



**Projeto:** Estudo sobre a estatística de intensificações SERS  
("Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície") para  
nanocubos de prata

Candidata: Dayane Vieira Nascimento dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos

Campinas, 15 de outubro de 2020



## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos tem-se aumentado o interesse no estudo de nanopartículas metálicas devido a sua grande aplicabilidade. Na espectroscopia aprimorada, por exemplo, o espalhamento Raman intensificado por superfícies (SERS) utiliza tais nanopartículas (NPs) para aumentar a intensidade do sinal observado em um experimento SERS<sup>1,2</sup>. As propriedades das nanopartículas surgem da excitação ressonante de modos de oscilação coletiva dos elétrons em sua superfície, e tais modos de excitação coletiva são chamados de plasmon de superfície<sup>3</sup>.

A excitação desses modos leva a fortes amplificações de campo elétrico na superfície das nanopartículas de metal, que representam um elemento importante para a aplicação mencionada. Na espectroscopia SERS a distribuição de campo é particularmente importante, pois a molécula adsorvida sonda um campo elétrico local que é muito maior do que o campo de luz incidente. Este, chamado de mecanismo eletromagnético do SERS<sup>3,4,6</sup>, (em oposição ao mecanismo químico onde o aumento é devido a modificações do tensor de polaridade de Raman da molécula na adsorção<sup>7-9</sup>) é, na maioria dos casos, responsável pela maioria das amplificações de sinal observadas, especialmente em sistemas onde duas ou mais nanopartículas são separadas por uma pequena distância na ordem de 1 nm. Nesta situação, o acoplamento dos modos plasmônicos cria amplificações de campo muito grandes na vizinhança das nanopartículas. Esta região pode produzir melhorias de SERS (razão entre as intensidades SERS e Raman para uma única molécula) tão grandes quanto  $10^{10}$  e é conhecida como hot spot (HS).

A magnitude dos aprimoramentos nos HSs possibilita a observação de espectros de SERS que podem ser correlacionados a observações de moléculas individuais<sup>10-13</sup>. Apesar das implicações óbvias da química analítica de um limite de detecção tão pequeno, os espectros de SERS nessas condições podem abrir possibilidades para caracterizar as propriedades de HS em relação às amplificações de campo e condições de ressonância, que por sua vez estão relacionadas à estrutura de HS.

Este trabalho é uma continuidade do estudo teórico, através de simulação computacional, sobre a caracterização de HSs em diferentes estruturas e agregados de nanopartículas (NP) metálicas. A estrutura investigada é de dímeros de nanocubos de prata.

## 2. OBJETIVO

Avaliar a performance do método BEM em relação ao método DDA.

## 3. COMPUTACIONAL

Existem vários métodos numéricos para descrever a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. Neste trabalho, utilizamos uma abordagem baseada em eletrodinâmica clássica, especificamente, dois métodos foram utilizados: Aproximação por Dipolos Discretos (DDA) e Método dos Elementos de Contorno (BEM).



O DDA foi utilizado para as simulações qualitativas com nanocubos de Ag (primeira parte deste trabalho). Neste método, o volume de um cubo é subdividido em  $n$  cubos menores. Em um ponto, de cada  $n$  cubo menor, é calculado o momento de dipolo ( $P$ ) através da relação:

$$\vec{P}_j = \alpha_j \cdot \vec{E}_j(r_j)$$

Eq. 1

Onde  $P_j$  é o dipolo elétrico de um cubo  $j$ ,  $\alpha_j$  é a polarização de um cubo  $j$  e  $E_j$  é o campo elétrico sentido pelo cubo  $j$  na posição  $r_j$ .

O campo elétrico,  $E_j$ , é a resultante de todos os campos vizinhos que perturbam aquele ponto do espaço e a polarização  $\alpha_j$  tem relação direta com a função dielétrica do material. Como esses dois dados são conhecidos, é possível encontrar todos os  $n$  dipolos elétricos dos pontos (de  $n$  cubos) e é feita a somatória para encontrar o dipolo elétrico total ( $P_{total}$ ) que representa o cubo como um todo. Dessa forma é possível encontrar o campo elétrico na superfície do cubo.

Na segunda parte deste trabalho foi utilizado o BEM para uma análise quantitativa da estrutura cubica, no qual o campo elétrico em uma dada posição  $r$  é calculado levando em consideração o fato de que ele pode ser descrito em termos de vetor potencial e escalar.

No BEM, a solução para os potenciais escalares e vetoriais pode ser obtida por uma integração de superfície do produto da função de Green e das densidades de carga de superfície e corrente, submetidas a condições de contorno de superfície eletromagnética<sup>14</sup>.

Um dos obstáculos encontrados no uso do DDA é que era necessário aumentar a resolução da estrutura, ou seja, aumentar o número de dipolos do cubo, para que o espectro teórico convergisse. No entanto, mesmo gerando 1 dipolo por 1nm em uma estrutura cúbica de 50nm de lado, por exemplo, um total de 1.000.000 dipolos era gerado, tornando os cálculos cada vez mais demorados e, mesmo assim, os espectros não convergiam. A vantagem do BEM em relação ao DDA é que apenas a superfície da estrutura deve ser simulada e não todo o volume do cubo, no caso do DDA. Com isso, os cálculos se tornam mais rápidos e os espectros convergem. As simulações do BEM foram realizadas com o programa MNPBEM17 e para o DDA foi utilizado o pacote ddscat.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho é uma continuidade do estudo teórico sobre a caracterização de HSs em diferentes estruturas e agregados de nanopartículas (NP) metálicas.

No primeiro projeto de iniciação científica (IC) estudamos a importância das propriedades óticas do ouro (Au) e da prata (Ag) que justificam sua utilidade em intensificações SERS. Estudamos como ocorria a interação da luz com esses metais em uma escala nanométrica. Interpretamos a resposta dessa interação em NPs esféricas de Au através de espectros teóricos de absorção, espalhamento e extinção. Analisamos como esses espectros variavam com o

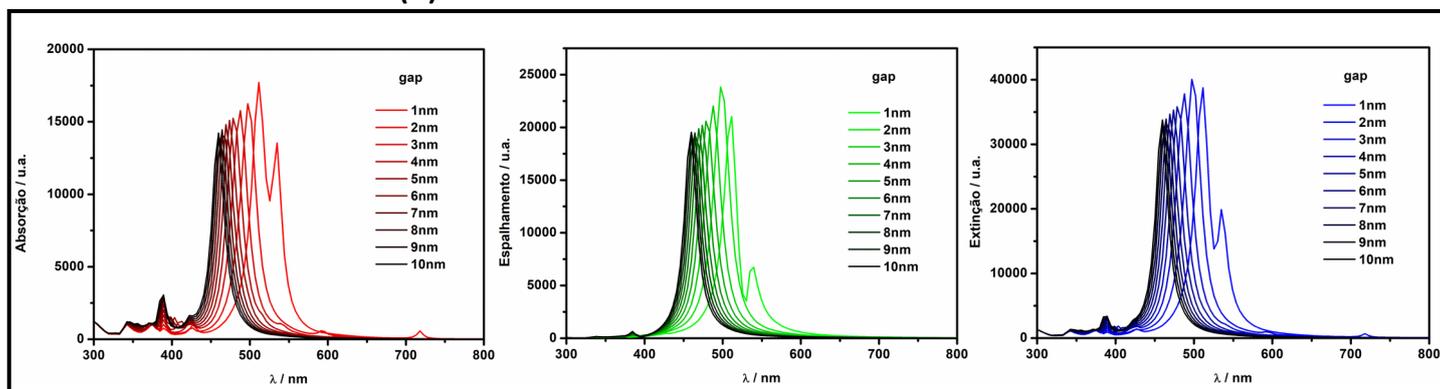


tamanho da NP, com o índice de refração do meio e com o grau de agregação com outras NPs. Por fim, simulamos qual seria a probabilidade de uma molécula hipotética entrar na área compreendida como HS para diferentes agregados de AuNPs esféricas. O intuito desse estudo era determinar qual seria o melhor sistema para intensificações SERS.

No segundo projeto de IC demos continuidade a esse estudo com estruturas esféricas e elipsoidais, mas abordamos uma perspectiva diferente. Investigamos se a distribuição da intensidade sm-SERS continha informações sobre as propriedades do campo local do HS, que são dependentes da composição do metal, forma das nanopartículas, tamanho, estado de agregação e comprimento de onda da luz incidente. Os resultados confirmaram a hipótese de nossa investigação e esse estudo foi publicado<sup>15</sup>.

Neste último projeto, voltamos nossa atenção para uma estrutura diferente, os nanocubos de prata. Como dito anteriormente, as simulações iniciais seguiram o método DDA, que demandavam um grande custo computacional. Então, fizemos algumas simulações com o método BEM para avaliar sua performance frente ao DDA. A Figura 1 contém espectros de absorção, espalhamento e extinção simulados com o método BEM para dímeros de nanocubos de prata com 25nm e 50nm de comprimento, em que o grau de espaçamento (gap) entre as faces dos cubos foi variado de 1nm a 10nm de distância.

(A) Dímeros de nanocubos com 25nm



(B) Dímeros de nanocubos com 50nm

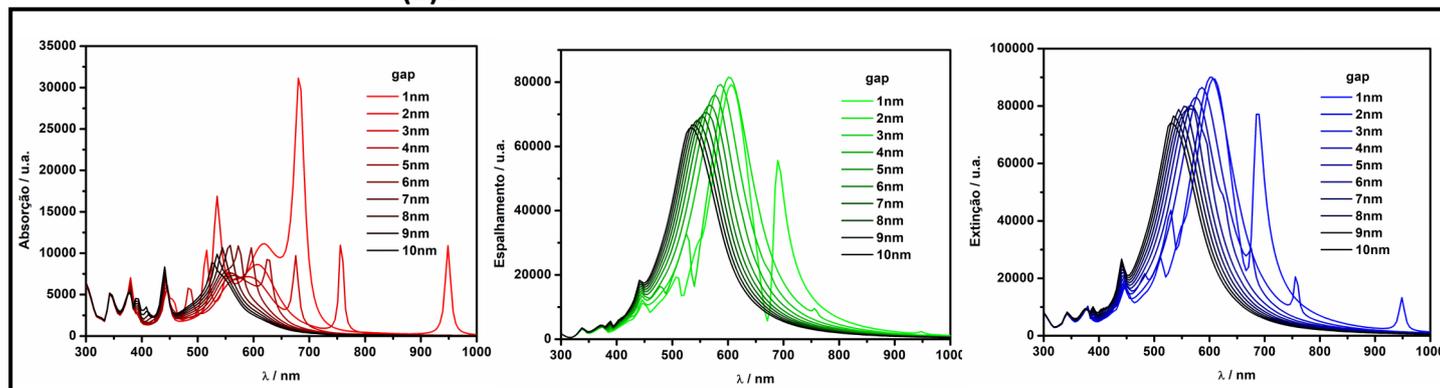


Figura 1- Espectros de absorção, espalhamento e extinção para dímeros de nanocubos de prata com 25nm (A) e 50nm (B) de comprimento simulados pelo método BEM.



Esses cálculos foram realizados em um tempo muito menor quando comparado com o DDA e os espectros estão de acordo com a literatura.

## 5. CONCLUSÃO

O estudo de nanopartículas metálicas têm despertado grande interesse no meio acadêmico devido as suas características peculiares. O uso da simulação computacional para criar tais estruturas nanométricas e estudar seu comportamento tem auxiliado na interpretação de muitos resultados experimentais, se apresentando como uma ferramenta muito importante. No decorrer de todos esses projetos, procuramos criar uma base teórica para responder perguntas como: “qual será a probabilidade de uma molécula sentir a grande intensificação de campo elétrico causado por esta estrutura?”. Essa pergunta, que parece simples a princípio, abriu caminho para um mundo de conhecimento que despertaria a curiosidade de muitas pessoas. O anseio por explorar esse tema nos trouxe até esse ponto de desenvolvimento do projeto.

A pergunta feita aqui era se o método BEM teria um desempenho melhor para a simulação de nanocubos do que o método DDA em termos de tempo de cálculo e os resultados foram positivos.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006.
2. Szunerits, S.; Boukherroub, R. *Introduction to Plasmonics: Advances and Applications*; Pan Stanford, 2015
3. Ru, E. C. L.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy And Related Plasmonic Effects*; Elsevier: Amsterdam, 2008.
4. Ding, S.-Y.; You, E.-M.; Tian, Z.-Q.; Moskovits, M. ;*Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4042.
5. Schatz, G. C.; Young, M. A.; Van Duyne, R. P. ;*Surface-Enhanced Raman Scatt. Phys. Appl.* **2006**, *103*, 19.
6. Yamamoto, Y. S.; Ozaki, Y.; Itoh, T. ;*J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *21*, 81.
7. Lombardi, J. R.; Birke, R. L.; Lu, T.; Xu, J. ;*J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4174.
8. Lombardi, J. R.; Birke, R. L. ;*J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144704.
9. Corio, P.; Rubim, J. C.; Aroca, R. ;*Langmuir* **1998**, *14*, 4162.
10. Etchegoin, P. G.; Meyer, M.; Le Ru, E. C. ;*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3006.
11. Etchegoin, P. G.; Le Ru, E. C. ;*Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2888.
12. dos Santos, D. P.; Temperini, M. L. A.; Brolo, A. G. ;*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 456.
13. Zrimsek, A. B.; Wong, N. L.; Van Duyne, R. P. ;*J. Phys. Chem. C* **2016**.
14. García De Abajo, F. J. ;*Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 209.
15. dos Santos, D. V. N; dos Santos, D. P.; *Quim. Nova*, Vol. 42, No. 9, 1029-1037, **2019**.