

Detecção e Quantificação dos Sinais SERS Provenientes de Moléculas Localizadas na Região de *Hot Spot* entre Dois Nanocubos de Prata

Pedro H. C. Camargo (PQ)* e Younan Xia (PQ) - camargo.bme@gmail.com

Department of Biomedical Engineering, Washington University in Saint Louis, Missouri 63130, EUA

Palavras Chave: SERS, fator de intensificação, prata, nanocubos, dímero, *hot spot*

Introdução

No fenômeno de espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS),¹ *hot spots* são definidos como regiões localizadas entre duas ou mais nanopartículas metálicas próximas nas quais intensificações eletromagnéticas colossais são geradas, podendo possibilitar a detecção no nível de uma única molécula.² Neste trabalho, temos interesse na utilização de uma metodologia baseada no tratamento com plasma de O₂ para a detecção e quantificação dos sinais SERS provenientes exclusivamente de moléculas presentes no *hot spot* formado entre dois nanocubos de prata (Ag).³

Resultados e Discussão

Os nanocubos empregados em nossos estudos apresentaram 100 ± 5.7 nm em comprimento lateral.³ Os dímeros foram formados espontaneamente durante a evaporação do solvente após a deposição de uma suspensão etanólica dos nanocubos sobre um substrato de silício. A Fig. 1a ilustra a metodologia empregada para a detecção dos sinais SERS apenas para moléculas localizadas no *hot spot* entre dois nanocubos de Ag próximos. Neste sistema, o *hot spot* abrange a região entre duas faces adjacentes. Primeiramente, toda a superfície do dímero é funcionalizada com uma monocamada de 4-MBT (4-metil-benzenotiol) e o seu espectro SERS é registrado. O dímero é então submetido a um breve tratamento com plasma de O₂ (2 min), que é capaz de remover somente a monocamada de Ag presente fora do *hot spot*, seguido pelo registro do espectro SERS.³ Neste dímero, como as moléculas de 4-MBT presentes no *hot spot* podem ser consideradas como uma multicamada (~200) com relação ao plasma de O₂, é esperado que este tratamento levaria um tempo muito maior para a remoção das moléculas localizadas no *hot spot* relativo às moléculas fora do *hot spot*. Numa etapa final, toda a superfície do dímero é funcionalizada com 1,4-BDT (1,4-benzenoditiol) e a intensidade do espectro SERS é comparada à do espectro inicial. A Fig. 1b mostra os espectros SERS obtidos no decorrer destas etapas. Com base na intensidade do sinal em 1582 cm^{-1} , o fator de intensificação (EF) para o dímero foi de 2.2×10^7 . Após exposição ao plasma de O₂, um pequeno decréscimo na intensidade dos sinais foi observado, que é coerente

com a remoção seletiva das moléculas adsorvidas fora do *hot spot*. Neste caso, o EF para o *hot spot* foi de 1.0×10^8 . Finalmente, após imersão em 1,4-BDT, o EF foi de 1.9×10^7 , que está de acordo com o valor inicial observado com 4-MBT. A dependência do EF para o *hot spot* com respeito à direção de polarização do laser incidente também foi determinada, correspondendo a 2.0×10^6 e 6.8×10^5 para polarização a 45 e 90°, respectivamente, relativo ao eixo longitudinal do dímero.

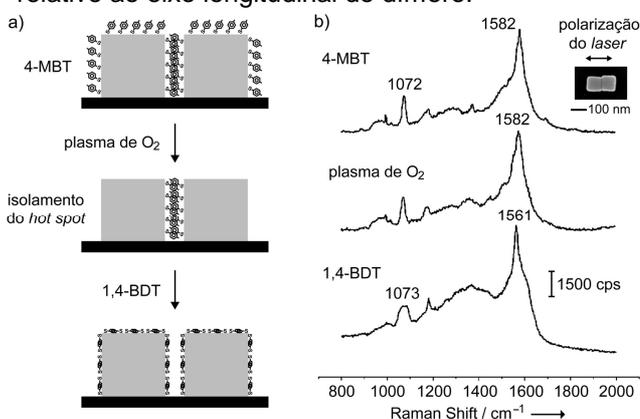


Figura 1. a) Etapas para a detecção dos sinais SERS para moléculas localizadas no *hot spot* entre dois nanocubos de Ag; b) Espectros SERS para um dímero funcionalizado com 4-MBT (superior), após tratamento com plasma de O₂ (meio) e após funcionalização com 1,4-BDT (inferior). A imagem MEV mostra o dímero estudado.

Conclusões

Uma estratégia baseada no tratamento com plasma de O₂ foi demonstrada para a detecção e quantificação dos sinais SERS provenientes exclusivamente de moléculas localizadas no *hot spot* em dímeros de nanocubos de Ag. Nossos resultados mostraram que o EF máximo para o *hot spot* foi de 1.0×10^8 , que corresponde a um aumento de 170 e 34 vezes com respeito ao nanocubo isolado e ao dímero, respectivamente.

Agradecimentos

CAPES e Fundação Fulbright

¹ Stiles, P. L.; Dieringer, J. A.; Shah, N. L.; Van Duyne, R. P. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 601.

² Nie, S.; Emory, S. R. *Science* **1997**, *275*, 1102.

³ Camargo, P. H. C.; Rycenga, M.; Au, L.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2180.