

Nanotubos de Carbono como Substratos SERS?

Daniel M. Andrada (TC)¹, Henriete S. Vieira (PQ)², Marcela M. Oliveira (PQ)³, Adelina P Santos (PQ)¹, Marcos A. Pimenta (PQ)², Cristiano Fantini (PQ)², Saito R. (PQ)⁴, Li-Chang Y.(PQ)⁴, Clascídia Furtado (PQ)^{1*}
dam@cdtn.br, clas@cdtn.br.

¹ CDTN/CNEN - Belo Horizonte – MG, ² UFMG - Belo Horizonte – MG, ³ UTFPR – Curitiba – PR, ⁴ Tohoku University – JP.

Palavras Chave: nanotubo de carbono, funcionalização, octadecilamina, espectroscopia Raman, SERS.

Introdução

O efeito Raman intensificado pela superfície (SERS, do inglês *Surface-Enhanced Raman Scattering*) tem atraído grande atenção nos últimos 30 anos, por poder aumentar o sinal Raman de moléculas em várias ordens de grandeza, facilitando enormemente a detecção de inclusive moléculas traço. Neste caso, os substratos exercem um papel fundamental, sendo o desafio atual o ganho em desempenho com a fabricação de substratos SERS nanoestruturados. Os substratos convencionais são obtidos por deposição ou imobilização de nanopartículas metálicas em uma superfície. Recentemente, demonstrou-se que se essa superfície for nanotubos de carbono, o efeito pode ser dramaticamente aumentado [1]. Também muito recentemente, mono ou poucas camadas de grafeno foram vistas funcionar como substrato SERS sem mesmo a presença de partículas metálicas, sendo esse denominado efeito GERS (*Graphene-Enhanced Raman Scattering*) [2]. De forma inédita em nosso conhecimento, mostramos neste trabalho o efeito NERS (*Nanotube-Enhanced Raman Scattering*). Observamos que, sob condições especiais de ressonância, o sinal Raman de moléculas de octadecilamina (ODA) interagidas com nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) é fortemente intensificado, tornando-se maior do que o sinal Raman ressonante do próprio SWNT.

Resultados e Discussão

SWNTs foram inicialmente purificados e carboxilados [3]. Em seguida, a funcionalização com ODA foi realizada via amidação, seguindo o procedimento clássico de Chen e cols. [4]. Uma ampla caracterização por técnicas como TG, espectroscopia Raman, FTIR, XPS, SEM e TEM permitiu a avaliação do grau de pureza, qualidade estrutural e composição das amostras de SWNT bruta e após cada modificação. Uma forte interação SWNT-ODA foi evidenciada por TG, que estimou também uma quantidade de ~ 13% em massa de grupos funcionais na amostra final. Imagens MET revelaram uma organização micelar das cadeias de ODA ao redor de nanotubos isolados (Fig. 1 (esq)).

A interação SWNT-ODA, confirmada também por medidas de absorção óptica e cálculos de teoria do funcional de densidade, permitiu a observação inusitada do enorme aumento do sinal Raman da ODA. A Fig. 1 (dir) mostra os espectros para SWNT-

ODA obtidos usando 8 energias de excitação diferentes. Além das bandas D e G do SWNT, duas outras bandas foram observadas em 1450 e 1260 cm^{-1} , associadas respectivamente ao estiramento da ligação C-N e à deformação da ligação C-H da molécula de ODA. A intensidade dessas bandas foi vista aumentar de forma ressonante quando a energia de excitação aumentou de 1,92 a 2,81 eV, diminuindo depois para energias de excitação no ultra-violeta. A explicação proposta para esse efeito ressonante seria a ocorrência de um processo envolvendo a absorção de dois fótons entre os estados HOMO e LUMO da ODA. O gap de energia entre esses dois orbitais é de 5,96 eV. O máximo do efeito ressonante nas bandas da molécula ocorreu para excitação em 2,81 eV. Esta energia corresponde ao nível excitônico E_{33}^S dos nanotubos. Devido à interação, os estados eletrônicos do SWNT e da ODA são misturados, de forma que a transição nos nanotubos pode se comportar como um estado intermediário para um processo de absorção de dois fótons na molécula de ODA.

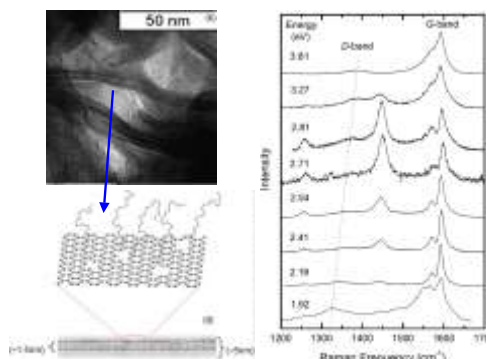


Figura 1: SWNT-ODA - imagem TEM e organização micelar (esq); espectros Raman em várias energias de excitação (dir).

Conclusões

Embora seja necessário o entendimento do efeito SERS envolvendo nanoestruturas de carbono, nossos resultados apontam os SWNTs como candidatos a substratos SERS não-metálicos, podendo ampliar o campo de aplicação para o efeito em áreas como biomedicina, catálise, etc.

Agradecimentos

Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT de Nanomateriais de Carbono, CNPq, FAPEMIG, CNEN.

¹ Sun Y. et al., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1747; Zhao et al., *J. Col. Int. Sci.* **2010**, *10*, 1747.

² Ling X. et al., *Nano Lett.* **2010**, *10*, 553.

³ Vieira H. S. et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*(10), 3421.

⁴ Chen J. et al., *Science* **1998**, *282*, 95.