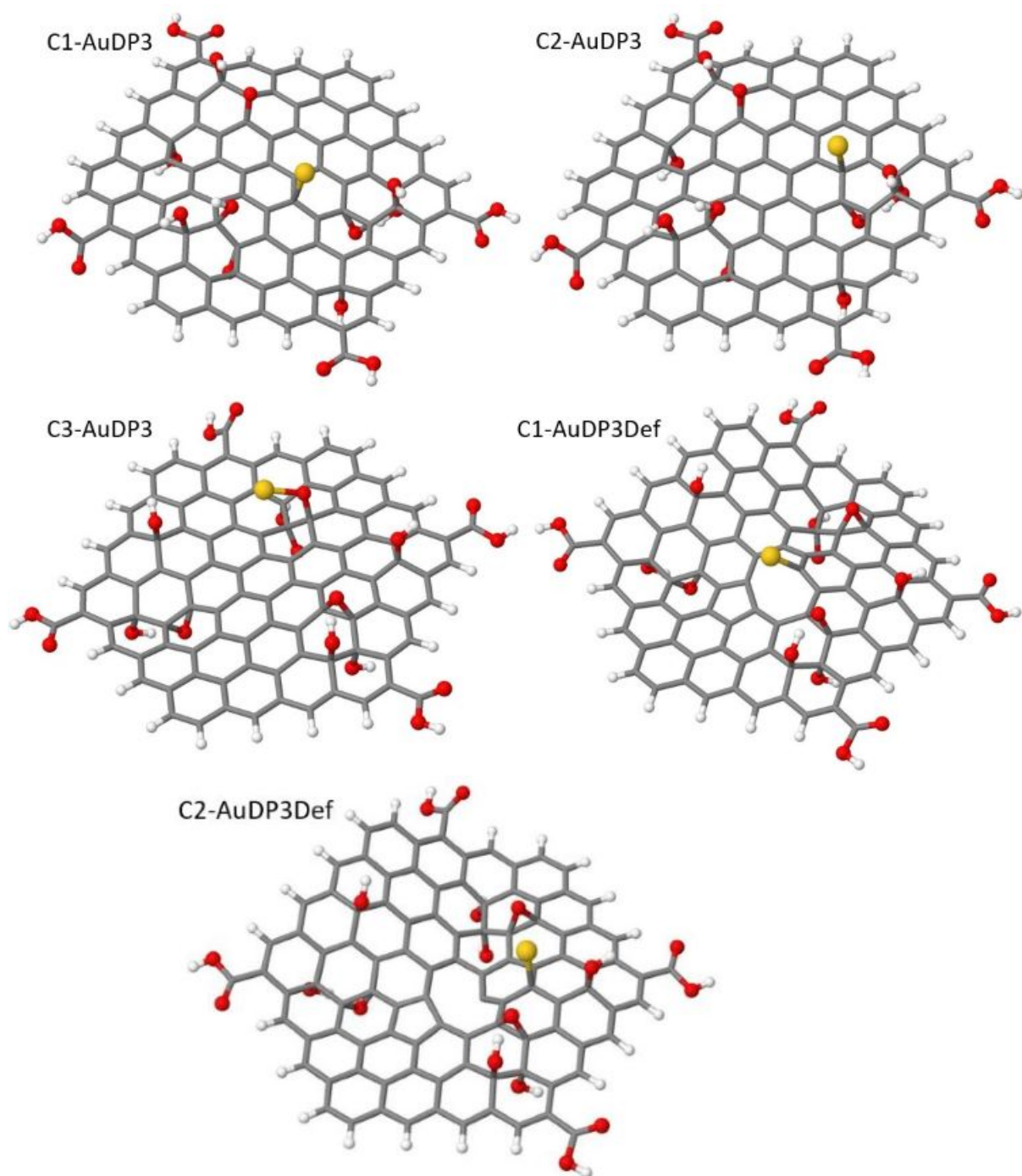


Figura 38: Configuraciones 1,2,3,1Def y 2Def de DP3 con un átomo de oro.

Diseño	Energía (Ry)
C1-AuDP3	-1835.9728
C2-AuDP3	-1836.4969
C3-AuDP3	-1836.5622
C1-AuDP3Def	-1824.2209
C2-AuDP3Def	-1824.0952

Tabla 3: Energías finales calculadas para cada configuración optimizada del diseño DP3.

De las configuraciones sin defecto la más estable fue la C3-AuDP3, en la cual el átomo de oro se unió directamente al oxígeno de un grupo funcional y teniendo una energía de -1836.5622 Ry. Esto ayuda a confirmar que, en efecto, los grupos funcionales son los sitios más propicios para la nucleación de nanopartículas sustentado aun más en el hecho de que el oxígeno es un elemento áltamente electronegativo. Sin embargo, no hay que descartar las otras 2 configuraciones sin defecto, pues dejan entre ver que mientras se esté cerca de una zona oxidada, el crecimiento es igualmente posible.

Por otro lado, para el caso de las configuraciones con defecto, la mas estable es la C1-AuDP3Def, en la cual el átomo de oro se unió a un carbono de la vacancia formada sobre la placa y tiene una energía de -1824.2209 Ry, una energía más alta que la de la configuración C2-AuDP3Def. Por lo tanto, se puede inferir que los defectos geométricos son también sitios favorables para el crecimiento.

Ya que la formación de defectos geométricos es muy posible durante la síntesis de grafeno y sus posteriores funcionalizaciones, se ha escogido una configuración con defecto para la simulación de la nucleación. Esta vez se utilizo el modelo DP1 con defecto para la optimización con 4, 5, 7 y 12 átomos de oro.

También se calcularán los espectros Raman teóricos de estas configuraciones, además del malatión, con el programa SSH Secure Shell. Los cálculos del espectro se realizaran encontrando los modos vibracionales de los enlaces que conforman el material, a través de la resolución de la ecuación de Schrödinger pero esta vez para los núcleos, utilizando la aproximación harmónica en la que se considera al sistema cerca del mínimo del potencial. Así se aproxima el potencial real a un harmónico a través de la matriz Hessiana de segundas derivadas espaciales de la energía ([20] Neugebauer, 2002):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\nabla^{(q)\dagger}\nabla^{(q)} + \mathbf{R}^{(q)\dagger}\mathbf{F}^{(q)}\mathbf{R}^{(q)}\right]|v_{tot}\rangle = E_{tot}|v_{tot}\rangle$$

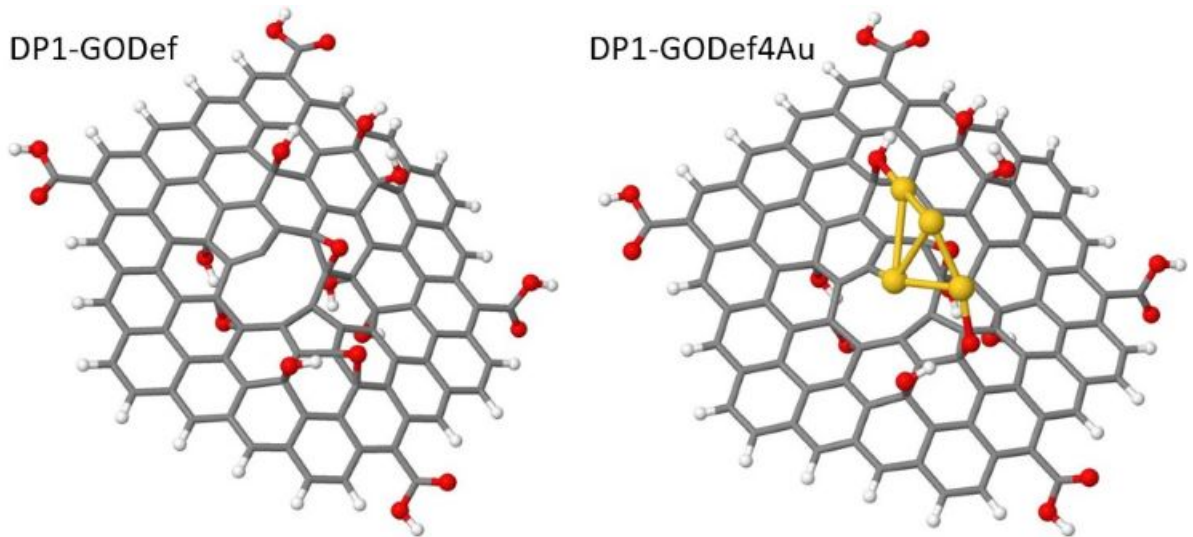
con $\mathbf{R}^{(q)}$ el vector de posiciones del núcleo q , y los elementos de la matriz $\mathbf{F}^{(q)}$ están dados por:

$$F_{ij}^{(q)} = \left(\frac{\partial^2 E_{el}(\mathbf{R}^{(q)})}{\partial R_i^{(q)} \partial R_j^{(q)}} \right)_{eq}$$

Para el espectro Raman, la luz incidente debe interactuar con la molécula de modo que la intensidad de la luz dispersada esté relacionada con el tensor de polarizabilidad de la siguiente manera ([20] Neugebauer, 2002):

$$S = 45\bar{a}_p^2 + 7\bar{\gamma}_p^2$$

Donde \bar{a}_p es la derivada espacial de la polarizabilidad isotrópica promedio a_p y $\bar{\gamma}_p$ la derivada espacial de la anisotropía γ_p . Entonces, todos aquellos modos vibracionales que afecten a la polarizabilidad de cada enlace que conforma al material serán activos en espectroscopía Raman.



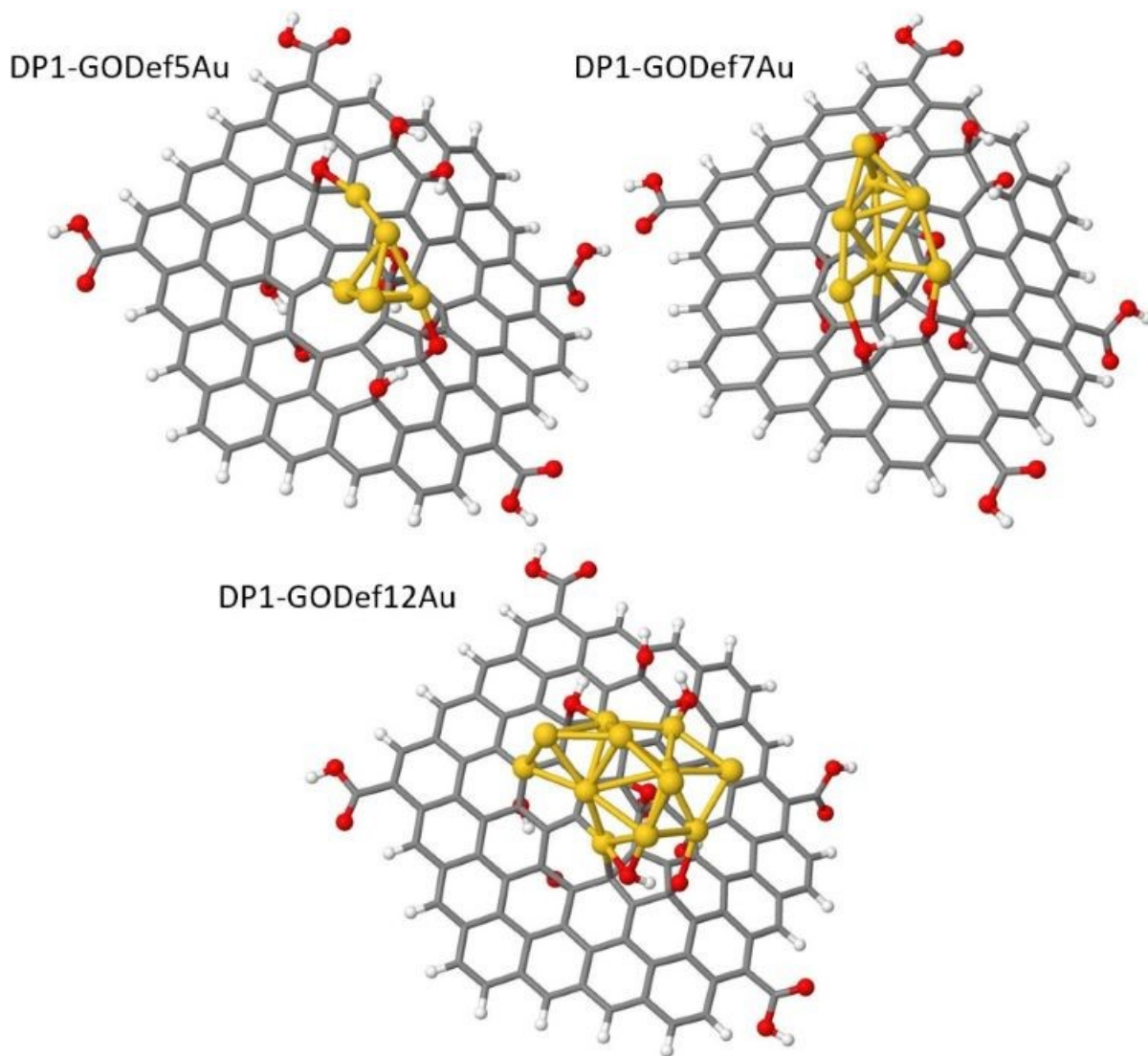


Figura 39: Configuraciones del diseño DP1 con defecto y con 0,4,5,7 y 12 átomos de oro.

Se graficaron los espectros Raman discretos directamente y con un ajuste en curvas lorentzianas de un ancho de 15 cm^{-1} para una mejor visualización. La desventaja de los ajustes es que modifican las intensidades de los espectros de manera general.

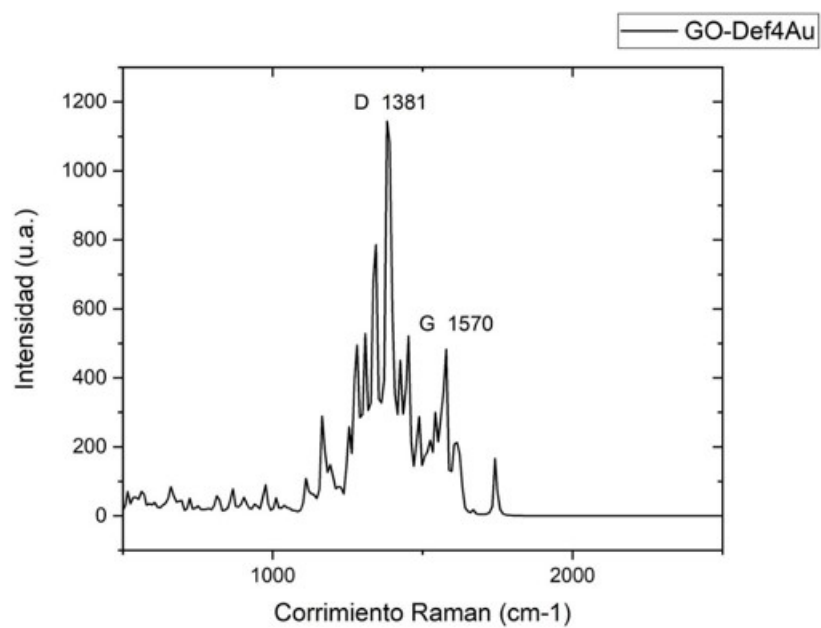
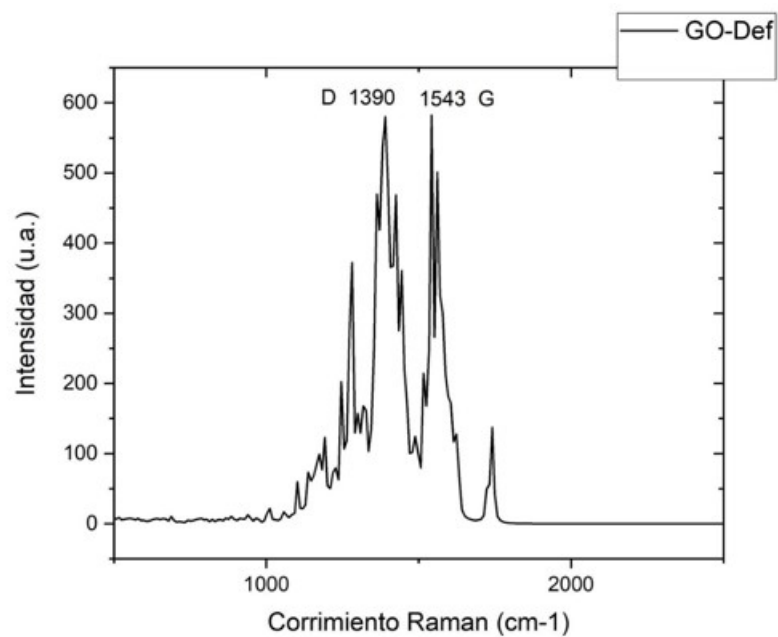


Figura 40: Raman DP1-GODef y DP1-GODef4Au.

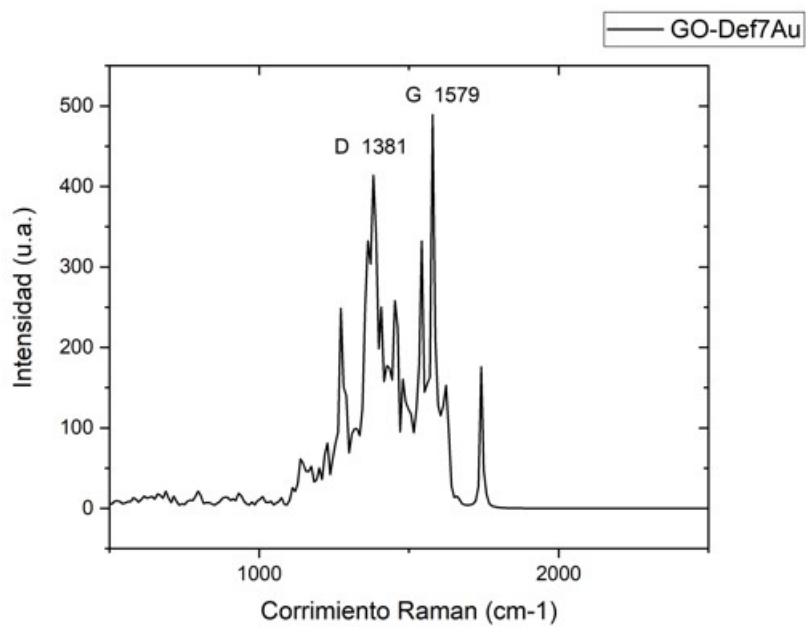
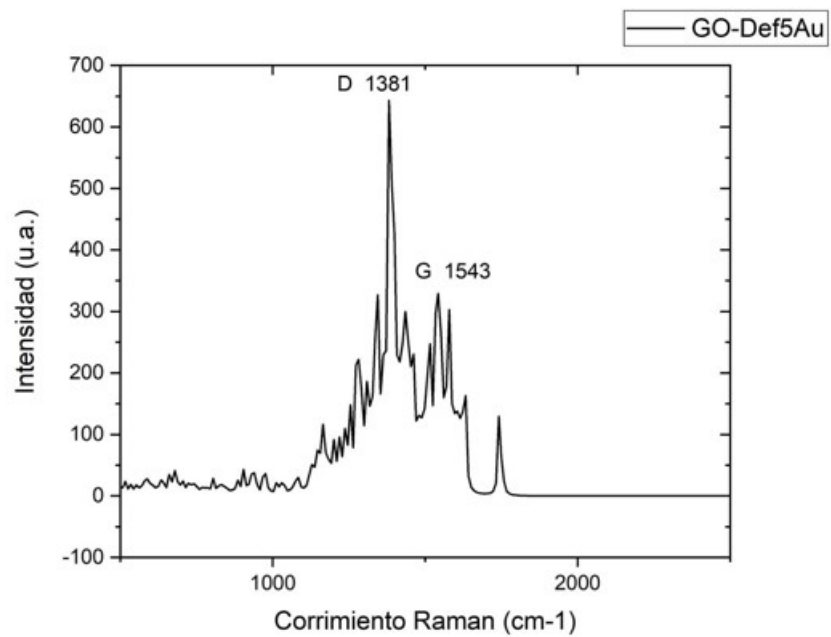


Figura 41: Raman DP1-GODef5Au y DP1-GODef7Au.

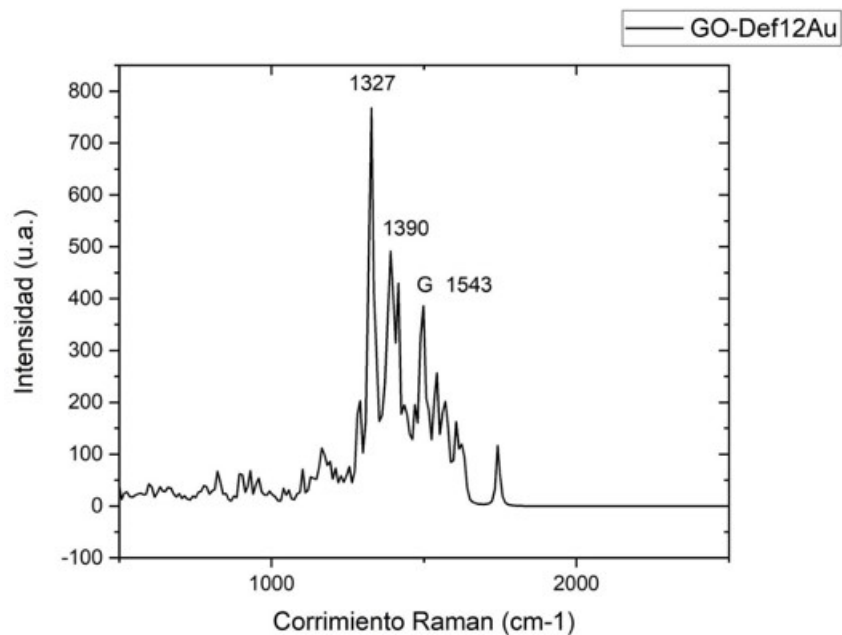


Figura 42: Raman DP1-GODef12Au.

En cada espectro se logran identificar las bandas D y G, a excepción del espectro de la configuración DP1-GODef12Au, donde el espectro sale bastante alterado. En dicha configuración se presentan 2 bandas en 1327 y en 1390 cm^{-1} , haciendo un poco complicado identificar la banda D. Es importante notar que, en los espectros de las configuraciones con átomos de oro, las bandas D y G están desplazadas, lo que es un claro indicio de la unión y transferencia de carga entre el GO y el oro.

Con respecto al realce de la señal, las 2 únicas configuraciones que muestran un realce son las de 4 y 5 átomos de oro (DP1-GODef4Au y DP1-GODef5Au), en especial la de 4 átomos de oro, la cual, en comparación con el espectro de DP1-GODef, presenta un claro realce en la región de 1200 a 1500 cm^{-1} , además de un ligero realce en la banda G. En cuanto a las configuraciones con 7 y 12 átomos de oro (DP1-GODef7Au y DP1-GODef12Au), el efecto sobre la intensidad fue el contrario. Hay una disminución clara de la intensidad a excepción de las bandas características, dando un resultado completamente contrario a lo esperado. Esto se puede apreciar con mayor claridad en los ajustes lorentzianos de un ancho de 15 cm^{-1} .

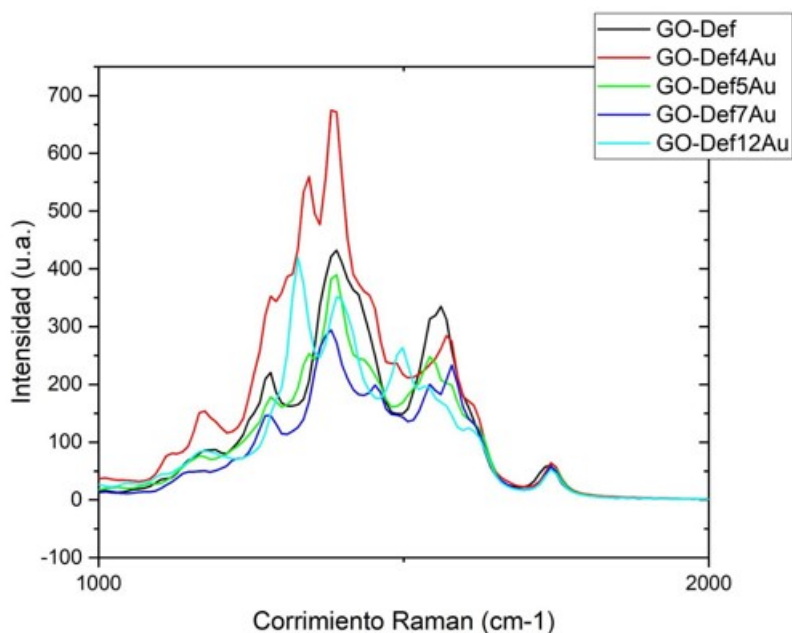


Figura 43: Espectros Raman de las configuraciones con ajuste lorentziano de 15 cm^{-1} .

Se puede apreciar con mayor claridad que que la configuraciones con 7 y 12 átomos de oro tienen una menor intensidad en su espectro que la muestra sin átomos de oro, además del realce en la región de $1200 \text{ a } 1500 \text{ cm}^{-1}$ por parte de la muestra con 4 átomos de oro.

Se infiere que hay, nuevamente, efectos de tamaño finito interfiriendo. Experimentalmente se tienen conjuntos de láminas de grafeno cuyos tamaños pueden llegar a las micras de longitud, y sobre las cuales hay una gran cantidad de nanopartículas de oro unidas. Para los métodos computacionales utilizados, se escogió un modelo bastante simple, con una aproximación a placa de grafeno bastante pequeña, con 17.36 \AA de extremo a extremo, una sola vacancia y cluster pequeño que va de los 4 a los 12 átomos de oro. Esto nos da un número de átomos y , por lo tanto, de electrones aun contable, además de un espectro de energías y vibracional aun discreto, por lo que en este regimen de tamaños aun no es del todo factible comparar resultados con la parte experimental.

También se sospecha que, por más átomos de oro que se agreguen, un solo cluster no puede contribuir a un realce notable en la señal, por lo que es posible que con 2 o mas cluster sobre la placa modelo se puedan apreciar mejores realces.

Se calculó también el espectro Raman del malatión y se comparó con su análogo experimental reportado en la literatura. Se obtuvieron 4 espectros de malatión de 4 diferentes publicaciones para tener una comparación más sólida.

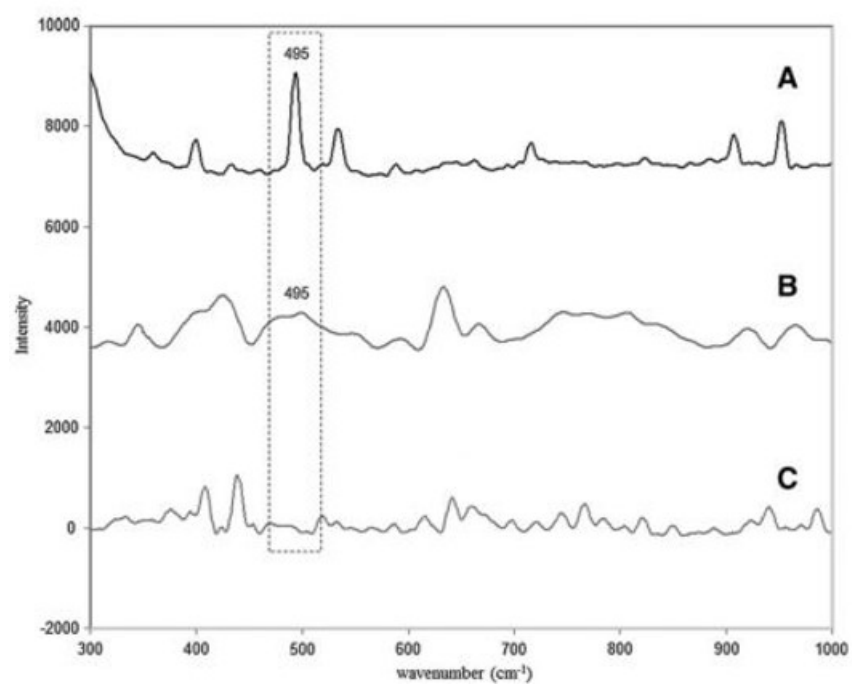


Figura 44: Espectro Raman de malatión sobre un sustrato: 16,5 $\mu\text{g/ml}$ de malatión (A); 3,3 $\mu\text{g/ml}$ de malatión (B); y solución blanco buffer (C) ([22] Barahona, 2013).

Se muestra en esta imagen se puede apreciar una banda en 495 cm^{-1} .

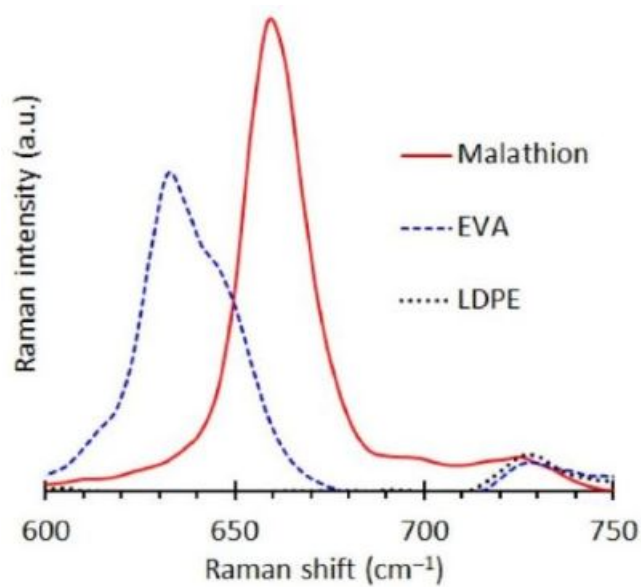


Figura 45: Banda en 660 cm^{-1} de malatión ([23] Madzorera, 2019).

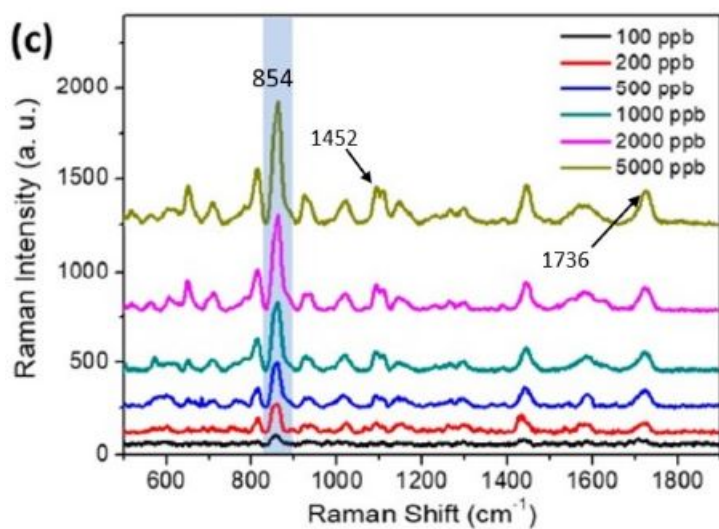


Figura 46: Espectro Raman malatión. Bandas en 854 , 1452 y 1736 cm^{-1} ([24] Zhai, 2022).

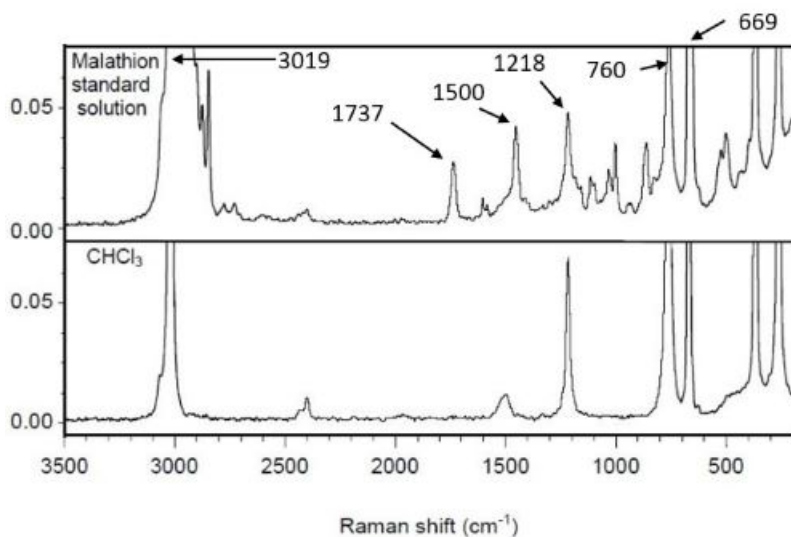


Figura 47: Espectro Raman de cloroformo (CHCl_3) y de malatión disperso en cloroformo. bandas en 669, 760, 1218, 1500, 1737 y 3019 cm^{-1} ([25] Quintás, 2003).

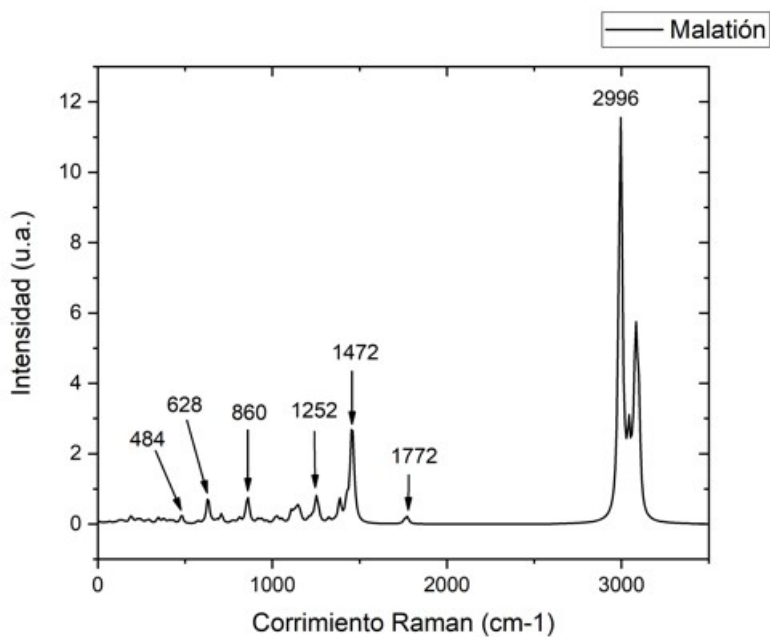


Figura 48: Espectro teórico del malatión.

El espectro teórico que se calculó para el malatión coincide en la mayoría de bandas con los espectros reportados. En el calculado se aprecian bandas en 484, 628, 860, 1252, 1472, 1772 y 2996 cm^{-1} , las cuales se pueden contrastar con las bandas de 495, 660/669, 854, 1218, 1452, 1736/1737, 3019 cm^{-1} de las espectros anteriormente referenciados, por lo que se puede inferir que el espectro teórico es correcto. Cada banda pertenecía a una vibración de los átomos y enlaces de la molécula de malatión.

CH ₃ -CH ₂ O	P-OCH ₃	P-S	O-(CO)-C
860	407	480	412
1252	484	628	432
2996	767		1772
	810		

Figura 4: Tabla de vibraciones y sus frecuencias asociadas (en cm^{-1}).

Se calculó el espectro Raman del malatión absorbido en el GO-Cluster. La molécula de malatión se enlazó al cluster de átomos de oro.

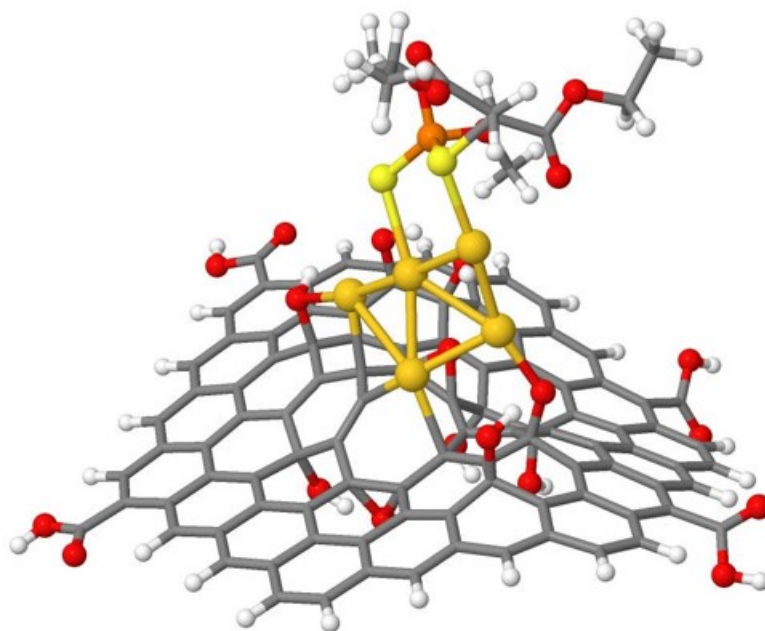


Figura 49: DP1-GODef5Au-Malati3n.

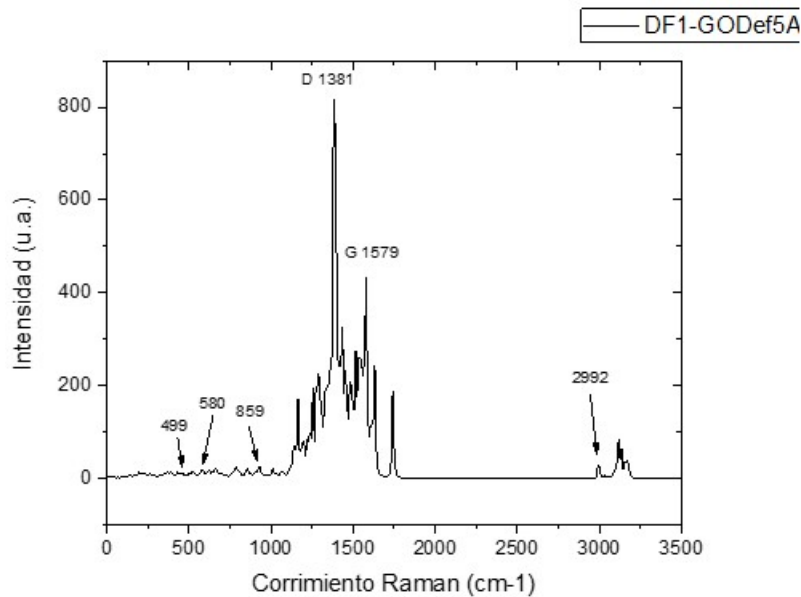


Figura 50: Espectro Raman Teórico DP1-GODef5Au-Malati3n.

Bandas ML (cm^{-1})	Intensidad	Bandas MA (cm^{-1})	Intensidad	EF
407	0.1611	391	14.8116	91.9404
484	0.3511	499	12.3894	35.2874
628	1.1002	580	19.9486	18.1318
860	1.5403	859	20.9336	13.5906
2996	11.5601	2992	26.8170	2.3198

Tabla 5: bandas de malati3n libre (ML), malati3n absorbido (MA), sus intensidades y el factor de realce (EF) (5Au).

Dado que algunas de las bandas del malati3n se ven completamente opacadas por el espectro de material, se obtuvo el factor de realce de de aquellas que no lo est3n. Es posible ver que Las bandas del malati3n tienen un factor de realce que va desde 2 hasta 91, lo que indica que si hay presencia de efecto SERS qu3mico. Esto se contraponen con los espectros del material con el cluster, en los que no hubo realce total e incluso hubo atenuaci3n.

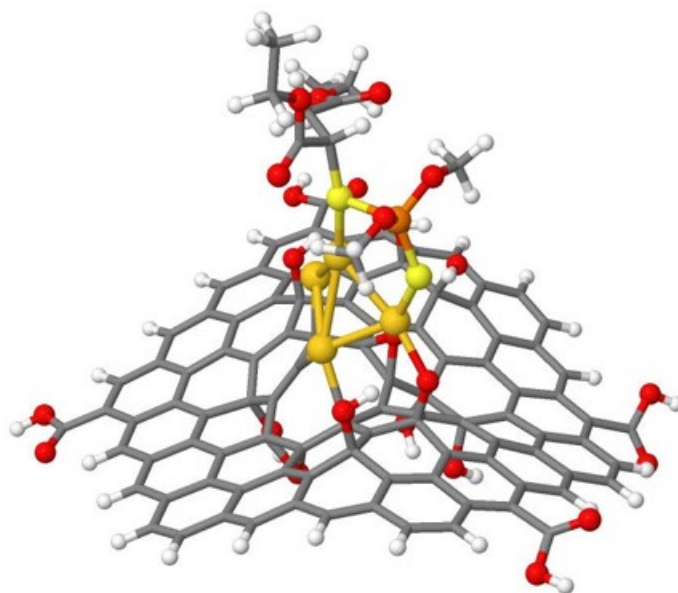


Figura 51: DP1-GODef4Au-Malati3n

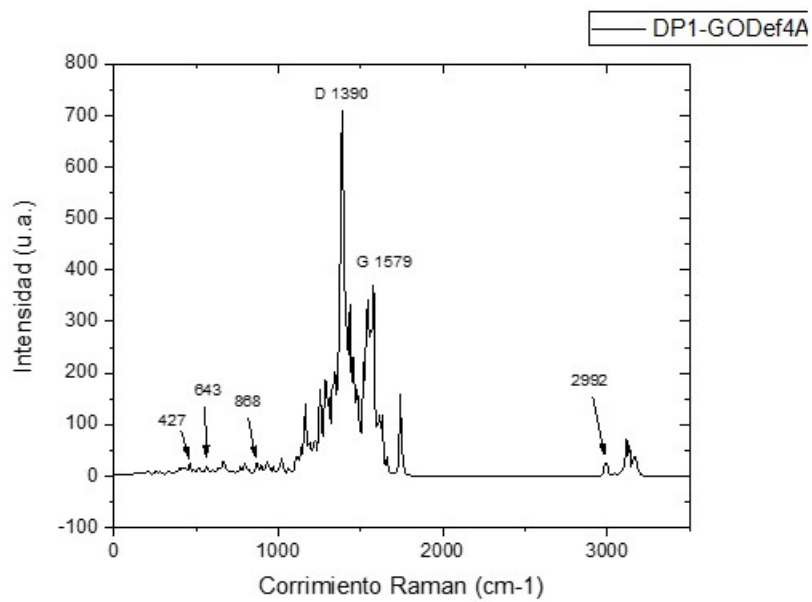


Figura 52: Espectro Raman te3rico DP1-GODef4AU-Malati3n.

Bandas ML (cm^{-1})	Intensidad	Bandas MA (cm^{-1})	Intensidad	EF
407	0.1611	400	15.9655	99.1030
484	0.3511	427	16.7670	47.7556
628	1.1002	643	16.1284	14.6595
860	1.5403	868	25.7171	16.6961
2996	11.5601	2992	26.0476	2.2532

Tabla 6: bandas de malatión libre (ML), malatión absorbido (MA), sus intensidades y el factor de realce (EF) (4Au).

No obstante, con cumplir el objetivo de utilizar el efecto SERS para el desarrollo de un sensor ultrasensible, este resultado es de gran relevancia, ya que se confirma que si es posible realzar la señal raman del pesticida, aun a pesar de las limitaciones del tamaño finito del modelo.

Finalmente, como verificación de que se trata de de la contribución química del efecto SERS, se calculó el ΔQ que experimentó el malatión al unirse al cluster de oro.

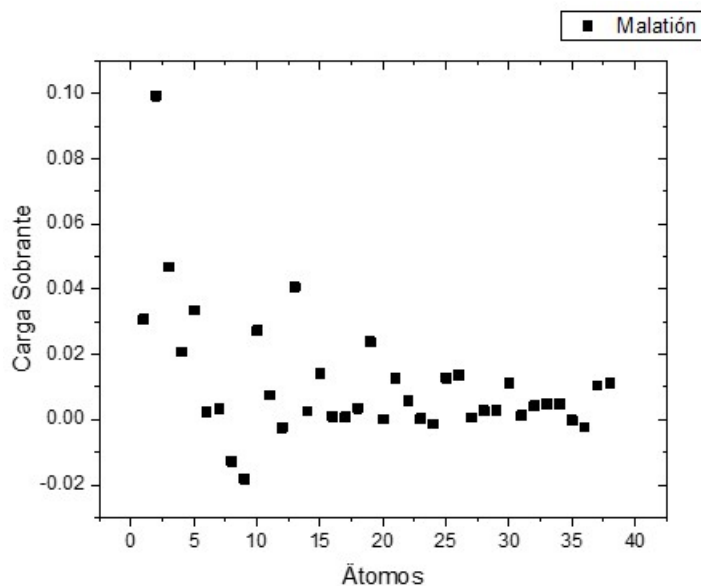


Figura 53: Diferencia de carga entre el malatión libre y el malatión absorbido (en unidades de e).

Los primero átomos en la grafica representan a los átomos mas cercanos al cluster de oro, que son el fosforó, los azufres y algunos grupos átomos de grupos $\text{CH}_3\text{-O}$. Se

puede ver que, evidentemente, hay una transferencia de carga sobre estos átomos, confirmando así que se trata de la contribución química o CT del efecto SERS.

5. Resultados Experimentales y Discusión

5.1. Espectroscopía UV-Vis

De acuerdo a la literatura, la absorbancia del GO y GO-NP'sAu se ve incrementada entre 200 y 300 nm y, en particular, en GO-NP'sAu se observa la aparición de un pico de absorbancia en 535 nm, el cual corresponde a la longitud característica de las nanopartículas sobre el material. El espectro UV-Vis de individual de las nanopartículas de oro presenta este mismo pico en 520 nm, por lo que la interacción de dichas nanopartículas con el óxido de grafeno en el GO-NP'sAu genera un corrimiento hacia la derecha de dicho espectro ([3] Hernandez, 2018).

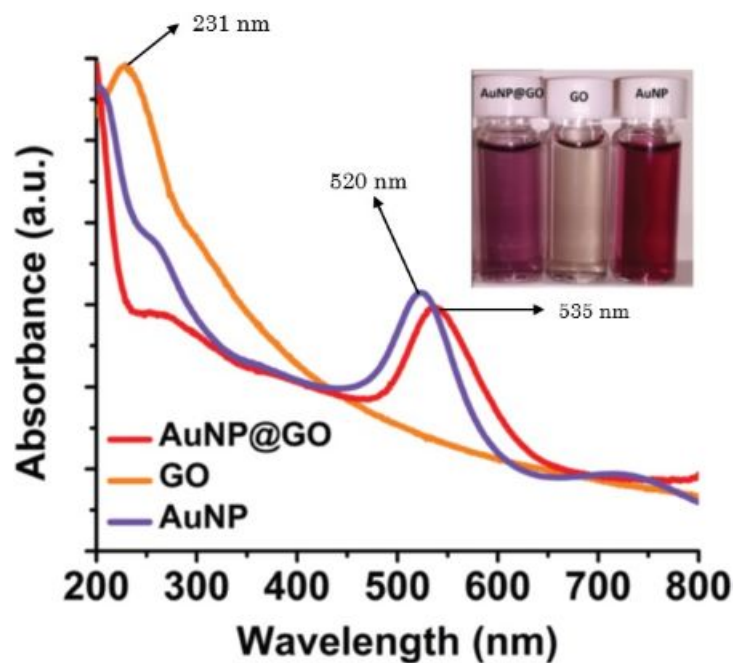


Figura 54: Espectro UV-Vis de GO (naranja), NP'sAu (violeta) y GO-NP'sAu (rojo). Las fotografías muestran el color de cada solución estable ([3] Hernandez, 2018).

Se realizó espectroscopía a muestras de GO y GO-NP'sAu con una concentración en agua de 0.00025g/ml, y se obtuvieron los siguientes espectros.

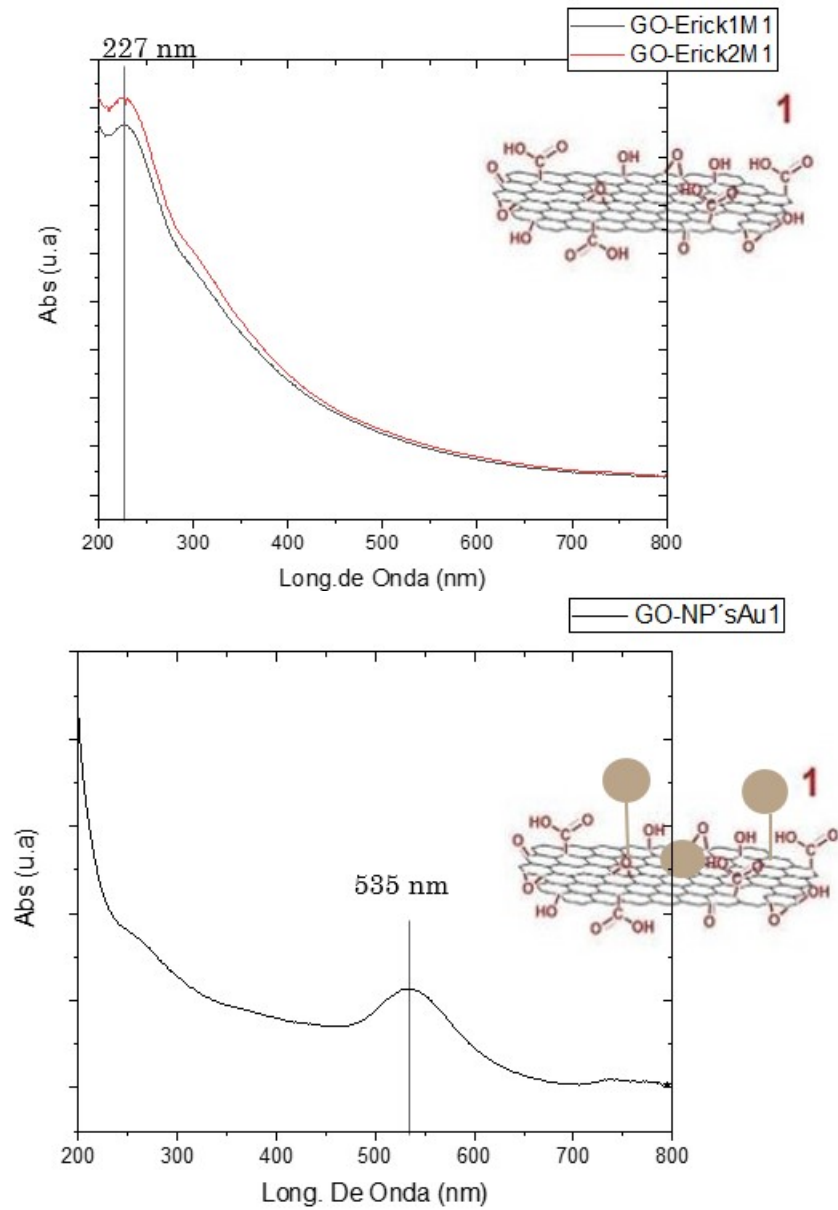


Figura 55: Espectros UV-Vis de GO y GO-NP'sAu. Vemos que aparece el pico en 535 nm para GO-NP'sAu y de 227 nm para GO.

Se observa que para el GO, la absorbancia se incrementa entre 200 y 300 nm de longitud de onda, y que para el GO-NP'sAu hay un máximo de absorbancia en 535

nm, siendo así consistentes ambos espectros con la literatura y pudiendo afirmar en primera instancia que se tiene efectivamente GO y GO-NP 'sAu y que las síntesis fueron exitosas.

5.2. Espectroscopía Raman de GO

Para la espectroscopía Raman, experimentalmente se han reportado los siguientes espectros ([3] Hernandez, 2018).

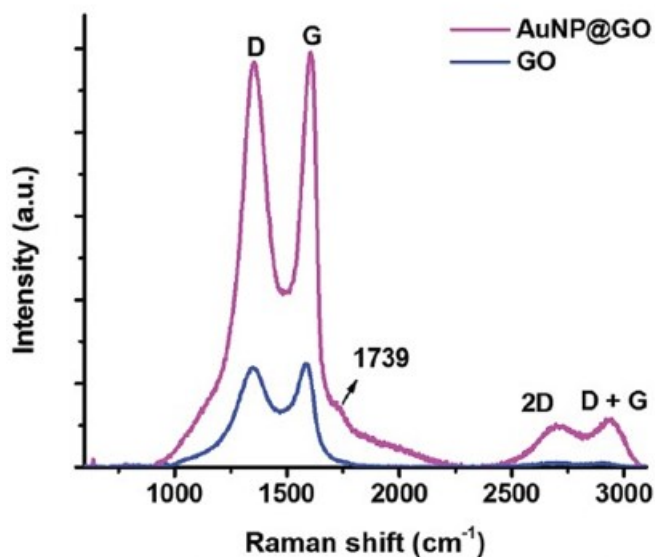


Figura 56: Espectro Raman para GO-NP 'sAu y GO. El espectro consiste en las bandas D, G, 2D y D+G localizadas en 1347, 1585, 1739, 2718, y 2930 cm^{-1} , respectivamente ([3] Hernandez, 2018).

Vemos que aparecen 4 bandas características:

- Banda D: Es característica de los defectos geométricos del material (huecos o vacancias en la red exagonal).
- Banda G: Es la banda característica del grafeno, correspondiente a las vibraciones de los orbitales sp^2 de los enlaces c-c. Nos permite, en conjunto con la banda D, estimar la calidad del material.

- Banda 2D: Se origina de la doble resonancia de 2 fonones en el proceso Raman y es indicativa de materiales gráfiticos cristalinos. Su altura y posición es sensible a la cantidad de monocapas de grafeno presentes.
- Banda D+G: Es un modo de combinación inducido por desorden.

Las intensidades de las bandas D y G, I_D e I_G respectivamente, nos permiten estimar la calidad del material a través del cociente I_D/I_G . Se espera que la banda G sea de mayor intensidad que la banda D, teniendo así mayor cantidad de vibraciones sp^2 y por lo tanto una menor cantidad de defectos geométricos. Así $I_D/I_G < 1$ es indicativo de una buena calidad. Para el caso de la literatura, es claro que la banda G es más alta que la banda D, de modo que $I_D/I_G < 1$. Esto se puede ver con mayor claridad en el siguiente espectro de un estudio de 2014 realizado por Gregory Thien Soon How y colaboradores, en el que se sintetizó GO para después someterlo a un proceso de reducción y adición de dióxido de titanio (TiO_2).

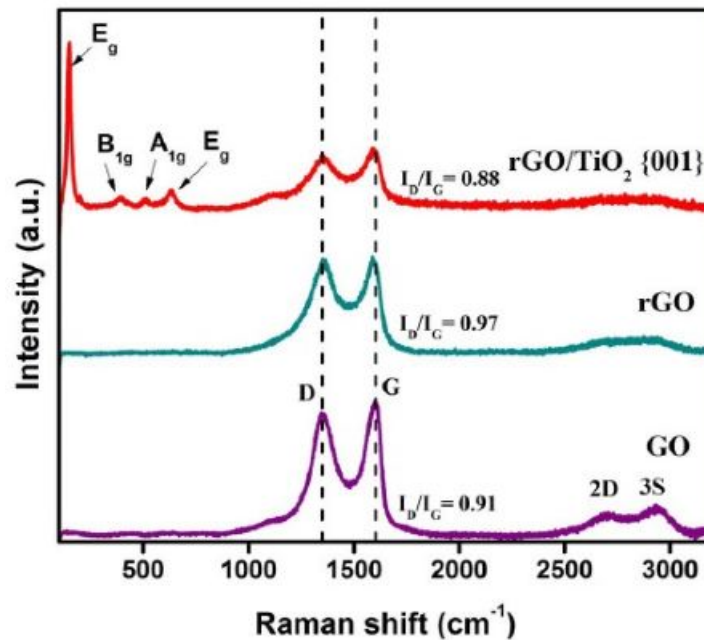


Figura 57: Espectro Raman de GO, rGO y de compuesto rGO- TiO_2 (100) ([9] Akhavan, 2010).

Es posible notar que no es relevante la altura de las bandas por separado en un inicio si se quiere conocer la calidad del material, pues esta misma depende única-

mente del índice I_D/I_G , que para este caso es menor que 1 tanto para GO como para rGO, lo que es indicativo de un material con pocos defectos geométricos. De este modo se recalca que se busca obtener una banda D poco alta en comparación con la banda G.

En contraste, en un estudio de 2019 realizado por Gerardo Flores Jerónimo, el cual se sintetizó GO para posteriormente someterlo a un proceso de reducción con extracto acuoso de hojas de neem, se obtuvieron los siguientes espectros raman con sus respectivos índices I_D/I_G .

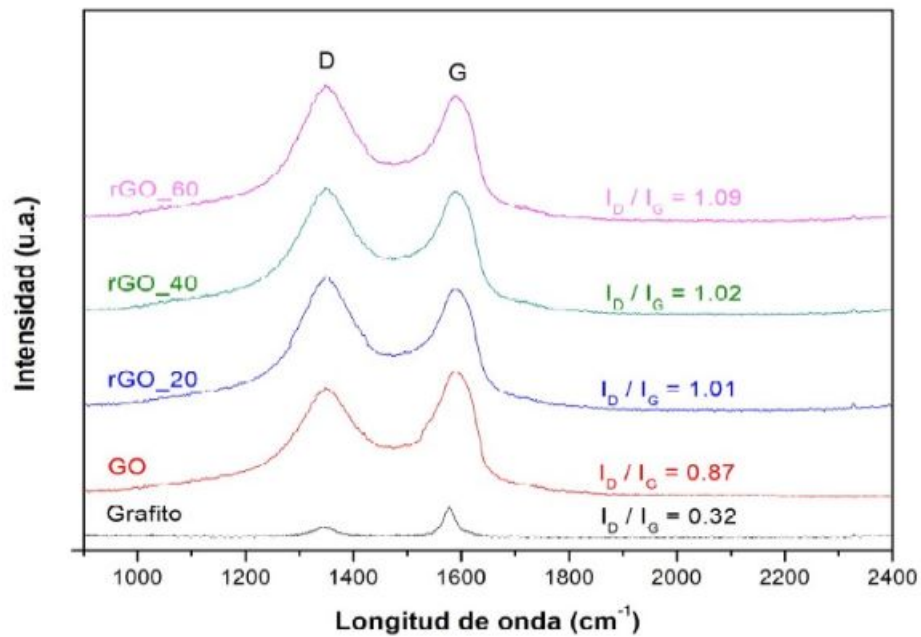


Figura 58: Espectros Raman y relación I_D/I_G de grafito, GO y rGO ([19] Flores Jeronimo, 2019).

Se puede apreciar que el GO, dependiendo del proceso al que sea sometido (en este caso una reducción), puede exhibir índices $I_D/I_G > 1$, lo que indica que puede dañarse y quedar defectuoso en gran medida, pues las vibraciones de sitios defectuosos o con vacancias excede a la cantidad de vibraciones de orbitales sp^2 de los enlaces dobles c-c.

Se prepararon 2 muestras de GO para Raman, y se realizaron 3 mediciones a cada una desde 50 hasta 3500 cm^{-1} , una en el centro del agregado del material y

2 en las orillas, obteniendo los siguientes 6 espectros en los cuales se localizaron las bandas características. En el espectro se omitieron las regiones de 550 cm^{-1} y 3300 cm^{-1} , pues no contienen información de interés que caractericen al óxido de grafeno.

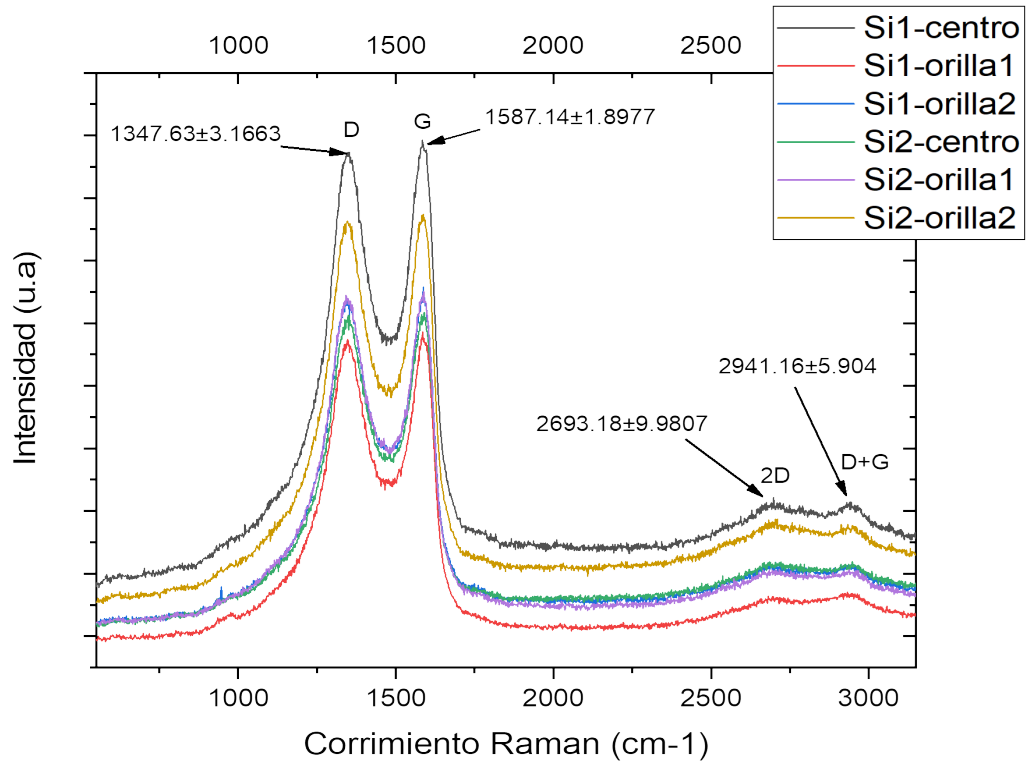


Figura 59: Espectro Raman de GO, en cada muestra se realizó medición en el centro de la zona con material y en la orilla de esta misma.

Podemos ver que cada una de las gráficas se aprecian 4 máximos, correspondientes a las bandas D en $1347,63 \pm 3,1663\text{ cm}^{-1}$, G en $1587,14 \pm 1,8977\text{ cm}^{-1}$, 2D en $2693,18 \pm 9,9807\text{ cm}^{-1}$ y D+G en $2941,16 \pm 5,904\text{ cm}^{-1}$, las cuales coinciden con las reportadas en los artículos de 2018 dentro de las desviaciones estandar de cada banda ([3] Hernandez, 2018).

A continuación, se muestran los índices I_D/I_G de cada muestra.

Muestra	I_D	I_G	I_D/I_G
Si1-centro	8733.00	8925.13	0.9785
Si1-orilla1	5743.00	5859.00	0.9802
Si1-orilla2	6383.00	6577.04	0.9705
Si2-centro	6127.00	6175.92	0.9921
Si2-orilla1	6449.00	6508.34	0.9909
Si2-orilla2	7635.00	7743.27	0.9860

Tabla 7: Intensidades e índices I_D/I_G para los 6 espectros obtenidos de GO en espectroscopía Raman.

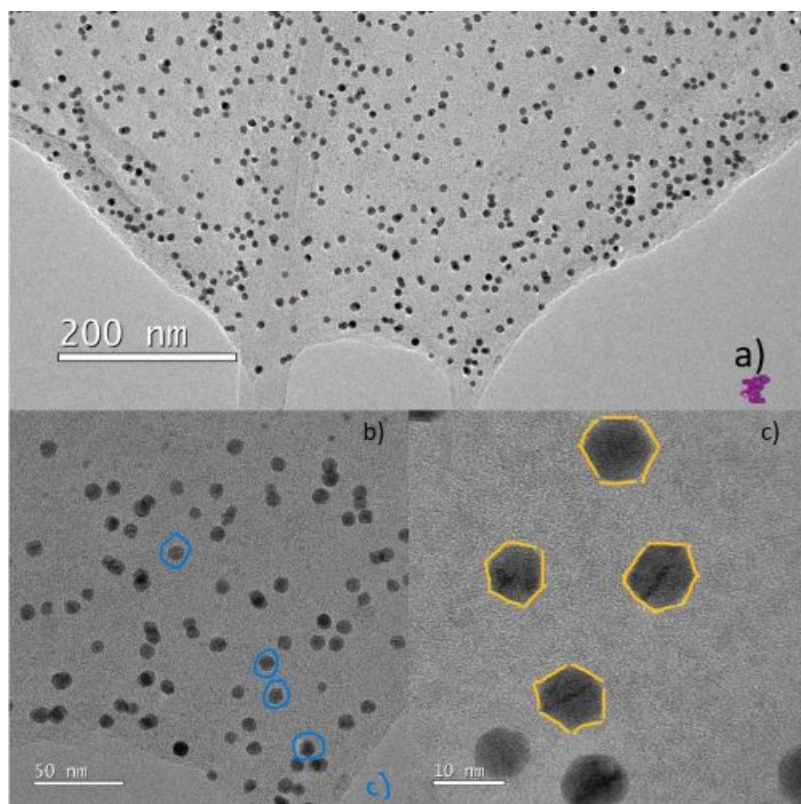
Se puede ver que en cada medición se obtuvieron índices menores a 1, y en promedio el índice de defectos I_D/I_G tiene un valor de $0.9830 \pm 1.8 \cdot 10^{-4} < 1$, lo que es indicativo de tener un material con pocos defectos y de buena calidad, pues las vibraciones sp^2 superan a las vibraciones por vacancias.

5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para la visualización de las nanopartículas, se prepararon 3 regillas lacy para las muestras de 5, y 80 μl . Las imágenes se tomaron en campo claro desde una longitud de 500 nm a una longitud de 5 nm, de modo que se pueda apreciar la distribución sobre la oja de grafeno así como la forma y tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Se esperó encontrar que con la variación de la la cantidad de solución precursora el tamaño de las nanopartículas variara.

Se muestran primero las imagenes de microscopía para la muestra preparada con 5 μl de solución precursora de oro, en las cuales se señalan algunas nanopartículas de interés por su forma.



Figuras 60: Imágenes TEM del material GO-NP'sAu sintetizado con 5 μ l de solución precursora. Escalas de 200 a 10 nm.

En las imágenes con escalas de 500 y 200 nm (imágenes a) y b)) se puede apreciar una distribución relativamente homogénea de nanopartículas sobre la lámina de GO, con algunos pequeños agregados de 2 a 3, y no se observa ninguna impurezas. A partir de una escala de 50 nm (imagen b)) se logran identificar nanopartículas individuales con una aparente estructura esférica, pero algunas de ellas en especial (remarcadas en azul) exhiben formas poligonales, específicamente forma hexagonal. Esto se puede apreciar de mejor manera en la imagen c), donde claramente se ven las estructuras hexagonales, y tienen un tamaño menor a 10 nm. Esto es indicio de que en nanopartículas de tamaños pequeños, obtenidas a bajas concentraciones de oro en solución, los átomos de oro no se agrupan de forma aleatoria, si no que forman una estructura ordenada formando bordes planos. Por lo tanto, su crecimiento no es por completo radial.

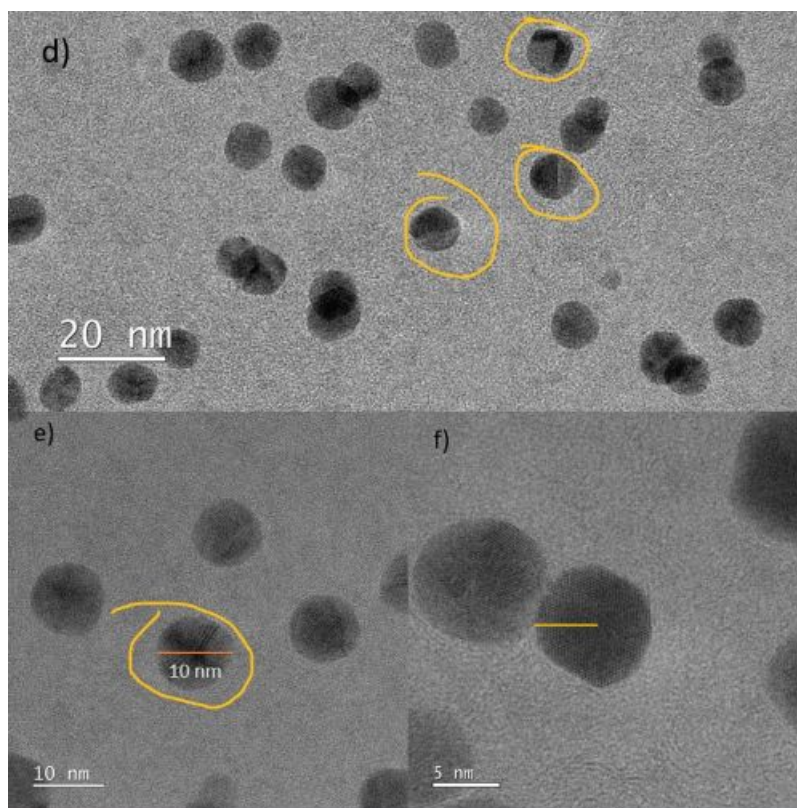


Figura 61: Imágenes TEM para GO-NP'sAu preparado con 5 μ l de solución precursora. Escalas de 20 a 5 nm.

También es importante notar que se aprecian inhomogeneidades sobre las partículas, como se puede ver en las imágenes d), e) y f). Esto se puede asociar a un crecimiento truncado de las nanopartículas.

Por último, en la imagen g) se logra notar el tamaño de las nanopartículas, el cual excede un poco los 5 nm. En adición, es de suma importancia notar que el tamaño no varía mucho entre nanopartículas para 5 μ l de solución precursora.

Seguidamente se muestran las imágenes para GO-NP'sAu preparado con 80 μ l de solución precursora.

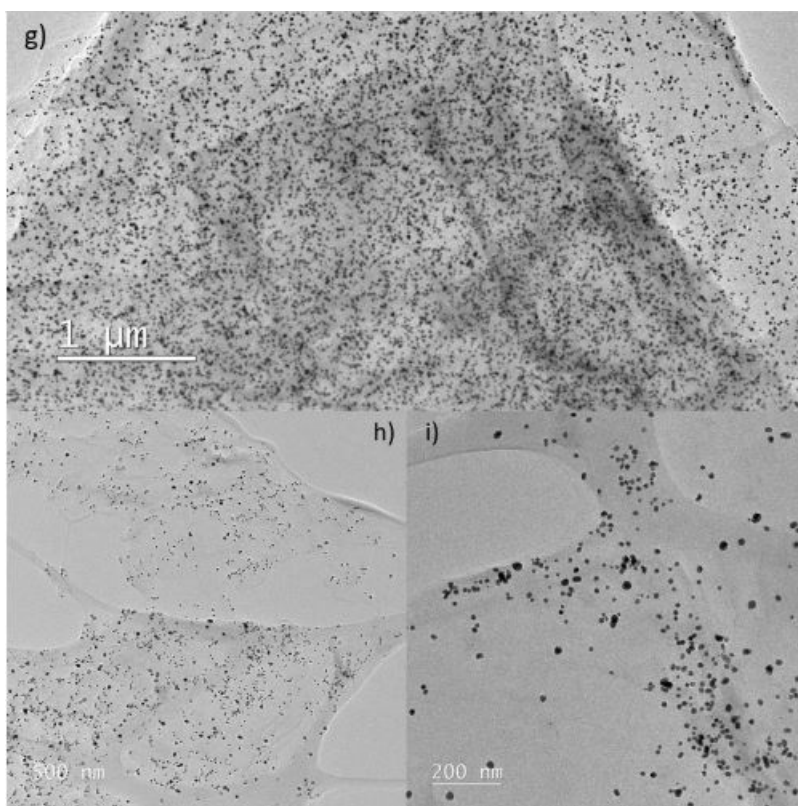


Figura 62: Imágenes TEM de GO-NP'sAu preparada con 80 μl de solución precursora. Escala desde 1 μm a 200 nm.

En la imagen g) puede notarse que la densidad de nanopartículas sobre una lámina de grafeno es mayor, y dichas nanopartículas tienen un mayor tamaño. Esto se puede apreciar mejor en las imágenes h) e i), en las cuales se pueden apreciar estructuras de diferentes formas y una gran variedad de tamaños, además de que se observan cúmulos o cluster de nanopartículas un poco más grandes, al rededor de 4 nanopartículas.

Esto es de esperarse ya que la cantidad de átomos de oro disponibles para nucleación aumentó al agregar más solución precursora.

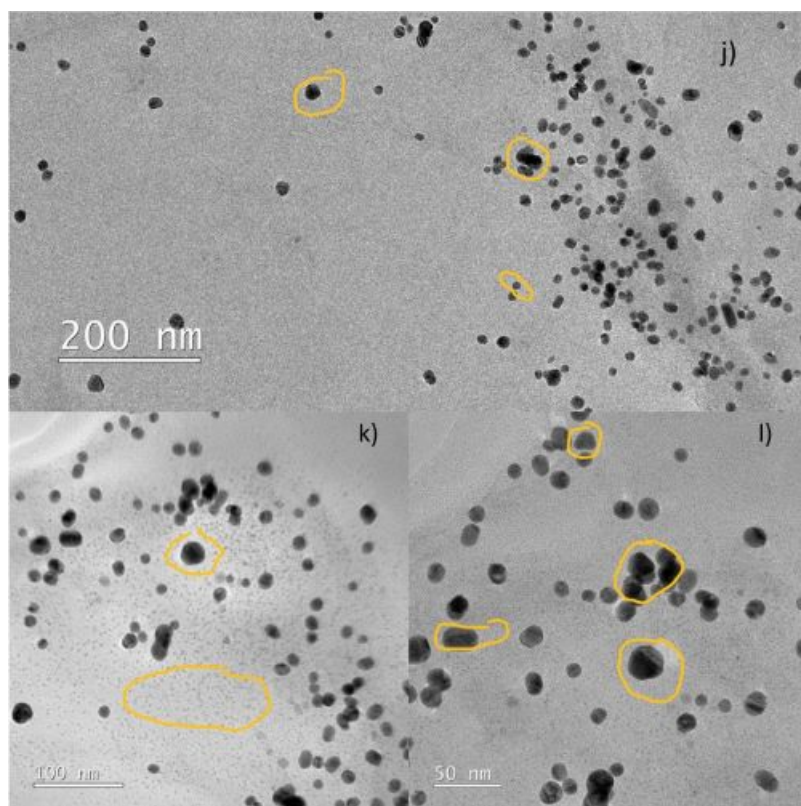


Figura 63: Imágenes TEM de GO-NP'sAu preparada con 80 μ l de solución precursora. Escala desde 200 nm a 50 nm.

En las imágenes j), k) y l) se logra observar con mayor detalle la variedad de formas y tamaños de nanopartículas formadas. Ahora no solo hay partículas esferoidales, si no que han perdido la estructura poligonal que se logro ver en la muestra de 5 μ l, pasando a tener bordes curvos irregulares y en algunos casos tienen forma alargada, como se muestra en la imagen l).

También es posible notar en la última imagen mencionada que se presenta nuevamente un truncamiento en algunas nanopartículas, sobre las cuales hay una variación drástica de iluminación.

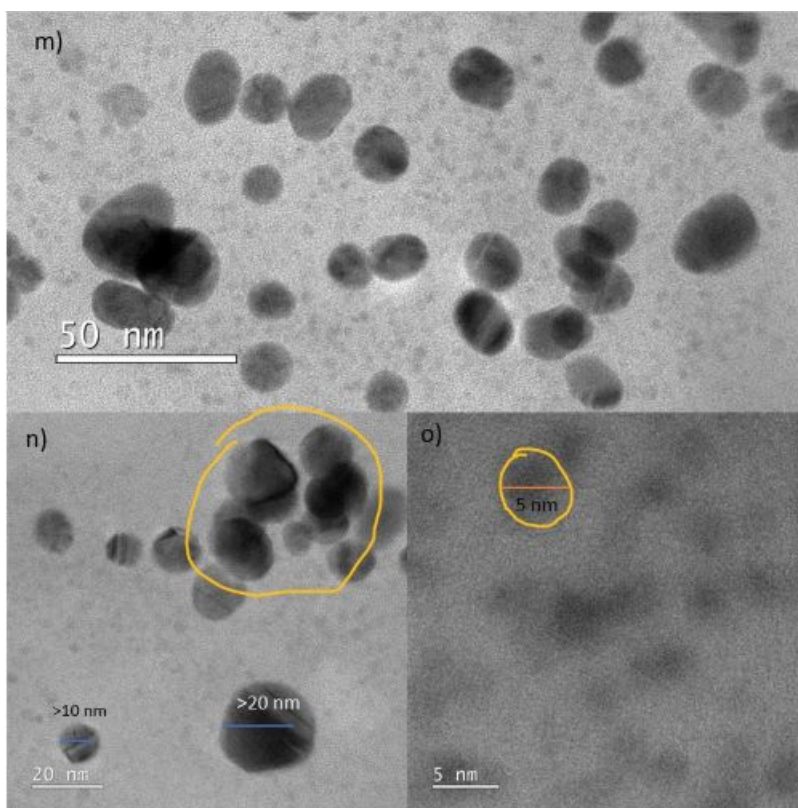


Figura 64: Imágenes TEM de GO-NP'sAu preparada con 80 μ l de solución precursora. Escala desde 50 nm a 5 nm.

Es de suma importancia destacar que se formaron 2 distribuciones diferentes de nanopartículas. En primer lugar, están aquellas más visibles y de un tamaño que varía desde los 10 nm hasta un tamaño mayor a los 20 nm de diámetro, y por otro lado, se presenta un grupo de pequeñas nanopartículas como puntos grises por debajo de la primera distribución, cuyos tamaños rondan los 5 nm de diámetro.

Es entonces que se puede ver que la variación en el volumen de precursor afecta a la forma, al tamaño y al tipo de distribución de las nanopartículas formadas, pasando de tener estructura regular y tamaños poco variantes a tener una variación amplia de tamaños y formas.

5.4. Espectroscopía Raman de GO-NP'sAu

Se prepararon 4 muestras con temperatura sobre silicio con diferentes volúmenes de precursor, GO, GO-NP'sAu con 400 μl , GO-NP'sAu con 5 μl y GO-NP'sAu con 80 μl , para su caracterización en espectroscopía Raman con el objetivo verificar un realce en la señal captada debido al efecto SERS. El espectro se obtuvo de 1000 a 2000 cm^{-1} . A continuación se muestran los espectros de estas 4 muestras:

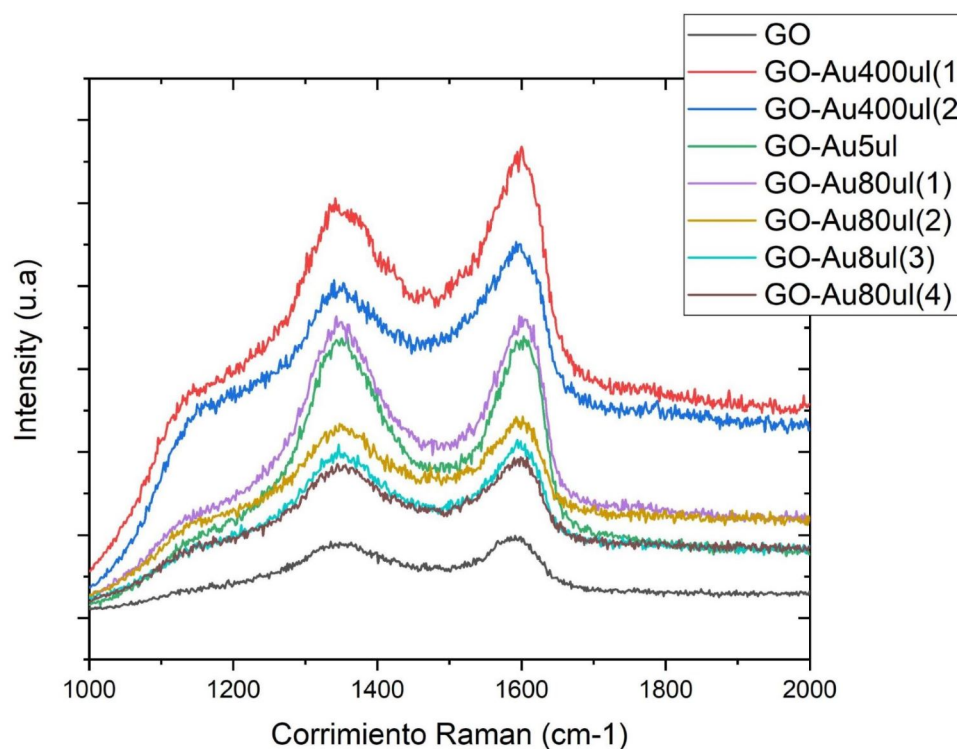


Figura 65: Espectro Raman de 4 muestras, comparando espectro de GO con GO-NP'sAu.

Se realizaron varias mediciones para algunas de las muestras ya que la película delgada depositada por calor sobre la placa de silicio no era uniforme.

Podemos notar que en todas las muestras de GO-NP'sAu hay un realce en la señal raman de GO, y es posible apreciar que la variación de concentración

de precursor de oro utilizado afecta directamente a la intensidad Raman de la muestra. Las de mayor realce son aquellas preparadas con 400 μl de precursor, es de esperarse ya que dicha muestra contiene mas cantidad de nanopartículas de oro y de un mayor tamaño que las otras. Sin embargo, es importante notar que la mayoría de las mediciones a la muestra de 80 μl son de menor intensidad comparadas con la medición de 5 μl . Dado que las películas no eran uniformes, es posible que al momento de medir el espectro de ambas muestras se haya localizado una zona con mayor densidad de material en la muestra de 5 μl comparada con la región utilizada en la muestra de 80 μl .

No obstante, lo mas importante a destacar es que hay, efectivamente, efecto SERS generado por las nanopartículas de oro, resultado al que se quería llegar para su aplicación en la detección del contaminante malatión en el agua. Se muestran los factores de realce calculados para las bandas D y G a travez de la ecuación siguiente ([21] Shuai, 2017):

$$EF = \frac{I_{SERS}}{I_{Raman}} * 10^3$$

Muestra	Banda D	I_D	EF	Banda G	I_G	EF
GO-Au5 μl	1358.73	1691	3.668*10 ³	1603.16	1697	3.414*10 ³
GO-Au80 μl (1)	1343.02	1819	3.946*10 ³	1597.14	1821	3.664*10 ³
GO-Au80 μl (2)	1350.89	1165	2.527*10 ³	1601.66	1215	2.444*10 ³
GO-Au80 μl (3)	1346.17	1045	2.267*10 ³	1594.12	1073	2.159*10 ³
GO-Au80 μl (4)	1344.60	929	2.015*10 ³	1598.65	971	1.954*10 ³
GO-Au400 μl (1)	1341.45	2529	5.486*10 ³	1600.15	2841	5.716*10 ³
GO-Au400 μl (2)	1347.47	1999	4.336*10 ³	1592.61	2267	4.561*10 ³

Tabla 8: Bandas D y G con sus respectivas intensidades y sus factores de realce para las muestras con nanopartículas de oro.

Es facil apreciar que los factores de realce mas grandes son los de las muestras con 400 μl de precursor de oro, por lo que se infiere que a mayor número de partículas y tamaño de las mismas, el efecto SERS es más intenso.

Por lo tanto, dado que experimentalmente se tienen tanto la contribución electromagnética como la contribución química, el realce en la señal Raman del malatión es completamente posible.

6. Conclusiones

- Se modelaron, por teoría de funcionales de la densidad, 6 configuraciones posibles de óxido de grafeno de acuerdo a los principios de la química y de las posibles distribuciones de grupos funcionales, obteniendo que los estados más posibles son aquellas en las que se oxida al grafeno por ambos lados y se forman pequeños agregados (islas) de 2 a 3 grupos funcionales.
- Se encontró que la presencia de los grupos funcionales deforma la placa de grafeno, atribuyendo esto a la redistribución de los orbitales moleculares, dejando estos de ser sp^2 .
- Se modeló, además, un par de configuraciones con un defecto geométrico, encontrando que la presencia del mismo deforma aún más la placa de grafeno. Sin embargo, no se puede comparar las energías de estos diseños con los primeros debido a los efectos de tamaño finito.
- Se optimizaron distintas configuraciones, tanto con defecto como sin defecto, en la presencia de un átomo de oro, obteniendo que las condiciones para la nucleación de nanopartículas de oro son el enlace directo de un átomo de dicho elemento con un grupo funcional y con un átomo perteneciente al defecto.
- Se calculó el espectro Raman 5 clusters de átomos de oro sobre una configuración con defecto geométrico, específicamente de 0, 4, 5, 7 y 12 átomos de oro, encontrando que solo los clusters de 4 y 5 átomos presentan un realce parcial de la señal Raman del diseño de GO utilizado, los espectros para 7 y 12 átomos de oro presentaron una atenuación general en el espectro. Se atribuyeron estos resultados a las limitaciones que generan los efectos de tamaño finito en el modelo. No obstante, la presencia de un corrimiento en las bandas características es indicio de una transferencia de carga entre la placa y el cluster de oro.
- Se calculó el espectro Raman teórico de una molécula del pesticida malatión, se compararon sus bandas con espectros Raman reportados en la literatura, llegando a tener coincidencia en la mayoría de ellas coinciden, concluyendo así que el espectro calculado es correcto.
- Se calculó, además, el espectro Raman del malatión absorbido sobre el sistema GO-cluster para 4 y 5 átomos de oro y se comparó con el espectro Raman del malatión libre, obteniendo un factor de realce en sus bandas que va desde 2 hasta 99, confirmando así que, a pesar de los efectos de tamaño finito, es

posible aprovechar el efecto SERS generado por el sistema GO-cluster para detectar contaminantes como pesticidas.

- Se calculó el delta de carga que recibió el malatión después de enlazarse al cluster de oro, llegando a que este es diferente de cero y de mayor magnitud para los átomos más cercanos al oro (fósforo y azufre), confirmando así que se tiene la contribución química o CT del efecto SERS.
- Se sintetizó óxido de grafeno por medio del método de Hummers modificado.
- Se decoró el óxido de grafeno con nanopartículas de oro a través de un proceso de foto reducción de ácido cloroáurico (HAuCl_4) como precursor.
- Se realizó caracterización por espectroscopía UV-Vis y Raman el óxido de grafeno en muestras depositadas sobre silicio, encontrando que se obtiene el mismo espectro de absorbancia reportado en la literatura en el caso de UV-Vis, y las mismas bandas (D, G, 2D y D+G) reportadas en la literatura en el caso de espectroscopía Raman salvo una cierta desviación estándar.
- Se calculó el índice I_D/I_G del espectro Raman de GO y se encontró que este es menor a 1, concluyendo así que se tiene un material con pocos defectos geométricos.
- Se realizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) a muestras de GO-NP'sAu preparadas con 5 y 80 μl de precursor de oro, y se obtuvieron nanopartículas de estructuras poligonales regulares y tamaños que rondaban los 10 nm de diámetro no muy variantes para el caso de la muestra de 5 μl , y nanopartículas más grandes (de 10 a 20 nm de diámetro), de formas irregulares, formando grupos de 3 a 4 nanopartículas y, en adición, una segunda distribución de nanopartículas más pequeñas cuyos tamaños rondan los 5 nm de diámetro. También se encuentra un truncamiento en las partículas formadas para ambas muestras.
- Se realizó espectroscopía Raman a muestras de GO-NP'sAu preparadas con 5, 80 y 400 μl de precursor de oro, se calcularon los factores de realce para cada espectro obtenido y se obtuvo que, en efecto, hay un realce en la señal, confirmando así la presencia del efecto SERS. La señal con más realce fue la de la muestra con 400 μl de precursor, y a partir de dicho espectro el resto de señales mostraron un realce menor, atribuyendo esto al tamaño y cantidad de nanopartículas en cada muestra, concluyendo que el efecto SERS es más apreciable conforme se aumenta el volumen de precursor utilizado.

- Gracias a los resultados teóricos obtenidos para el malatión, se encuentra que en la parte experimental es seguro que se obtendrá un realce en la señal Raman de dicho pesticida incluso si este está en concentraciones muy bajas, concluyendo así que el óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de oro es de gran utilidad como sensor ultrasensible.

Referencias

- [10] Guerrero Contreras, J. (2015). *Síntesis de Óxido de grafeno como ventana nanoscópica para materiales funcionales* (Tesis Doctoral no publicada). Instituto Politécnico Nacional.
- [11] Galindo Uribe, C. (2022). Revisión sobre la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida: Mecanismos, factores y técnicas. *SciELO Analytics*.
- [12] W, k. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review Vol. 140*.
- [13] Kneipp, K. e. a. (2006). *Surface-enhanced raman scattering: Physics and applications*. Springer.
- [14] Garcia-Ramos, J. V. (2004). Mecanismo electromagnético del efecto sers. *Óptica pura y aplicada, Vol.37*.
- [15] Arenas, J. y. c. (2004). Mecanismo químico en sers. *Óptica pura y aplicada, Vol.37*.
- [16] Kohanoff, J. (2006). *Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods*. Cambridge University Press.
- [17] Hansen, L. e. a. (1998). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals. *Physical Review B, Vol.45*.
- [18] Zhang, Y. e. a. (1998). Comment on “generalized gradient approximation made simple”. *Physical Review Letters, Vol. 80*.
- [19] Flores Jeronimo, G. y. c. (2019). Química verde en la síntesis de rgo partiendo de la exfoliación electroquímica del grafito. *Ingenierías, Vol. XXII*.
- [1] Kasprzak, A. (2018). Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter? *BEILSTEIN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*.
- [20] Neugebauer, J. e. a. (2002). Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—raman and ir spectra for buckminsterfullerene. *Journal of Computational Chemistry*.
- [21] Shuai, H. e. a. (2017). Optimizing the sers enhancement of a facile gold nanostar immobilized paper-based sers substrate†. *The Royal Society of Chemistry*.
- [22] Barahona, F. e. a. (2013). An aptasensor based on polymer-gold nanoparticle composite microspheres for the detection of malathion using

- surface-enhanced raman spectroscopy. *Industrial Biotechnology, Vol.9.*
- [23] Madzorera, T. e. a. (2019). Malathion-filled trilayer polyolefin film for malaria vector control. *ELSEVIER.*
- [24] Zhai, W. e. a. (2022). Rapid detection of malathion, phoxim and thiram on orange surfaces using ag nanoparticle modified pdms as surface-enhanced raman spectroscopy substrate. *MDPI.*
- [25] Quintás, G. e. a. (2003). Ft-raman spectrometry determination of malathion in pesticide formulations. *ELSEVIER.*
- [2] Gonzales Gaitán, C. (2017). Modificación de la química superficial de los materiales. *Bol. Grupo Español Carbon.*
- [3] Hernandez, D. (2018). Stable graphene oxide-gold nanoparticle platforms for biosensing applications. *Royal Society of Chemistry.*
- [5] Mata Cruz, I. (2017). Mimicking rose petal wettability by chemical modification of graphene films. *EL SEVIER.*
- [6] Moreno Saavedra, V. (2021). *Funcionalización química de grafeno de pocas capas: una ruta hacia nuevas aplicaciones.* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- [7] Aguirre Yagüen, F. (2015). *Síntesis y caracterización de capas conductoras de oxido de grafeno (go): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.* (Tesis de Maestría). Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.
- [8] Zaaba, N. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: Solvent influence. *EL SEVIER.*
- [9] Akhavan, O. (2010). Photodegradation of graphene oxide sheets by tio2 nanoparticles after a photocatalytic reduction. *J. Phys. Chem. C.*