

Distribuições de intensidades na espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS)

Palavras-Chave: SERS, Hot Spots, Concentração Molecular

Autores:

Gustavo Henrique Lima Medeiros de Sousa [IQ/UNICAMP]

Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos (orientador) [IQ/UNICAMP]

• INTRODUÇÃO:

Ao incidir um feixe de ondas eletromagnéticas em uma solução de nanopartículas metálicas, chamada de “coloide”, há a ocorrência do fenômeno físico-químico chamado de “Plasmon de Superfície”. Este fenômeno pode ser descrito como uma excitação dos elétrons presentes nas nanoestruturas metálicas, fazendo com que estes passem a adotar uma oscilação de acordo com a onda luminosa incidida. Estas oscilações criam momentos de dipolo na partícula, e estes momentos de dipolo possibilitam propriedades interessantes para estas soluções coloidais.¹

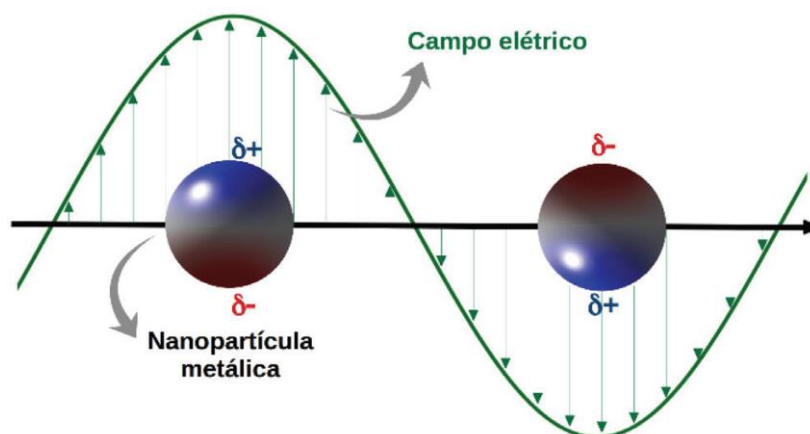


Figura 1: Representação do plasmon de superfície (GRASSESCHI, D.; DOS SANTOS, D. P; 2020)¹

Uma propriedade bastante abordada na literatura é a da utilização de agregados de nanopartículas metálicas, na qual duas ou mais partículas são conectadas através de interações eletrônicas, para detecção de moléculas e substâncias através de espectroscopia intensificada, como por exemplo a *Espectroscopia de Espalhamento Raman Intensificado por Superfície* (em inglês, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy - SERS*). Esta característica permite estudos sobre a produção de

dispositivos e sensores extremamente precisos, que conseguiriam até mesmo ser capazes de identificar uma única molécula em solução.

Portanto, este projeto tem como intuito o estudo sobre a relação entre as propriedades providas da excitação plasmônica e a variação das concentrações moleculares presente na solução coloidal, a fim de identificar e avaliar de maneira probabilística as mudanças nas distribuições de intensidade nas nanoestruturas metálicas, e como consequência, buscar a maneira mais eficaz de conseguir dados estatísticos sobre o efeito da concentração perante a espectroscopia SERS.¹

• METODOLOGIA E DISCUSSÃO:

Para a obtenção de dados e simulações, foi utilizado o programa de formulação computacional denominado de “GMMFIELD”. Com a utilização deste programa, foi possível simular e coletar dados de experimentos teóricos através de soluções para as “Equações de Maxwell”, chamadas de “Teoria de Mie”. A “Teoria de Mie” permitiu o desenvolvimento da pesquisa sobre a parte geométrica do projeto, que neste caso é dada pelo arranjo espacial dos agregados de nanopartículas. Por todo o período ativo do projeto, para facilitar a análise de dados, foi utilizado como base um agregado de apenas duas nanoesferas, com variação de seus raios. Tudo foi feito através de simulações teóricas computacionais, para construir uma coletânea de informações para ser usada em experimentos reais no futuro.²

Visto que este projeto utiliza simulações computacionais baseadas em SERS, faz-se necessária uma análise sobre como está espectroscopia é explicada. A *Espectroscopia Raman Amplificada por Superfície* (SERS) tem como base dois métodos de explicações possíveis: (1) o químico - CM e (2) o eletromagnético - EM1. O CM está relacionado com diferenças estruturais na amostragem eletrônica das moléculas após à adsorção química destas com a superfície da partícula metálica, e com efeitos de carga pela incidência de radiação. Já o princípio eletromagnético EM é baseado no aumento do campo local, e é o aspecto que está sendo mais trabalhado neste projeto.¹

Dentro do estudo sobre a SERS, percebe-se a presença de um *fator de intensidade de campo*, que auxilia na avaliação da eficiência do aumento de intensificação perante a análise utilizando apenas a Espectroscopia Raman. Este fator é descrito por:

$$F = \frac{I_{SERS}^{sm}}{I_{RAMAN}^{sm}}, \text{ (Eq. 1)}$$

onde I é o fator de intensidade de uma única molécula (Single Molecule - SM) no espectro SERS. E a partir do fator de intensidade, o estudo sobre as variações de intensificação na nanopartícula metálica converge para um ponto muito interessante: os “*Hots Spots*” (HS).³ Ao incidir um campo eletromagnético em um substrato coloidal de agregados de nanopartículas, observa-se um aumento extremo de intensidade de sinal no interstício formado entre as partículas dos agregados, podendo

chegar à ordem de mais do que 10^8 de intensidade. Esta variação de sinal é tão intensa que permite até mesmo a identificação de uma única molécula que esteja dentro do interstício, dando base para os estudos do *Single Molecule - SERS (SM-SERS)*³, assunto bastante abordado na literatura.

Na figura a seguir, é representado o fator de intensificação (F) ao entorno de duas nanopartículas esféricas de Prata, ambas com raio de 25 nm. O gradiente de coloração na partícula indica os valores do logaritmo de F na base 10 ($\text{Log}_{10}F$), sendo possível notar a grande intensidade no sinal obtido pelo HS. Na superfície das nanoesferas, encontram-se pontos pretos que representam as posições sorteadas de moléculas adsorvidas em uma solução teórica com 1% de cobertura molecular.

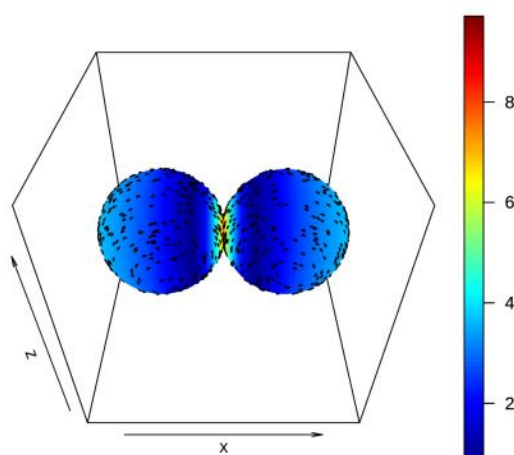


Figura 2: Representação de simulação computacional das intensidades SERS, considerando 1% de cobertura molecular na radiação de 633 nm.

Entretanto, mesmo que os HSs sejam um tema de bastante interesse, é necessário avaliar as dificuldades para se encontrar a melhor forma de utilizá-los, e isto acontece devido à baixa probabilidade de uma única molécula realmente atravessar por entre o interstício. Logo, em um meio coloidal que a concentração de substâncias seja muito grande, o sinal obtido será praticamente constante, impedindo uma real análise. E o mesmo acontece para concentrações muito baixas, onde o sinal dos HSs será quase inexistente. E por causa disso, este projeto visa buscar a melhor relação entre o sinal obtido e a concentração molecular do meio, para garantir uma melhor detecção e obtenção de dados.

Para facilitar a análise de dados, foi utilizado o "Princípio de Pareto"⁴, uma forma de distribuição probabilística utilizada principalmente na área de Economia. Entretanto, com o avanço no desenvolvimento de nossa pesquisa, percebeu-se uma similaridade gráfica com uma função *Gaussiana*, ou seja, os dados passaram a apresentarem uma semelhança com a distribuição *Normal*, e não com a de *Pareto*. Sendo assim, foi adotado para a segunda parte do projeto de pesquisa a ideia de junção entre estas duas formas de distribuição gráficas de dados através da técnica de *Soma de Variáveis de Pareto*⁵. E como forma de aprimorar a obtenção de dados para melhorar o estudo sobre

está técnica, foram utilizados conceitos de *Deep/Machine Learning*⁶ para a criação de uma *rede neural artificial* que consiga entender e aprender o padrão de coleta de dados. No momento, o foco da pesquisa está voltado para a criação de uma base de informações para que assim seja possível programar a Inteligência Artificial da rede.

É importante mencionar que toda a pesquisa foi baseada no trabalho do Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos sobre o efeito da cobertura molecular em nanopartículas metálicas. O trabalho pode ser encontrado pesquisando por “Nanomateriais Plasmônicos: Química de Coordenação de Superfície e sua Aplicação em Sensores e Catalisadores”¹. Todo o trabalho foi feito com análises em água.

• RESULTADOS E CONCLUSÕES:

Conclui-se que a interação entre o campo eletromagnético incidido e as nanopartículas metálicas varia de acordo com várias variáveis, tendo como principal a concentração molecular do meio que está sendo investigado. A partir de resultados obtidos através de simulações, foi possível notar que há uma variação no padrão gráfico formado, e isto fez com que o projeto caminhasse para outras formas de resolver esta situação, como por exemplo a Soma de Variáveis de Pareto. Na figura a seguir, é apresentado um caso de uma simulação feita durante o projeto no qual foi notável a variação entre uma curva Gaussiana e a distribuição de Pareto. Percebe-se que quanto maior a cobertura, mais distante da distribuição de Pareto a curva se assemelha.

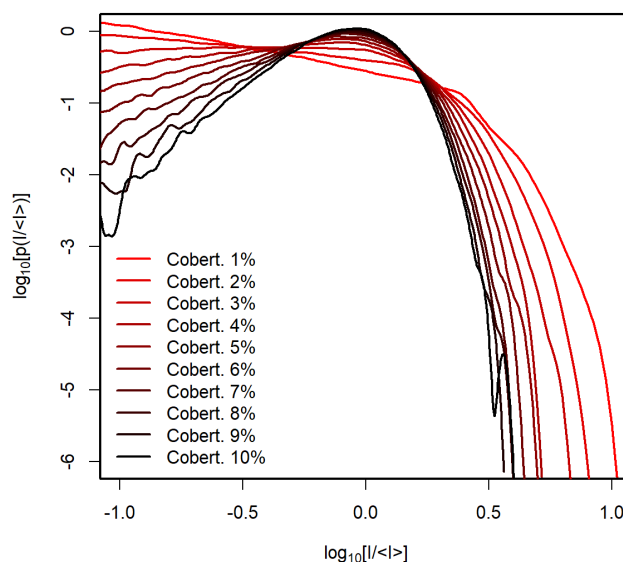


Figura 3: Gráfico do fator de cobertura molecular sobre uma nanopartícula de prata de 25nm. Os dados do gráfico foram normalizados para o logaritmo do fator de intensidade.

Ainda, nota-se que os dados obtiveram diferenças com aquilo que era esperado, mas isto possibilitou a abordagem de uma nova conduta para o projeto, o *Deep Learning*. A figura a seguir trata-se um resultado obtido através das técnicas de uma criação de dados para a Rede Neural Artificial. O

gráfico é um dos resultados da junção entre a variação do tamanho de cada nanopartícula metálica do agregado, a variação do interstício entre o agregado e a porcentagem de cobertura molecular, no qual todas estas informações foram transcritas e armazenadas em um arranjo tridimensional (em inglês, “Array”) de mais de 28 milhões de elementos, que tem como uma das disposições gráficas a seguinte imagem:

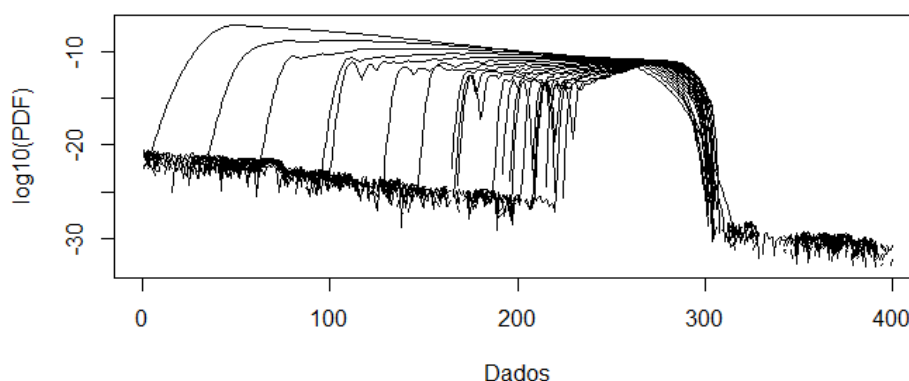


Figura 4: Gráfico que mostra a distribuição de dados para obtenção da base para a rede neural artificial.

O final do projeto de pesquisa será todo em torno do aprimoramento e desenvolvimento da rede neural artificial, para que assim, trabalhos futuros tenham uma base sólida para novos ramos de descobrimento deste assunto.

• BIBLIOGRAFIA

- 1 GRASSESCHI, D.; DOS SANTOS, D. P. Nanomateriais plasmônicos: Parte I. fundamentos da espectroscopia de nanopartículas e sua relação com o efeito sers. **Química Nova**, v. 43, n. 10, p. 1463–1481, 1 dez. 2020.
- 2 EM, L.; FISICO-QU UNICAS PELA, C. A DI FUSÃO DE MIE DA TEORIA ORIGINAL A RECENTES CONTRIBUIÇÕES QUE ALARGAN E ENRIQUECEM O SEU CAMPO DE APLICAÇÃO por MARIA AMÉLIA CUTILEIRO ÍNDIAS. [s.d.].
- 3 LE RU, E. C.; ETCHEGOIN, P. G. **Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy Annual Review of Physical Chemistry**, 2012.
- 4 ARNOLD, B. C. Pareto Distribution. **Wiley Stats Ref: Statistics Reference Online**, 24 nov. 2014.
- 5 ZALIAPIN, I. V.; KAGAN, Y. Y.; SCHOENBERG, F. P. **Approximating the Distribution of Pareto Sums. pure and applied geophysics** 2005 162:6, v. 162, n. 6, p. 1187–1228, jun. 2005.
- 6 Ponti, M; Paranhos Da Costa, G. **Tópicos em Gerenciamento de Dados e Informações: Como funciona o Deep Learning**. FAPESP, 2017.