

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Índice general</b>	<b>XII</b>
<b>Motivación</b>	<b>1</b>
<b>1 Plasmones superficiales</b>	<b>5</b>
1.1 Propiedades ópticas de metales nobles . . . . .	5
1.1.1 Modelo de Drude para la respuesta óptica . . . . .	6
1.1.2 Resonancias de plasmones superficiales y plasmónica . . . . .	7
1.1.3 ¿Qué metales son buenos para plasmónica? . . . . .	8
1.2 ¿Qué son los plasmones? . . . . .	9
1.2.1 Modos longitudinales y transversales . . . . .	10
1.2.2 Modos electromagnéticos en medios tridimensionalmente infinitos . . . . .	10
1.2.3 Modos electromagnéticos en medios finitos . . . . .	11
1.3 Polaritones plasmónicos de superficies en interfaces planas metal/dieléctrico . . . . .	12
1.4 Polaritones plasmónicos superficiales propagantes (PSPP) . . . . .	14
1.4.1 Acoplando PSPP con luz . . . . .	14
1.5 Polaritones plasmónicos superficiales localizados (LSPP) . . . . .	17
1.5.1 LSPP en superficies planas . . . . .	17
1.5.2 LSPP en nanopartículas . . . . .	17
1.5.3 LSPP en nanocavidades . . . . .	19
<b>2 Autoensamblados orgánicos y física de moléculas</b>	<b>21</b>
2.1 Introducción a los autoensamblados . . . . .	21
2.1.1 Autoensamblados moleculares . . . . .	21
2.1.2 Inmovilización de moléculas en autoensamblados moleculares . . . . .	23
2.1.3 Autoensamblados capa por capa . . . . .	23
2.2 Presentación de los sistemas moleculares . . . . .	25
2.2.1 Flavina Adenina Dinucleótida, Flavina y Azul de Metileno . . . . .	25
2.2.2 Poli(alilamina) con complejos de Os, PAH-Os . . . . .	26

2.2.3	Glucosa oxidasa, GOx . . . . .	26
2.3	Física de moléculas . . . . .	27
2.3.1	Estructura vibrónica . . . . .	27
2.3.2	Transiciones electrónicas . . . . .	29
2.3.3	Transiciones vibrónicas . . . . .	30
2.3.4	Transiciones de transferencia de carga . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Interacción de la luz con moléculas y espectroscopías ópticas</b>	<b>33</b>
3.1	Elipsometría . . . . .	34
3.1.1	Fundamentos de la elipsometría . . . . .	35
3.1.2	Esquema experimental para elipsometría . . . . .	37
3.2	Procesos de interacción radiación-moléculas . . . . .	37
3.3	Absorciones ópticas en moléculas . . . . .	39
3.3.1	Esquema experimental para espectroscopía de absorción UV-vis . . . . .	40
3.4	Dispersión de luz en moléculas . . . . .	41
3.4.1	Espectroscopía Raman . . . . .	42
3.4.2	Efecto Raman no resonante . . . . .	42
3.4.3	Efecto Raman resonante . . . . .	43
3.4.4	Espectroscopía SERS: introducción a la teoría y fenomenología . . . . .	44
3.4.5	Amplificación “química” . . . . .	46
3.4.6	Amplificación de “campo electromagnético” . . . . .	48
3.4.7	Esquema experimental para espectroscopía Raman . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Técnicas electroquímicas</b>	<b>53</b>
4.1	Introducción a la electroquímica . . . . .	53
4.1.1	Reacciones y celdas electroquímicas . . . . .	53
4.1.2	Métodos voltamperométricos . . . . .	56
4.1.3	Voltamperometría y nanoestructuración de sustratos . . . . .	57
4.2	Dispositivos experimentales . . . . .	58
<b>5</b>	<b>SERS en Au rugoso: autoensamblados biomiméticos con Azul de Metileno</b>	<b>61</b>
5.1	Alternativas para obtener sustratos de Au rugosos . . . . .	61
5.1.1	Muestras . . . . .	61
5.1.2	Resultados y discusión . . . . .	62
5.2	Explorando la estructura tridimensional de autoensamblados de MB sobre monocapas de azufre y tioles . . . . .	65
5.2.1	Muestras . . . . .	66
5.2.2	Resultados y discusión . . . . .	67
5.3	Influencia de la estructura 3D en la respuesta electroquímica de autoensamblados de MB sobre monocapas de azufre y tioles . . . . .	78
5.3.1	Resultados y discusión . . . . .	78

5.4	Estudiando sistemas biomiméticos: Moléculas en membranas fosfolípidas ensambladas . . . . .	87
5.4.1	Muestras . . . . .	88
5.4.2	Resultados y discusión . . . . .	89
5.5	Conclusiones . . . . .	99
<b>6</b>	<b>SERS con nanopartículas de Au: autoensamblados moleculares y nanosensores de glucosa con PAH-Os</b>	<b>101</b>
6.1	Cables moleculares y SERS: Multicapas con PAH-Os y nanopartículas de Au	102
6.1.1	Multicapas (PAH-Os/PVS) <sub>n</sub> . . . . .	102
6.1.2	Multicapas (PAH-Os/nanopartículas de Au) <sub>n</sub> . . . . .	110
6.2	Nanosensores de glucosa: Nanopartículas de Au con multicapas de (PAH-Os/GOx) <sub>n</sub> . . . . .	124
6.2.1	Muestras . . . . .	124
6.2.2	Resultados y discusión . . . . .	125
6.3	Conclusiones . . . . .	130
<b>7</b>	<b>SERS con nanopartículas de Ag ordenadas: buscando señales homogéneas</b>	<b>133</b>
7.1	Caracterización estructural de las matrices porosas de óxido metálico con nanopartículas de Ag . . . . .	134
7.2	Plasmones y comportamiento SERS . . . . .	136
7.3	Conclusiones . . . . .	139
<b>8</b>	<b>SERS en nanocavidades metálicas: controlando a los plasmones</b>	<b>141</b>
8.1	Fabricación y caracterización estructural de las nanocavidades . . . . .	142
8.1.1	Depósito controlado de monocapas ordenadas de nanoesferas de látex .	142
8.1.2	Electrodeposición metálica . . . . .	145
8.1.3	Limpieza de las cavidades metálicas . . . . .	150
8.2	Introducción a la física de plasmones en nanocavidades . . . . .	150
8.3	Estudio de la respuesta óptica de plasmones de nanocavidades y su relación con SERS . . . . .	155
8.3.1	Reflectividad 1: Plasmones vs. diámetro de la nanocavidad . . . . .	155
8.3.2	Reflectividad 2: Plasmones vs. ángulo de incidencia . . . . .	159
8.3.3	Forma de los plasmones: microscopía SNOM . . . . .	161
8.3.4	SERS 1: plasmones vs. diámetro de la nanocavidad . . . . .	165
8.3.5	SERS 2: Plasmones vs. ángulo de incidencia . . . . .	167
8.4	Aplicaciones de las nanocavidades para el estudio de sistemas biomiméticos y de sensado . . . . .	171
8.4.1	Homogeneidad en la señal: 4-mercaptopiridina autoensamblada . . . . .	172
8.4.2	Amplificación SERS: Flavinas autoensambladas . . . . .	173
8.4.3	Electroquímica y SERS 1: Flavinas autoensambladas . . . . .	174

---

8.4.4	Electroquímica y SERRS 2: Complejos de Os autoensamblados . . .	176
8.4.5	Aumento en la sensibilidad 1: Nanosensores de glucosa . . . . .	178
8.4.6	Aumento en la sensibilidad 2: ¿Moléculas individuales? . . . . .	179
8.5	Conclusiones . . . . .	180
<b>9</b>	<b>Conclusiones Generales</b>	<b>183</b>
<b>A</b>	<b>Modelo de Lorentz para la polarización atómica o molecular</b>	<b>189</b>
A.1	El oscilador de Lorentz . . . . .	189
A.1.1	Fundamentos . . . . .	189
A.1.2	Transiciones múltiples . . . . .	190
A.2	Relación con propiedades macroscópicas . . . . .	190
A.2.1	Función dieléctrica en un medio diluido . . . . .	190
A.2.2	Función dieléctrica en sólidos . . . . .	191
A.2.3	Función dieléctrica en metales . . . . .	191
A.2.4	Funciones dieléctricas de plata y oro . . . . .	192
<b>B</b>	<b>Principio y Factores de Franck-Condon</b>	<b>195</b>
	<b>Publicaciones asociadas a esta Tesis</b>	<b>197</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>209</b>
	<b>Agradecimientos</b>	<b>211</b>