

Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS) na detecção de uma única molécula em sistema eletroquímico.

Diego P. dos Santos (IC)¹, Gustavo F.S. Andrade (PG)¹, Alexandre G. Brolo (PQ)^{1,2}, Marcia L.A. Temperini (PQ)^{1,*} - mltempe@iq.usp.br

¹Lab. Espectroscopia Molecular- Depto. Quím. Fundamental- IQ-USP – CP 26077, CEP05513-970, São Paulo, SP.

²Department of Chemistry – University of Victoria – Canada.

Palavras Chave: SERS, "single-molecule", Rodamina 6G, Vermelho do Congo.

Introdução

A espectroscopia SERS apresenta alta seção de choque em determinadas condições experimentais, o que possibilita a observação de espectros de uma única molécula.¹

Ao se passar do regime de altas concentrações para o regime de uma única molécula, importantes diferenças são observadas nos espectros e nos perfis de distribuição de intensidades SERS.

A investigação da resposta à aplicação de potencial eletroquímico no regime de uma única molécula não foi apresentada na literatura. Nesta comunicação apresentamos os resultados referentes aos estudos de soluções contendo Rodamina 6G (R6G) e Vermelho do Congo (CR).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os espectros de CR (a) e R6G (b) à concentração 5.10^{-7} e 2.10^{-8} mol.L⁻¹. Os espectros em 2.10^{-8} mol.L⁻¹ foram obtidos de uma solução contendo os dois analitos.

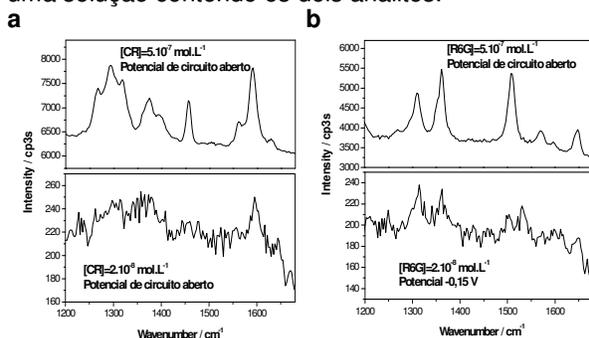


Figura 1. Espectros SERS de CR e R6G.

Na Figura 1, apesar do alto ruído dos espectros em concentrações 2.10^{-8} mol.L⁻¹, as principais bandas da R6G e CR foram observadas. Além disso, os espectros se correlacionam com os espectros de CR ou R6G exclusivamente e não com a soma de ambos, indicando a observação de uma única molécula em um dado instante.²

Os espectros (1000 para cada potencial) em concentração 2.10^{-8} mol.L⁻¹ foram tratados por análise de componentes principais (PCA) para

redução de ruído e exclusão de espectros de possíveis produtos de decomposição.

Na Figura 2 são apresentadas distribuições de intensidade SERS de CR (a) e R6G (b) em potencial de circuito aberto (CA) e 0,2 V Vs. Ag|AgCl_(sat).

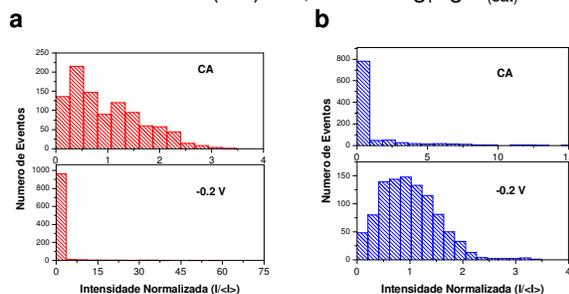


Figura 2. Histogramas de distribuição de intensidade das bandas em 1591 cm^{-1} do CR (a) e 1501 cm^{-1} da R6G (b). $\langle I \rangle$ corresponde à intensidade média.

R6G é uma espécie catiônica, enquanto que CR é aniônica. Por efeito eletrostático, em potenciais mais negativos R6G adsorve preferencialmente e em potenciais menos negativos, o CR. Para a R6G, em potenciais menos negativos existe grande flutuação de intensidade, com grande número de eventos nulos e poucos eventos em que o corrente pode ser observado. Isto sugere a dinâmica de uma molécula entrando e saindo da área de investigação na superfície. Com o aumento de potencial catódico a concentração superficial de R6G aumenta, diminuindo as flutuações observadas, sendo este comportamento o oposto para o CR.

Conclusões

Pela primeira vez são obtidos espectros SERS de uma única molécula em sistema eletroquímico. Esse resultado aponta para a possibilidade de monitorar processos faradâicos de uma única molécula.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ Aroca, R., Surface-enhanced vibrational spectroscopy. John Wiley & Sons: New York, 2006.

² Etchegoin, P.G. e Le Ru, E.C., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 6079-6089.