SHINERS: uma nova proposta de intensificação do sinal Raman associada a uma maior estabilidade.

Tatiana B. V. Neves[1]* (PG), Michelly S. Andrade[1] (IC), Gabriela P. Oliveira[1] (IC), Gustavo F. S. Andrade[1] (PQ) (*tattbittencourt@hotmail.com)

[1] *Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora, MG*

Palavras Chave: FT- SHINERS, ouro, prata, óxido de silício.

Introdução

A espectroscopia SERS é uma poderosa ferramenta de caracterização de moléculas que pode levar à a intensificação do sinal Raman de 10^5-10^6 vezes. Este efeito é mais intenso em superfícies contendo partículas nanométricas (NPs) de Ag, Au ou Cu interagindo fortemente entre si.

Entretanto, por serem estruturas metaestáveis, uma possível estratégia para aumentar a estabilidade pode ser recobrir as NP's com substâncias inertes, como camadas ultrafinas de óxidos de Si. Essa técnica foi chamada de SHINERS (*Shell-isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy)*[1].

O aumento da distância metal-adsorbato diminui a intensificação do sinal Raman, mas o ganho de estabilidade pode compensar essa perda. Pode ocorrer agregação das NP's durante o recobrimento e uma intensificação maior do sinal. Neste trabalho são apresentados resultados do recobrimento de NPs de Au e Ag recobertas com óxido de silício ($Au@SiO_2$ e $Ag@SiO_2$, respectivamente) para uso como substratos SHINERS.

Resultados e Discussão

Prepararam-se as AgNPs a partir de $AgNO_3$[2]e as AuNPs partindo de $HAuCl_4$[3]. Em ambas o agente redutor foi citrato de sódio (1%m). Para o recobrimento foram usadas soluções de APTMS (0.2 mM) e Na_2SiO_2 (0.54%m). A espessura da camada de SiO_2 foi controlada pelo tempo de reação na presença das nanopartículas a 60°C. Os espectros Raman foram obtidos com excitação em 1064 nm.

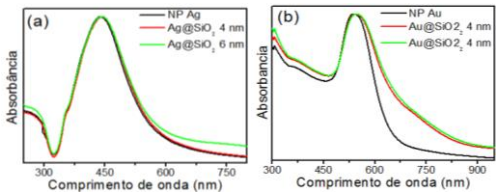

Figura 1: Espectros de absorção **(a)** $Ag@SiO_2$ e **(b)** $Au@SiO_2$ com espessuras de SiO_2 indicadas.

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção de Au e AgNPs recobertas com SiO_2. É possível observar nas Figuras 1(a) e (b) um pequeno deslocamento da banda de absorção para maior comprimento de onda com o aumento da espessura nominal da camada, o que indica o recobrimento por SiO_2.

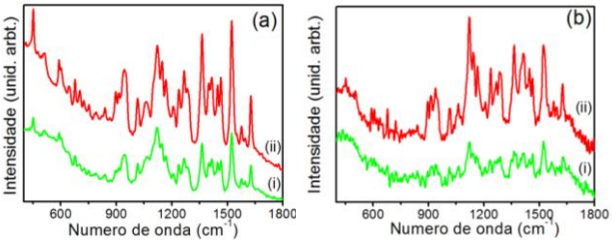

Figura 2. SHINERS do IR-820 (0.1mM) em (a) $Ag@SiO_2$ e (b) $Au@SiO_2$ (ii) 4nm e (iii) 6nm.

As Figuras 2(a) e (b) mostram espectros SHINERS da molécula-prova IR-820 (0.1 mM) adsorvido em $Ag@SiO_2$ e $Au@SiO_2$, respectivamente. Observa-se uma intensificação do sinal Raman do IR-820. Todavia, observa-se um desempenho melhor das NP's de 4 nm quando comparadas com as de 6 nm. Isto se explica porque a intensidade decresce exponencialmente com a distância metal-adsorbato, que aumente com a espessura da camada de óxido. Assim, com camadas mais finas de óxido obtém-se um desempenho SHINERS maior.

Conclusões

O deslocamento na banda do plasmon para maior comprimento de onda indicou o recobrimento das NPs com SiO_2. As NP's recobertas têm se mostrado estáveis ao longo de meses, como verificado pelo espectro de extinção.

O sinal Raman intensificou-se fortemente na presença de $Au@SiO_2$ e $Ag@SiO_2$. Por outro lado, a intensificação diminui com a espessura da camada de óxido.

Agradecimentos

FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFJF.

[1] Anema, J. R. Li, J. F. Yang,Z. L. Ren, B. e Tian, Z. Q. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2011**, 4,129.
[2] Lee, P. C eMeisel, D. *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3391.
[3] G. Frens**,** *Nature Phys. Sci.* **1973**, 20, 241.