



# Espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) para medida de temperatura local em nanoestruturas plasmônicas

**Palavras-Chave:** nanopartículas, SERS, plasmons

**Autores(as):**

**Alex Fernandes Yonezawa, IQ – UNICAMP**

**Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos (orientador), IQ - UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

Metais de transição podem apresentar propriedades distintas quando se compara conformações macroscópicas, como estruturas cristalinas (*bulk*), com estruturas nanoscópicas, como nanopartículas. Há relatos, por exemplo, de presença de alta reatividade em elementos que a priori são inertes (TURNER *et al.*, 2008), ou mesmo presença de momento magnético significativo em metais que macroscopicamente seriam não-magnéticos (REDDY; KHANNA; DUNLAP, 1993).

Um exemplo de novas propriedades que surgem nesta escala é a interação que ocorre entre elétrons e luz. Quando o comprimento de onda da luz incidente e o diâmetro das nanopartículas se correlacionam podem haver excitações conjuntas dos elétrons da superfície do metal, gerando modos coerentes de oscilação no material, efeito chamado de plasmon de superfície (ou SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) (GRASSESCHI, 2020).

Esta excitação coerente dos elétrons causa acúmulos de cargas nas superfícies da nanopartícula, gerando densidades de cargas negativas e, como consequência, na superfície oposta onde ocorre um deficit de elétrons é gerado uma densidade de carga positiva (KELLY *et al.*, 2003). Isto da origem a efeitos tanto de curto quanto de longo alcance, como por exemplo a potencialização do campo eletromagnético da luz incidente, podendo ser usada para catalisar reações químicas de moléculas adsorvidas (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; ZHANG *et al.*, 2013), ou mesmo amplificar os sinais de espalhamento Raman de moléculas adsorvidas sobre as mesmas, efeito conhecido como SERS (do inglês *Surface Enhanced Raman Scattering*) (GRASSESCHI, 2020; SANTINOM, 2018). Vale ressaltar, entretanto, que as propriedades ópticas de nanopartículas são muito afetadas por diversos fatores como, por exemplo, tamanho da partícula, sua geometria, composição, concentração, nível de agregação, coeficiente térmico e índice de refração do meio, etc (AMENDOLA, 2009; KELLY 2002).

Após a excitação dos elétrons, durante seus movimentos oscilatórios e nos processos de relaxação, o choque das partículas com a rede cristalina do metal causa um atrito capaz de gerar e emitir calor. Este efeito se mostra promissor como outra fonte de catálise de reações, bem como abre a possibilidade de novas tecnologias como, por exemplo, combater doenças como câncer de uma forma que atacaria mais diretamente as células enfermas (GOVOROV, 2007; SOTIRIOU, 2014), reduzindo efeitos colaterais para o paciente.

Desta forma, neste trabalho buscou-se utilizar o SERS para quantificar o calor gerado superficialmente por esta interação entre luz e nanopartículas de prata, bem como comparar resultados obtidos entre geometrias esféricas e cúbicas.

## METODOLOGIA:

O trabalho iniciou-se com a síntese das nanopartículas de acordo com o método apresentado por Lee e Meisel (1982), misturando 18 mg de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) com 2 mL de citrato de sódio 1% (m/m) em 100 mL de água destilada e mantendo sobre agitação e aquecimento por aproximadamente 1 hora. Para os nanocubos utilizamos do auxílio da doutoranda Adriana Santinom, que utilizou dos métodos propostos por Siekkinen *et al.* (2006). Em seguida foi realizado uma caracterização através de seus espectros de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis), numa faixa de comprimento de onda de 200-800 nm. Para os nanocubos, entretanto, foi necessário uma diluição de 882x maior que as nanoesferas para se obter picos de absorção com tamanhos similares.

Medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foram realizados para caracterizar os tamanhos hidrodinâmicos das partículas para, enfim, seguir para as análises de espectroscopia Raman. Para estas últimas foi necessário adsorver moléculas de corante cristal violeta nos metais, pois o grande tamanho de sua cadeia molecular, bem como a presença de anéis aromáticos servem como uma sonda das interações Raman. Também, em alguns casos se mostrou necessário a adição de brometo de potássio (KBr) para estimular a agregação de algumas partículas a fim de gerar os sinais das bandas Stokes e Anti-Stokes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Ao realizarmos as análises de absorbância na região do ultravioleta visível (UV-Vis) das nanopartículas de prata obtivemos os gráficos da Figura 1. Vale ressaltar que a diluição dos nanocubos foi 882x maior para que a altura dos picos se assemelhasse às nanoesferas, permitindo a comparação dos resultados.

A primeira coisa observada ao comparar os dois gráficos é o estreitamento dos picos dos cubos em relação às esferas. Isto ocorre porque o método de síntese das esferas não é um processo muito controlado, formando primeiro pequenas estruturas (chamadas de “sementes”) que crescerão até seus tamanhos definitivos. Este processo, somado a eventuais aglomerações de algumas partículas, acabam por gerar uma distribuição de tamanhos para o caso das esferas que causa um alargamento dos picos do espectro UV-Vis. Isto não acontece no caso dos nanocubos pois seu processo de síntese necessita de um controle mais rigoroso para evitar que recaiam na geometria esférica. Desta forma, o controle da geometria acaba por controlar também a distribuição de tamanhos das nanopartículas, fornecendo espectros mais bem comportados.

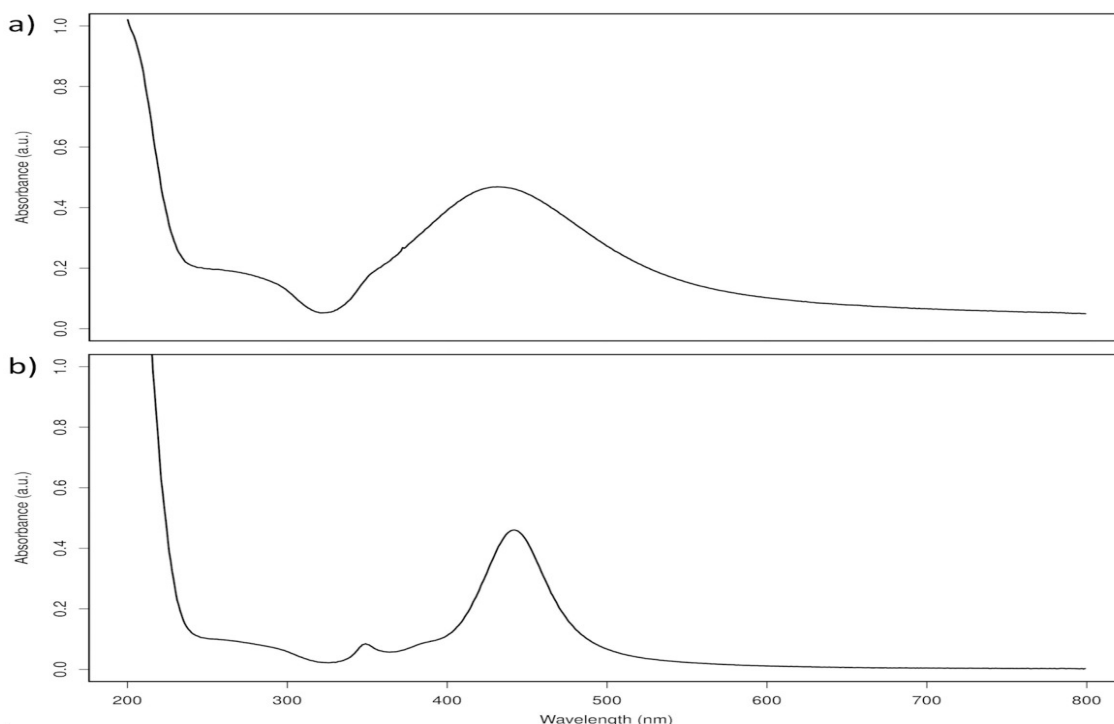


Figura 1: Espectro UV-Vis das nanopartículas de prata nas conformações a) esférica e b) cúbicas.

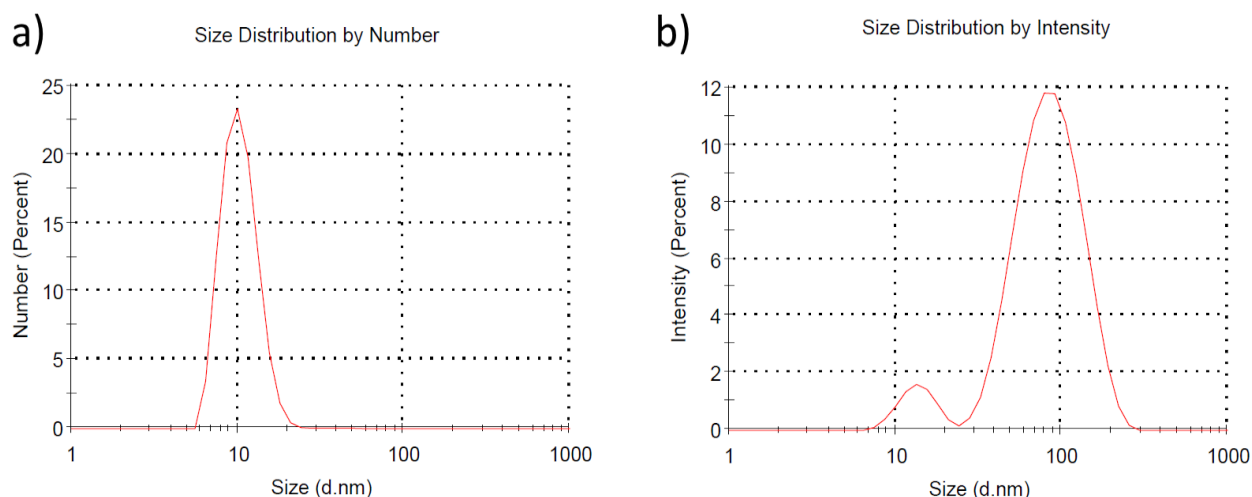


Figura 2: Espectros DLS das nanoesferas de prata (AgNS) a) por número de partículas e b) por intensidade da luz espalhada.

Um efeito secundário deste estreitamento das bandas é a evidência do pico referente ao modo quadrupolar do plasmon (próximo a 350 nm), que é quase sobreposto pelo pico do modo dipolar das nanoesferas (em torno de 430 nm), aparecendo apenas como um “ombro” na curva, enquanto que no caso dos nanocubos este pico se mostra bem definido. Junto disso, podemos ver que o maior pico teve um leve deslocamento para maiores comprimentos de ondas no caso dos cubos, enquanto o menor pico teve um pequeno deslocamento para menores comprimentos de onda.

O argumento sobre o tamanho das partículas é reforçado pelos dados obtidos das análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) das nanoesferas, mostrados na Figura 2. Na Figura 2a, podemos ver que a indicação de maior porcentagem de partículas possui raio em torno de 10 nm de diâmetro, indicando grande presença de sementes não crescidas, enquanto que na Figura 2b, obtida a partir da intensidade da luz espalhada, a maior porcentagem se mostra próxima aos 100 nm de diâmetro, com um pico menor próximo aos 10 nm, devido ao fato de partículas maiores espalharem mais luz.

Já na Figura 3, referente ao DLS dos nanocubos, vemos que o gráfico obtido pelo número de partículas (Figura 3a) possui um valor mais razoável em torno dos 50 nm de diâmetro, e que o gráfico de intensidades (Figura 3b) possui apenas um pico, reforçando o argumento de que a síntese possui padrões de desenvolvimento mais bem controlados, apesar de ainda indicar valores muito grandes em comparação ao esperado. Outra explicação para estes valores extrapolados seria a presença de aglomerados na solução.

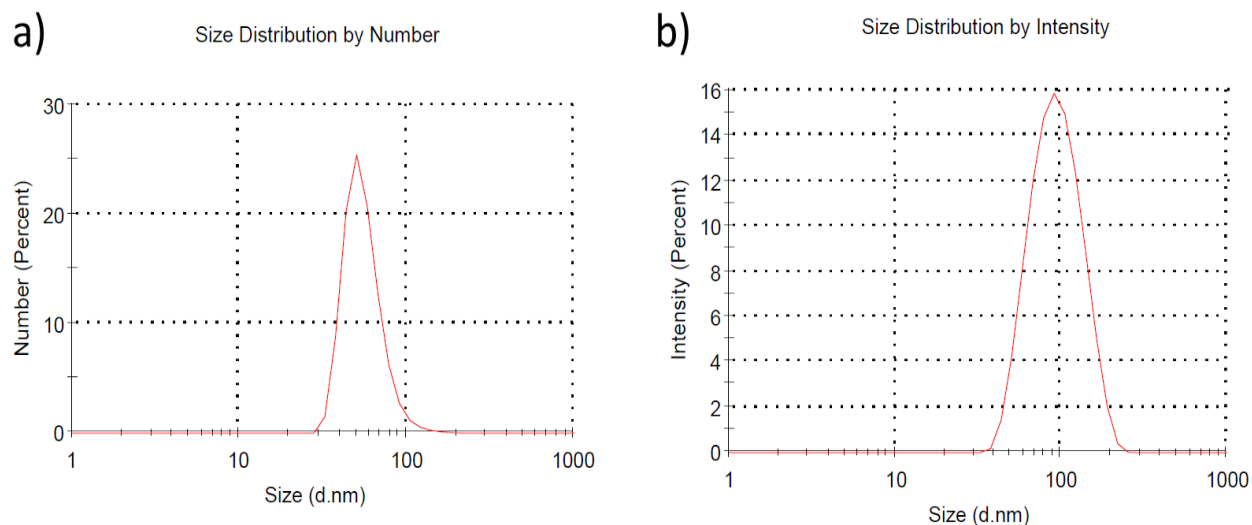


Figura 3: Espectros DLS dos nanocubos de prata (AgNC) a) por número de partículas e b) por intensidade da luz espalhada.

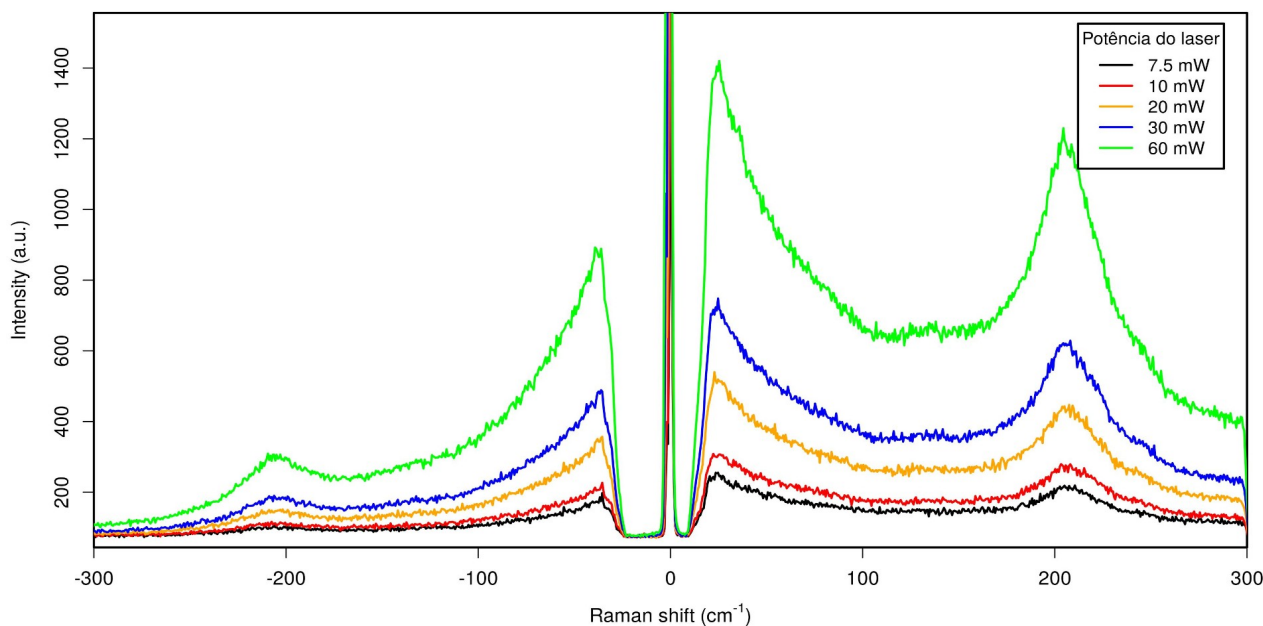


Figura 4: Espectros de espalhamento Raman obtidos para a molécula de cristal violeta adsorvida sobre nanoesferas de prata em diferentes potências do laser.

Por fim, para nossas análises de espalhamento Raman, obtivemos a Figura 4. As análises foram realizadas para cristal violeta adsorvido sobre nanoesferas e nanocubos de prata, com e sem adição de brometo de potássio. Nesta etapa buscamos analisar qualitativamente as respostas dos sinais Stokes e Anti-Stokes, observando se o aumento da potência do laser gera um aumento desproporcional dessas bandas. Sendo uma análise qualitativa, não achamos necessário explicitar todos os gráficos, pois os comportamentos foram similares para todos os casos, com pequenas variações de altura e ruído, podendo ser variações aleatórias entre replicatas, exceto para o caso de cristal violeta adsorvido sobre nanocubos na ausência de KBr, onde o sinal obtido para as bandas de interações Raman foram quase imperceptíveis.

Apesar de ainda ser uma análise qualitativa, a Figura 4 aparenta dar indícios de que há variações desproporcionais das bandas conforme o aumento da potência do laser, indicando existir sim a possibilidade de quantificar o calor gerado pelo efeito SERS. Para resultados mais definitivos, entretanto, seria necessário dar continuidade à pesquisa quantificando os resultados através de uma integração das áreas dos picos Stokes e Anti-Stokes para cada potência, comparando os resultados numericamente.

Por fim, foram depositadas amostras sobre plaquetas de vidro, esperando a secagem antes de realizar análises no espectrômetro, analisando se diminuindo o coeficiente de condutividade térmica do meio geraria melhores resultados. Nestes casos, entretanto, obtivemos sinais que sumiam rapidamente a ponto de não permitir obtenção dos dados. Isto se deu, provavelmente, devido a um aumento tão grande de temperatura ao redor das nanopartículas que acabava por degradar as amostras.

## CONCLUSÕES:

Ao se trabalhar em escalas nanoscópicas pode-se observar novos comportamentos de elementos devido a efeitos quânticos de interação entre a matéria. A síntese de nanopartículas, entretanto, pode variar desde metodologias extremamente simples até outras bem mais complexas dependendo da geometria desejada, fator relevante de se considerar tendo em vista as grandes alterações que pode gerar nas propriedades físico-químicas das estruturas. Suas aplicações, entretanto, abrangem diversas áreas do conhecimento, sendo esta uma tecnologia promissora para desenvolver novas ferramentas para a humanidade ou mesmo aprimorar outras já existentes.

Plasmons de superfície são um exemplo destas novas interações que ocorrem apenas em escala nano, se mostrando um recurso extremamente útil para catalisar reações por meio da potencialização de campos eletromagnéticos de uma luz incidente, ou mesmo desintegração de moléculas próximas devido ao aumento da temperatura ao redor da nanopartícula. Neste estudo buscamos uma forma de quantificar o calor gerado devido ao efeito SERS e, mesmo que o trabalho se mostre em estágio precário, já dá indícios de obter resultados promissores.

## BIBLIOGRAFIA

TURNER, M. *et al.* Computational study of hydrogen storage in organometallic compounds. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 9, p. 094703, 2007.

REDDY, B.; KHANNA, S.; DUNLAP, B. Giant magnetic moments in 4d clusters. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 21, p. 3323-3326, 1993.

GRASSESCHI, D.; SANTOS, D.P. Nanomateriais plasmônicos: Parte I. Fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito SERS, **Química Nova**, v. 43, n. 10, p. 1463-1481, 2020.

KELLY, K.L. *et al.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668-677, 2003.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy, **Nature Materials**, v. 10, n. 12, p. 911-921, 2011.

ZHANG, X. *et al.* Plasmonic photocatalysis, **Reports on Progress in Physics**, v. 76, n. 4, p. 046401, 2013.

SANTINOM, A. *et al.* Surface-enhanced Raman scattering (SERS) as probe of plasmonic near-field resonances, **Vibrational Spectroscopy**, v. 99, p. 34-43, 2018.

AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4277-4285, 2009.

GOVOROV, A.O.; RICHARDSON H.H. Generating heat with metal nanoparticles. **Nanotoday**, v. 2, n. 1, p. 30-38, 2007.

SOTIROU, G.A. *et al.* Photothermal Killing of Cancer Cells by the Controlled Plasmonic Coupling of Silica-Coated Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoaggregates, **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 19, p. 2818-2827, 2014.

LEE, P.C.; MEISEL, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 17, p. 3391-3395, 1982.

SIEKKINEN, A.R. *et al.* Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide, **Chemical Physics Letters**, v. 432, n. 4, p. 491-496, 2006.