

# Efeito do grau de agregação de nanopartículas de prata na intensidade SERS do 4-aminobenzenotiol.

Elias B. Santos<sup>1</sup> (PQ), Natiara V. Madalossi<sup>1</sup> (PG), Fernando A. Sigoli<sup>1</sup> (PQ), Italo O. Mazali<sup>1</sup> (PQ)\*

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Funcionais - LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP. \*mazali@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Nanopartículas de prata, 4-aminobenzenotiol, efeito SERS.

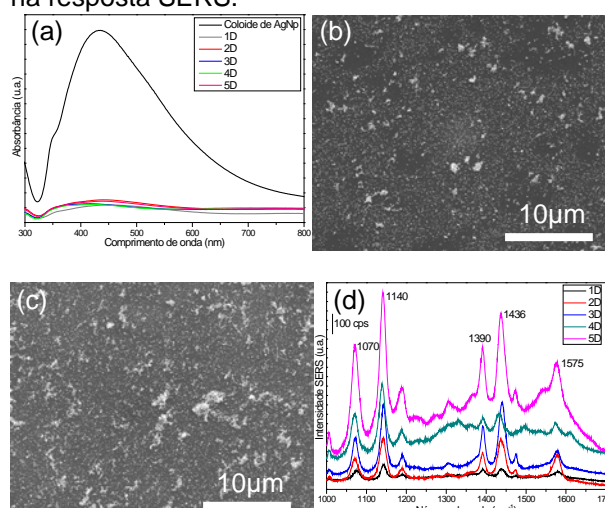
## Introdução

O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) é um fenômeno observado em nanoestruturas metálicas, principalmente de Cu, Ag e Au. Tal efeito tem sido explorado e empregado como técnica analítica em estudos de sistemas biológicos, sensores, análise de obras artísticas etc.<sup>1</sup> Entretanto, vários fatores experimentais, como por exemplo, intensidade do laser e formação de agregados de nanopartículas influenciam fortemente o sinal Raman e tem sido alvo de vários estudos.<sup>1</sup> Neste trabalho, nanopartículas de Ag (AgNP) foram sintetizadas pelo método relatado por Lee e Meisel.<sup>2</sup> Foram preparados substratos com diferentes números de deposição das AgNP (1D a 5D) em lâminas de vidro funcionalizadas com grupo amino (NH<sub>2</sub>). Em seguida, foi investigada a atividade SERS dos substratos e o efeito do estado de agregação das AgNP usando o 4-aminobenzenotiol (4-ABT) como molécula de sonda Raman.

## Resultados e Discussão

Nos espectros na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) (Fig.1(a)) do coloide de AgNP e dos substratos com diferentes números de deposição é possível observar a banda de absorção referente ao plasmon de superfície das AgNP em 435 nm, indicando um tamanho médio de 60 nm. Nos espectros dos substratos nota-se que embora a posição da banda seja mantida houve um alargamento e diminuição da intensidade de absorção, possivelmente devido a formação de agregados de AgNP. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) observa-se um aumento do grau de agregação em função do número de deposições de AgNP (Fig. 1(b) e (c)). As AgNP apresentam morfologia esférica e estão distribuídas por toda a superfície dos substratos. Foram mapeadas regiões sobre a superfície dos substratos (60 μm x 60 μm) de AgNP usando laser λ=633 nm após deposição de 50 μL de solução 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> do 4-ABT. Em todos os espectros são observadas as bandas características do 4-ABT, principalmente os modos de simetria a<sub>1</sub> (1070 e 1575 cm<sup>-1</sup>) e b<sub>2</sub> (1140, 1390, 1436 cm<sup>-1</sup>). Analisando a intensidade média do sinal Raman, para o conjunto de espectros de cada substrato, observa-

se um aumento da intensidade em função do aumento do número de deposições. Este resultado indica que o estado de agregação das AgNP exerce uma forte influência na resposta SERS. Esta influência pode ser associada a geração de *hot spots* (regiões de maior efeito de intensificação do sinal Raman). Esta maior intensificação ocorre porque nestas regiões as AgNP agregadas estão próximas o suficiente para que ocorra acoplamento do plasmon de superfície. Este fenômeno atua intensificado o espalhamento Raman e consequentemente exercendo um efeito significativo na resposta SERS.



**Figura 1.** (a) Espectros UV-Vis do coloide de AgNP e dos substratos de 1D a 5D, (b) e (c) Imagens representativas SEM do substrato 1D e 5D, (d) Espectros SERS do 4-ABT sobre os cinco substratos.

## Conclusões

A intensificação do sinal SERS foi proporcional ao aumento do grau de agregação das AgNP. Logo, o substrato com 5D foi o que apresentou maior intensificação SERS.

## Agradecimentos

Ao LMEOA/IQ-Unicamp (Raman) e ao LNNano/LNLS (SEM) por disponibilizar a sua infraestrutura e à CAPES, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2009

<sup>2</sup> Lee, P.C.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391.