



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

Adriana Santinom

Estudos teórico-experimentais da Ressonância de Fano  
e seu impacto sobre Espectroscopia SERS

Campinas

2024

Adriana Santinom

Estudos teórico-experimentais da Ressonância de Fano  
e seu impacto sobre Espectroscopia SERS

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA ADRIANA SANTINOM, E ORIENTADA PELO PROF. DR. DIEGO PEREIRA DOS SANTOS.

Campinas

2024

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Luiz Alves - CRB 8/9094

Santinom, Adriana, 1991-  
Sa59e Estudos teórico-experimentais da ressonância de Fano e seu impacto sobre a espectroscopia SERS / Adriana Santinom. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Diego Pereira dos Santos.  
Coorientador: Italo Odone Mazali.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química.

1. Espalhamento Raman intensificado por superfície. 2. Espectroscopia Raman. 3. Ressonância de Fano. I. Santos, Diego Pereira dos, 1986-. II. Mazali, Italo Odone, 1972-. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Química. IV. Título.

Informações Complementares

**Título em outro idioma:** Theoretical-experimental studies of Fano resonance and its impact on SERS spectroscopy

**Palavras-chave em inglês:**

Surface-enhanced Raman scattering

Raman spectroscopy

Fano resonance

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutora em Ciências

**Banca examinadora:**

Diego Pereira dos Santos [Orientador]

Anerise de Barros Riul

Rene Alfonso Nome Silva

Antonio Carlos Sant'Ana

Mónica Benicia Mamián López

**Data de defesa:** 26-06-2024

**Programa de Pós-Graduação:** Química

**Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)**

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-8447-0725>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/1446619555186012>

## Banca examinadora

Prof. Dr. Diego Pereira dos Santos – Presidente e Orientador  
*IQ / UNICAMP*

Dra. Anerise de Barros Riul  
*IQ / UNICAMP*

Prof. Dr. Rene Alfonso Nome Silva  
*IQ / UNICAMP*

Prof. Dr. Antonio Carlos Sant'Ana  
*Dept Química/ UFJF*

Prof. Dra. Mónica Benicia Mamián López  
*CCNH/ UFABC*

Ata de defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese do SIGA e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **ADRIANA SANTINOM**, aprovada pela Comissão Julgadora em 26 de junho de 2024.

*To the most resilient person I've ever met.*

# Agradecimentos

A toda a força de vontade, resiliência e comprometimento que escolhi ter comigo mesma para que este trabalho fosse concluído com excelência, mesmo depois de diversas idas e vindas.

Aos meus pais que me ensinaram desde muito nova a trilhar o caminho do conhecimento, e que o estudo é a ferramenta mais importante para a liberdade. Vocês me deram a chave para o melhor caminho.

Ao meu marido, Daniel, estatístico, que teve paciência em ouvir meus lamentos, raciocínios, ideias, corrigir meus códigos em R, e acima de tudo, sempre me apoiou mesmo nos momentos mais difíceis, quando o doutorado era a segunda jornada de trabalho de 3 no total. Minha eterna gratidão e amor por você!

Aos meus amigos, em especial a Grace, que me acompanhou por todo o mestrado e doutorado escutando os lamentos, reclamações e comemorações, pelos almoços e jantas juntas, e por todas as aulas de ginástica, amo você! Aos dois Luizes da minha vida, presente que a Licenciatura me deu, amo vocês também!

A Laura que me ajudou por diversas vezes tanto com a obtenção de imagens de microscopia, como discussões e assuntos aleatórios da vida. Amiga você é incrível!

A Bianca, amiga e colega de profissão, que tanto me ensina sobre como ser uma Professora melhor a cada dia, e sobre o que realmente é Educação. Amiga você me deu a oportunidade que mudou o rumo da minha vida. Muito obrigada!

Aos meus orientadores, Prof. Diego e Prof. Italo, pela oportunidade de trabalhar com vocês, por todas as discussões e conhecimentos compartilhados. Sem vocês, esse trabalho não teria sido tão bem executado. E ao Prof. Diego, um agradecimento especial por não ter desistido de me orientar mesmo depois de tantas idas e vindas. Sem o sr. este trabalho não seria concluído.

Ao meu supervisor canadense de parte do meu doutorado, Prof. Alexandre Brolo, pela oportunidade de trabalhar com você, por toda a infra-estrutura oferecida.

Aos colegas e amigos de laboratório, em especial à Ane pelas inúmeras discussões sobre o trabalho desenvolvido. Você é ótima!

Aos colegas do Canadá, em especial a Ariadne, por todas as boas opiniões e dicas para viver num país diferente do Brasil.

As funcionárias do IQ-UNICAMP: Claudinha e Milene, pela ajuda na realização das medidas e pelas conversas descontraídas.

Aos funcionários da UVic Alex Wlasenko e Stanislav Korov, por toda a imensa ajuda e conhecimentos compartilhados durante minha estadia no Canadá.

Aos pessoas que passaram pela minha vida nesse período extenso do doutorado e que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para que o trabalho fosse desenvolvido.

Ao INCT/INOMAT – Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação em Materiais Complexos Funcionais (CNPq-MCTI/Fapesp).

Ao professor Rene Nome e Dra Anerise de Barros Riul pelas contribuições no Exame de Qualificação.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de doutorado - 165633/2017-4.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade.

Por fim mas não menos importante, agradeço à experiência de desenvolver um Doutorado e encontrar um grande amor à Pesquisa, mas não tão grande quanto o amor à Educação e a possibilidade de transformar tantas outras vidas através do conhecimento!

A Educação transforma e liberta! E que daqui pra frente eu possa levar essa liberdade a outras pessoas.

“Educação não transforma o mundo.  
Educação muda as pessoas.  
Pessoas transformam o mundo.”  
– Paulo Freire

“There’s plenty of room at the bottom.”  
– Richard Feynman

## Resumo

As propriedades plasmônicas de campo próximo são fundamentais para as várias aplicações de nanopartículas metálicas. Essas propriedades influenciam diretamente as interações eletromagnéticas que ocorrem em escala nanométrica. Nesse sentido, a caracterização de tais propriedades é essencial para uma melhor compreensão das interações eletromagnéticas monitoradas pelos materiais. Neste trabalho, discute-se a possibilidade de usar a SERS como uma possível sonda experimental das propriedades de ressonância de campo próximo de agregados de nanopartículas metálicas. Neste caso específico, investiga-se tanto teoricamente quanto experimentalmente o comportamento da intensificação de ressonâncias de campo próximo estreitas e largas nos espectros de SERS de moléculas adsorvidas. Faz-se uso de sistemas que apresentam ressonância de Fano, seja por interações entre nanopartículas e/ou entre nanopartículas e um substrato, para demonstrar a capacidade que o SERS possui de caracterizar a dependência da energia de ressonância plasmônica em sistemas em que tais ressonâncias são estreitas. Ademais, os resultados aqui apresentados indicam a possibilidade do uso tanto de SERS como de *Dark Field* para avaliar tais efeitos de campo próximo em sistemas plasmônicos. SERS possui uma alta sensibilidade a efeitos de campo próximo e funciona como uma sonda na caracterização de efeitos que podem ser decorrentes, por exemplo, da presença de Ressonância de Fano. Os dados de *Dark Field* dão subsídio e corroboram a existência do fenômeno em questão. A presença da ressonância de Fano pode contribuir em processos reacionais de superfície devido às diferentes formas de decaimento não-radiativo do plasmon. Dentre tais processos reacionais é possível dizer que a molécula sonda ou analito pode apresentar processos de decomposição, conversão em outras moléculas ou até formação de carbono amorfo pelo alta energia fornecida localmente ao analito ou molécula sonda.

## Abstract

The plasmonic properties of near-field are fundamental for various applications of metallic nanoparticles. These properties directly influence electromagnetic interactions that occur on a nanoscale. In this sense, characterizing such properties is essential for a better understanding of electromagnetic interactions monitored by materials. In this work, we discuss the possibility of using SERS as a potential experimental probe of near-field resonance properties of clusters of metallic nanoparticles. Specifically, we investigate both theoretically and experimentally the behavior of narrow and broad near-field resonance enhancements in the SERS spectra of adsorbed molecules. We employ systems exhibiting Fano resonance, either through interactions between nanoparticles and/or between nanoparticles and a dielectric substrate, to demonstrate SERS' capability to characterize the energy dependence of plasmonic resonance in systems where such resonances are narrow. Additionally, the results presented here indicate the potential use of both SERS and Dark Field to evaluate such near-field effects in plasmonic systems. SERS exhibits high sensitivity to near-field effects and serves as a probe in characterizing effects that may result, for example, from the presence of Fano Resonance. Dark Field data provide support and corroborate the existence of the phenomenon in question. The presence of Fano resonance can contribute to surface reaction processes due to different forms of non-radiative plasmon decay. Among such reaction processes, it is possible to say that the probe molecule or analyte may undergo decomposition processes, conversion into other molecules, or even formation of amorphous carbon due to the high energy locally supplied to the analyte or probe molecule.

## Lista de Figuras

- 1 Representação esquemática para a curva de energia potencial de uma molécula diatômica, representando o estado eletrônico fundamental. As linhas na horizontal (cheias) representam os estados vibracionais, enquanto a linha tracejada representa o estado virtual (molécula + fóton). As setas na vertical indicam as movimentações da molécula ao incidir com a radiação indo para o estado virtual, e seu retorno a um dos estados vibracionais (fundamental ou excitado). **(a)** Rayleigh **(b)** Raman Stokes e **(c)** Raman anti-Stokes. . . . . 21
- 2 Espectro Raman típico de enxofre sólido na faixa de  $-300$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ , obtido com *laser* de excitação com comprimento de onda de  $633\text{ nm}$ . O espectro mostra as regiões Stokes e anti-Stokes e o sinal Rayleigh. 22
- 3 Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície localizada para nanopartícula esférica metálica. Baseado na referência [16]. . . . . 25
- 4 Componentes real ( $\text{Re}[\varepsilon]$ ) e imaginária ( $\text{Im}[\varepsilon]$ ) da função dielétrica do ouro e da prata em função do comprimento de onda. Dados da literatura [21]. . . . . 27
- 5 Representação esquemática de transição eletrônica entre nível eletrônico do metal e estados eletrônicos da molécula. A esquerda, representação do complexo molécula + MNPs. Imagem meramente ilustrativa, não contempla as dimensões reais do sistema. . . . . 28
- 6 Representação resumindo diversas possibilidades do uso de NPs para carreamento de fármacos no tratamento contra câncer. Reproduzido com permissão da ref. [31]. Copyright 2024. . . . . 30
- 7 Mapa 2D do fator de intensificação do campo local em escala logartímica ( $F = E^4$ ) para um dímero de esferas de prata com fonte de excitação em  $633\text{ nm}$ . Reproduzido com permissão da ref. [70]. Copyright 2024. . . . . 34
- 8 Representação esquemática da ressonância de Fano como dois osciladores. A esquerda, o oscilador que transfere energia para o oscilador da direita. Abaixo a associação com o tipo de separação de carga correspondente ao fenômeno. Uma das possibilidades previstas neste trabalho é o dipolo ser o modo que transfere energia para o quadrupolo. Modificado com permissão da ref. [88]. Copyright 2024. 37
- 9 Mistura de estados discreto e contínuo para formação da ressonância de Fano. Baseado na ref. [87]. . . . . 38

10	Formas de decaimento do plasmon. (a) Efeito fototérmico, (b) Efeito no aumento do campo elétrico local e (c) Injeção de elétrons quentes na molécula próxima à superfície da NP. Baseado na ref. [91]. . . . .	38
11	Lâminas de vidro/Si para mapeamento SERS. . . . .	43
12	Lâminas de vidro/Si para mapeamento SERS. . . . .	43
13	Estrutura molecular do 3-APTMS. . . . .	44
14	Deposição dos AgNC e 4-ABT. Figura meramente ilustrativa. As nanopartículas e moléculas não estão em escala. . . . .	44
15	Esquema ilustrativo do microscópio hiperespectral de <i>Dark Field</i> . Meramente ilustrativo. . . . .	46
16	Espectro de extinção no UV-Vis para nanopartículas esféricas de prata.	50
17	Distribuição de tamanhos obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS) para NEAg. . . . .	51
18	Espectros de extinção de nanoesferas de Ag imersas em água com raios variando no intervalo de 10 nm a 40 nm. A linha preta vertical tracejada representa a posição de máximo no espectro de extinção experimental. . . . .	52
19	Espectros de extinção no UV-Vis para nanopartículas cúbicas de prata com diferentes tamanhos. Modificado com permissão da ref. [48]. Copyright 2024. . . . .	53
20	Espectros no UV-Vis do colóide obtido na síntese de nanopartículas cúbicas de prata. . . . .	54
21	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de síntese de AgNC. . . . .	55
22	Histograma da distribuição de tamanho dos AgNC. . . . .	55
23	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um NCAg. . . . .	56
24	Espectros de extinção simulados para sistema de AgNC com e sem camada de PVP em água. . . . .	57
25	Espectros de extinção simulados para sistema de AgNC sem camada de PVP e vários graus de arredondamento. . . . .	58
26	a) Cubos com diferentes graus de arredondamento, b) Sobreposição dos diferentes cubos e c) Comparação entre o cubo experimental e seu respectivo grau de arredondamento. . . . .	59
27	Fator de intensificação eletromagnética do SERS (F) calculado para dímeros de esferas em ar e água. . . . .	61
28	Espectro Raman da molécula hipotética simulado a partir de funções Lorentzianas. . . . .	62
29	Efeito da largura de ressonância na intensidade relativa das bandas SERS para espectro de molécula hipotética. . . . .	63
30	Espectros de extinção experimentais para AgNC e AgNS. . . . .	65

31	Comparação do espectro de extinção teórico para diferentes arranjos de AgNC e AgNS. (A) dímeros, (B) trímeros e (C) tetrâmeros. . . . .	66
32	Simulação BEM para dímeros de AgNC e AgNS sobre substrato de silício (A) espectro de espalhamento e (B) perfil do fator de intensificação (F) em escala de deslocamento Raman. . . . .	68
33	(A) Mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com NCAg. (B-D) Espectros representativos das maiores "concentrações" das componentes obtidas por OPA - Comp. 1, Comp. 2 e Comp. 3. . . . .	70
34	Análise MCR dos mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNC. (A) Componentes puras recuperadas (espectros SERS), (B), (C) e (D) Mapas de distribuição das "concentrações" das componentes 1, 2 e 3, respectivamente. . . . .	71
35	(A) Mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNS. (B) e (C) Espectros representativos das maiores "concentrações" das componentes obtidas por OPA - Comp. 1 e Comp. 2. . . . .	73
36	Análise MCR-ALS dos mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNC. (A) Componentes puras recuperadas (espectros SERS), (B) e (C) Mapas de distribuição das "concentrações" das componentes 1 e 2, respectivamente. . . . .	74
37	Componentes puras recuperadas (espectros SERS) pela análise MCR-ALS do mapeamento SERS de solução aquosa de VB com concentração de $1,0 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup> depositado em substrato de Si com AgNS. . . . .	75
38	Mapa de <i>Dark Field</i> para mapeamento do $\lambda_{max}$ em amostra de 1 $\mu$ L de AgNC depositado em substrato vítreo em ambiente de nujol. . . . .	76
39	Espectros experimentais de <i>Dark Field</i> obtidos do conjunto de dados das amostras de 1 $\mu$ L de AgNC depositado em vidro. . . . .	77
40	Simulações dos espectros de extinção para dímeros de cubos sem PVP em nujol a) A-A, b) F-F e c) F-A. . . . .	78
41	Simulações dos espectros de extinção para dímeros de cubos sem PVP com 2 nm de <i>gap</i> em nujol. . . . .	79
42	Mapeamento SERS de amostra de AgNC diluída na proporção 1 $\mu$ L : 5 mL de água. . . . .	80
43	Espectro Raman para o 4-ABT sólido e espectro SERS para substrato de Si com deposição de solução de 4-ABT $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . . . . .	81
44	Espectros 1, 2, 3 e 4 representando 4 espectros puros contidos no conjunto de dados de mapeamento SERS para 4-ABT $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> em substrato vítreo com deposição de 1 $\mu$ L de NCAg. . . . .	82
45	Mapa de calor indicando a intensidade de cada espectro no conjunto de dados de mapeamento SERS para 4-ABT $10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> em substrato vítreo com deposição de 1 $\mu$ L de NCAg. . . . .	85

46	MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de 1 $\mu$ L de AgNC disperso em água e seco em estufa. . . . .	86
47	MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de 1 $\mu$ L de AgNC disperso em água e seco em estufa. . . . .	105
48	MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de 1 $\mu$ L de AgNC disperso em água e seco em estufa. . . . .	106

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

UV-Vis	Ultravioleta-Visível
IV	Infravermelho
RMN	Ressonância magnética nuclear
$E_0$	Amplitude de oscilação
$\nu_0$	Frequência de oscilação
$\hat{\alpha}$	Tensor de polarizabilidade
$\vec{E}$	Campo elétrico
q	Posição de equilíbrio
$q_0$	Amplitude de vibração
$\nu_m$	Frequência
$\sigma_R$	Secção de choque
$I_{ER}$	Intensidade de sinal Raman
$I_0$	Fluxo de elétrons
SERS	Espalhamento Raman intensificado por superfície
EM	Mecanismo eletromagnético
CT	Tranferência de carga
MNP	Nanopartículas metálicas
LSPR	Localized surface plasmon resonance
NP	Nanopartícula
$\varepsilon(\omega)$	Função dielétrica
PVP	Polivinilpirrolidona
AgNC	Nanocubos de prata
<i>hot spots</i>	Região de alta intensificação do campo eletromagnético
<i>SM SERS</i>	SERS de uma única molécula
<i>Redshift</i>	Deslocamento para o vermelho
FDTD	Diferenças Finitas no Domínio do Tempo
DDA	Aproximação por dipolo discreto
BEM	Método dos elementos de contorno
FEM	Método dos elementos finitos
<i>hot carries</i>	Carreadores altamente energéticos
AgNS	Nanoesferas de prata
GMT	<i>Generalize Mie Theory</i>
MCR-ALS	<i>Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares</i>
APTMS	(3-aminopropil)-trimetoxissilano
4-ABT	4-aminobenzotiol

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>6</b>
<b>Resumo</b>	<b>9</b>
<b>Abstract</b>	<b>10</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>11</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>14</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>18</b>
1.1 Espectroscopia . . . . .	18
1.2 Interação radiação-matéria e Espectroscopia Raman . . . . .	18
1.3 Espectroscopia Raman intensificada por superfície e o Efeito SERS .	23
1.3.1 Mecanismo eletromagnético . . . . .	24
1.3.2 Mecanismo químico - Transferência de carga . . . . .	28
1.4 Nanopartículas . . . . .	29
1.4.1 Síntese . . . . .	30
1.4.2 Geometria e resposta óptica . . . . .	32
1.4.3 Construção dos substratos . . . . .	33
1.5 Análise de dados por simulações computacionais . . . . .	35
1.6 Ressonância de Fano . . . . .	36
1.6.1 O que é a ressonância de Fano . . . . .	36
1.6.2 Aplicações e avanços tecnológicos . . . . .	39
<b>2 Objetivos e Motivação</b>	<b>41</b>
<b>3 Metodologia</b>	<b>42</b>
3.1 Parte experimental . . . . .	42
3.1.1 Síntese das AgNS . . . . .	42
3.1.2 Síntese de AgNC . . . . .	42
3.2 Técnicas de caracterização . . . . .	42
3.2.1 Caracterização dos AgNS e AgNC . . . . .	42
3.2.2 Preparo de amostra - Substratos de silício e vítreo . . . . .	43
3.2.3 SERS . . . . .	45
3.2.4 Espectroscopia de <i>Dark Field</i> . . . . .	45
3.3 Parte computacional . . . . .	47
3.3.1 GMT - <i>Generalized Mie Theory</i> . . . . .	47
3.3.2 BEM - <i>Boundary Element Method</i> . . . . .	47

3.3.3	MCR-ALS - <i>Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares</i> . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>50</b>
4.1	Caracterização das AgNS . . . . .	50
4.1.1	Simulação da resposta óptica de AgNS . . . . .	51
4.2	Caracterização dos AgNC . . . . .	53
4.2.1	Caracterização dos AgNC sintetizados - Sistema experimental	53
4.2.2	Simulação da resposta óptica dos AgNC . . . . .	56
4.3	Ressonância de Fano . . . . .	60
4.3.1	Flutuações SERS - Efeito da largura de ressonância . . . . .	60
4.3.2	Flutuações SERS - Efeito da variação de geometria . . . . .	64
4.3.3	Simulação da resposta óptica de agregados de AgNC e AgNS	65
4.3.4	Resposta óptica SERS teórica-experimental para AgNC e AgNS depositados em Si . . . . .	68
4.3.4.1	Resposta teórica . . . . .	68
4.3.4.2	Resposta experimental para AgNC . . . . .	69
4.3.4.3	Resposta experimental para AgNS . . . . .	73
4.3.5	Resposta óptica <i>Dark Field</i> teórica-experimental para AgNC depositados em vidro . . . . .	75
4.4	SERS . . . . .	80
4.4.1	Resposta experimental SERS - Caso: 1 $\mu$ L de AgNC depositado em substrato vítreo . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>88</b>
<b>6</b>	<b>Agradecimentos</b>	<b>89</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>90</b>
<b>7</b>	<b>Anexos</b>	<b>105</b>

# 1 | Introdução

## 1.1 Espectroscopia

O estudo da interação da matéria com a radiação é denominado espectroscopia. A espectroscopia compreende diversos fenômenos como absorção, emissão, e espalhamento que possibilitam obter informações sobre as moléculas, níveis energéticos, identificação e quantificação de espécies.

Um dos objetivos mais tradicionais da espectroscopia é a determinação dos espaçamentos entre níveis energéticos de átomos e moléculas. Os fenômenos de absorção, por exemplo, a depender da região do espectro no qual a radiação é absorvida, podem estar relacionados com uma transição eletrônica, o que permite a identificação da diferença de energia entre dois estados eletrônicos da molécula, e a espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é o exemplo de técnica relacionada a este fenômeno. Outros níveis energéticos também podem ser sondados através dos fenômenos de absorção de energia como níveis vibracionais e rotacionais (espectroscopia vibracional e rotacional, respectivamente). Uma vez que os estados vibracionais e rotacionais apresentam menores espaçamentos em relação aos estados eletrônicos, as espectroscopias vibracional e rotacional ocorrem em diferentes faixas do espectro eletromagnético. A espectroscopia vibracional (tema desta tese) por absorção, por exemplo, ocorre na região do infravermelho (médio para as transições fundamentais). Já as transições rotacionais por absorção ocorrem na região do infravermelho distante ou mesmo na região de microondas. [1, 2]

Além da absorção e emissão de fótons, outro fenômeno muito relevante para obter informações do sistema é o fenômeno de espalhamento inelástico da radiação. O espalhamento compreende a interação da radiação monocromática (de uma única frequência) com a matéria, que é composta por núcleos atômicos e elétrons que atuam como obstáculos para a propagação da radiação. Desta forma, a radiação sofrerá pequenas alterações que podem ser mapeadas, e fornecem informações sobre níveis vibracionais das moléculas. Este trabalho versará sobre a aplicação da espectroscopia Raman, baseada nos princípios de espalhamento de radiação, para sondar fenômenos que podem ser observados na área de materiais metálicos nanoestruturados.

## 1.2 Interação radiação-matéria e Espectroscopia Raman

Ao interagir com a matéria, a radiação apresenta algumas possibilidades de resposta, sendo elas: ser emitida, ser refletida, ser refratada, ser absorvida ou ser

espalhada. A reflexão consiste numa mudança na polarização da luz, o que fornece informação sobre o índice de refração do material. [3] Já a refração implica numa variação de velocidade de propagação da radiação que se dá pela variação do índice de refração do meio. A absorção, por sua vez, é um fenômeno que envolve interação direta com a matéria, e algumas técnicas como espectroscopia de absorção atômica, fazem uso deste fenômeno para identificar e quantificar espécies químicas. Por fim, a radiação espalhada pode interagir com a matéria e não haver trocas de energia, o que chamamos de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh, ou a radiação pode interagir com a matéria, trocar energia, e fornecer informações sobre ela, como é o caso do espalhamento inelástico (espalhamento Raman). [2]

A espectroscopia Raman é uma técnica que surgiu na década de 1920, prevista teoricamente pelo físico Adolf Smeakel (1895 - 1959), [4] e comprovada experimentalmente pelo indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888 - 1970) [5]. Ela consiste na aplicação de radiação de um determinado comprimento de onda que incide na matéria. A interação radiação-matéria leva a transferências de energia de tal maneira que o fóton espalhado pode apresentar número de onda diferente do fóton incidente. A diferença entre estes números de onda (incidente e espalhado) é conhecida como deslocamento Raman e é tipicamente utilizada para apresentar o espectro Raman (bandas associadas às frequências espalhadas inelasticamente).

No espalhamento Rayleigh, a molécula se comporta como uma esfera e o fóton, ao se chocar com ela, provoca uma distorção da nuvem eletrônica. A molécula é excitada a um estado de energia diferente do fundamental, e ao retornar, a molécula volta ao mesmo nível energético do qual havia saído. [6]

No espalhamento Raman, a componente elétrica do campo induz flutuações na polarizabilidade das moléculas, elas estarão sujeitas a uma indução de momento de dipolo que faz com que suas cargas oscilem na mesma frequência do campo elétrico da radiação. [7, 8] O espalhamento decorrente deste fenômeno possuirá fótons de energia maior ou menor do que a energia do fóton incidente, a depender da origem de nível energético dos elétrons que foram excitados. Essa diferença energética é o resultado da interação radiação com matéria, que vem da variação de energia entre níveis dos elétrons excitados. [1, 2]

A equação que descreve o campo elétrico da radiação que incide na matéria pode ser dada pela **Equação 1.1**:

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1.1)$$

onde o campo elétrico é dado pela amplitude e frequência de oscilação ( $E_0$  e  $\nu_0$ , respectivamente). A radiação vai interagir com os elétrons da molécula, e isto resulta numa alteração da distribuição de densidade eletrônica, gerando um dipolo

induzido pela radiação. A quantificação dessas alterações é descrita pela **Equação 1.2**:

$$\vec{P} = \hat{\alpha} \vec{E} \quad (1.2)$$

onde  $\hat{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade, associado à facilidade de distorção da densidade eletrônica pela presença do campo elétrico  $\vec{E}$ . O movimento de vibração de uma molécula também pode ser descrito em termos de sua posição de equilíbrio. A frequência de vibração da molécula  $\nu_m$  pode ser escrita como (**Equação 1.3**):

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_m t) \quad (1.3)$$

onde  $q$  está associada às posições dos átomos e  $q_0$  é a posição de equilíbrio ( $q_0 = 0$ ). A polarizabilidade, determinante para sinal Raman, depende das coordenadas do sistema, e pode ser descrita usando uma expansão em série da polarizabilidade (**Equação 1.4**):

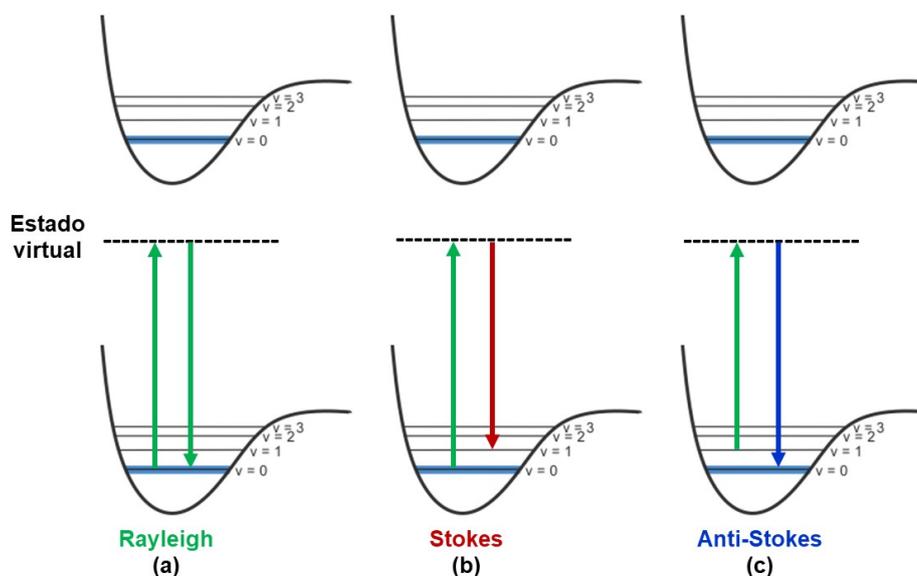
$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (1.4)$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio ( $q_0 = 0$ ), os termos subsequentes indicam taxas de variação da polarizabilidade em torno da posição de equilíbrio. Para vibrações moleculares, o deslocamento dos átomos em torno da posição de equilíbrio é mínimo, o que permite a aproximação da **Equação 1.4** ao termo de primeira ordem da expansão. O resultado para o momento de dipolo induzido considerando todas as equações e aproximações, pode ser escrito como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \} \quad (1.5)$$

A **Equação 1.5** representa, na forma matemática, todos os termos referentes aos sinais de espalhamento encontrados experimentalmente. O primeiro termo acompanhado por  $\alpha_0$  está relacionado ao espalhamento Rayleigh, sinal de maior intensidade associado a não variação de energia entre radiação incidente e radiação espalhada. A **Figura 1** mostra uma representação dos processos de espalhamento.

Já o segundo termo é composto por duas partes, uma dada pela soma das frequências  $\nu_0 + \nu_m$  e outra dada pela sua subtração  $\nu_0 - \nu_m$ . Ambos matematicamente apresentam a mesma contribuição para a equação. A parte em função da frequência  $\nu_0 + \nu_m$  corresponde ao espalhamento anti-Stokes, e a subtração das frequências,  $\nu_0 - \nu_m$ , ao espalhamento Stokes. Estes dois termos apresentam a variação entre a energia da radiação incidente e a energia da radiação espalhada. [9, 10]



**Figura 1:** Representação esquemática para a curva de energia potencial de uma molécula diatômica, representando o estado eletrônico fundamental. As linhas na horizontal (cheias) representam os estados vibracionais, enquanto a linha tracejada representa o estado virtual (molécula + fóton). As setas na vertical indicam as movimentações da molécula ao incidir com a radiação indo para o estado virtual, e seu retorno a um dos estados vibracionais (fundamental ou excitado). (a) Rayleigh (b) Raman Stokes e (c) Raman anti-Stokes.

A incidência de radiação na matéria pode provocar diferentes tipos de espalhamentos. Estes espalhamentos estão indicados na **Figura 1**. Quando a radiação não apresenta energia suficiente para promover a molécula ao seu primeiro estado eletrônico excitado, a molécula sofrerá uma perturbação em seu sistema, porém não há um estado formal de energia ocupado correspondente à solução da equação de Schrödinger independente do tempo. Sendo assim, a molécula ocupa um estado virtual de energia que equivale a este estado perturbado pela radiação incidente, indicado pela linha tracejada da **Figura 1**.

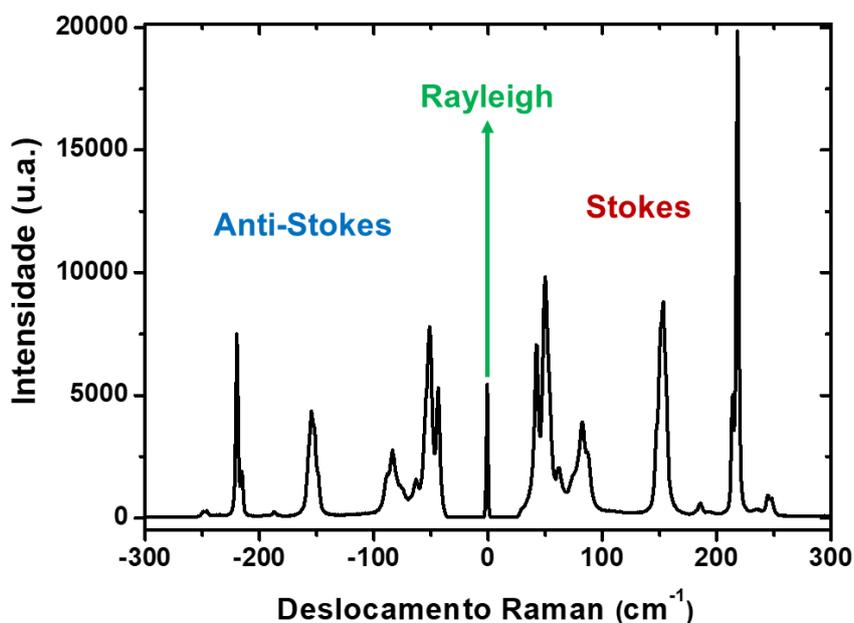
Quando a molécula retorna deste estado virtual, é possível notar diferentes valores de energia e intensidade, a depender do tipo de espalhamento. No caso do espalhamento Rayleigh (**Figura 1(a)**), a molécula é excitada do estado fundamental (fenômeno de maior probabilidade de ocorrer), e retorna para o mesmo estado fundamental, não tendo variação de energia (sem perda ou absorção). Este é o espalhamento de maior probabilidade de ocorrência pelo maior número de espécies que ocupam o nível fundamental de energia, dado pela equação de distribuição de Boltzmann, que possui uma dependência com a temperatura. [11] O sinal Rayleigh traz informações relevantes, por exemplo, para a técnica de espalhamento dinâmico de luz (do inglês, DLS, *Dynamic Light Scattering*), que observa tamanho de nanopartículas a partir do espalhamento de radiação, já para a espectroscopia Raman, como não há variação de energia entre o nível inicial e final da molécula,

não se pode relacionar o espalhamento Rayleigh com nenhuma transição de nível vibracional da molécula.

No espalhamento Stokes (**Figura 1(b)**), as moléculas são excitadas a partir do estado eletrônico fundamental e no processo de relaxação, elas retornam ao primeiro nível vibracional excitado do estado eletrônico fundamental. Ocorre uma transição de  $\nu = 0$  para  $\nu = 1$ , a radiação espalhada terá energia menor do que a radiação incidente, e a diferença de energia é igual a energia da transição  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ . [1]

Para o espalhamento anti-Stokes (**Figura 1(c)**), as moléculas excitadas pela radiação não estão mais no estado vibracional fundamental, elas ocupam o primeiro nível vibracional excitado, e pela distribuição de Boltzmann, a fração de moléculas que ocupam estados de maior energia depende da temperatura. À temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado excitado pode ser muito pequeno. Isto justifica a intensidade de sinal muito inferior entre Raman Stokes e anti-Stokes. [1] Neste espalhamento, a relaxação das moléculas as leva do estado excitado  $\nu = 1$  para o estado fundamental  $\nu = 0$ , fazendo com que a radiação espalhada tenha energia maior que a radiação incidente.

Pela **Equação 1.5**, também se observa que a variação da polarizabilidade é um critério fundamental para haver sinais Raman Stokes e anti-Stokes, que são os sinais de interesse para a técnica. [6]



**Figura 2:** Espectro Raman típico de enxofre sólido na faixa de  $-300$  a  $300 \text{ cm}^{-1}$ , obtido com *laser* de excitação com comprimento de onda de  $633 \text{ nm}$ . O espectro mostra as regiões Stokes e anti-Stokes e o sinal Rayleigh.

A **Figura 2** apresenta um exemplo de sinal para um espectro Raman, onde há tipicamente valores de intensidade de picos/bandas em função do deslocamento Raman. Os sinais das bandas correspondem aos modos vibracionais do composto.

A banda de alta intensidade atribuída ao espalhamento Rayleigh é localizada no mesmo valor de energia da radiação incidente (*laser*). As bandas que aparecem no lado Stokes do espectro são de menor energia e maior intensidade devido ao maior número de moléculas que podem sofrer essa perturbação. As bandas que aparecem no lado anti-Stokes são de maior energia e menor intensidade, pelo fato de menos moléculas estarem em níveis energéticos acima do nível vibracional fundamental.

Outros processos que envolvem radiação, como a fluorescência ou absorção, são fenômenos tipicamente mais intensos, fazendo com que a intensidade de espalhamentos inelásticos seja comparavelmente inferior. Uma das razões que corrobora isto é o baixo valor de secção de choque Raman ( $\sigma_R$  cm<sup>2</sup>), como mostra a **Equação 1.6**:

$$I_{ER} = \sigma_R I_0 \quad (1.6)$$

A intensidade do sinal Raman ( $I_{ER}$ ), destacada na **Equação 1.6**, é dependente tanto do fluxo de elétrons que incide na molécula ( $I_0$ ) como também da secção de choque da própria molécula ( $\sigma_R$ ). A secção de choque é definida como a área em que todos os fótons de um feixe incidente estão efetivamente envolvidos no processo do fenômeno óptico. A quantia de fótons envolvidos varia de acordo com o fenômeno, no caso do espalhamento Raman,  $\sigma_R$  é da ordem de  $10^{-29}$  cm<sup>2</sup>. A título de comparação, a secção de choque de absorção no infravermelho pode chegar a  $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>. [1,8] São 11 ordens de grandeza a menos que fazem com que o sinal de espalhamento Raman seja intrinsecamente mais fraco.

Outras condições como espalhamento Raman ressonante e espalhamento Raman intensificado por superfície (do inglês *Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS) também afetam a secção de choque, melhorando a intensidade da resposta, e podem tornar a medida de espalhamento viável para diversas aplicações.

### 1.3 Espectroscopia Raman intensificada por superfície e o Efeito SERS

A espectroscopia Raman convencional pode ser uma excelente aliada para identificação e detecção de analitos fazendo pequenas modificações do sistema. Para contornar a sua baixa intensidade de sinal de espalhamento, surge a técnica de Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS). Ela consiste numa amplificação em várias ordens de magnitude do sinal de espalhamento Raman de uma

molécula quando ela está adsorvida na superfície de um metal, ou em suas proximidades (até 10 nm de distância) [1]. Esse fenômeno ocorre, entre outros fenômenos, devido à interação eletromagnética da luz incidente com a ressonância de plasmon de superfície do metal.

A descoberta inicial do efeito SERS ocorreu em 1974, quando Fleischmann *et al.* [12] relataram um aumento significativo na intensidade do espectro Raman de uma monocamada de piridina adsorvida em um eletrodo de prata rugoso. O sinal teve uma intensificação significativa comparado ao sinal da molécula não adsorvida, que inicialmente foi justificado pela área superficial do eletrodo. No entanto, posteriormente observou-se que essa intensificação não poderia ser explicada apenas pelo aumento da área superficial do eletrodo. Em 1978, Moskovits [13] propôs que a grande intensificação de sinal observada era devido à ressonância de plasmon, uma oscilação coletiva de elétrons, presente especialmente em metais como cobre, prata e ouro.

A partir desta hipótese, diversos estudos foram realizados para comprovar e entender os mecanismos que faziam parte da intensificação de sinal, além de estudos para melhorar o desenvolvimento de substratos, que poderiam ser a base de materiais metálicos. [14]

Segundo a literatura, há dois mecanismos distintos complementares que explicam o efeito SERS: o mecanismo eletromagnético (EM) e o mecanismo químico, ou também conhecido como transferência de carga (do inglês *charge transfer* - CT). Mais detalhes sobre os mecanismos serão discutidos a seguir.

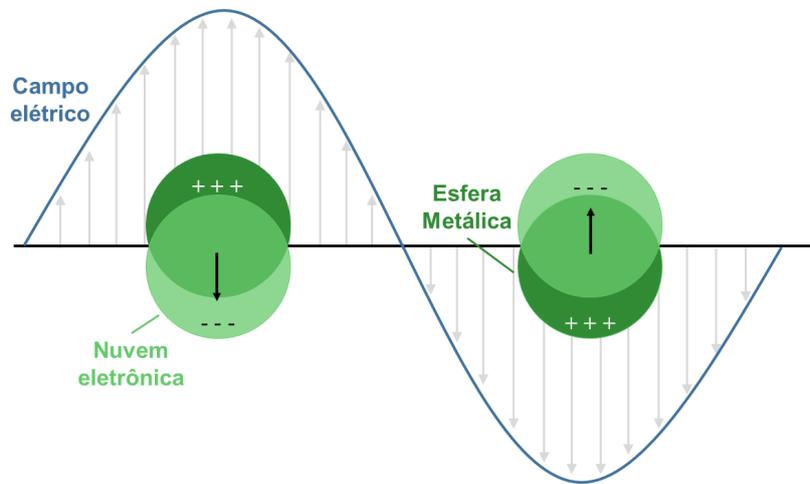
Uma das alternativas possíveis para o uso de metais com a espectroscopia Raman é sua associação através do uso de nanopartículas metálicas (*metal nanoparticles* - MNP). Estes materiais possuem propriedades variadas e moduláveis, além de apresentarem propriedades ópticas adequadas para a aplicação, como ressonância na região de trabalho dos *lasers* Raman a depender do tipo de metal escolhido. [15]

### 1.3.1 Mecanismo eletromagnético

O efeito total de intensificação do sinal SERS é uma junção da contribuição eletromagnética com a contribuição química (ou transferência de carga). O mecanismo eletromagnético na espectroscopia Raman está diretamente associado à interação entre a radiação incidente e os elétrons do metal presentes na amostra.

Quando a radiação, na forma de um laser, atinge a amostra, o campo eletromagnético desta radiação interage com os elétrons livres da superfície da nanopartícula metálica, e perturba a nuvem eletrônica, que por sua vez, se desloca dos núcleos positivos da estrutura metálica. Logo em seguida, surge uma força de atração coulômbica entre nuvem eletrônica e núcleos positivos, também chamada de

força restauradora que atrai de volta a nuvem eletrônica para perto do núcleo. [1] Essa combinação da interação do campo elétrico incidente com a oscilação da nuvem eletrônica pode ser vista na **Figura 3** (baseado na referência [16]).



**Figura 3:** Esquema ilustrativo da ressonância de plasmon de superfície localizada para nanopartícula esférica metálica. Baseado na referência [16].

A ressonância de plasmon de superfície localizada (*Localized surface plasmon resonance* - LSPR), decorrente da interação da nanopartícula com a radiação eletromagnética, é um modo de excitação coletiva de elétrons da superfície metálica. Essa oscilação dos elétrons induz um aumento local do campo elétrico. Moléculas próximas à superfície das nanopartículas metálicas podem experimentar esse aumento de campo, que leva a uma amplificação significativa de processos de absorção e espalhamento, como por exemplo o sinal de espalhamento Raman gerado por moléculas adsorvidas (ou próximas) à superfície metálica. [1]

Um exemplo do mecanismo eletromagnético no SERS pode ser observado na detecção de biomoléculas específicas, moléculas inorgânicas e até íons. [17, 18] A associação da nanopartícula metálica permite o seu uso como uma plataforma de sensoriamento. A presença das moléculas-alvo próximo à superfície metálica resulta num sinal maior do analito devido a intensificação significativa do campo elétrico local pela ressonância plasmônica das nanopartículas.

Por ser um fenômeno de superfície e que depende da polarizabilidade da nuvem eletrônica, a intensificação do campo eletromagnético através do uso de nanopartículas metálicas depende de vários fatores, entre eles [16, 19]:

- Material da NP (nanopartícula)
- Tamanho da NP
- Morfologia/Geometria da NP

- Constante dielétrica da NP e do meio
- Estado de agregação das NPs/acoplamento entre modos plasmônicos

Tais fatores serão discutidos com mais detalhes na Seção 1.4.

Materiais tipicamente efetivos para a intensificação SERS são prata, ouro e cobre. Esses materiais possuem propriedades ópticas importantes que viabilizam seus usos. Tais propriedades ópticas podem ser definidas pela função dielétrica  $\varepsilon(\omega)$ , como mostra a **Equação 1.7**:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.7)$$

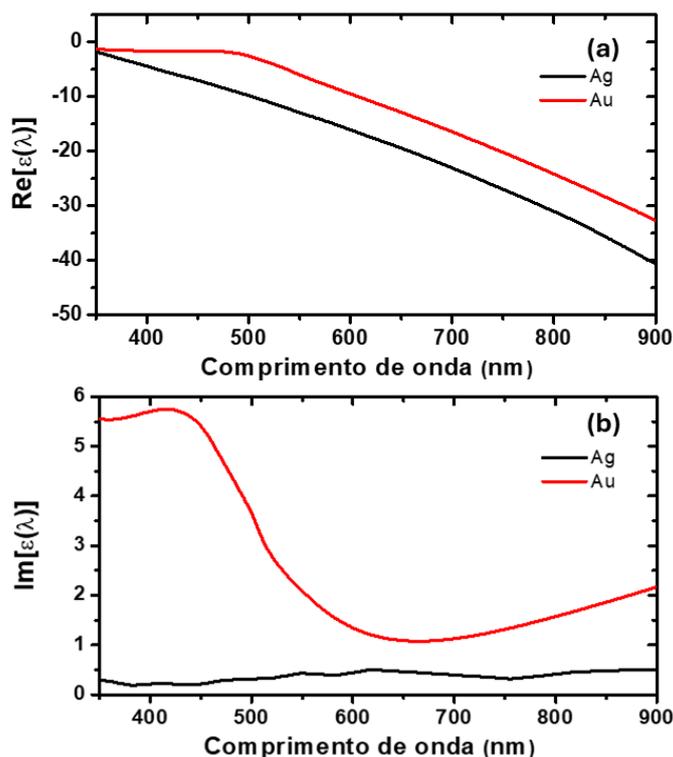
Na **Equação 1.7**, todos os termos estão relacionados com a frequência da radiação incidente ( $\omega$ ), sendo que  $\varepsilon_1$  é uma componente real, e  $\varepsilon_2$  é uma componente imaginária. Esta segunda parte está associada à perda de energia por absorção do próprio material. A parte real está relacionada com o espalhamento de radiação. [10, 20]

Na **Figura 4** [21] estão representadas as funções dielétricas para prata e ouro de acordo com sua componentes real e imaginária. Pode-se observar que os valores da parte real (associados ao espalhamento de radiação) são negativos na região do visível (350 - 700 nm), e os valores da parte imaginária (associados à perda por absorção do próprio material) são pequenos e positivos, na mesma região.

A intensificação do espalhamento Raman para sistemas que possuem nanopartículas metálicas vai ser dependente do campo elétrico local que é resultado da ressonância do plasmon. É possível utilizar a aproximação quase-estática que considera que não há variação espacial do campo elétrico quando a nanopartícula é muito menor do que o comprimento de onda. Neste caso, o campo elétrico é considerado homogêneo, e somente efeitos eletrostáticos são contabilizados. Ao fazer tais aproximações de cálculo para o campo externo de uma NP metálica e esférica utilizando as equações de Maxwell aproximadas, tem-se como resultado a **Equação 1.8**. [22]

$$\vec{E}_{ex} = \vec{E}_0 \hat{z} - \vec{E}_0 \left( \frac{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 + 2\varepsilon_0} \right) \alpha^3 \left[ \frac{\hat{z}}{r^3} - \frac{3z}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad (1.8)$$

Na **Equação 1.8**, a situação de maior campo elétrico no entorno da NP metálica é dada quando  $\varepsilon_2$  é pequeno e  $\varepsilon_1$  é igual a  $-2\varepsilon_0$ , neste caso  $\varepsilon_0$ , que é a constante dielétrica do meio, que pode ser influenciada pelo substrato utilizado para suportar no material. [20, 22] Nessa condição, a polarizabilidade ( $\alpha^3$ ) indicada no segundo termo da equação será maximizada, o que resulta no aumento do campo elétrico em volta da NP. Dois metais que satisfazem essa condição quando estão em ar ou



**Figura 4:** Componentes real ( $\text{Re}[\varepsilon]$ ) e imaginária ( $\text{Im}[\varepsilon]$ ) da função dielétrica do ouro e da prata em função do comprimento de onda. Dados da literatura [21].

óleo de imersão são prata e ouro. Valores próximos a zero para  $\varepsilon_2$  (parte imaginária) são satisfeitos em todo o espectro visível para ambos os metais, e valores negativos para  $\varepsilon_1$  (parte real) considerando a condição  $\varepsilon_1$  é igual a  $-2\varepsilon_0$  (**Figura 4** e **Equação 1.8**) em 400 nm para a prata e entre 500 à 600 nm para ouro.

Prata e ouro, e menos frequentemente o cobre, são materiais tipicamente utilizados para síntese de NPs e posterior deposição em substrato para realização de medidas SERS. [23–25] Suas propriedades ópticas viáveis e a presença de bandas plasmon na região do visível, mesmo comprimento de alguns dos *lasers* utilizados pela Espectroscopia Raman, facilitam a escolha destes metais.

Da **Figura 4**, é possível notar que o ouro, abaixo de 600 nm possui valores não nulos para absorção pelo próprio material, neste caso associados a transições eletrônicas interbandas, fazendo com que a prata ainda seja um material mais vantajoso considerando todo o espectro do visível.

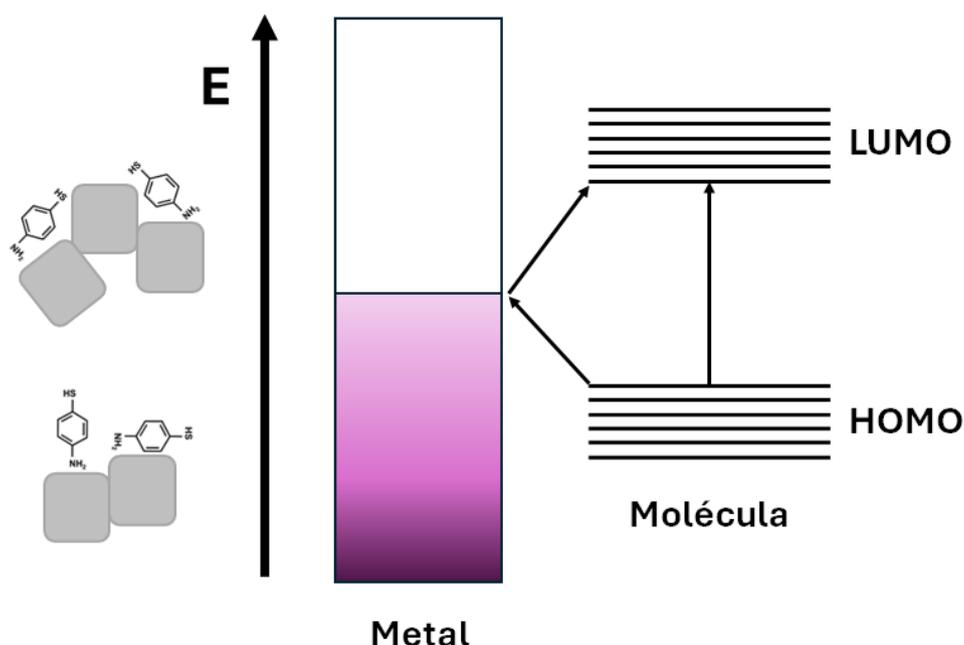
Outros fatores diretamente relacionados a morfologia e tamanho das NPs também tem um importante papel na definição da banda plasmon e serão abordados adiante.

### 1.3.2 Mecanismo químico - Transferência de carga

O mecanismo químico, também conhecido como transferência de carga, é um dos principais mecanismos complementares responsáveis pelo efeito SERS. Esse mecanismo sugere uma interação química efetiva entre as moléculas-sonda e a superfície metálica da NP, resultando na formação de complexos de transferência de carga.

Quando uma molécula se adsorve ou se aproxima da superfície da NP, ocorre uma interação entre os estados eletrônicos da molécula e os elétrons na superfície da NP. Esse acoplamento leva a uma alteração na natureza e identidade da molécula. [26]

Para entender o efeito do complexo entre molécula e NP, uma das possibilidades é considerar uma aproximação de que o nível de Fermi do metal esteja entre os níveis HOMO (nível ocupado de maior energia) e LUMO (nível não ocupado de menor energia) da molécula.



**Figura 5:** Representação esquemática de transição eletrônica entre nível eletrônico do metal e estados eletrônicos da molécula. À esquerda, representação do complexo molécula + MNPs. Imagem meramente ilustrativa, não contempla as dimensões reais do sistema.

Na **Figura 5** há a representação de dois fenômenos de transferência de carga, um deles é a transição eletrônica entre o estado fundamental da molécula e o nível de Fermi do metal, e o outro é a transição entre o nível de Fermi e o estado excitado da molécula. Se a energia fornecida pelo *laser* possuir a quantidade necessária para que um dos fenômenos ocorra, isto altera a polarizabilidade da molécula, que está diretamente relacionada com a intensificação do espalhamento Raman. [10, 27, 28]

Uma característica fundamental desse mecanismo é sua sensibilidade à interação específica entre a molécula sonda e a superfície metálica. A formação de complexos de transferência de carga depende da natureza química das moléculas envolvidas, e também das propriedades da superfície metálica. Além disso, a orientação molecular e a proximidade das moléculas em relação à superfície também desempenham um papel importante na eficácia desse mecanismo.

Este acoplamento entre a molécula-sonda e a NP metálica pode alterar o espectro SERS em relação as bandas visíveis, as posições das bandas e também as suas intensidades. [29, 30]

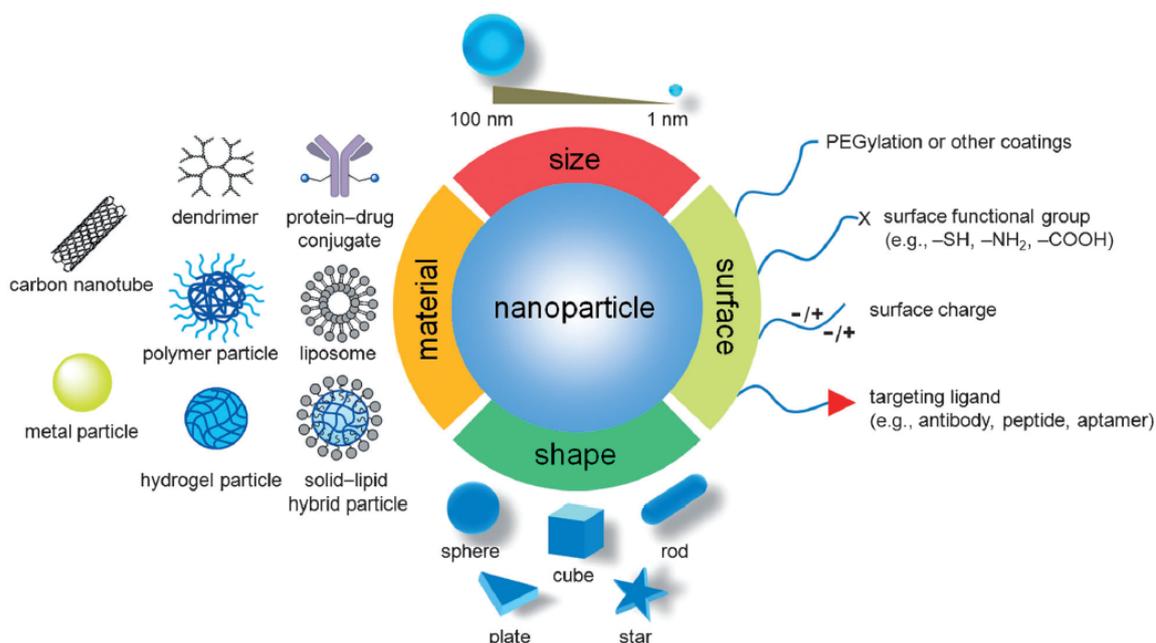
Em diversos sistemas, o mecanismo responsável por explicar grande parte dos resultados de intensificação é o mecanismo eletromagnético. Isto ocorre pelo fato de que no mecanismo químico não são levados em conta os efeitos de natureza eletromagnética, como por exemplo a excitação do plasmon ou mesmo a intensificação do campo eletromagnético em torno da NP. Como o mecanismo químico está associado a transferência de elétrons entre as moléculas adsorvidas e a NP, sua contribuição é mais restrita em comparação ao mecanismo eletromagnético. Desta forma, levando em conta a maior relevância do mecanismo eletromagnético para avaliação de resultados, este trabalho se concentrou neste mecanismo para explicar os resultados observados e as sucessivas conclusões.

## 1.4 Nanopartículas

Nanopartículas metálicas têm sido amplamente exploradas e aplicadas em diversas áreas da ciência e tecnologia devido às suas propriedades óticas, eletrônicas e químicas únicas. [31, 32] Em particular, seu uso na espectroscopia Raman e no SERS tem despertado grande interesse devido ao potencial de amplificação do sinal Raman e à sensibilidade aumentada para a detecção de moléculas. [33–36]

Uma outra vantagem de sistemas de nanopartículas é capacidade de moldar e adaptar morfologia, tamanho e material de acordo com a necessidade. Xia e colaboradores destacam as inúmeras possibilidades considerando apenas carregamento de fármacos em tratamentos de câncer. [31] A **Figura 6** mostra algumas destas possibilidades. [31]

Mesmo antes do conhecimento propriamente dito sobre a existência de NP, seu uso já foi descrito desde 1000 a.C. para a coloração de vidros e cerâmicas. [37, 38] Ao reduzir a escala do material, algumas modificações relevantes passam a contribuir nas propriedades dos materiais, como por exemplo o aumento significativo da relação área/volume da NP, que afeta diretamente propriedades catalíticas. Este inclusive foi um dos primeiros estudos realizados em 1980 com coloide de CdS que apresentava atividade catalítica muito maior do que o mesmo material na escala *bulk* (do inglês, material estendido). [39]



**Figura 6:** Representação resumindo diversas possibilidades do uso de NPs para carreamento de fármacos no tratamento contra câncer. Reproduzido com permissão da ref. [31]. Copyright 2024.

Com essas descobertas de propriedades distintas relacionadas ao tamanho, surge um novo campo extenso de estudo sobre nanomateriais, e com isso, novas rotas sintéticas para controle de morfologia, tamanho e composição das NPs.

### 1.4.1 Síntese

A síntese de nanopartículas metálicas destinadas à aplicação em SERS é um processo complexo que requer protocolos e rigor em sua execução. Embora as nanopartículas metálicas ofereçam vantagens significativas para melhorar a sensibilidade e a seletividade dessa técnica, sua síntese precisa ser cuidadosamente controlada para garantir a uniformidade, estabilidade e eficiência desejadas. Sendo assim, é essencial otimizar e controlar o maior número de variáveis que possam alterar a formação das NPs, como temperatura, concentração dos reagentes, atmosfera de condução da síntese, entre outros.

Esta etapa é uma das mais delicadas do processo de construção dos substratos SERS, visto que morfologias diferentes e tamanhos diferentes podem levar a intensificações e posições de bandas plasmon diferentes para as medidas. [40]

Nas diversas possibilidades de sintetizar NPs de interesse para SERS, dois métodos principais se destacam: *bottom-up* e *top down*. As técnicas contidas na metodologia *bottom-up* controem as NPs através de átomos e/ou moléculas que se organizam para formar as nanoestruturas. São exemplos o crescimento por se-

mentes, síntese fotoquímica, métodos hidrotérmicos e solvotérmicos. [41–44] Já para a metodologia *top down*, o trabalho é de quase "esculpir" o material para obter a NP de interesse. Dentre as principais técnicas estão a litografia por feixe de elétrons e a litografia por feixe de íon localizado. [45, 46]

Neste trabalho, pelo uso de nanocubos de prata, foi escolhida uma síntese *bottom-up* extensamente descrita e utilizada pela literatura: redução por poliol. [47, 48] Este método consiste na redução de íons prata pelo produto da oxidação do etilenoglicol aquecido a 150 °C. [49, 50] Esta síntese requer alto rigor e controle do sistema, como citado por Xia e colaboradores, [51] pois existe a possibilidade de crescimento de diferentes geometrias combinando a proteção e exposição de diferentes faces do material a partir do crescimento de sementes de prata.

Para a obtenção de cubos de tamanho controlado, é necessário o uso de um polímero, a polivinilpirrolidona (PVP), que se adere a faces específicas do material permitindo um crescimento orientado. Ele reduz a energia da superfície a qual se liga estabilizando-a, e permite o crescimento das outras faces. [51, 52]

Obter os cubos monodispersos também é um desafio, visto que a síntese tradicional leva em torno de 15 horas para a obtenção dos nanocubos de prata. [53] O processo cinético é lento devido à formação de sementes polimórficas que não resultam em cubos. Sendo assim, foi estudado que a adição de íons sulfeto ajuda na quebra destas sementes, e reduz drasticamente o tempo de reação para 30 minutos a 1 hora. [41, 54–56]

Outro desafio importante está relacionado à estabilidade das nanopartículas metálicas no armazenamento. Fatores como aglomeração, oxidação e degradação podem comprometer a qualidade e a eficácia das nanopartículas. Estratégias para evitar ou minimizar esses efeitos indesejados incluem o uso de agentes estabilizadores, como o próprio PVP em excesso na síntese, controle adequado de parâmetros de síntese, como temperatura, e concentração de reagentes, e armazenamento adequado em condições controladas.

Como por exemplo, suspensão de NPs em geladeira e no escuro (revestidas com papel alumínio) possui uma evolução mais lenta dos processos de degradação (neste caso, coalescência) ao comparar com NPs armazenadas a temperatura ambiente e expostas a luz. Este tempo de manutenção das características originais da suspensão pode ser estimado através da avaliação da banda plasmon no UV-visível, já que este é um dos parâmetros característicos da morfologia das NPs. [57, 58] Para uma avaliação mais acurada, podem ser feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão que permitirão a observação da morfologia das NPs, porém esta técnica comumente é de menor acesso em comparação com o equipamento de absorção na região do UV-Vis, mais simples e barato.

## 1.4.2 Geometria e resposta óptica

Diversos são os fatores que podem alterar a resposta SERS dentro do sistema. Um dos mais explorados pela literatura é a mudança de morfologia e composição dos nanomateriais. [40, 59]

A relação entre a geometria das nanopartículas metálicas e sua resposta óptica para SERS tem um papel fundamental no desempenho e na eficácia desses substratos para a detecção de moléculas em níveis de traços. Partículas de diferentes tamanhos podem exibir ressonâncias de plasmon em diferentes comprimentos de onda, afetando a eficiência do espalhamento Raman e a sensibilidade do substrato SERS. Além disso, o tamanho das nanopartículas também pode influenciar a densidade de estados de superfície e a distribuição de cargas locais, que são fatores-chave na interação entre a radiação incidente e as moléculas adsorvidas. [40, 60]

Outro fator significativo na morfologia de NPs é a presença de cantos precisos ou arestas bem definidas que podem gerar campos eletromagnéticos mais intensos em comparação com partículas esféricas ou com morfologias arredondadas. Tais campos mais intensos resultam em maior intensificação do sinal SERS. [61, 62] A compreensão detalhada dessa relação é essencial para projetar e otimizar substratos SERS com propriedades específicas que atendam aos requisitos analíticos e de aplicabilidade.

O uso de nanopartículas cúbicas de prata (AgNC) como meio de amplificação do sinal é particularmente interessante. Isto se deve ao fato de que a resposta óptica do material é profundamente influenciada pela presença dos vértices e arestas, que permitem uma importante concentração de campo nestas regiões. Isto acontece devido a geometria da estrutura metálica. A presença de pontas em materiais metálicos gera acúmulo de cargas, que por sua vez intensifica o campo eletromagnético gerado em torno da região com alta concentração de cargas. Isto faz com que a intensidade do sinal espalhado seja maior pela presença do campo intensificado. Além disso, tem se demonstrado, através de simulações computacionais, propriedades ópticas bastante diferenciadas quando tais nanopartículas se encontram sobre um material dielétrico que atua como suporte para confecção do substrato SERS. [40]

As partículas ao serem depositadas em substrato adequado, podem gerar grande intensificação de sinal Raman, inclusive com potencial para detecção de uma única molécula. [40, 63]

Uma das características mais relevantes se destaca quando pensamos em aplicações plasmônicas, onde a informação relevante está na distribuição de campo local em torno das nanopartículas metálicas. Sob esta perspectiva, um dos estudos propostos para este trabalho é obter diferentes arranjos de nanoestruturas cúbicas e estudar como é a resposta do acoplamento das nanopartículas frente ao

campo eletromagnético. Tal acoplamento afeta os espectros SERS de duas formas importantes: i) perfil espectral SERS, com variações de intensidades relativas entre as bandas no espectro vibracional e ii) variações na intensidade total observada, que depende da distribuição da intensificação local de campo elétrico.

Alguns trabalhos já descritos na literatura aproximam os comportamentos de múltiplas nanopartículas como uma resultante das interações eletromagnéticas entre cada uma delas, formando uma resposta híbrida, utilizando o método de hibridização de plasmon. [64, 65]

Outro parâmetro geométrico relevante é a distância entre as nanopartículas adjacentes em arranjos nanoestruturados. Aproximar as nanopartículas metálicas umas das outras pode levar à formação de *hot spots*, regiões entre NPs de intensificação de campo eletromagnético significativamente aumentadas, onde a intensidade do sinal SERS é maximizada, dando possibilidade de detecção de uma única molécula (*single-molecule* SERS). [66–69]

Na **Figura 7** [70] é possível observar um mapa de calor indicando a intensificação do campo local de um *hot spot* formado por duas esferas de prata de 25 nm de raio. A região central entre as duas NPs concentra a maior intensificação de campo, e será a região de maior importância para medidas de *single-molecule* por exemplo.

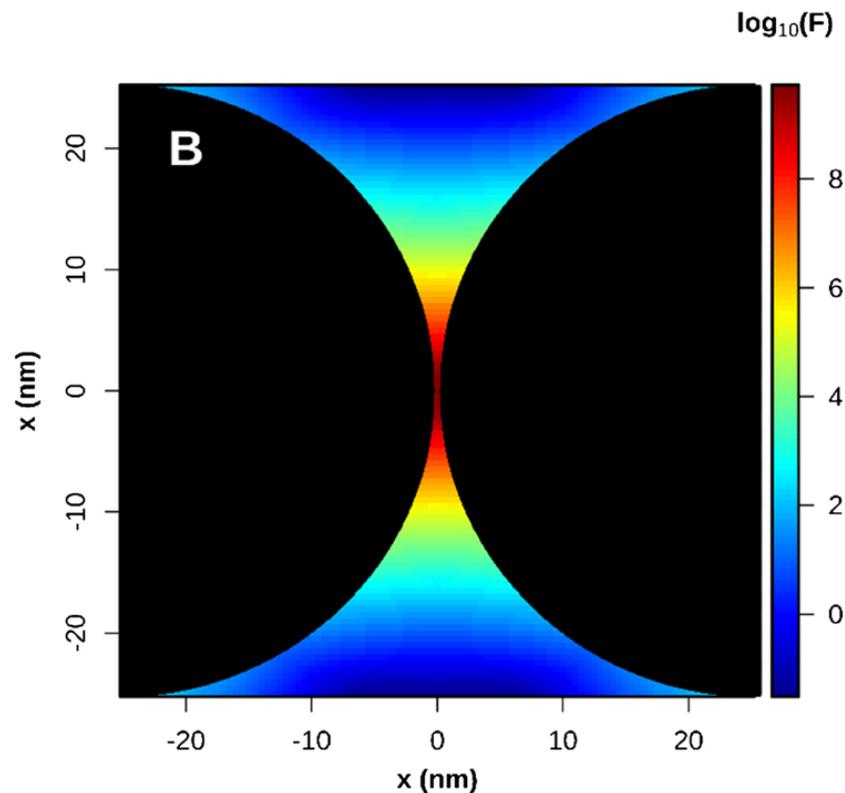
Além da já observada intensificação local com esferas de tamanho relativamente pequeno, também é possível fazer uma avaliação da intensificação do campo local em termos do acoplamento entre diferentes modos plasmônicos presentes nas NPs. Por exemplo, o acoplamento entre modos de dipolo nas duas esferas promove uma intensificação de campo local mais forte do que o acoplamento entre dois modos quadrupolares. Este acoplamento entre dipolos acaba promovendo um aumento de sinal SERS. [71]

A otimização de diversos fatores é crucial para maximizar a sensibilidade e a uniformidade do substrato SERS. Portanto uma análise cuidadosa deve ser feita tentando levar em conta o maior número de variáveis para poder otimizar um substrato, seja a morfologia, agregação, material da NP ou até mesmo a interação entre as distribuições de cargas.

### 1.4.3 Construção dos substratos

A construção de substratos adequados e direcionados a especificidade de cada sistema é uma das vantagens da técnica SERS. Com uma variedade imensa de materiais a serem utilizados, existe também uma grande gama de possibilidades de ancorar essas MNP utilizando materiais como vidro, silício e metais. [72–74]

A funcionalização das nanopartículas metálicas para promover a adsorção seletiva de moléculas alvo também representa uma possibilidade de alteração e me-



**Figura 7:** Mapa 2D do fator de intensificação do campo local em escala logarítmica ( $F = E^4$ ) para um dímero de esferas de prata com fonte de excitação em 633 nm. Reproduzido com permissão da ref. [70]. Copyright 2024.

lhores resultados para as medidas. A modificação da superfície das nanopartículas com grupos funcionais específicos pode ser necessária para aumentar a afinidade e a especificidade da ligação com as moléculas de interesse, melhorando assim a sensibilidade e a seletividade da técnica SERS.

A orientação espacial das nanopartículas em relação à polarização da radiação incidente também pode afetar a eficiência de excitação das ressonâncias plasmônicas, influenciando assim a resposta óptica do substrato SERS.

A já citada metodologia *top-down* permite preparar substratos metálicos com padrão pré-definido, e consegue ter um alto controle da estrutura a ponto de fornecer respostas SERS com alta reprodutibilidade. [27, 75] Apesar de serem extremamente precisas, as técnicas e os equipamentos utilizados na produção deste tipo de substrato são custosos, o que pode limitar a aplicação em larga escala. [66]

As técnicas *bottom-up* permitem a produção de NPs de forma controlada através de condições específicas. [76] Nestes casos, é muito comum a imobilização das NPs produzidas em substratos planos. Uma abordagem clássica é imobilizar nanopartículas metálicas de prata em vidro previamente funcionalizado com algum alcoxissilano contendo um grupo amino terminal para melhor interação com

a prata. [77]

Em ambas as técnicas, um fator a ser levado em consideração é a constante dielétrica tanto do material da NP quanto do meio no qual ela está envolta. A dependência do ambiente químico da NP influencia diretamente na posição da ressonância do plasmon, sendo que quanto maior for a constante dielétrica do meio, mais deslocado para o vermelho vai estar a LSPR (do inglês, *redshift*). [78]

## 1.5 Análise de dados por simulações computacionais

A exploração das propriedades ópticas que foi um dos objetos de estudo neste trabalho, pode ser auxiliada pela contribuição de simulações computacionais. Um dos auxílios que as simulações computacionais oferecem é a possibilidade de melhor interpretar os modos plasmônicos responsáveis por uma determinada resposta óptica observada experimentalmente. Além disso, a utilização de tais ferramentas pode ser de grande valia para a previsão de respostas óticas de nanopartículas.

Como já citado na literatura, [79] sistemas de nanocubos de prata, por exemplo, possuem seis modos de ressonância observados teoricamente em simulações computacionais, embora apenas metade deles são vistos na maioria dos espectros obtidos experimentalmente. Isto ocorre primeiramente devido à dependência de alguns modos com vértices bem definidos da estrutura, sendo que quanto mais arredondado o vértice, menos definida é a separação de cargas na nanopartícula levando a redução de intensidade ou mesmo a extinção de alguns dos modos. [80]

Além disso, sistemas reais podem apresentar uma importante polidispersão de tamanho e forma das nanopartículas, o que contribui para o alargamento de bandas, impossibilitando a visualização de bandas menos intensas e próximas a uma banda alargada. Nesses casos, a simulação computacional é uma ferramenta de grande valia que permite identificar as diferenças e respostas esperadas, bem como prever fatores que podem influenciar a resposta SERS em diferentes condições.

Como descritos na literatura, [81, 82] existem alguns métodos que são comumente utilizados para simulações. Para citar alguns: Teoria de Mie, Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (*Finite-Difference Time Domain* - FDTD), Aproximação por dipolo discreto (*Discrete Dipole Approximation* - DDA), Método dos elementos de contorno (*Boundary Element Method* - BEM) e Método dos elementos finitos (*Finite Element Method* - FEM). Todos estes métodos são baseados em eletrodinâmica clássica, ou seja, são métodos que tentam resolver numericamente as equações de Maxwell. O DDA, por exemplo, aproxima a polarização induzida em uma partícula pela resposta de uma rede cúbica de pontos polarizáveis que interagem entre si e com o campo (elétrico e magnético) da radiação incidente, sendo um método que propõe respostas adequadas através de aproximações. Cada metodologia apresenta vantagens e desvantagens em relação às demais. Neste trabalho

foi utilizado BEM para simular espectros, distribuições de cargas e intensificação de campo local dos nanocubos de prata devido a sua praticidade em simular apenas a superfície das nanoestruturas, que de fato é o mais relevante para o trabalho aqui desenvolvido, e também por ser um método que apresenta menos demanda computacional em comparação aos outros. [83]

O Método dos Elementos de Contorno (BEM) é um procedimento numérico que resolve as equações de Maxwell para a interação do campo eletromagnético com as geometrias alvo. Esse método oferece uma alternativa eficiente para investigar os fenômenos de ressonância plasmônica de superfície e amplificação de sinal em sistemas complexos, aprimorando a compreensão dos fundamentos que envolvem o SERS.

Uma das grandes vantagens de utilizar BEM é o fato dele se concentrar apenas na superfície da estrutura, reduzindo significativamente a complexidade do problema e melhorando a eficiência computacional. Para este trabalho, apenas os limites entre a NP e o meio no qual ela está inserida (ar ou óleo de imersão) são necessários para a simulação, sendo assim, ela utiliza as constantes dielétricas da NP e meio e fraciona a superfície da NP em  $n$  elementos para estimar distribuição de carga e corrente. [84]

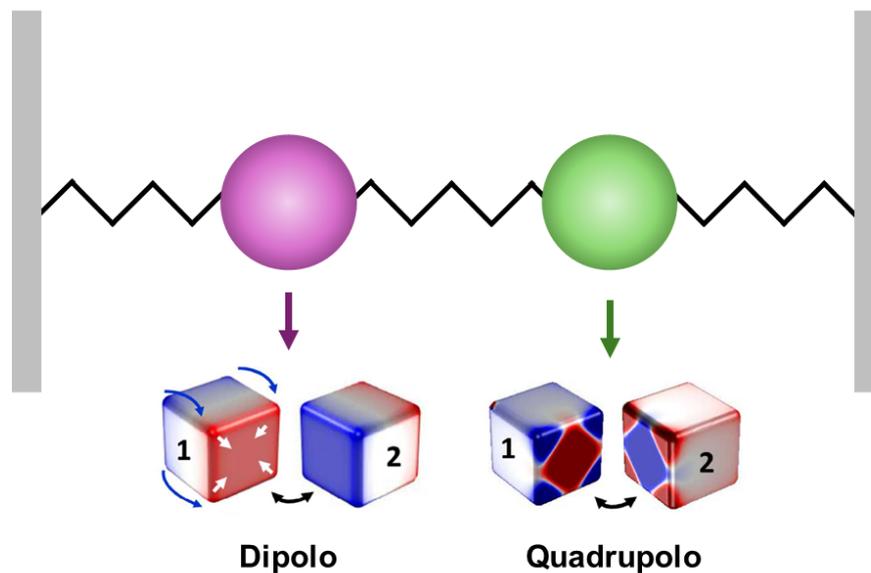
Considerando que a proposta deste trabalho envolve uma associação de técnicas entre experimental e teórico para buscar entender com mais detalhes respostas SERS em sistemas de NPs, é preciso ter em mente que no momento da simulação, diversos são os fatores que podem alterar a resposta SERS. Como já citado anteriormente, um dos mais explorados pela literatura é a mudança de morfologia e composição dos nanomateriais. [40, 59, 85]

## 1.6 Ressonância de Fano

### 1.6.1 O que é a ressonância de Fano

Ugo Fano foi quem observou e descreveu pela primeira vez um novo tipo de ressonância em 1935, ela era assimétrica. [86] Fano acreditava que sobreposição de um estado discreto com um estado contínuo, onde interferências destrutivas e construtivas ocorrem em posições energéticas próximas, resultava num perfil assimétrico. [87]

A ressonância de Fano é um fenômeno que pode ser ilustrado por um sistema de dois osciladores (**Figura 8**) [88]. Imagine que o oscilador 1 está acoplado ao oscilador 2. O que é chamado de interferência de Fano ou acoplamento de Fano é quando os osciladores 1 e 2 estão acoplados mas só um deles transfere energia para o outro, a volta da energia do segundo oscilador para o primeiro não ocorre. [89]

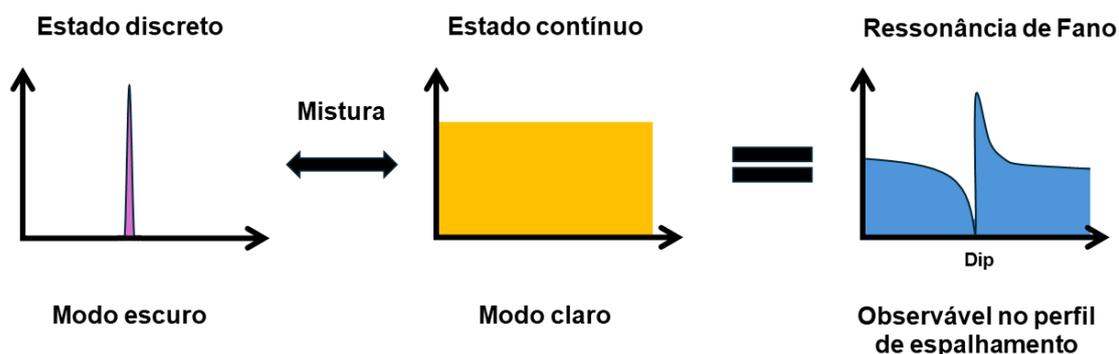


**Figura 8:** Representação esquemática da ressonância de Fano como dois osciladores. A esquerda, o oscilador que transfere energia para o oscilador da direita. Abaixo a associação com o tipo de separação de carga correspondente ao fenômeno. Uma das possibilidades previstas neste trabalho é o dipolo ser o modo que transfere energia para o quadrupolo. Modificado com permissão da ref. [88]. Copyright 2024.

Ainda na **Figura 8** é possível identificar que para o sistema de estudo deste trabalho, um dos acoplamentos possíveis ocorre entre o modo de dipolo e quadrupolo. A energia, neste caso, é transferida do dipolo para o quadrupolo, mas o contrário não ocorre.

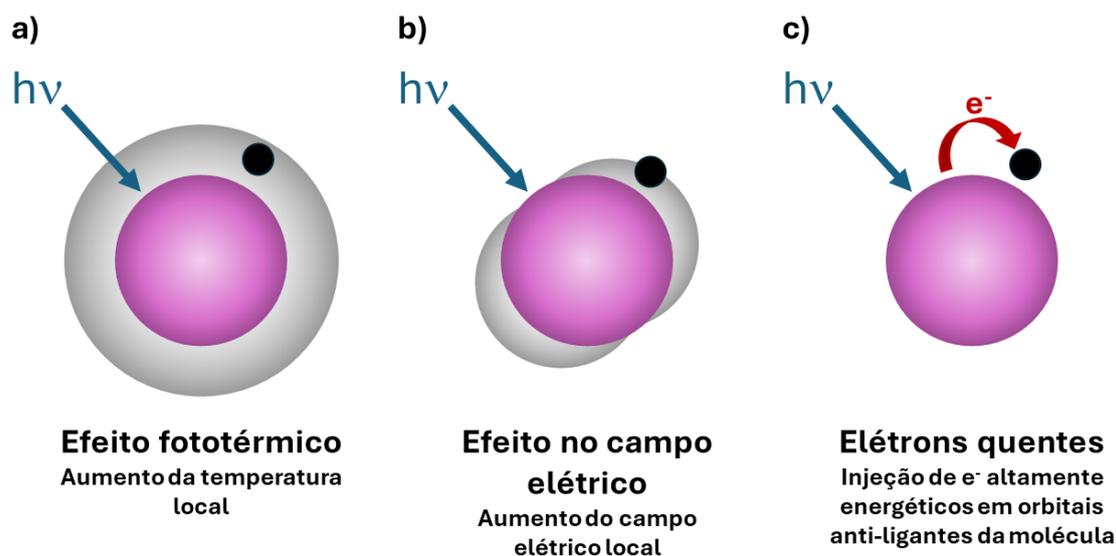
A ressonância de Fano em sistemas de MNPs está diretamente relacionada com os modos plasmônicos ativos e inativos. Suponha o caso de um modo plasmônico que não é excitado opticamente, o que poderia ser, por exemplo, um quadrupolo ou modos de ordens superiores quando se trata de nanopartículas cúbicas metálicas. Imagine que este quadrupolo se acopla com um modo dipolar, que por sua vez, é altamente excitável por radiação. O modo dipolar transfere parte da sua energia para o modo quadrupolar, e este que era opticamente pouco ativo passa a ter uma maior probabilidade de ocorrer (**Figura 8**). [89]

Este modo dipolar opticamente muito ativo é chamado de modo claro, pois tem um espalhamento intenso, e o modo quadrupolar é chamado de modo escuro por ter o espalhamento pouco intenso (**Figura 9**). Este plasmon excitado quando perde energia (processo de relaxação) via espalhamento é um processo chamado de radiativo. Se essa relaxação ocorre sem emitir radiação, o processo é chamado de não radiativo, e pode se dar de várias formas, entre elas: aumento da temperatura local, formação de portadores altamente energéticos (*hot carriers*) e aumento do campo elétrico local. A **Figura 10** apresenta de forma esquemática o resumo



**Figura 9:** Mistura de estados discreto e contínuo para formação da ressonância de Fano. Baseado na ref. [87].

destes efeitos de relaxação.



**Figura 10:** Formas de decaimento do plasmon. (a) Efeito fototérmico, (b) Efeito no aumento do campo elétrico local e (c) Injeção de elétrons quentes na molécula próxima à superfície da NP. Baseado na ref. [91].

Todos os processos de decaimento são baseados na transferência de energia que, posteriormente, pode desencadear reações químicas, como por exemplo, a dimerização de moléculas, a quebra de ligações, o fornecimento de elétrons para catalisar um processo, entre outros. [90–93]

No mecanismo (1), a dissipação de energia do plasmon pode se dar através de acoplamento de elétrons a modos de fônons, que fará com que haja um aquecimento local pela transferência de energia. No processo (2), ocorre o aumento do campo elétrico local, os fótons são reemitidos e as moléculas que estão na superfície da NP podem absorver energia desses fótons. Este caso é muito comum

quando a energia dos fótons reemitidos é próxima a energia de alguma transição eletrônica intramolecular permitida, como é o caso de transições vibrônicas. [94]

No terceiro mecanismo de decaimento do plasmon, a energia é convertida a excitação de pares elétron-buraco energéticos, chamado de amortecimento Landau. O elétron que é excitado está abaixo do nível de Fermi e é promovido para um nível de maior energia, o que resulta num buraco na banda de condução. Por espalhamento inelástico com outros elétrons, a energia é difundida pela estrutura, e a recombinação do par elétron-buraco pode ocorrer, o que permite que os elétrons de baixa energia se acoplem aos modos de fônons aumentando a temperatura local. Ou seja, o amortecimento Landau pode causar dois efeitos distintos: a geração de *hot carriers* (carreadores altamente energéticos) e o aquecimento local. Esta energia de aquecimento local ainda pode ser transferida para o adsorbato sobre a NP e desencadear reações químicas, no entanto esse aumento de temperatura local pode ser muito pequeno quando a fonte de radiação possui baixa intensidade, e pouco contribui para mecanismos de reação catalítica. [95, 96]

Relacionando esses processos de relaxação não-radiativa com a maior probabilidade de desencadear reações (fotocatálise), a opção mais interessante dentro do escopo deste trabalho seria ter a transferência de energia entre um modo dipolar e um modo quadrupolar. Neste caso, a ressonância de Fano é uma alternativa por viabilizar a transferência de energia pelo acoplamento dos dois modos.

A ressonância de Fano pode ser modulada através do controle de parâmetros físicos, como a energia da transição, a largura do estado discreto e a eficiência de acoplamento da luz, além da modulação da própria NP. [94]

Na prática, a ressonância de Fano tem várias aplicações em espectroscopia óptica, incluindo a caracterização de nanoestruturas metálicas, a detecção de moléculas individuais e o estudo de sistemas de baixa dimensionalidade. Além disso, a ressonância de Fano é frequentemente explorada em tecnologias de sensoramento, dispositivos fotônicos e comunicações ópticas de alta velocidade. [97, 98]

### 1.6.2 Aplicações e avanços tecnológicos

A ressonância de Fano é um fenômeno óptico de grande interesse devido às suas diversas aplicações e aos avanços tecnológicos que tem proporcionado na espectroscopia óptica e em áreas correlatas. Este fenômeno tem sido explorado em uma variedade de contextos e tem demonstrado potencial para uma série de aplicações tecnológicas inovadoras.

Uma das principais aplicações da ressonância de Fano é na área de sensores ópticos de alta sensibilidade. Devido à sua capacidade de gerar picos de ressonância distintos e altamente sensíveis a pequenas variações nas propriedades do

seu entorno, a ressonância de Fano tem sido utilizada para detectar e analisar mudanças muito pequenas na concentração de moléculas-alvo em solução. Isso tem aplicações importantes em áreas como detecção de biomarcadores, monitoramento ambiental e diagnóstico médico. [99–101]

Além disso, a ressonância de Fano tem sido explorada na fabricação de dispositivos fotônicos avançados, tais como moduladores ópticos e filtros espectrais. Ao projetar nanoestruturas que explorem as propriedades da ressonância de Fano, é possível criar dispositivos ópticos altamente eficientes e compactos, com capacidade de processamento de sinal de alta velocidade e largura de banda ampla. [102, 103]

Outra área promissora de pesquisa é o uso da ressonância de Fano em tecnologias de comunicação óptica. Ao incorporar elementos nanoestruturados que apresentam ressonância de Fano em sistemas de transmissão óptica, é possível aumentar significativamente a eficiência e a largura de banda das comunicações ópticas, possibilitando taxas de transferência de dados mais rápidas e maior capacidade de processamento. [104, 105]

Além das aplicações em sensores, dispositivos fotônicos e comunicações ópticas, a ressonância de Fano também tem sido explorada em outras áreas, como nanofotônica, plasmônica e óptica não linear. [106] Os avanços recentes nessas áreas têm sido impulsionados pelo crescente entendimento e controle da ressonância de Fano, o que abre novas possibilidades para a criação de dispositivos e sistemas ópticos mais eficientes e versáteis.

## 2 | Objetivos e Motivação

Este trabalho tem por objetivo avaliar se ressonâncias de Fano são capazes de potencializar respostas de sinal SERS, e conseqüentemente gerar substratos SERS mais eficientes, além de compreender melhor seus impactos na espectroscopia Raman/SERS.

Para isso, o trabalho conta com o desenvolvimento de substratos SERS em diferentes condições: variação da concentração de NPs, variação da temperatura de secagem e variação do solvente de dispersão das NPs para deposição. A finalidade é conseguir simular sistemas que apresentem diferentes formas de agregação de NPs para viabilizar menor ou maior probabilidade de apresentar ressonância de Fano, e por conseqüência, impactar o sinal do analito, incluindo sistemas que não apresentam Fano a fim de comparar as respostas.

A presença da ressonância de Fano no espectro Raman/SERS pode levar a uma intensificação ou supressão seletiva de bandas devido ao seu impacto no campo local, o que pode fornecer informações relevantes sobre interações entre analitos e analito-superfície.

Além das alterações em bandas, o trabalho também busca entender se a ressonância de Fano pode influenciar em processos reacionais de superfície, aumentando ou reduzindo sua eficiência, propondo rotas preferenciais, ou até talvez alterando a seletividade de produtos formados de acordo com a tipo de influência de relaxação não-radiativa que os sistemas apresentarem.

Em sistemas que apresentam a ressonância de Fano, o aparecimento de produtos de degradação e outros analitos nas medidas SERS podem sugerir a interferência desta ressonância como forma de potencializar reações mediadas por plasmon de superfície. Este trabalho também propõe contribuir para um melhor entendimento da relação entre a presença de ressonância de Fano e a possibilidade de reações mediadas por plasmon de superfície.

## 3 | Metodologia

### 3.1 Parte experimental

#### 3.1.1 Síntese das AgNS

Nanoesferas de prata (AgNS) foram preparadas seguindo o procedimento descrito por Stampelcoskie et al. [107] Em resumo, uma solução de sementes de Ag foi preparada irradiando uma mistura de 50 mL de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , a  $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ , Sigma-Aldrich), 2 mL de irgacure-I-2959 ( $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , Sigma-Aldrich) e 29,4 mg de citrato de sódio (Sigma-Aldrich) por 5 minutos com radiação UV-A. [108]

Este procedimento resulta na formação de sementes de Ag, e foi seguido pela preparação de uma mistura contendo 25 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), 15 mg de citrato de sódio e  $125 \mu\text{L}$  da solução de sementes. O sistema foi mantido sob agitação constante, ao qual foi adicionado 1 mL de ácido L-ascórbico ( $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , Sigma-Aldrich)

#### 3.1.2 Síntese de AgNC

A síntese dos nanocubos de prata (AgNC) foi realizada pelo método do poli-ol já estabelecido, e posteriormente otimizado durante o trabalho de mestrado da aluna. [49] Na síntese, 15 mL de etilenoglicol (EG, Sigma-Aldrich) foram aquecidos a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. Depois, 3,75 mL de solução de polivinilpirrolidona (PVP,  $M_w = 55000$ , Sigma-Aldrich, na concentração  $20 \text{ mg.mL}^{-1}$  em EG) e 175 de solução EG de hidrossulfureto de sódio (NaHS, Sigma-Aldrich, em concentração  $0,75 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) foram adicionados à solução quente. A adição de uma solução EG de  $\text{AgNO}_3$  foi realizada com o auxílio de uma bomba peristáltica a taxa de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ . As partículas de AgNC foram utilizadas para compor os substratos apenas realizando diluições.

### 3.2 Técnicas de caracterização

#### 3.2.1 Caracterização dos AgNS e AgNC

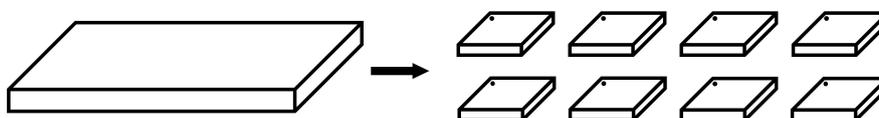
Medidas de espectroscopia eletrônica (Cary 50 Probe Varian / Agilent) na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético foram usadas para caracterizar as propriedades ópticas das nanopartículas de Ag, medindo o espectro de extinção (absorção + espalhamento) das dispersões coloidais preparadas.

Medições de dispersão dinâmica de luz (*Dynamic Light Scattering* - DLS) foram realizadas no caso de AgNS para obter o diâmetro hidrodinâmico das nanoesferas

utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS - Modelo Zen 3600 da Malvern. Além disso, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) foram obtidas (Libra 120 - Carl Zeiss) com AgNC depositados em uma grade de carbono para identificar as estruturas e arranjos formados pelos nanocubos.

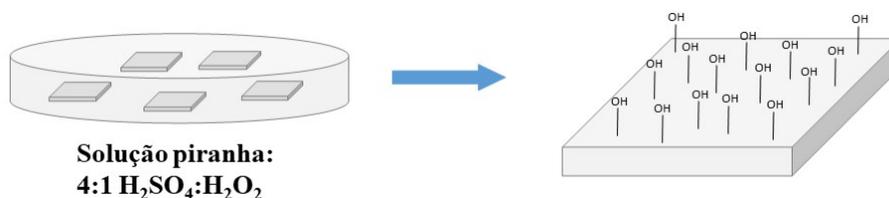
### 3.2.2 Preparo de amostra - Substratos de silício e vítreo

Inicialmente, para realizar as medidas SERS, lâminas de vidro utilizadas em microscópio óptico e *wafers* de silício foram cortados em aproximadamente 1,0 x 1,0 cm, como mostra a **Figura 11**.



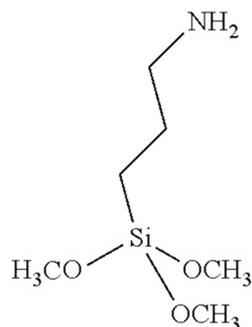
**Figura 11:** Lâminas de vidro/Si para mapeamento SERS.

Antes de receber as NPs, tanto as peças de vidro quanto as de Si tiveram sua superfície ativada pela imersão em solução piranha (4:1 de ácido sulfúrico - Synth e peróxido de hidrogênio - Sigma-Aldrich), como mostra a **Figura 12**. Este processo é realizado para que as hidroxilas da superfície do vidro e do silício fiquem expostas e possam se ligar com uma nova molécula que funcionaliza o substrato. A funcionalização é feita através de um processo de silanização com (3-aminopropil)-trimetoxissilano (APTMS), sua estrutura molecular está indicada na **Figura 13**.



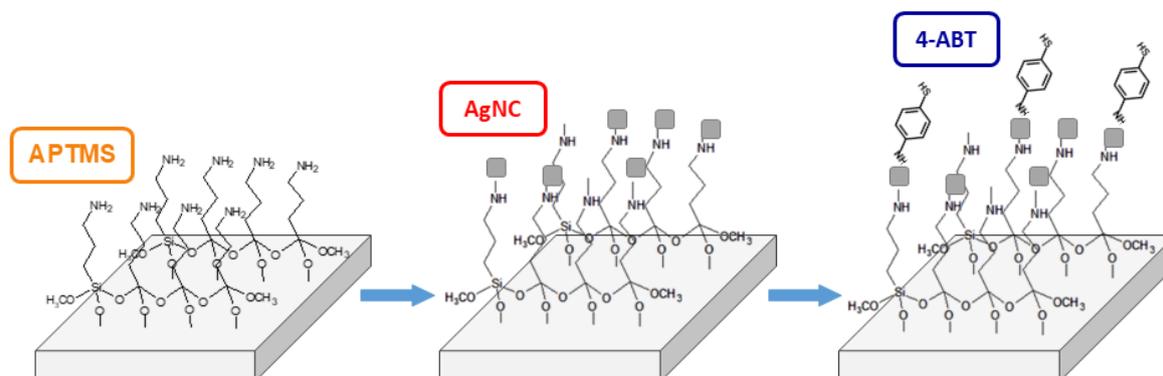
**Figura 12:** Lâminas de vidro/Si para mapeamento SERS.

Organossilanos são muito utilizados para promover adesão entre uma superfície mineral, comumente composta de sílica, e outro material como nanopartículas, superfícies metálicas e polímeros, [109] sendo que os mais utilizados são os trimetoxissilanos. Neste trabalho foi utilizada a molécula com a terminação amino para garantir uma maior afinidade com as nanopartículas por estas serem feitas de prata.



**Figura 13:** Estrutura molecular do 3-APTMS.

A silanização foi feita a partir de uma solução de 3-APTMS utilizando 10% v/v de APTMS, 85,5% v/v de etanol e 4,5% de água deionizada. As peças de vidro e Si foram imersas nesta solução por 24 horas. Posteriormente as AgNC foram depositadas com gota de 150  $\mu\text{L}$  e deixadas secar em estufa a 70  $^{\circ}\text{C}$ . Por fim, as soluções diluídas das moléculas sonda (Verde Brilhante - VB e 4-aminobenzotiol - 4-ABT) foram adicionadas nas superfícies de Si e vidro, respectivamente, e deixadas secar também na estufa a 70  $^{\circ}\text{C}$ , como na **Figura 14**.



**Figura 14:** Deposição dos AgNC e 4-ABT. Figura meramente ilustrativa. As nanopartículas e moléculas não estão em escala.

Os substratos de vidro com 4-ABT foram utilizados tanto no espectrômetro Raman quanto no microscópio *Dark Field*. Entretanto, para algumas medidas no *Dark Field* a lâmina foi mantida inteira, sem a etapa contida na **Figura 11**, devido ao suporte de amostra do próprio equipamento. As peças de Si com VB foram utilizadas apenas para medidas SERS.

### 3.2.3 SERS

O uso da técnica de SERS teve como objetivo permitir o estudo de sistema com a possibilidade de ressonância de Fano. Para monitorar a resposta, foram feitos dois tipos de substratos:

- Substratos de silício com a deposição da molécula sonda Verde Brilhante (VB) a  $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ;
- Substratos vítreos com a deposição da molécula sonda 4-aminobenzotiol (4-ABT) a  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Os dois substratos foram utilizados para avaliar a eficiência SERS através da intensificação das bandas características das moléculas sonda.

É possível avaliar tanto a razão entre bandas ou até mesmo variações no fator de intensificação, que permitem um estudo dirigido para intensificações preferenciais. Mas também é possível identificar perfis característicos esperados para eventos diferentes, como por exemplo, conversão do 4-ABT em seu dímero ou até mesmo a degradação da molécula.

Todos os substratos foram previamente tratados, como está descrito no item 3.2.2. Para cada um foi gotejado entre 100 a 200  $\mu\text{L}$  de suspensão com NP.

Os mapeamentos SERS referentes aos substratos de silício foram feitos num equipamento T64000 Horiba Jobyn-Yvon (Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada, LMEOA, IQ, Unicamp - Brasil), com *laser* 633 nm na potência de 1%, tempo de exposição de 1 segundo, grade de 600 linhas/mm e lente objetiva de 10x, 1 aquisição por medida, sendo coletados numa área de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ .

Os mapeamentos SERS referentes aos substratos vítreos foram feitos num equipamento Renishaw inVia microRaman (Brolo's Research Group and Centre for Advanced Materials and Related Technology, CAMTEC, Dept. of Chemistry, University of Victoria - Canada), com *laser* 633 nm na potência de 1%, tempo de exposição de 1 segundo, grade de 1200 linhas/mm e lente objetiva de 50x, 1 aquisição por medida, sendo coletados numa área de 60 x 40 pontos.

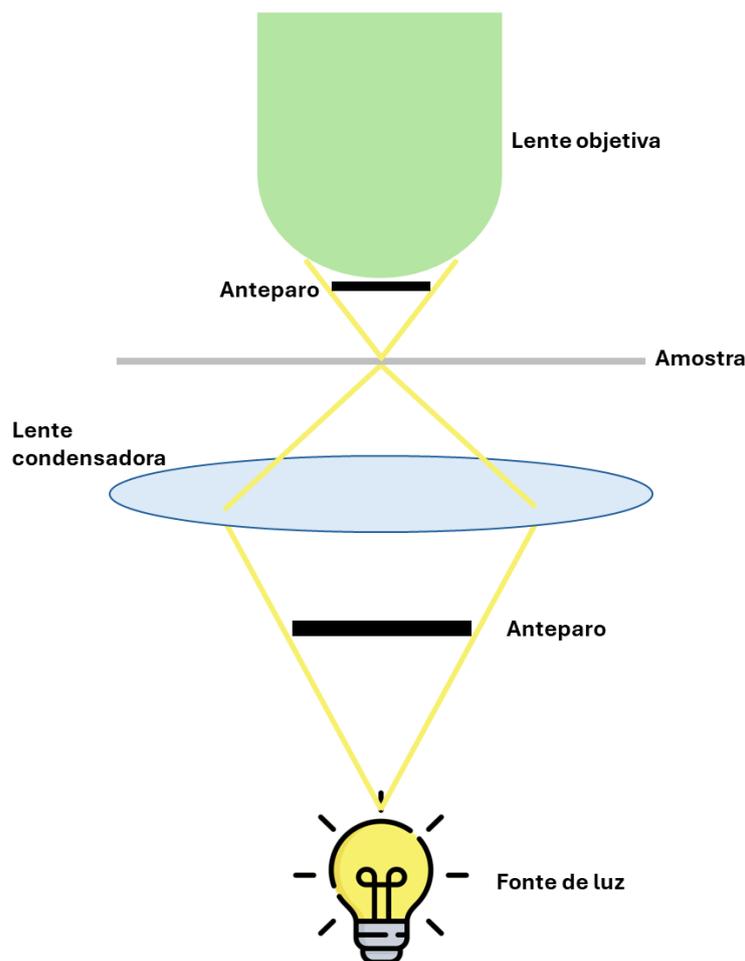
### 3.2.4 Espectroscopia de *Dark Field*

A espectroscopia de *Dark Field* é uma poderosa técnica que aliada ao SERS pode fornecer informações que ajudam a compreender e sondar fenômenos do sistema em estudo. Esta técnica mede o espalhamento elástico das NPs. Ela é similar à técnica de UV-vis, porém com algumas diferenças significativas:

- No *Dark Field* as partículas estão fixas no substrato, e a fonte de luz se move para iluminar pontos distintos da amostra;

- A forma como a técnica é aplicada permite a eliminação completa do sinal de luz absorvida, o equipamento lê apenas luz espalhada;
- Ao iluminar pontos diferentes, é possível excitar partículas individuais e agregados. Ao fazer a leitura em um ponto específico, o sinal será referente apenas àquela NP ou agregado.

A **Figura 15** mostra um esquema ilustrativo de funcionamento de um microscópio hiperespectral *Dark Field*.



**Figura 15:** Esquema ilustrativo do microscópio hiperespectral de *Dark Field*. Meramente ilustrativo.

Sobre a **Figura 15** é importante notar que no microscópio há dois anteparos que bloqueiam grande parte da luz transmitida, fazendo com que apenas o sinal espalhado de alto ângulo chegue ao detector. Ele também conta com uma lente objetiva de alta abertura numérica para coletar de sinal que tem alto grau de espalhamento. Desta forma, o microscópio de *Dark Field* é uma ferramenta poderosa para coletar sinais locais de baixa intensidade.

Os dados de *Dark Field* podem ajudar a identificar regiões na amostra com diferentes perfis de resposta devido a agregados de NPs diferentes. Enquanto o SERS ajuda a compreender a dinâmica vibracional das moléculas, o *Dark Field* promove o entendimento da dinâmica dos elétrons da NP.

As medidas de *Dark Field* foram realizadas num microscópio Cytoviva Dark Field Hyperspectral, utilizando como fonte uma lâmpada de halogênio, com lentes de 20x e 50x, o tempo de acumulação utilizado nas medidas variou de 2,5 a 8,0 segundos de aquisição por ponto. Para realizar as medidas, foi utilizado óleo de imersão entre a amostra e a lente do equipamento.

Algumas medidas também foram coletadas na presença de um polarizador plástico posicionado entre a amostra e o detector com o objetivo de barrar modos de excitação que não estivessem alinhados com o polarizador. Neste caso, é possível selecionar modos paralelos ou perpendiculares à orientação dos nanocubos.

Foram utilizados os mesmos substratos das medidas SERS em nanocubos de prata para comparação de resultados.

### 3.3 Parte computacional

#### 3.3.1 GMT - *Generalized Mie Theory*

O problema da interação de uma nanopartícula esférica com uma radiação eletromagnética pode ser resolvido de forma analítica, conhecida como Teoria de Mie. Nessa solução, o campo eletromagnético pode ser expresso como uma soma de séries de harmônicas esféricas vetoriais. [1, 110, 111] Como esse problema tem uma solução analítica, a simulação é muito mais rápida do que o Método dos Elementos Finitos (BEM) para a mesma dimensão da esfera.

Nos casos de interesse para SERS e inclusive para este trabalho, as partículas esféricas não estão isoladas, mas interagem entre si, e, portanto, uma modificação da teoria clássica de Mie foi realizada para levar em consideração tais interações, e as simulações resultantes foram chamadas de Teoria de Mie Generalizada (GMT). [112, 113]

Neste trabalho, foram feitas as simulações de GMT para agregados de nanopartículas esféricas incorporadas em um meio dielétrico homogêneo usando o programa GMMFIELD. [112–114]

Todas as constantes dielétricas e índices de refração utilizados neste trabalho estão descritos na seção 3.3.2.

#### 3.3.2 BEM - *Boundary Element Method*

Como descrito anteriormente, o método BEM envolve a resolução das equações de Maxwell para a interação do campo eletromagnético com as geometrias

alvo. A simulação consiste em encontrar a solução de um sistema de equações N-dimensionais (N é o número de elementos de superfície) para calcular as distribuições de corrente e carga, a partir das quais todas as propriedades (extinção, espalhamento, aumento do campo elétrico, etc.) podem ser calculadas. O método utiliza as constantes dielétricas ou índice de refração de cada um dos meios (NP e ambiente externo à NP) para realizar os cálculos.

Todas as simulações aqui presentes foram feitas utilizando o pacote MNPBEM 17 [115]. O meio de prata foi descrito por uma função dielétrica local em termos dos dados experimentais [116], para as simulações em ar e óleo de imersão, assumiram-se os índices de refração constantes de 1,000 e 1,515, respectivamente, para descrever os ambientes. [21]

### 3.3.3 MCR-ALS - *Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares*

Os mapeamentos SERS foram analisados utilizando Resolução Multivariada de Curvas (MCR). Este método é a denominação genérica da família de métodos baseados na decomposição bilinear da matriz de sinais mistos ( $D$ ) em *scores* ( $C$ ) e *loadings* ( $S^T$  (Eq. 3.1)). [117]

$$D = CS^T + E \quad (3.1)$$

Em particular, MCR-ALS realiza essa decomposição bilinear por meio de um algoritmo iterativo.  $S^T$  é estimado pelo algoritmo de análise de projeção ortogonal (OPA), apesar de existirem diversas formas de estimativa inicial de  $S^T$  [118]. No OPA as linhas de  $D$  (que contêm o mapeamento do espectro) são tratadas como vetores multidimensionais ( $x_i$ ), sendo o número de variáveis igual ao número de medidas de deslocamento Raman num espectro. O algoritmo trabalha procurando os vetores que apresentam a maior dissimilaridade ( $d_i$ ) do vetor de referência ( $x_m$  inicialmente selecionado para ser o espectro SERS médio). A dissimilaridade pode ser calculada como o módulo quadrado do produto vetorial de tais vetores, como indicado na Eq. 3.2.

$$d_i = (||x_i|| ||x_m|| \text{sen}(\alpha_i))^2 \quad (3.2)$$

onde  $\alpha_i$  representa o ângulo entre dois vetores.

Uma vez que  $d_i$  máximo é encontrado, o espectro  $i^{\text{th}}$  é tomado como a nova referência. O procedimento acima é realizado até que o número de componentes desejados seja selecionado. A determinação da matriz de "concentração" é realizada pela redução do erro  $E$  na Eq. 3.1. Nesta última etapa, são impostas

restrições de não-negatividade dos espectros puros contidos em  $S^T$ , bem como a normalização das componentes puras.

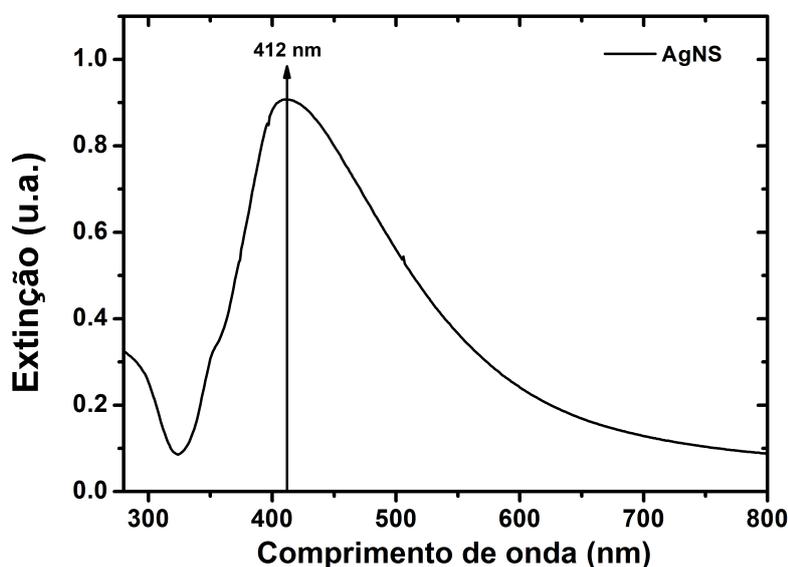
A possibilidade de usar restrições no modelo MCR-ALS dá um significado físico-químico aos resultados, o que é uma vantagem importante sobre outros métodos quimiométricos (por exemplo, análise de componentes principais). Toda a análise de dados foi realizada no *software* R e em alguns de seus pacotes. [119–121]

## 4 | Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização das AgNS

Neste trabalho, as nanoesferas de prata tem como objetivo compor um sistema de contraponto para dar suporte às teorias propostas em relação ao sistema com nanocubos de prata. Para tal, a síntese foi realizada seguindo a metodologia descrita na 3.1.1, e as NPs foram caracterizadas por espectroscopia no UV-visível e através de DLS.

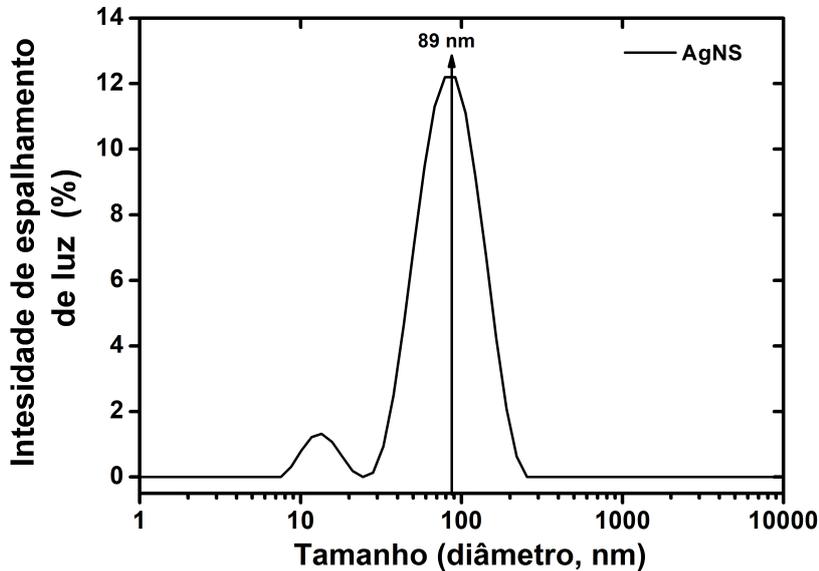
A **Figura 16** mostra o espectro de extinção do coloide. Nela é possível notar uma banda alargada muito provavelmente em decorrência da variedade de tamanho das NPs formadas, além da presença de sementes (corroborada pela avaliação do DLS a seguir). O máximo de intensidade da banda plasmon está centrado em 412 nm, em acordo com a literatura para NPs de prata esféricas em torno de 50 nm. A banda plasmônica é bastante larga, o que sugere uma elevada dispersão de tamanhos. [107]



**Figura 16:** Espectro de extinção no UV-Vis para nanopartículas esféricas de prata.

A **Figura 17** apresenta a distribuição de diâmetro médio das AgNS medidas por DLS. Nota-se a presença de duas bandas características de um conjunto maior composto por NPs de diâmetro médio em torno de 89 nm. Este valor de 89 nm se refere à média das estruturas. Ao considerar que o máximo da banda no espectro de extinção indica uma estrutura de tamanho 50 nm de diâmetro de acordo com

os dados experimentais, este dado do DLS é consequência da média de tamanhos resultante de uma distribuição com elevada dispersão. [107]



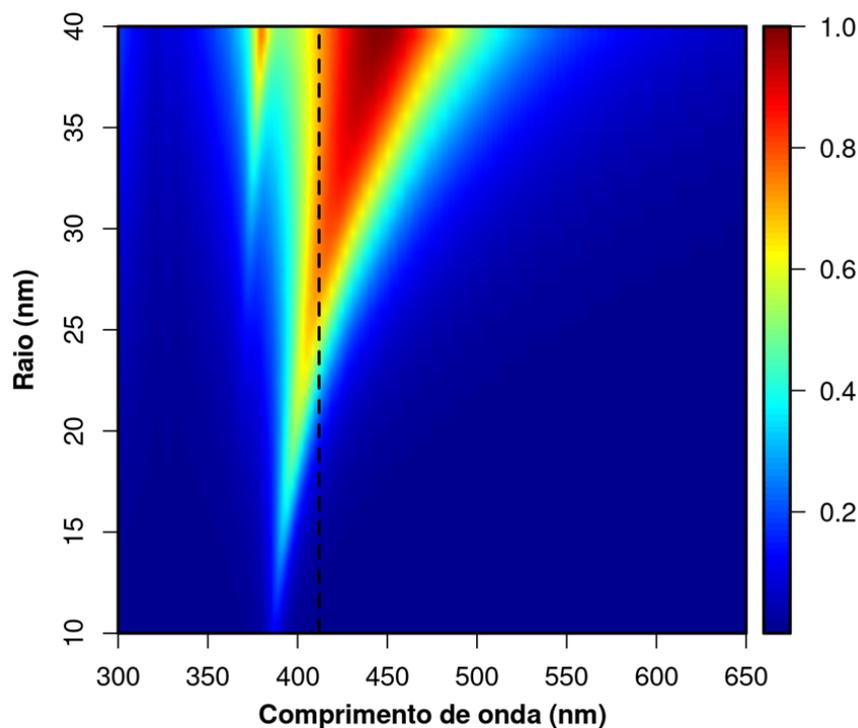
**Figura 17:** Distribuição de tamanhos obtidos por espalhamento dinâmico de luz (DLS) para NEAg.

#### 4.1.1 Simulação da resposta óptica de AgNS

Para a modelagem das nanopartículas responsáveis pelo espectro de extinção experimental da **Figura 16**, foram realizadas simulações de eletrodinâmica clássica através da teoria de Mie, utilizando uma resposta dielétrica local para a prata, ou seja, dependente apenas da frequência da radiação, através do uso de dados experimentais da compilação de Johnson e Christy. [21] Os espectros de extinção foram simulados para nanopartículas esféricas de Ag imersas em água para comparação direta com o espectro experimental. Foram consideradas AgNS de raios no intervalo 10 nm a 40 nm. Os resultados foram compilados na **Figura 18**.

Na **Figura 18** os espectros de extinção são apresentados na forma de um mapa de cor, em que cada cor representa a intensidade de extinção em uma escala normalizada (azul baixa extinção e vermelho elevada extinção de radiação). Os dados são apresentados em função do comprimento de onda da radiação para cada uma das configurações de tamanho (raio). Como é conhecido, o aumento do tamanho das nanopartículas gera um deslocamento da condição de ressonância para maiores comprimentos de onda (como pode ser visualizado pela cor vermelha na figura). Além disso, para partículas maiores (acima de 30 nm de raio) observa-se mais facilmente nos espectros um segundo modo plasmônico na região de comprimentos de onda abaixo de 400 nm, assinatura típica de modos de maior ordem, como o

quadrupolar. [122]



**Figura 18:** Espectros de extinção de nanoesferas de Ag imersas em água com raios variando no intervalo de 10 nm a 40 nm. A linha preta vertical tracejada representa a posição de máximo no espectro de extinção experimental.

Na **Figura 18** foi também destacada a posição de máximo no espectro de extinção experimental da **Figura 16**, através de uma linha tracejada. A comparação entre os espectros simulados e o experimental sugere que há no colóide sintetizado uma predominância de nanopartículas esféricas de *ca.* 25 nm de raio, valor abaixo do sugerido pela análise de raio hidrodinâmico obtido por DLS (**Figura 17**), em *ca.* 45 nm.

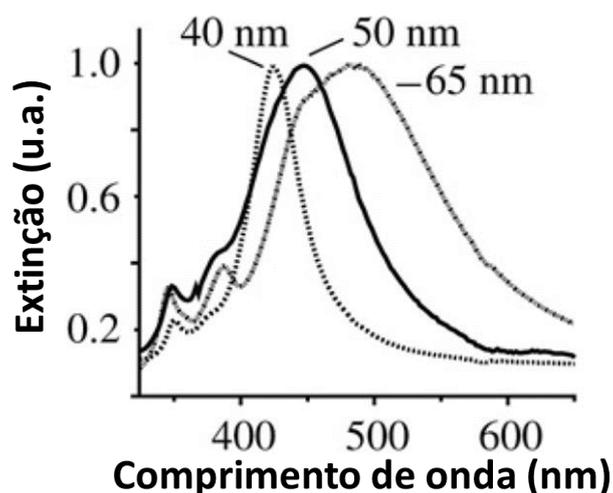
A maior largura de banda no espectro experimental pode ser atribuída a dispersão de tamanhos, conforme sugerido pela distribuição de tamanhos determinada pelo DLS. Uma característica importante observada no espectro experimental é que a banda associada ao modo dipolar das AgNS é assimétrica, com um queda menos pronunciada após o máximo de extinção na região de maiores comprimentos de onda, até *ca.* de 600 nm. A análise da **Figura 18** sugere que este perfil assimétrico é resultado de uma população de partículas maiores que 25 nm de raio obtidas durante o processo de síntese. Tais partículas levam a maiores contribuições no espalhamento, fato que pode ser o motivo do maior valor obtido no DLS para o tamanho médio. Além disso, é importante considerar que agregados de nanoesferas também podem contribuir para a assimetria no espectro de extinção experimental, bem como para o maior valor de raio hidrodinâmico.

## 4.2 Caracterização dos AgNC

### 4.2.1 Caracterização dos AgNC sintetizados - Sistema experimental

O uso de nanoestruturas cúbicas neste estudo reflete uma das mais relevantes propriedades desta morfologia: apresentar uma eficiente separação de cargas. Por apresentar cantos, a geometria cúbica possui a característica de concentrar cargas nos vértices. Tal separação contribui para a formação de dipolos, quadrupolos e distribuições de carga de ordem superior. [122]

As diversas separações de cargas tem um impacto direto no perfil do espectro de extinção do material, conferindo-lhe características distintas e permitindo a identificação da presença de estruturas cúbicas utilizando espectros na região do UV-Visível. A **Figura 19** a seguir mostra os espectros de extinção no UV-Vis para nanopartículas cúbicas de prata com tamanhos diversos. [48]



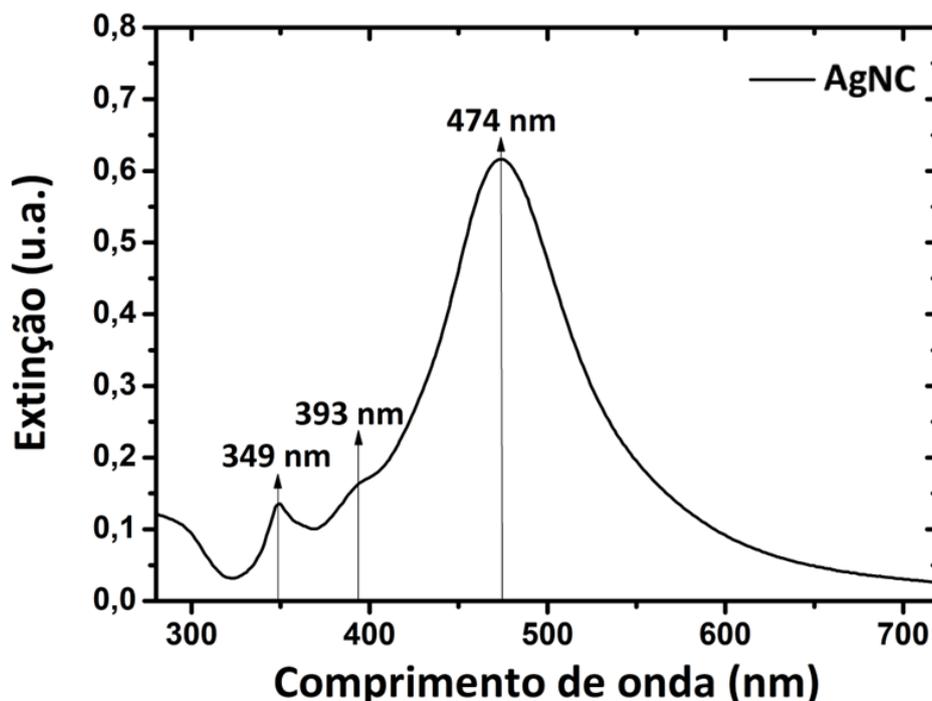
**Figura 19:** Espectros de extinção no UV-Vis para nanopartículas cúbicas de prata com diferentes tamanhos. Modificado com permissão da ref. [48]. Copyright 2024.

Pela **Figura 19**, nota-se que diferentes tamanhos de AgNC podem apresentar importantes alterações no perfil espectral. Em todos, no entanto, é possível perceber a presença de três bandas (e um ombro, no caso de AgNC de 65 nm) que são atribuídas a diferentes modos plasmônicos que os NC podem apresentar. Este perfil característico pode ser utilizado para comparação com o espectro de extinção da síntese de AgNC realizada em laboratório.

A síntese de AgNC foi feita seguindo o protocolo apresentado por Panfilova et. al. [49] com algumas pequenas adaptações nas quantidades, conforme detalhado na seção 3.1.2. Após a conclusão da síntese, o nanomaterial foi armazenado em

tubo Falcon revestido com papel alumínio, a fim de evitar e retardar a aglomeração e oxidação das NPs, protegendo-as da exposição à luz, e em seguida, foi acondicionado em geladeira para armazenamento.

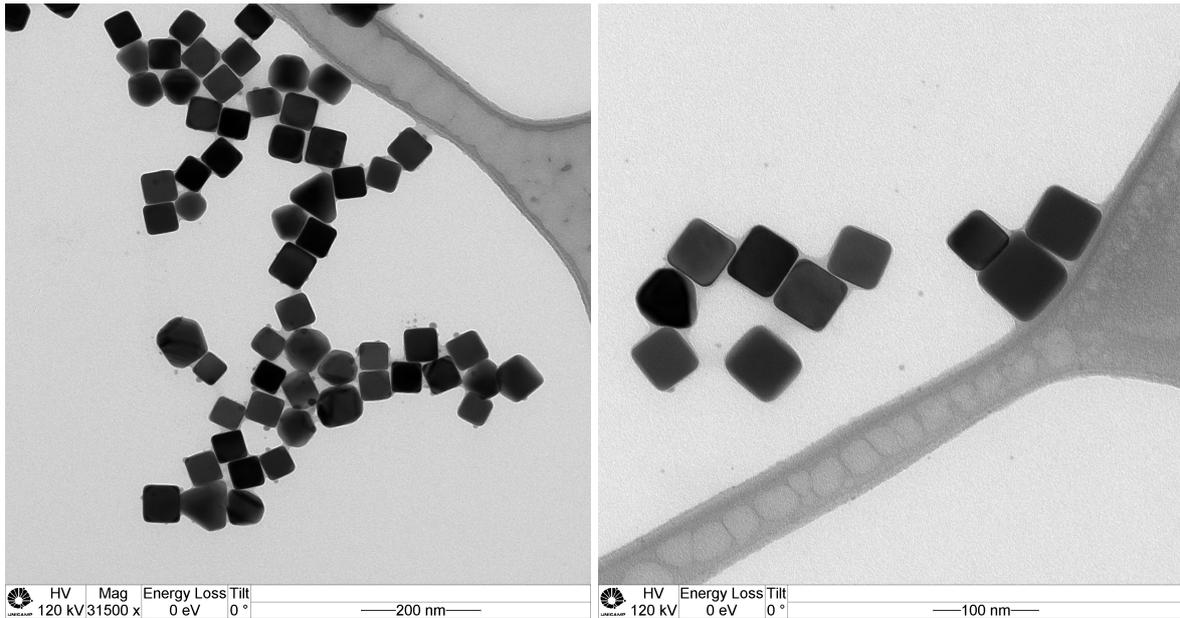
Para confirmar que os AgNC foram obtidos na síntese, foi obtido um espectro de extinção da amostra na região do UV-Vis (**Figura 20**).



**Figura 20:** Espectros no UV-Vis do colóide obtido na síntese de nanopartículas cúbicas de prata.

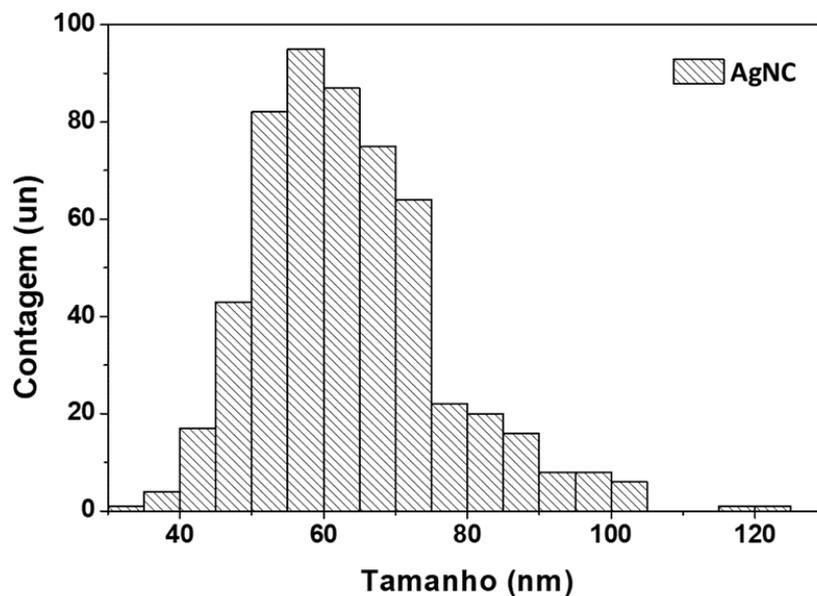
As bandas presentes no espectro de extinção da **Figura 20** são muito similares aos perfis observados na **Figura 19**, o que corrobora a obtenção de NPs cúbicas. As bandas localizadas em 474, 393 e 349 nm podem ser atribuídas, respectivamente, ressonâncias plasmônicas associadas a uma distribuição de carga do tipo dipolar e duas de ordem superior, neste caso, quadrupolos. [48] Nota-se a semelhança do perfil obtido na síntese com algo entre os perfis de 50 e 65 nm apresentados na **Figura 19**, o que leva a crer que a síntese foi capaz de produzir NPs em torno dessa faixa de tamanho.

Para contribuir com a identificação dos nanocubos sintetizados, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Uma análise da **Figura 21** mostra que as NPs obtidas apresentam, em sua maioria, a morfologia cúbica. Há partículas mal formadas e outras morfologias presentes em menor quantidade, porém a composição majoritária das partículas é de cubos com cantos truncados/arredondados.



**Figura 21:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras de síntese de AgNC.

A partir das microscopias, foi realizada a contagem de tamanho dos AgNC. A **Figura 22** mostra o histograma da distribuição de tamanho dos AgNC. O valor foi estimado a partir de 550 medidas de tamanho dos nanocubos, e o valor médio obtido foi de  $60 \pm 13$  nm. Portanto, a estimativa está em completo acordo com a evidência de tamanho sugerida pela análise do espectro de extinção.



**Figura 22:** Histograma da distribuição de tamanho dos AgNC.

Uma outra maneira de calcular o tamanho dos nanocubos foi descrita por Xia. *et al.* [123] Neste caso, a equação 4.1. mostra uma relação entre o tamanho do

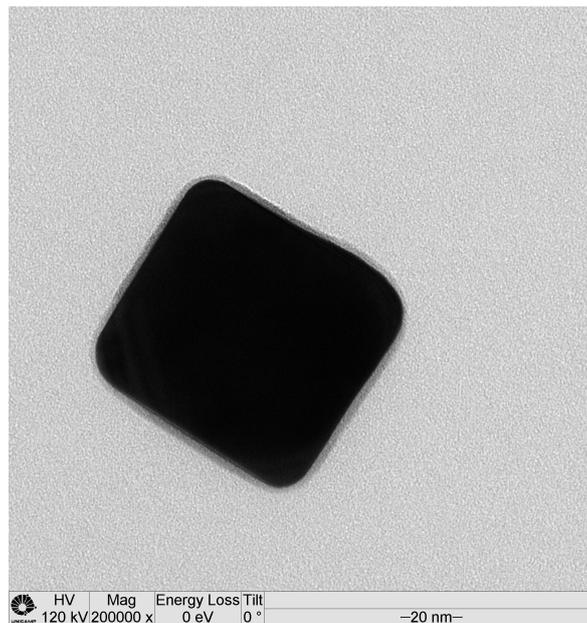
nanocubo, dado por (*l*) e o comprimento de onda do máximo da LSPR (**Figura 20**).

$$\lambda_{\max} = 1.3927(l) + 378.25 \quad (4.1)$$

Através deste cálculo, o tamanho médio obtido para os nanocubos foi de aproximadamente 69 nm, o que está de acordo com o valor previamente citado de  $60 \pm 13$  nm.

#### 4.2.2 Simulação da resposta óptica dos AgNC

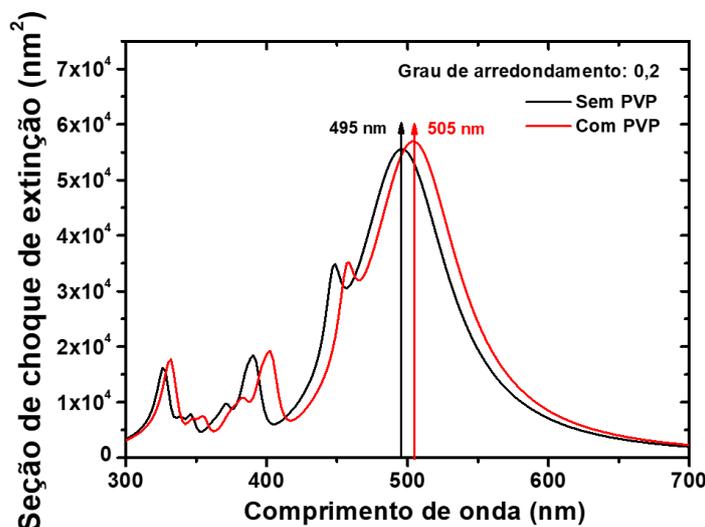
Após toda a caracterização experimental do sistema cúbico, partiu-se para o alinhamento dos parâmetros que seriam utilizados nas simulações, levando em conta que o sistema real pudesse ser representado da melhor forma possível. Nesse intuito, foi utilizado o tamanho médio obtido para os AgNC, e também sabe-se que o PVP forma uma camada de recobrimento em torno das nanopartículas, o que leva a uma pequena contribuição de, aproximadamente, 1 a 2 nm de polímero adsorvido na superfície, como pode ser visto com mais detalhe na **Figura 23**, pela ligeira sombra acinzentada contornando a estrutura cúbica de cor preta.



**Figura 23:** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de um NCAg.

A importância de se ater ao maior número de detalhes relevantes, possíveis e viáveis de simular faz com que o cálculo seja mais realista. O uso do tamanho adequado, por exemplo, implica diretamente na condição de ressonância para o plasmon de superfície. Sendo assim, foi decidido, a princípio, considerar a camada de PVP. Na **Figura 24**, está a comparação entre os espectros de extinção calculados para um sistema de AgNC com grau de arredondamento fixo de 0,2, com e

sem a presença de PVP. A discussão mais aprofundada sobre o grau de arredondamento será feita adiante. Aqui foi escolhido um grau de arredondamento arbitrário apenas para comparação da posição da ressonância de plasmon de superfície.



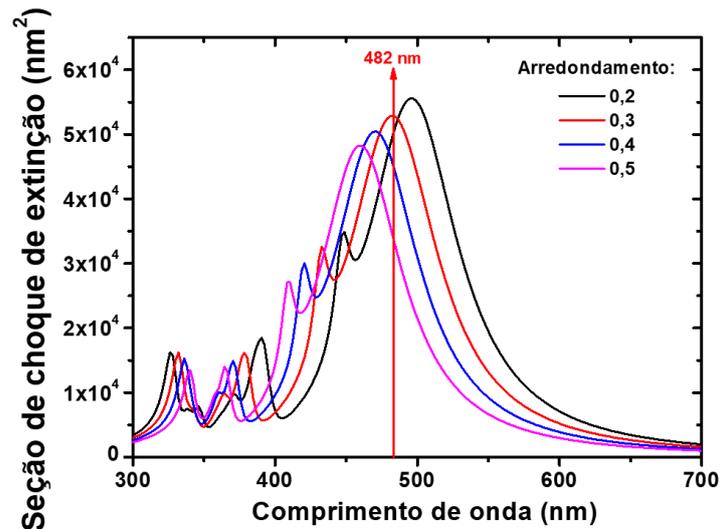
**Figura 24:** Espectros de extinção simulados para sistema de AgNC com e sem camada de PVP em água.

Os espectros simulados através do método BEM apresentam uma boa correspondência com o espectro de extinção experimental. Contudo, as bandas nos espectros simulados são mais definidas e, inclusive, é possível notar uma banda fina em torno de 450 nm que não é fácil de visualizar no dado experimental. Estas diferenças estão relacionadas ao grau de dispersão de tamanho e forma das nanopartículas obtidas experimentalmente. Desta forma, embora o deslocamento de 10 nm pareça relevante do ponto de vista espectroscópico, considerando a complexidade do sistema experimental e o maior custo computacional para a inclusão da camada de PVP, optamos por considerar apenas os dados simulados sem tal camada. É importante destacar que, mesmo com esta consideração, os dados simulados podem ser usados como modelo para representação das propriedades ópticas dos nanocubos, pelo menos do ponto de vista qualitativo (ou semiquantitativo).

Na **Figura 25** temos 4 possíveis graus de arredondamento, de 0,2 a 0,5, não considerando a camada de PVP em torno do cubo. Esta escolha foi feita devido a comparação entre as simulações com e sem a camada de PVP.

Na simulação com a camada do polímero, notou-se que o máximo da banda plasmon ainda estava localizado num comprimento de onda mais distante do sistema real em comparação com as simulações sem a camada de PVP. Neste caso, optou-se por seguir com as simulações utilizando as condições que mais se aproximaram do sistema obtido experimentalmente, ou seja, sem a camada de PVP recobrendo os cubos.

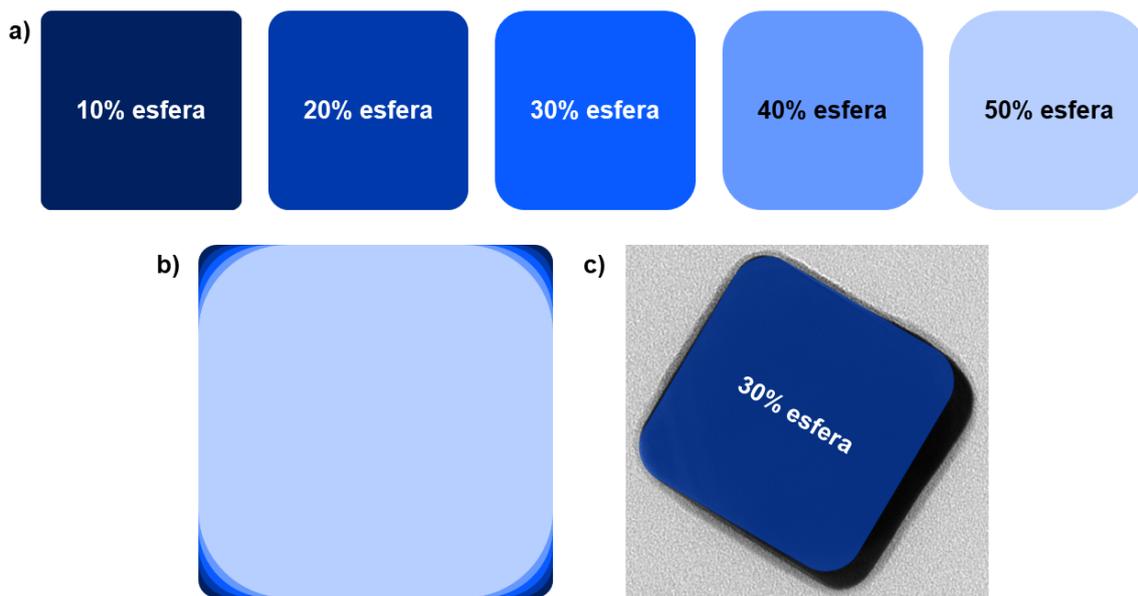
Um resultado quantitativo mais próximo do experimental com a manutenção da camada de PVP poderia ser obtido através da inclusão de correções de difusão de carga na superfície, conhecida como aproximação não-local. Este tipo de simulação inclui uma dependência da função dielétrica com a posição, além da dependência com a frequência. Em geral, observa-se que a inclusão de não-localidade leva a deslocamentos para o azul. Contudo, este tipo de inclusão leva a um maior custo computacional. Novamente, as simulações BEM apresentadas aqui servirão mais como um modelo qualitativo do que quantitativo. [124]



**Figura 25:** Espectros de extinção simulados para sistema de AgNC sem camada de PVP e vários graus de arredondamento.

Ainda sobre a mesma **Figura 25**, percebe-se que o arredondamento que mais se assemelha ao comprimento de onda de ressonância da banda dipolar do sistema experimental é 0,4 em 470 nm (representado pela curva azul). No entanto, deve-se considerar também as imagens de microscopia para não assumir uma morfologia tal que não seja representativa do sistema real.

É possível notar que o grau de arredondamento dos cubos traz uma diferença no comprimento de onda da intensidade máxima de bandas. Para exemplificar melhor o impacto das diferentes contribuições na morfologia, a **Figura 26 a)** mostra como é a representação planejada dos cubos de 0,1 (10%) a 0,5 (50%) de grau de arredondamento. Já nas **Figuras 26 b) e c)**, é possível comparar todos os graus citados juntos (b) e o arredondamento que mais se aproxima do sistema real (c). Nesta última, foi utilizada a microscopia de um cubo que representa a média de morfologia encontrada neste sistema.



**Figura 26:** a) Cubos com diferentes graus de arredondamento, b) Sobreposição dos diferentes cubos e c) Comparação entre o cubo experimental e seu respectivo grau de arredondamento.

Ao analisar a **Figura 23**, é possível notar que o grau de arredondamento dos cubos é sutil, ou seja, ao considerar que o cubo apresenta um grau de arredondamento de 0,3, isto significa que está sendo considerada uma contribuição esférica de 30%. Na **Figura 26 c)** observa-se que, ao sobrepor a microscopia com diferentes graus de arredondamento, a opção que melhor representa é a de 30%. Mesmo que o valor de comprimento de onda do dipolo esteja em 482 nm para este grau de arredondamento, enquanto que o espectro obtido experimentalmente esteja em 474 nm. Novamente, é importante notar alguns pontos para estas diferenças:

- A simulação é simplificada devido à demanda computacional e tenta considerar o maior número de elementos para ser fidedigna;
- Trabalha-se com uma média, e é possível ter cubos com cantos mais e menos arredondados, além de uma menor quantidade de partículas de outras morfologias;
- Não foi feita a inclusão de não localidade e camada de PVP para resultados mais acurados do ponto de vista quantitativo.

Desta forma, concluiu-se que o conjunto de dados a ser utilizado nas simulações seria:

- Tamanho médio do AgNC: 60 nm;
- Grau de arredondamento: 30% ou 0,3;

- Ausência da camada de PVP recobrando os cubos.

## 4.3 Ressonância de Fano

### 4.3.1 Flutuações SERS - Efeito da largura de ressonância

Para explicar a ressonância de Fano, um estudo teórico sobre o sinal Raman/SERS foi proposto com o intuito de observar os perfis e possibilidades em sistemas contendo nanopartículas. Sabe-se que uma das principais características do SERS em termos do mecanismo eletromagnético está diretamente relacionada a ressonância de plasmon de superfície, sendo que as condições de ressonância de *hot spots* impactam diretamente na forma dos espectros SERS em termos de intensidade relativa.

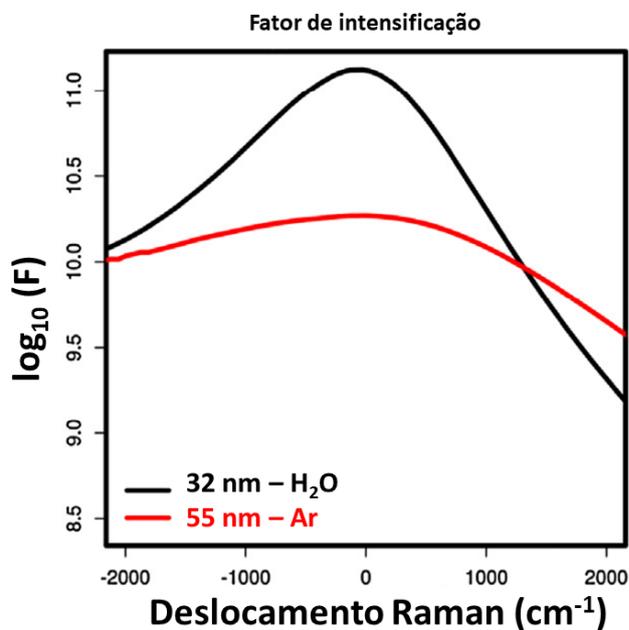
Dos Santos e colaboradores [125, 126] já demonstraram que é possível extrair informações sobre as energias de ressonância e estrutura dos *hot spots* utilizando razões de intensidade anti-Stokes/ Stokes para um determinado modo vibracional, e que elas dependem não só da energia de ressonância, mas também da largura da ressonância, já que a faixa do espectro SERS é bastante estreita em relação à faixa típica em que as bandas plasmônicas são observadas. Portanto, a forma de um espectro SERS é mais sensível a ressonâncias plasmônicas mais estreitas.

Para exemplificar o impacto da largura de ressonâncias no espectro SERS, é possível utilizar um modelo simples de *hot spot* com dímeros de nanoesferas de prata. Considere dois sistemas, um composto por dímero de nanoesferas de raio 32 nm imersas em água, e outro com nanoesferas de 55 nm de raio imersas em ar. As escolhas de tamanhos e ambiente dielétrico foram feitas para produzir duas larguras de ressonância na mesma frequência de ressonância (633 nm). O intuito deste primeiro sistema proposto é ter duas ter duas bandas de ressonância com seu máximo de intensificação na mesma região, mas com larguras distintas para analisarmos qual o impacto da largura de ressonância na resposta SERS. Para tal, foi necessário propor esferas de tamanhos diferentes em ambientes químicos diferentes.

Os resultados das simulações utilizando a Teoria Generalizada de Mie para o fator de intensificação eletromagnética do SERS ( $F$ ), calculado nos centros dos *hot spots* em termos da aproximação  $E^4$ , [125, 127, 128] são mostrados na **Figura 27** (aqui foi considerado um *laser* de excitação em 633 nm para os espectros Raman/SERS).

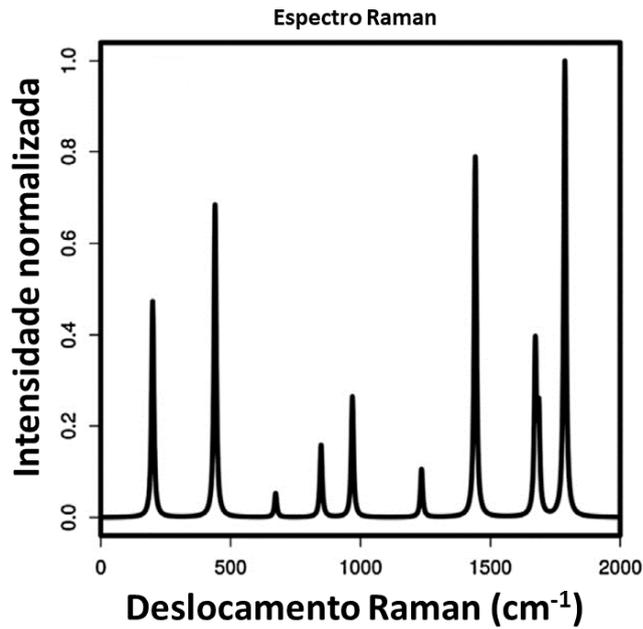
Pode ser observado que os dois sistemas possuem larguras de banda de ressonância bem distintas, principalmente devido à grande contribuição de relaxação radiativa no caso do dímero maior (nanoesferas de 55 nm em ar). [129]

Como ambas as ressonâncias estão centradas em um deslocamento Raman zero, não deveria ser observada nenhuma alteração em relação ao caso normal de Raman para as razões de intensidades entre anti-Stokes e Stokes. Portanto, a partir de agora, será analisado apenas o efeito no lado de Stokes do espectro de SERS.



**Figura 27:** Fator de intensificação eletromagnética do SERS (F) calculado para dímeros de esferas em ar e água.

Para entender o efeito das diferentes larguras de banda de ressonância do fator de intensificação num espectro Raman/ SERS, foi proposta uma molécula hipotética com espectro Raman construído a partir da soma de funções Lorentzianas com 10 cm<sup>-1</sup> de largura, como mostra a **Figura 28**. As frequências e intensidades foram escolhidas de forma randômica dentro do intervalo de 0 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

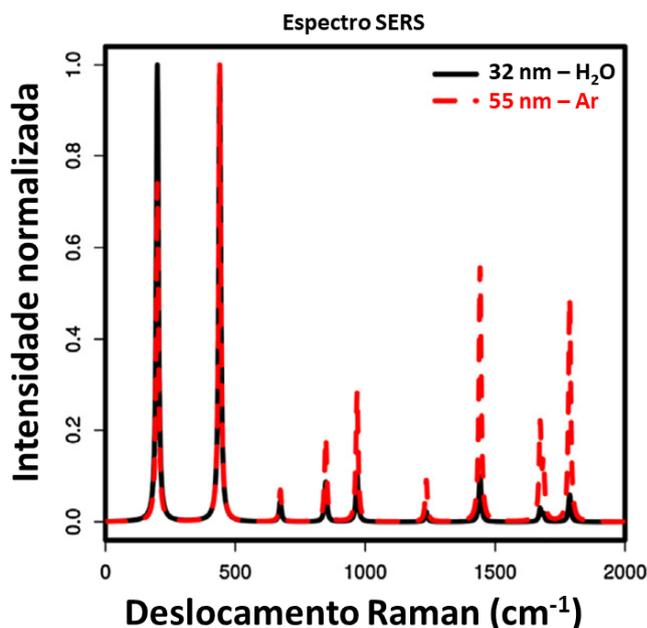


**Figura 28:** Espectro Raman da molécula hipotética simulado a partir de funções Lorentzianas.

Pode-se considerar que a intensidade SERS da molécula hipotética ao ser adsorvida em cada um dos *hot spots* pode ser dada pela equação 4.2:

$$I_{SERS} = I_{Raman}F \quad (4.2)$$

O resultado da aplicação da equação 4.2 para cada *hot spot* está na **Figura 45**. Para simplificar a comparação os dados são apresentados com as intensidades SERS normalizadas pela banda mais intensa.



**Figura 29:** Efeito da largura de ressonância na intensidade relativa das bandas SERS para espectro de molécula hipotética.

Como as duas ressonâncias estão centralizadas no deslocamento Raman igual a zero, as bandas de baixa frequência vibracional são preferencialmente intensificadas para os dois tipos de *hot spots* (dímeros de 32 nm e de 55 nm). No entanto, o efeito é mais pronunciado para o *hot spot* formado pelas nanoesferas de 32 nm, o qual também se observa uma diminuição na intensidade de banda quando se aumenta a frequência (maiores deslocamentos Raman, como exemplo a inversão das intensidades relativas entre as bandas a 200 e 1790  $\text{cm}^{-1}$ ).

Para o *hot spot* de nanopartículas maiores, mesmo que seja possível observar uma intensificação preferencial de bandas de frequência mais baixa, o espectro resultante mostra uma maior semelhança com o espectro Raman simulado na **Figura 28**. O que indica que praticamente não há uma preferência significativa de intensificação de bandas quando o sistema (nanopartícula + ambiente químico) proporciona uma ressonância mais alargada (dímeros de 55 nm em água).

Neste modelo ilustrativo, o comprimento de onda de ressonância foi fixado em 633 nm. Se fosse realizada a simulação para outra configuração, na qual o comprimento de onda de ressonância é deslocado para o lado de Stokes, poderia ser obtida uma forma de espectro SERS diferente. Este exemplo simples mostra o potencial do espectro SERS para investigar ressonâncias de campo próximo de nanopartículas plasmônicas. É importante ressaltar que, neste modelo simples, a molécula é descrita por uma estrutura pontual sem detalhes, e, portanto, não foram consideradas regras de seleção de superfície [130–132] que podem desempenhar um papel importante na forma final do espectro SERS devido à orientação molecular

em relação à superfície. Além disso, os efeitos de contribuição química [133–136] não são considerados neste modelo. No entanto, a comparação das formas dos espectros SERS de moléculas em *hot spots* distintos pode ser interpretada em termos do mecanismo eletromagnético, com uma contribuição mais marcante para o sistema com uma ressonância mais estreita, conforme indicado pelo modelo acima. Desta forma, neste trabalho serão utilizadas medidas SERS para determinadas espécies moleculares para sondar o perfil de ressonância em nanoestruturas cúbicas. A atenção especial está na possibilidade de investigar acoplamentos entre modos plasmônicos de diferentes nanopartículas. O acoplamento de interesse (Fano) será descrito com mais detalhe a seguir.

### 4.3.2 Flutuações SERS - Efeito da variação de geometria

Ao considerar um experimento típico de SERS em que as nanopartículas metálicas são depositadas sobre um substrato de suporte, cada área da superfície apresenta uma distribuição de *hot spots* com diferentes propriedades de ressonância. Portanto, se uma medida de mapeamento for realizada, deve-se esperar uma flutuação na forma do espectro SERS na área mapeada. O grau de flutuação pode depender de várias variáveis, como: composição do metal, comprimento de onda de excitação, geometria média e sua largura da distribuição das nanopartículas, acoplamento eletromagnético entre as nanopartículas e o substrato dielétrico subjacente e, por fim, a densidade de *hot spots*.

Dado que o estudo do sistema completo envolve um alto grau de complexidade pelo grande número de variáveis, como as diferentes morfologias minoritárias formadas em síntese, os *gaps* de tamanhos variados além das variáveis já citadas acima, nesta parte do trabalho, foi escolhido estudar a variação da geometria média de partículas e seu impacto nas flutuações SERS como uma possível rota para investigar as propriedades de ressonância de campo próximo. Foram utilizadas nanoesferas de prata - AgNS - e nanocubos de prata - AgNC.

O primeiro estudo foi avaliar o perfil do espectro de extinção para os dois sistemas. A **Figura 30** mostra os espectros experimentais para AgNC e AgNS. Inicialmente, o que mais chama a atenção é a diferença entre os perfis espectrais, mostrando que os dois sistemas apresentam características ópticas muito distintas. O espectro em vermelho mostra um comportamento característico do perfil da ressonância de plasmon dipolar de nanoesferas de 50 nm de diâmetro centrado em 415 nm, condizente com a literatura [125].

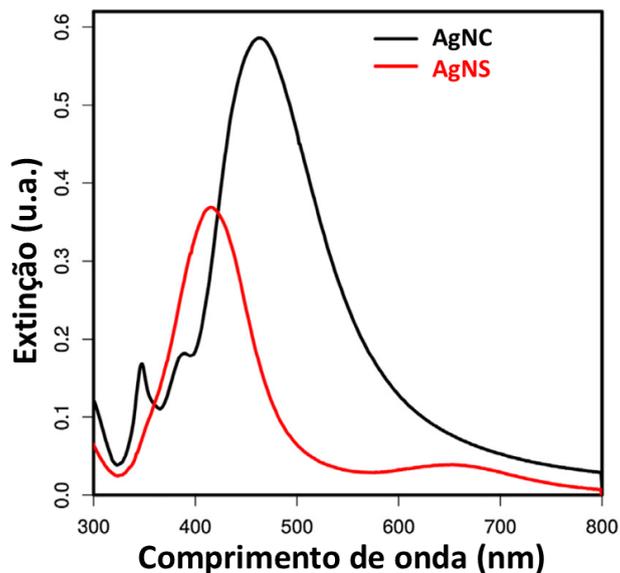


Figura 30: Espectros de extinção experimentais para AgNC e AgNS.

As bandas alargadas presentes nos espectros experimentais são esperadas devido a diferença de tamanho de nanopartículas, e possivelmente de morfologia obtidos na síntese, e a segunda banda de baixa intensidade pode estar associada à formação de agregados de nanopartículas. [125]

A ressonância de plasmon para os nanocubos de prata mostrou uma forte correlação com cubos de cantos arredondados com 55 nm imersos em água. O processo de encontrar o melhor arredondamento e tamanho de partícula já foi descrito anteriormente na seção 4.2.2. Ele foi utilizado aqui para encontrar os melhores parâmetros que representassem da melhor forma possível o resultado experimental. Lembrando que o grau de arredondamento real pode ser observado pelas **Figuras 21 e 23** (Microscopia de transmissão dos AgNCs).

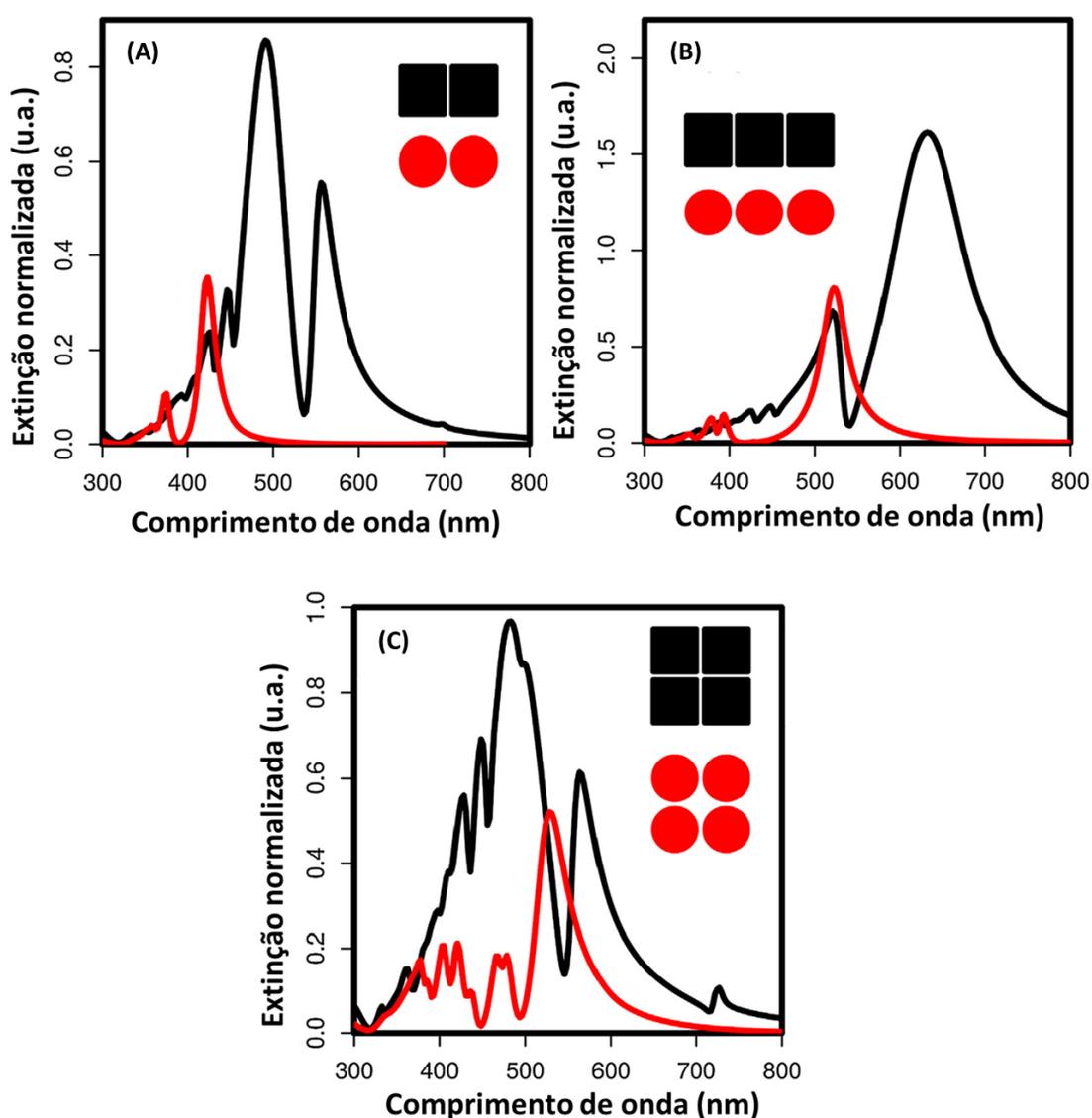
A presença de cantos arredondados nos cubos provoca uma quebra de simetria já descrita pela literatura. [137] Nestes casos, os modos de ressonância de plasmon podem apresentar múltiplas ordens (dipolos e quadrupolos), com distribuição de cargas concentradas em vértices e arestas, além de cargas nas faces (dipolo mais intenso).

### 4.3.3 Simulação da resposta óptica de agregados de AgNC e AgNS

As diferenças entre as propriedades ópticas observadas nos espectros de AgNS e AgNC individuais levam a em respostas ópticas diferentes dos *hot spots* de cada tipo de nanopartícula. Para avaliar tais diferenças, propõe-se um estudo teórico através de simulações BEM, de agregados de AgNS e AgNC. As nanopartículas estão em vácuo, com *gap* de 1 nm entre elas, e com polarização de campo elétrico

paralela ao eixo principal do agregados. A consideração das nanopartículas em vácuo foi feita para posterior comparação com espectros SERS obtidos de AgNC em ar como meio dielétrico.

A **Figura 31** mostra algumas combinações de NPs simuladas. Foram selecionadas 3 possibilidades que mais contribuem para um sistema real: dímeros, trímeros (agregados de 3 partículas alongadas) e tetrâmeros (agregados com 4 partículas e múltiplos pontos de contato). Neste caso, não estão sendo consideradas as configurações vértice-vértice ou face-vértice que também podem aparecer experimentalmente em menor proporção. Uma discussão sobre estas geometrias será feita mais adiante através da análise de espectros de espalhamento obtidos pela técnica *Dark Field*.



**Figura 31:** Comparação do espectro de extinção teórico para diferentes arranjos de AgNC e AgNS. (A) dímeros, (B) trímeros e (C) tetrâmeros.

Nota-se que há diferenças significativas para cada um dos arranjos. Para dímeros e trímeros de nanoesferas, o perfil Lorentziano se apresenta bem definido marcando o acoplamento de modo plasmônico dipolar, apenas no arranjo com 4 NPs há um pequeno desvio. Nos agregados cúbicos, aparece uma queda abrupta no acoplamento de ressonância dipolar, característico da ressonância de Fano. Ela surge da interferência destrutiva entre modos plasmônicos claros e escuros. [138–143]

A interferência de Fano pode ser originada da interação de um dipolo (campo claro) com modos de ordem maior como quadrupolo (campo escuro) induzidos pela quebra de simetria originada pela presença de um substrato dielétrico subjacente. [139] Mas também pode ser observada em agregados de nanopartículas metálicas. [137, 144, 145] Foi mostrado pela literatura que dímeros de AgNC com cantos arredondados tem uma quebra do modo plasmônico dipolar em comparação com AgNC de cantos e bordas bem definidas. [80]

Foi mostrado posteriormente que esta quebra de simetria é causada por uma interferência destrutiva entre o acoplamento plasmônico dipolar (modo claro) e o modo plasmônico do tipo cavidade de Fabry-Perot (modo escuro), esta última pode ser observada na **Figura 31a** em 530 nm. Note que a posição dessa queda abrupta não muda com a variação da geometria de agregado, visto que ela é dependente apenas da área da face dos AgNC e da distância entre eles (*gap*). Estes valores não foram alterados nas simulações. Em contrapartida, o modo claro dipolar é muito dependente da geometria do agregado, apresentando mudança e alargamento na banda de ressonância.

Observa-se que a modificação produzida pela queda abrupta (Fano) leva à formação de "duas ressonâncias" com características diferentes em termos de comprimento de onda de espalhamento máximo e larguras. Curiosamente, uma ressonância mais estreita pode ser observada tanto nos lados de comprimento de onda mais baixo quanto mais alto da queda abrupta, dependendo da estrutura do agregado. Deve-se enfatizar que essa característica também depende do tamanho da partícula e dos *gaps*, ambas as propriedades podem apresentar uma distribuição de valores em condições experimentais.

Um detalhe que chama a atenção é a presença de uma segunda ressonância de Fano acima de 700 nm em **Figura 31c**. É possível observar uma banda sutil próxima a 700 nm superposta pela banda do dipolo em **Figura 31a** e **Figura 31b**. Este modo pode ser atribuído a um modo de *gap* de mesma simetria do modo claro dipolar do dímero (**Figura 31a**) [145] e aqui, não há interferência destrutiva. Essa situação é de certa forma alterada no caso de quatro partículas (**Figura 31c**). Para essa geometria, o vetor de polarização incidente é paralelo a duas faces adjacentes de AgNC. Pode-se pensar nesse sistema como dois paralelogramos lado a lado cuja polarização está ao longo do seu eixo principal. Nessa situação, interações

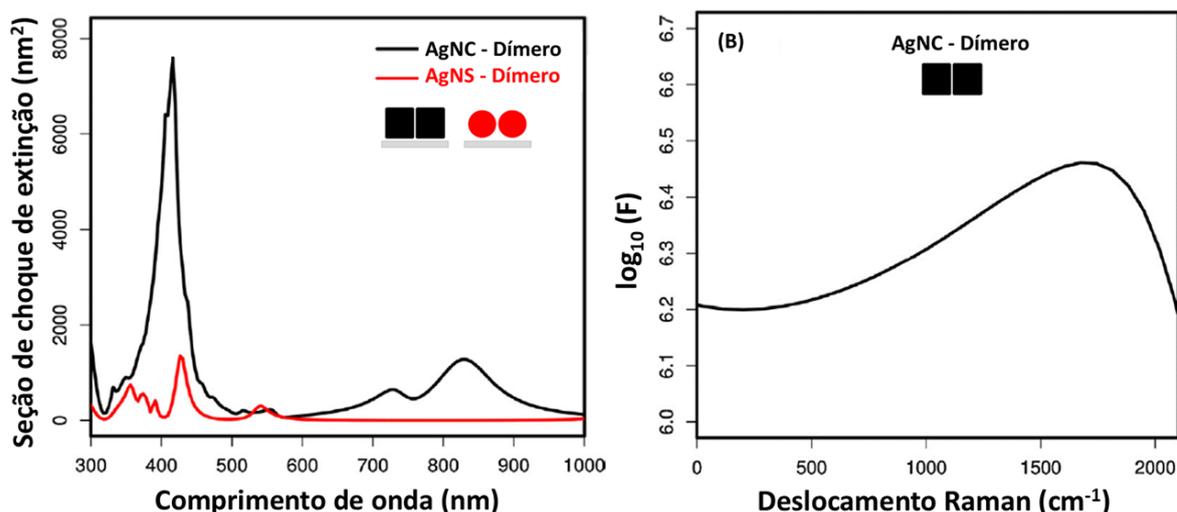
destrutivas lado a lado podem ocorrer. [146] Elas podem contribuir para mudanças parciais de fase entre os modos dipolar e de *gap*, resultando em interferências.

Os resultados acima sugerem que, devido à presença de ressonâncias de Fano, ou seja, a observação de ressonâncias estreitas, uma forte flutuação da forma do espectro SERS pode ser observada para moléculas próximas à superfície de agregados de AgNC. O objetivo agora será buscar evidências experimentais dessas flutuações.

#### 4.3.4 Resposta óptica SERS teórica-experimental para AgNC e AgNS depositados em Si

##### 4.3.4.1 Resposta teórica

Com o objetivo de obter uma variabilidade de agregados, AgNC e AgNS foram depositados em slides de silício. Antes de avaliar a parte experimental, foi feita uma análise utilizando simulações BEM de dímeros de cubos e esferas de prata depositados em superfície de Si previamente tratado. Nestas simulações, o *gap* entre os dímeros foi de 1 nm, enquanto que o *gap* entre as NPs e o Si foi de 0,5 nm. Os resultados para o espectro de espalhamento e o fator de intensificação (F) estão na **Figura 32**. O fator de intensificação (F) é apresentado na escala de deslocamento Raman assumindo uma excitação de *laser* incidente em 633 nm.



**Figura 32:** Simulação BEM para dímeros de AgNC e AgNS sobre substrato de silício (A) espectro de espalhamento e (B) perfil do fator de intensificação (F) em escala de deslocamento Raman.

Os espectros de espalhamento para dímeros na superfície de Si mostram diferenças consideráveis em relação aos espectros na ausência de um substrato de Si (**Figura 31a**). A presença de um substrato subjacente leva à formação de interações dipolo-imagem, [147] que resultam em interferências destrutivas e construtivas

para modos cujos vetores de polarização são, respectivamente, paralelos e perpendiculares à superfície. O resultado dessas interações pode ser observado na **Figura 32a**, onde o acoplamento proveniente de modos dipolares (paralelos à superfície) de cada dímero (ressonâncias de comprimento de onda mais longo) apresenta intensidade mais baixa do que os modos em comprimentos de onda mais baixos (próximos de 400 nm), que apresentam contribuições de modos de ordem superior das partículas individuais. Esses modos ganham intensidade devido à interação em fase com a imagem no Si. [148]

Um ponto importante sobre os resultados da **Figura 32** é que a interferência de Fano ainda está presente (com um mínimo menos marcado) no caso de AgNC sobre Si e é observada próxima a 633 nm, o comprimento de onda de excitação utilizado nos experimentos de SERS discutidos a frente. Note que o dímero de AgNS não apresentam interferência de Fano, e o comprimento de onda de ressonância está distante de 633 nm, sugerindo um desempenho inferior para tais partículas em termos de intensificação SERS.

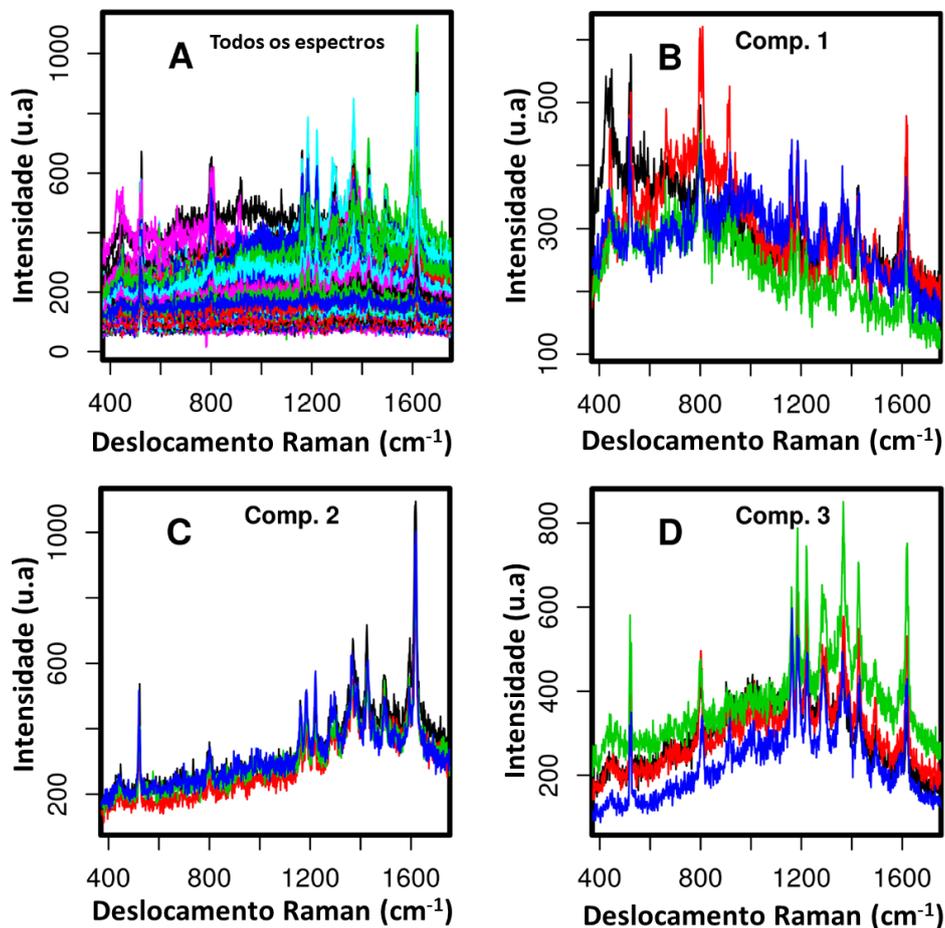
Ao levar em conta tal comprimento de onda de excitação para as medidas de SERS, observa-se que a ressonância de Fano para o dímero de AgNC sobre Si está localizada no lado Stokes do espectro SERS. Portanto, pode-se prever que uma amostra preparada a partir de tais AgNC depositadas em Si pode produzir uma forte flutuação nos espectros de SERS, dependendo da estrutura do agregado (**Figura 31**).

A **Figura 32b** mostra o espectro do fator de intensificação na escala do deslocamento Raman para apresentar o efeito de uma ressonância estreita no lado Stokes do espectro SERS de uma molécula no centro do *hot spot*. Para uma melhor correlação com os espectros SERS experimentais, a escala do espectro foi alterada para uma escala de deslocamento Raman, assumindo a referência da escala ( $0 \text{ cm}^{-1}$ ) como sendo o comprimento de onda 633 nm. Conforme pode ser observado, o fator de intensificação apresenta um aumento até aproximadamente  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , após o qual um declínio acentuado pode ser notado, devido à interferência de Fano. O espectro de intensificação para as nanoesferas de Ag, contudo, não revelam contribuições importantes nesta faixa de deslocamento Raman. A análise acima sugere que AgNC são sistemas ideais para demonstrar as características de ressonância de campo próximo nas flutuações espectrais das intensidades SERS.

#### 4.3.4.2 Resposta experimental para AgNC

Após uma avaliação do ponto de vista teórico sobre a interação das nanopartículas com a superfície de silício, a próxima etapa foi analisar os espectros SERS para uma molécula sonda depositada na superfície dos AgNC, visto que este sistema teve melhor desempenho na observação de ressonância de Fano.

A molécula sonda selecionada nesta etapa foi o Verde Brilhante (VB). Os espectros SERS e exemplos de espectros estão na **Figura 33**. O tratamento de dados dos mapeamentos obtidos foi realizado utilizando MCR-ALS. O resultado deste processamento está na **Figura 34**.



**Figura 33:** (A) Mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com NCAg. (B-D) Espectros representativos das maiores "concentrações" das componentes obtidas por OPA - Comp. 1, Comp. 2 e Comp. 3.

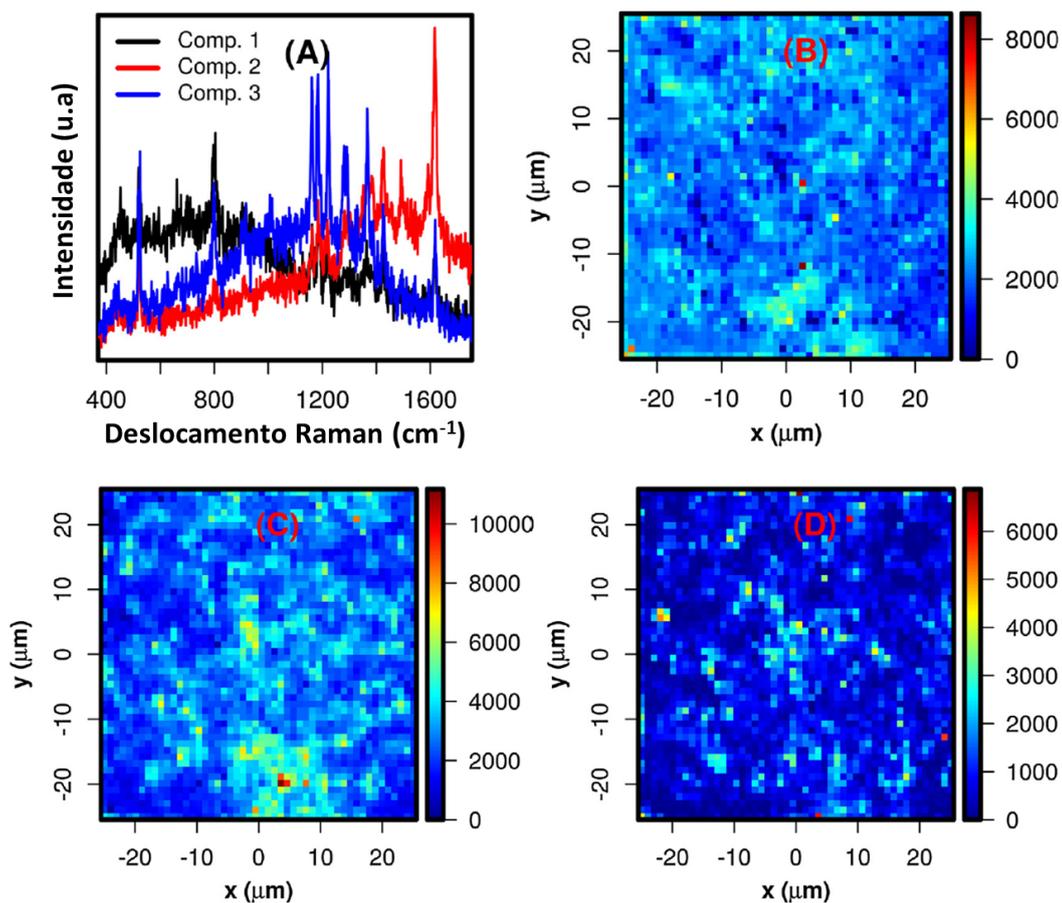
A **Figura 33a** mostra todos os espectros obtidos em um mapeamento experimental. Nota-se uma grande flutuação de intensidades (absolutas e relativas) entre os espectros.

Através da análise MCR-ALS (**Figura 34**), foi possível identificar três componentes a partir dos quais cada espectro na matriz de dados poderia ser descrito como uma combinação linear com as concentrações como coeficientes. A componente contendo informação sobre as variáveis (associadas aos espectros) é estimada através do algoritmo de análise de projeção ortogonal (OPA). Foram selecionadas 3 componente e a seleção de mais componentes na análise OPA apenas introduz espectros ruidosos ou espectros que claramente poderiam ser descritos por combinações lineares dos primeiros três componentes.

Os três formatos de perfis (componentes) estão destacados nas **Figuras 33b, c e d**. Neles são apresentados também alguns espectros que mostram as maiores correlações com as componentes 1, 2 e 3 do OPA que estão na **Figura 34**.

Na **Figura 34a** estão as componentes puras recuperadas da matriz de dados, e na **Figura 34b, c e d** a distribuição de “concentração” para cada componente.

Os perfis de concentração apresentados na **Figura 34b, c e d** mostram uma correlação mínima entre a distribuição espacial de cada um dos componentes selecionados no MCR, sugerindo que é possível tratar cada espectro nos dados como uma combinação desses três espectros. A banda em  $520\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao espalhamento Raman do substrato de silício, e pode ser usada como referência para a intensificação SERS. Além disso, deve-se mencionar que os espectros na **Figura 34a** não são apresentados na escala de intensidade real, mas são apresentados como vetores normalizados. As informações de intensidade estão contidas no parâmetro de concentração.



**Figura 34:** Análise MCR dos mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNC. (A) Componentes puras recuperadas (espectros SERS), (B), (C) e (D) Mapas de distribuição das “concentrações” das componentes 1, 2 e 3, respectivamente.

Como pode ser visto na **Figura 34a**, podem ser identificadas formas de espectro

SERS muito distintas. Os espectros representados pelas linhas preta e vermelha descrevem intensificações preferenciais em deslocamentos Raman mais baixos e mais altos, respectivamente, enquanto o espectro em azul representa uma intensificação preferencial em deslocamentos Raman intermediários. Todos esses casos mostram intensificações em uma faixa espectral muito estreita (cerca de 300–400  $\text{cm}^{-1}$ ), o que está em muito bom acordo com a discussão da **Figura 32b**. Na verdade, apesar do deslocamento Raman ser onde o máximo de intensificação é observado, a forma do espectro em azul na **Figura 34a** mostra uma forte correlação com a forma do fator de intensificação da **Figura 32b**, onde também pode ser observado um ligeiro aumento das intensidades SERS até 1200–1300  $\text{cm}^{-1}$ , após o qual pode ser observada uma diminuição acentuada das intensidades SERS. Surpreendentemente, uma assimetria muito semelhante pode ser observada neste espectro experimental e no fator de intensificação simulado. É possível notar que, no caso do resultado simulado, o espaço entre as superfícies foi escolhido arbitrariamente e não reflete necessariamente as condições experimentais.

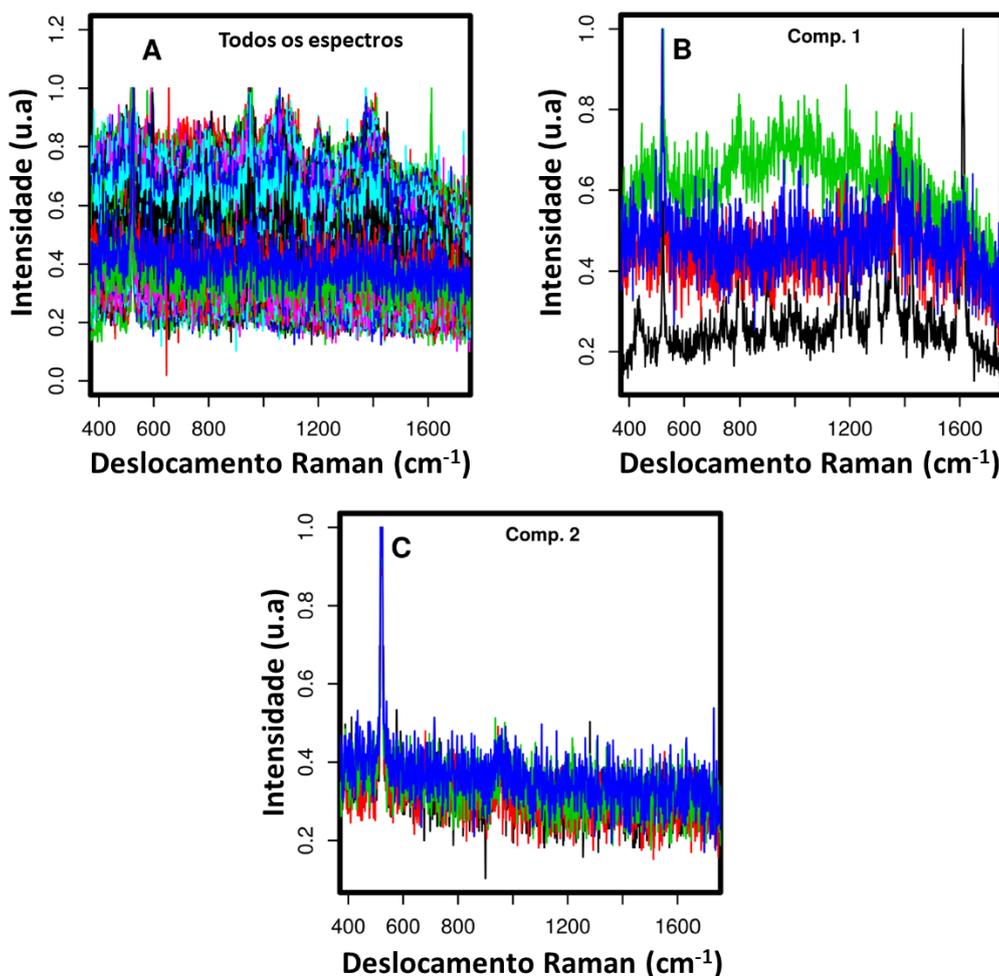
Mesmo assim, é observada uma notável semelhança entre os dados experimentais e a simulação. O resultado experimental indica uma forte flutuação na forma do espectro SERS do VB, o que está em boa concordância com o esperado após a discussão das **Figuras 31 e 32**, mostrando que o SERS é uma sonda extremamente sensível para investigar o perfil de ressonância de campo próximo de agregados de NCAg.

Os espectros apresentados na **Figura 34a**, especialmente o componente 2, mostram que não apenas as bandas SERS apresentam flutuações que podem ser interpretadas em termos de ressonâncias de campo próximo, mas também um fundo subjacente mostra o exato mesmo perfil. O fundo SERS tem sido objeto de intensa discussão na literatura, e os resultados apresentados neste trabalho estão de acordo com uma grande quantidade de evidências de que é uma observável intrínseca no SERS [149–151], que recentemente tem sido interpretada em termos de espalhamento inelástico de luz pelo metal [152].

A interpretação correta da estrutura do agregado responsável por cada forma de espectro não pode ser feita até este ponto, uma vez que uma relação detalhada entre estrutura e atividade [153] deveria ser realizada para este sistema específico. No entanto, os resultados aqui apresentados demonstram que o SERS é uma técnica poderosa para caracterizar os perfis de ressonância de campo próximo, não acessíveis por outras técnicas poderosas, como a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), que contém informações sobre a densidade local de estados no sistema plasmônico [154, 155].

#### 4.3.4.3 Resposta experimental para AgNS

A conclusão da discussão é feita em termos do comportamento do sinal SERS para VB em AgNS suportadas em substrato de silício. A **Figura 35** mostra os espectros de um dos mapeamentos do VB, os dois formatos de perfis (Comp. 1 e Comp. 2) e alguns espectros que mostram as maiores correlações com tais componentes do OPA que estão na **Figura 36**.



**Figura 35:** (A) Mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNS. (B) e (C) Espectros representativos das maiores "concentrações" das componentes obtidas por OPA - Comp. 1 e Comp. 2.

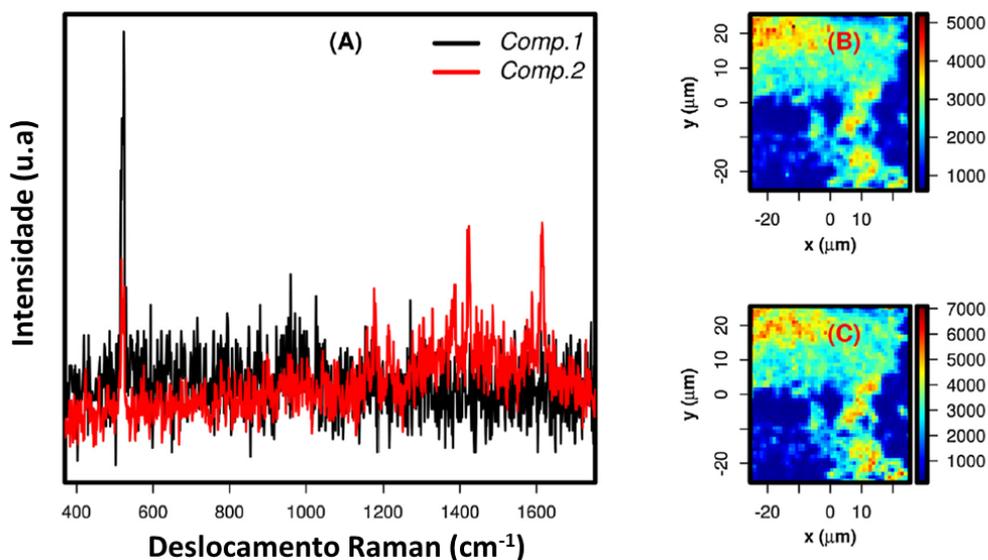
A **Figura 32a** sugere que as intensidades de SERS em tais sistemas devem ser muito pequenas uma vez que as ressonâncias de plasmon estão distantes do comprimento de onda de excitação. Isso é de fato observado no experimento, como mostrado na **Figura 36a**, em que a maioria dos espectros coletados são de baixa relação sinal/ruído.

Neste caso, apenas duas componentes relevantes no MCR-ALS foram encontradas para descrever os dados experimentais, que são espectros muito ruidosos.

Na verdade, apenas a componente 2 (linha vermelha) parece mostrar alguma contribuição em torno de 1400 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao VB.

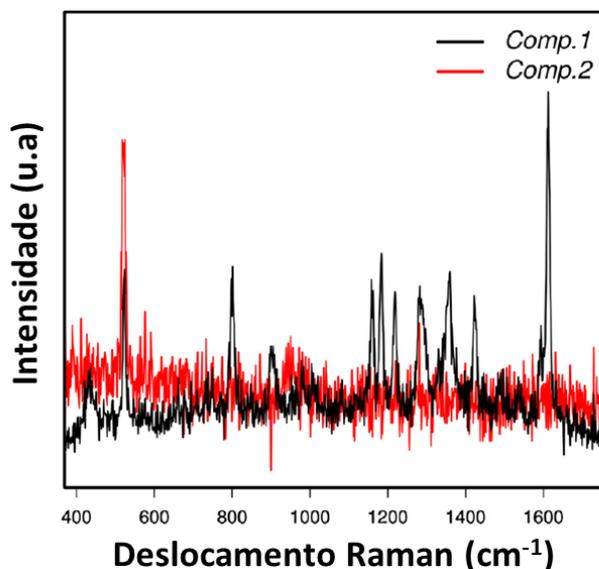
As **Figuras 36b** e **c** mostram a distribuição espacial do parâmetro de concentração. Diferentemente do caso de NCAg, é possível observar que os perfis de concentração para cada componente estão muito correlacionados, e apresentam densidades muito altas em algumas áreas da superfície mapeada, enquanto densidades muito baixas em outras áreas.

Isso resulta da área escolhida para obter os espectros de SERS, que claramente é uma região com grandes aglomerados de partículas. Esse procedimento aumenta a probabilidade de ter *hot spots* cujas ressonâncias estão mais próximas do comprimento de onda de excitação. Os problemas com este procedimento são que os *hot spots* resultantes apresentam menores intensificações de campo [156] (o que é compensado pelo grande número de *hot spots*) e que as informações sobre *hot spots* individuais são perdidas, o que significa que, neste sistema é ainda mais difícil uma análise de interpretação dos dados experimentais através de alguma relação estrutura-atividade entre os agregados de nanopartículas e os sinais SERS.



**Figura 36:** Análise MCR-ALS dos mapeamentos SERS de VB em substrato de Si com AgNC. (A) Componentes puras recuperadas (espectros SERS), (B) e (C) Mapas de distribuição das "concentrações" das componentes 1 e 2, respectivamente.

Dado que os espectros de SERS apresentam intensidades muito baixas, as medidas foram realizadas na região aproximada com uma solução aquosa de VB (concentração de  $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ). A adição de água desloca a ressonância de plasmon em direção ao vermelho (maiores comprimentos de onda), e deve contribuir para observar espectros mais intensos. A **Figura 37** mostra as duas primeiras componentes do MCR-ALS observadas para este experimento.



**Figura 37:** Componentes puras recuperadas (espectros SERS) pela análise MCR-ALS do mapeamento SERS de solução aquosa de VB com concentração de  $1,0 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> depositado em substrato de Si com AgNS.

Conforme pode ser visto na **Figura 37**, a componente 2 do OPA apresenta assinaturas espectrais que podem ser atribuídas ao VB, com uma razão sinal-ruído muito maior, o que está de acordo com a análise esperada a partir da simulação. No entanto, ao contrário do caso de AgNC, apenas um espectro na área mapeada apresenta o comportamento mostrado na **Figura 37** (como indica a **Figura 35**), o que é uma evidência de menor eficiência desse sistema na amplificação do sinal SERS do VB em comparação com AgNC.

No entanto, a análise acima sugere que esse espectro é obtido a partir de múltiplos *hot spots* e, portanto, espera-se que a ressonância média seja larga, amplificando assim todo o intervalo do espectro de SERS (Eq. 4.2), o que parece ser o caso se comparada a forma do espectro de SERS da **Figura 37** com os espectros na **Figura 34**.

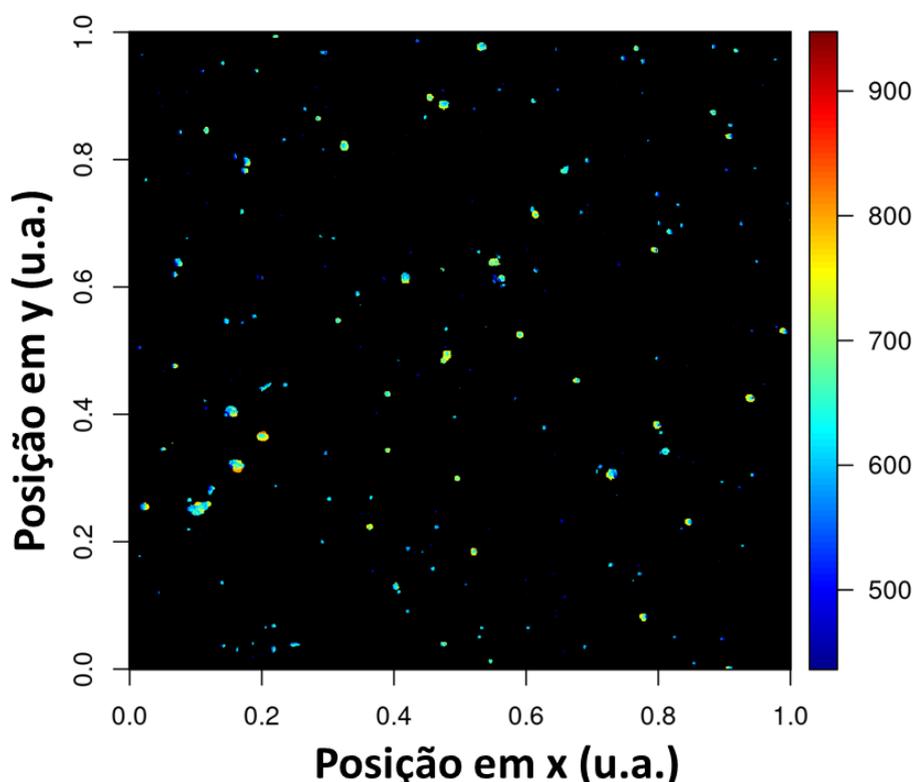
#### 4.3.5 Resposta óptica *Dark Field* teórica-experimental para AgNC depositados em vidro

Ao avaliar os dados de *Dark Field*, a ideia inicial era poder encontrar sinais de agregados que pudessem ser correlacionados com os dados de mapeamento SERS. Como não foi possível mapear exatamente o mesmo ponto do substrato usando as duas técnicas, a discussão feita aqui será qualitativa, associando os espectros encontrados experimentalmente com os dados de simulação para cada tipo de arranjo de dímero considerado.

Apesar do sistema ter muitas possibilidades de arranjos e com números variados

de NP, devido a alta demanda computacional, a proposta do trabalho se ateu a 3 casos mais comuns de arranjos de dímeros, aresta-aresta (A-A), face-face (F-F) e face-aresta (F-A).

A **Figura 38** apresenta os dados de comprimentos de onda de máximo espalhamento em diferentes pontos da amostra mapeada. A escala de cores indicada na figura corresponde aos diferentes comprimentos de onda em nm. Os dados de *Dark Field* são extremamente complexos e carregados de informação. Cada ponto do mapa contém um espectro completo da amostra, e portanto, uma boa opção para avaliar visualmente foi apresentar os dados de  $\lambda$  máximo em função da posição (X,Y).

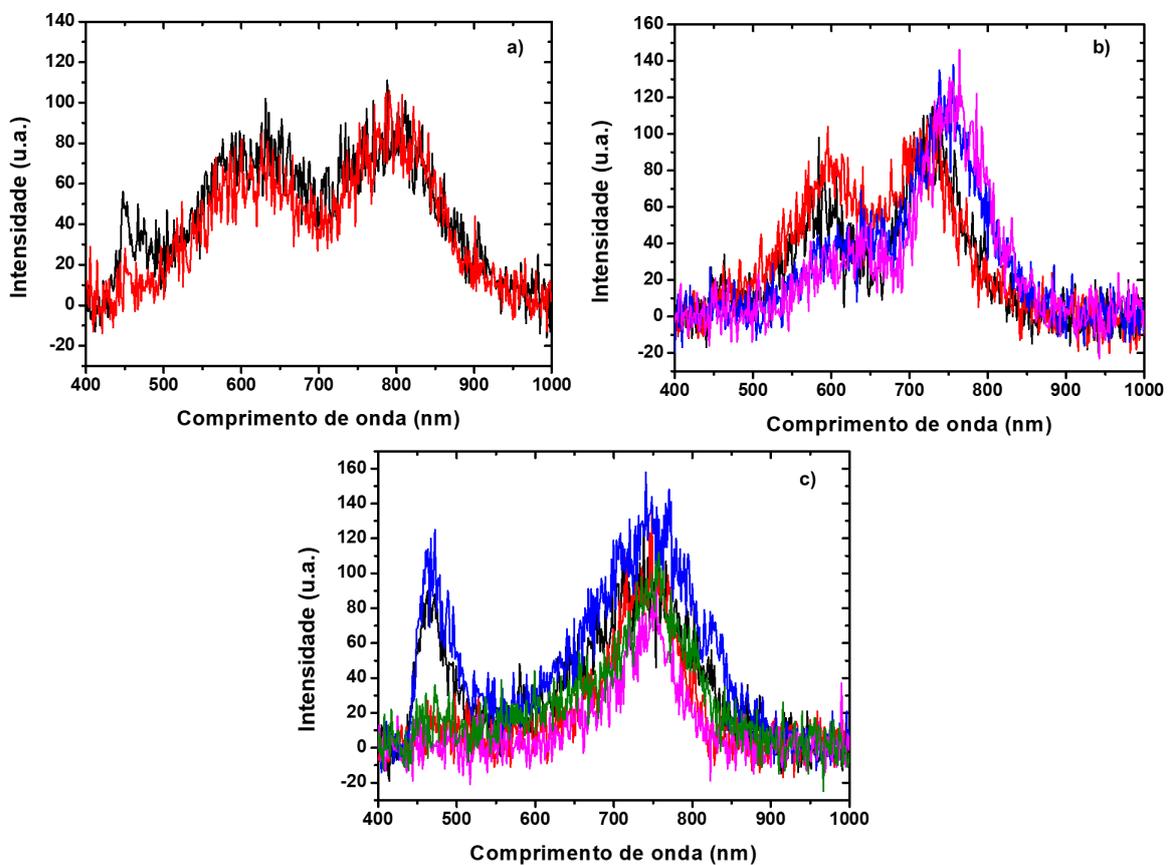


**Figura 38:** Mapa de *Dark Field* para mapeamento do  $\lambda_{\max}$  em amostra de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC depositado em substrato vítreo em ambiente de nujol.

O mapeamento *Dark Field* foi feito em todas as amostras contempladas no trabalho. No entanto, as mais promissoras para verificar a presença de Ressonância de Fano são as amostras mais diluídas. No caso de concentrações maiores, espera-se que o processo de secagem da amostra leve a formação de grandes aglomerados de nanoestruturas. Como observado nos dados da **Figura 32**, a formação de grande agregados leva a uma contribuição SERS média semelhante a de uma ressonância plasmônica com largura de banda elevada. Em outras palavras, a informação local de *hot spots* individuais fica comprometida. Portanto, nesta parte do trabalho apresentamos apenas os dados para as amostras de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC

depositado em substrato vítreo. A utilização de vidro como substrato de suporte é uma necessidade experimental, uma vez que as medidas de espalhamento pela técnica *Dark field* são realizadas na configuração de transmissão. Os dados de mapeamento sugerem um considerável número de bandas com comprimentos de onda de máxima intensidade de espalhamento no intervalo de 700 nm a 800 nm. Portanto, o trabalho apresenta apenas os dados para as amostras de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC depositado em substrato vítreo.

A **Figura 39** traz alguns exemplos de espectros experimentais obtidos do conjunto de dados das amostras de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC. Para a avaliação dos dados de *Dark Field*, três principais arranjos de dímeros de cubos foram mapeados para encontrar diferenças no perfil espectral.

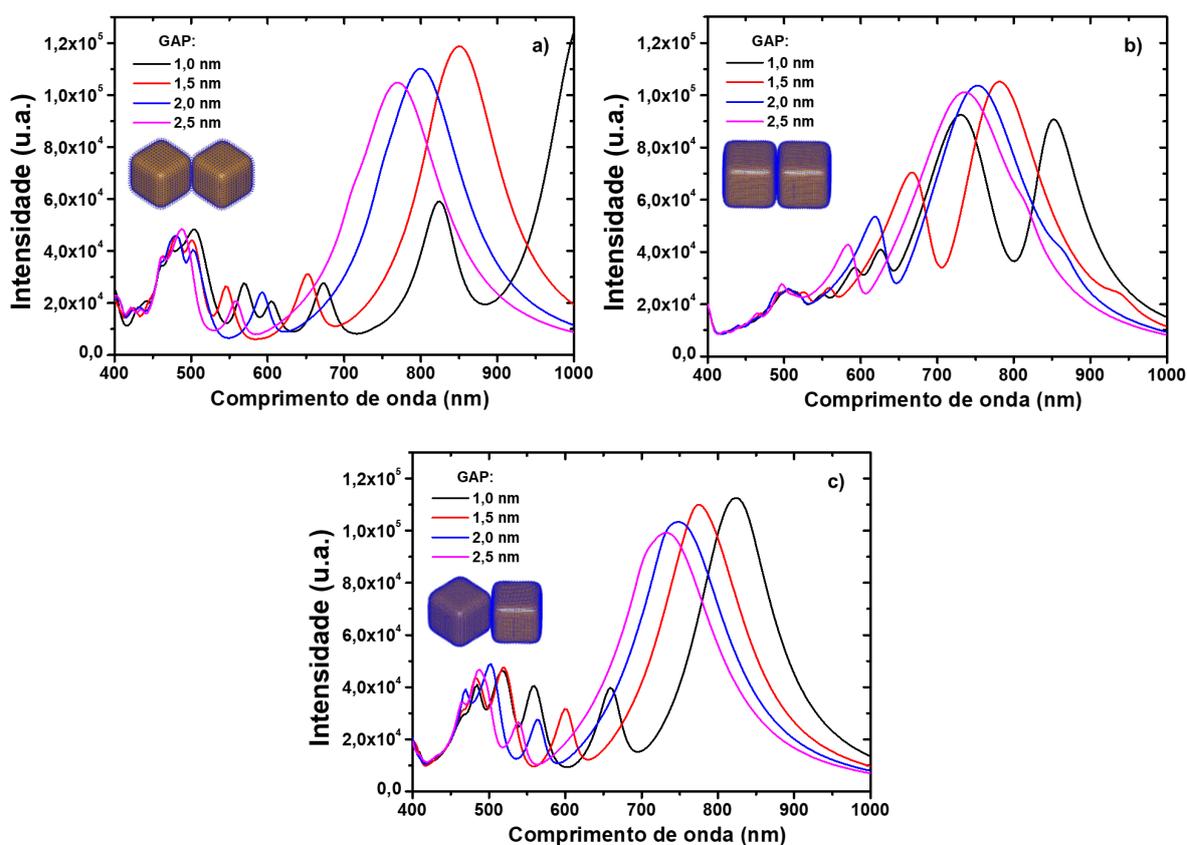


**Figura 39:** Espectros experimentais de *Dark Field* obtidos do conjunto de dados das amostras de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC depositado em vidro.

Na **Figura 39** são apresentados alguns exemplos de espectros que foram obtidos pela técnica *Dark Field*. É importante destacar que há uma grande variedade de espectros obtidos na área mapeada. Contudo, foram selecionados alguns exemplos que apresentam correspondência com dados de simulação que serão apresentados a seguir. Na **Figura 39** é possível observar dois perfis muito similares indicados pelos dois gráficos do topo, ambos apresentam bandas na região de 600 nm e outra

em torno de 750 a 800 nm. Já o gráfico abaixo tende a um perfil espectral diferente com uma banda entre 450 e 500 nm e outra em torno de 750 nm.

Para interpretação dos dados experimentais, simulações BEM foram realizadas para três arranjos de dímeros de nanopartículas: aresta-aresta (A-A), face-face (F-F) e face-aresta (F-A). Para exemplificar tais configurações, na **Figura 40** são apresentadas as estruturas simuladas, em conjunto com os espectros de extinção obtidos. As simulações foram feitas com as nanoestruturas imersas em nujol (óleo de imersão utilizado na técnica *Dark Field*) e foram considerados distâncias entre as superfícies de nanocubos no intervalo de 1 nm a 2,5 nm.



**Figura 40:** Simulações dos espectros de extinção para dímeros de cubos sem PVP em nujol a) A-A, b) F-F e c) F-A.

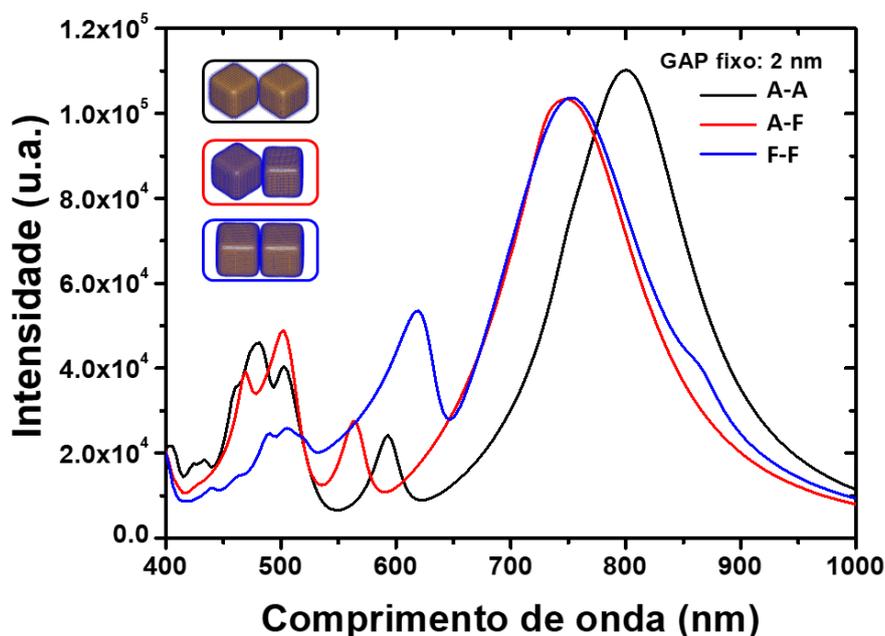
A **Figura 40** indica o resultado dos espectros de extinção para a simulação utilizando BEM em dímeros de cubos sem a camada PVP em vários *gaps* diferentes. Nestes casos, a camada de PVP não foi utilizada por dois motivos: inicialmente por não ter sido a melhor aproximação com os dados experimentais a partir das simulações de espectros de extinção no UV-vis (**Figura 24**), e segundo por não terem uma diferença significativa nas simulações de *Dark Field*.

A comparação entre os dados simulados e os experimentais (**Figura 39**) indica uma boa correspondência do ponto de vista dos perfis espectrais observados. Por

exemplo, os perfis dos espectros da **Figura 39b**, com duas bandas bem definidas em torno de 700 nm é, também observado na **Figura 40b**. Comparações semelhantes podem ser realizadas em termos das outras configurações (A-A e F-A). Portanto, guiados pelos dados experimentais, interpretamos que os perfis observados nos conjuntos de espectros experimentais selecionados podem ser associados às configurações A-A, F-F e F-A. É importante destacar que há uma considerável variação no dado teórico a depender do *gap* entre as superfícies.

A partir da análise da **Figura 40**, percebe-se que o arranjo aresta-aresta (a) apresenta as maiores variações de posição do máximo de intensidade. O objetivo aqui será correlacionar os dados já encontrados e exemplificados na **Figura 39** com as simulações da **Figura 40** a fim de identificar qual o valor de *gap* que mais se aproxima dos dados experimentais. Para tanto, utilizamos os dados da **Figura 39b** e da **Figura 40b**, associados, de acordo com nossa interpretação, à estruturas F-F (que apresentam ressonância de Fano). A separação em duas bandas bem definidas no espectro é devido à interferência entre o modo dipolar e o modo de *gap* (Fabry-Perot).

Através desta comparação, as curvas com o valor de *gap* mais representativo são as em azul para os três tipos de arranjos. Sendo assim, uma nova figura foi construída apenas com as curvas referentes ao *gap* de 2 nm para cada arranjo dos dímeros.



**Figura 41:** Simulações dos espectros de extinção para dímeros de cubos sem PVP com 2 nm de *gap* em nujol.

As **Figuras 39 e 41** permitem corroborar a presença de estruturas dos tipos A-A, A-F e F-F. A observação de espectros de espalhamento com perfis semelhantes

aos simulados, especialmente para o caso de uma configuração F-F, é uma importante evidência de que estamos investigando as propriedades ópticas de sistemas que suportam ressonância de Fano. De fato, argumentamos que estes resultados *Dark Field* corroboram a existência deste tipo de interferência eletromagnética em sistemas de nanocubos e que, portanto, corroboram a contribuição da largura de banda sobre os espectros SERS do VB investigados anteriormente.

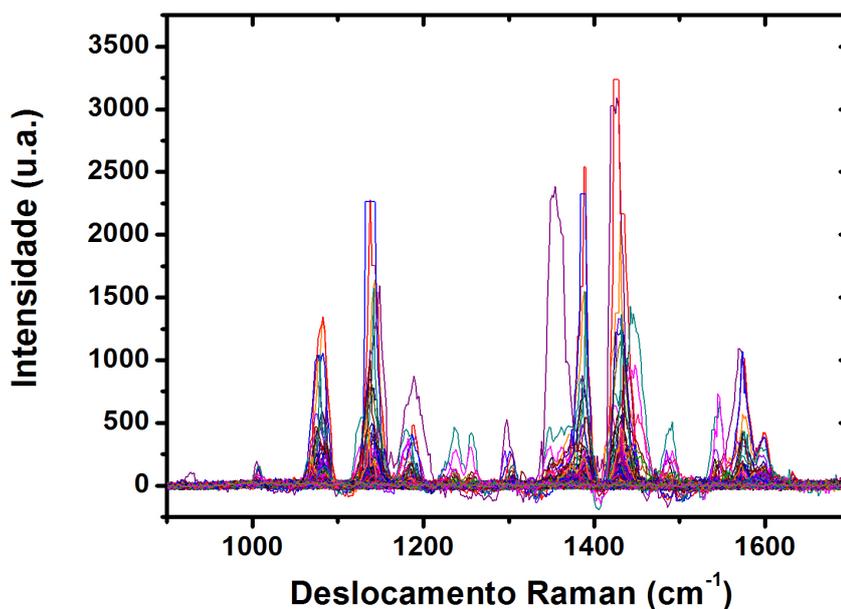
## 4.4 SERS

### 4.4.1 Resposta experimental SERS - Caso: 1 $\mu\text{L}$ de AgNC depositado em substrato vítreo

Através de medidas SERS preliminares, conclui-se que havia necessidade de trabalhar de fato com mais de um valor de concentração de AgNC devido às suas características particulares, 1, 5 e 10  $\mu\text{L}$  de NPs em 5 mL de água DI foram as selecionadas para o preparo de substratos SERS e investigar a fundo as respostas no que se refere a o que acontece com o sinal e a molécula de 4-ABT.

Cada caso pode ser analisado individualmente para discussão de variações nos principais sinais de bandas, no entanto, para fins de comparação neste trabalho, a discussão vai se ater apenas ao caso de 1  $\mu\text{L}$  de AgNC depositado.

A **Figura 42** mostra um conjunto de dados de um mapeamento SERS para a amostra referida.



**Figura 42:** Mapeamento SERS de amostra de AgNC diluída na proporção 1  $\mu\text{L}$  : 5 mL de água.

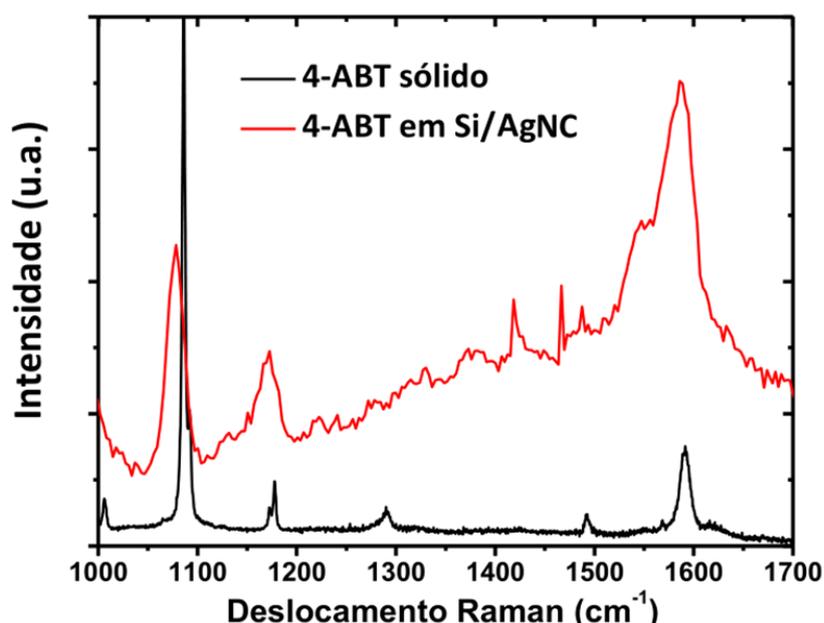
Ao observar a **Figura 42**, é possível concluir que para uma análise mais detalhada é necessário utilizar outras ferramentas de processamento de dados. Neste caso, foi escolhida a técnica de MCR (Resolução Multivariada de Curvas).

Mapeamentos da amostra contendo 1  $\mu\text{L}$  de AgNC depositado em substrato vítreo foram coletados para a investigação inicial de como é a resposta do 4-ABT depositado num sistema com poucas NPs (**Figura 42**).

Na **Figura 42**, nota-se a presença de bandas características da molécula sonda em  $1083\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento ( $\nu$ ) da ligação C-S (simetria A1) e  $1573\text{ cm}^{-1}$  do estiramento ( $\nu$ ) da ligação C=C (simetria B2). [157] Estas bandas são consideradas impressão digital do 4-ABT. [158]

Algumas variações de intensidade relativa observadas entre as bandas no espectro SERS, como por exemplo em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  que apresenta tanto sinais de alta quanto baixa intensidade, podem estar associadas à mecanismos de transferência de carga ou mudança estrutural sofrida pela molécula na superfície das nanopartículas. [159, 160]

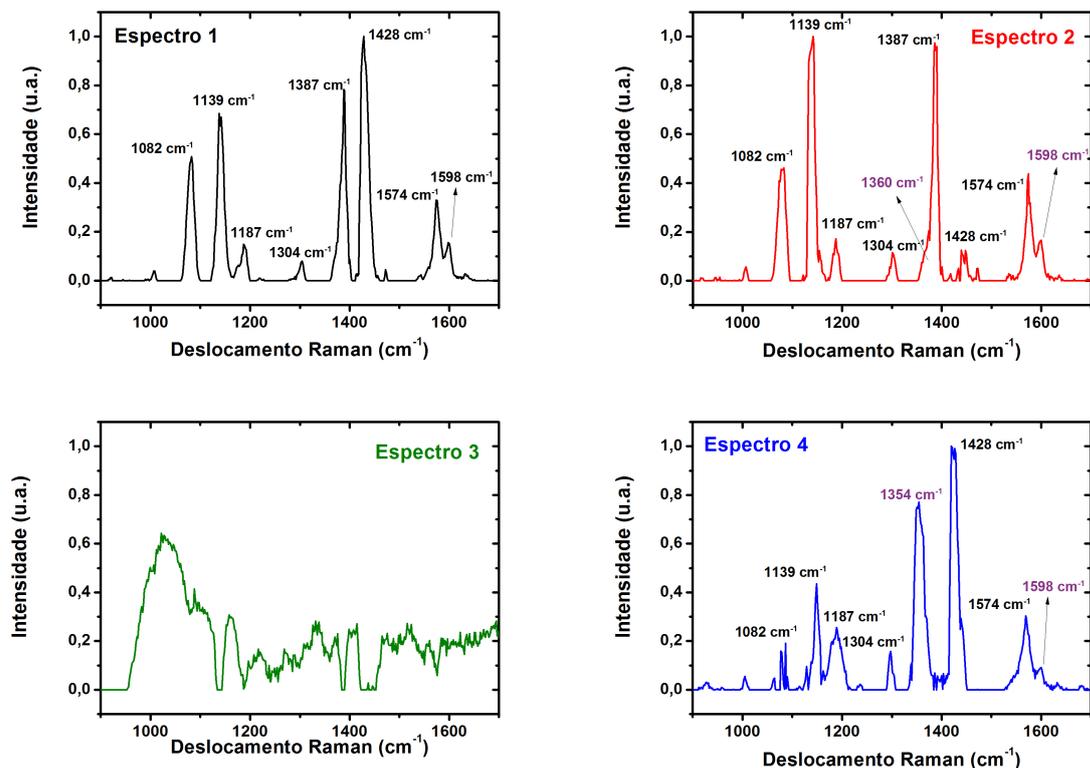
É possível fazer uma comparação com o espectro do 4-ABT sólido e em uma superfície, por exemplo, de silício para notar o quanto variam as bandas, tanto em termos de intensidade quanto o surgimentos de novas bandas. A **Figura 43** exemplifica isto.



**Figura 43:** Espectro Raman para o 4-ABT sólido e espectro SERS para substrato de Si com deposição de solução de 4-ABT  $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ .

Nota-se novamente a presença das bandas características da molécula sonda ( $1083$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$ ), e as variações de intensidade relativa entre estas mesmas bandas para o 4-ABT sólido frente ao 4-ABT depositado em silício.

Com o mapeamento contido na **Figura 42**, foi proposta a investigação das bandas e suas intensidades relativas. Para tal, foi feito o tratamento estatístico MCR-ALS em apenas um mapeamento do conjunto de dados. Como resultado, foi possível obter 4 dos espectros puros que contribuem para os sinais observados, eles estão contidos na **Figura 44**.



**Figura 44:** Espectros 1, 2, 3 e 4 representando 4 espectros puros contidos no conjunto de dados de mapeamento SERS para 4-ABT  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$  em substrato vítreo com deposição de 1  $\mu$ L de NCAg.

Observando os espectros da **Figura 44**, é possível notar alguns pontos relevantes:

- diferença significativa de intensidade nas bandas em 1139 e 1428  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros 1, 2 e 4;
- o espectro 3 se aproxima muito de um ruído;

Delafosse [161] e colaboradores destacam que alterações experimentais como a mudança de tempo de exposição ao *laser* ou a potência do *laser* utilizada podem influenciar diretamente o perfil espectral obtido. Neste trabalho, todos os espectros foram coletados nas mesmas condições de tempo de exposição e potência de

*laser*, portanto este argumento de modificação das condições experimentais do ensaio não deve ser aplicado para a justificação de mudanças dos espectros.

A banda em  $1139\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibração angular  $\delta$  C-H (*C-H bending*) e estiramento  $\nu$  C-N (*C-N stretching*). Este modo de vibração se relaciona com a intensificação de banda através do efeito químico, ou também chamado de transferência de carga. [158] Este efeito pode ser observado quando moléculas simples se aproximam de metais, a distâncias moleculares, o que torna possível a formação de ligações químicas entre a molécula e o metal. Este efeito costuma acontecer com a transferência de carga do metal para a molécula. Esta ligação química formada resulta numa pequena restrição da vibração natural da molécula, modificando levemente a frequência de vibração, e também permite um efeito de ressonância, intensificando o espalhamento Raman dessas moléculas.

A banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  está associada a vibração angular  $\delta$  C-H (*C-H bending*) com o estiramento  $\nu$  C-C (*C-C stretching*). Alguns estudos sugerem que a variação de intensidade deste modo de vibração pode estar associada a degradação da molécula de 4-ABT. [161, 162] Esta degradação pode ser resultado de duas fontes: dimerização do 4-ABT formando DMAB ou a carbonização do material gerando carbono amorfo.

Extensamente descrito na literatura, diversos autores trazem estudos sobre a dimerização do 4-ABT. Um dos mais citados é de Huang e colaboradores [162], no qual ele detecta a transformação do 4-ABT em DMAB através da medida SERS do 4-ABT depositado em eletrodo de prata. Ele corrobora sua hipótese de que as bandas em  $1140$ ,  $1391$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$  são decorrentes da formação de DMAB não só pela alteração espectral, mas também utilizando a técnica de espectrometria de massa em 4-ABT submetido ao *laser*. O perfil espectral SERS gerado pelo 4-ABT submetido ao *laser* é muito semelhante ao perfil do DMAB sintetizado, confirmando as bandas citadas como sendo oriundas da molécula de DMAB. Portanto, no conjunto de dados da **Figura 44**, as bandas em  $1384$  e  $1428\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de DMAB na amostra.

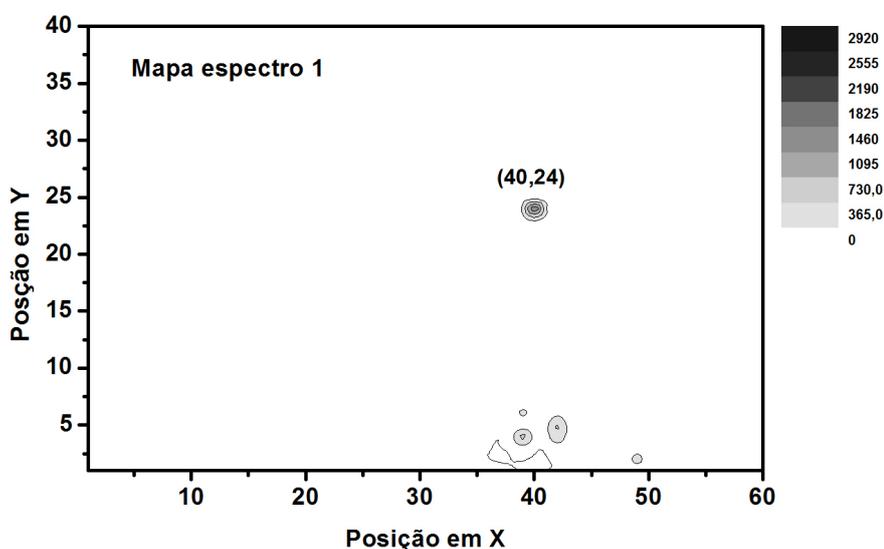
No entanto, nenhum desses argumentos justifica a redução drástica da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$  no espectro 2 da **Figura 44**. Como citado anteriormente, há dois fatores que podem ser responsáveis pela alteração do perfil espectral, como a conversão do 4-ABT para DMAB não explica a alteração nesta banda, resta o segundo argumento que corresponde à degradação do 4-ABT gerando carbono amorfo.

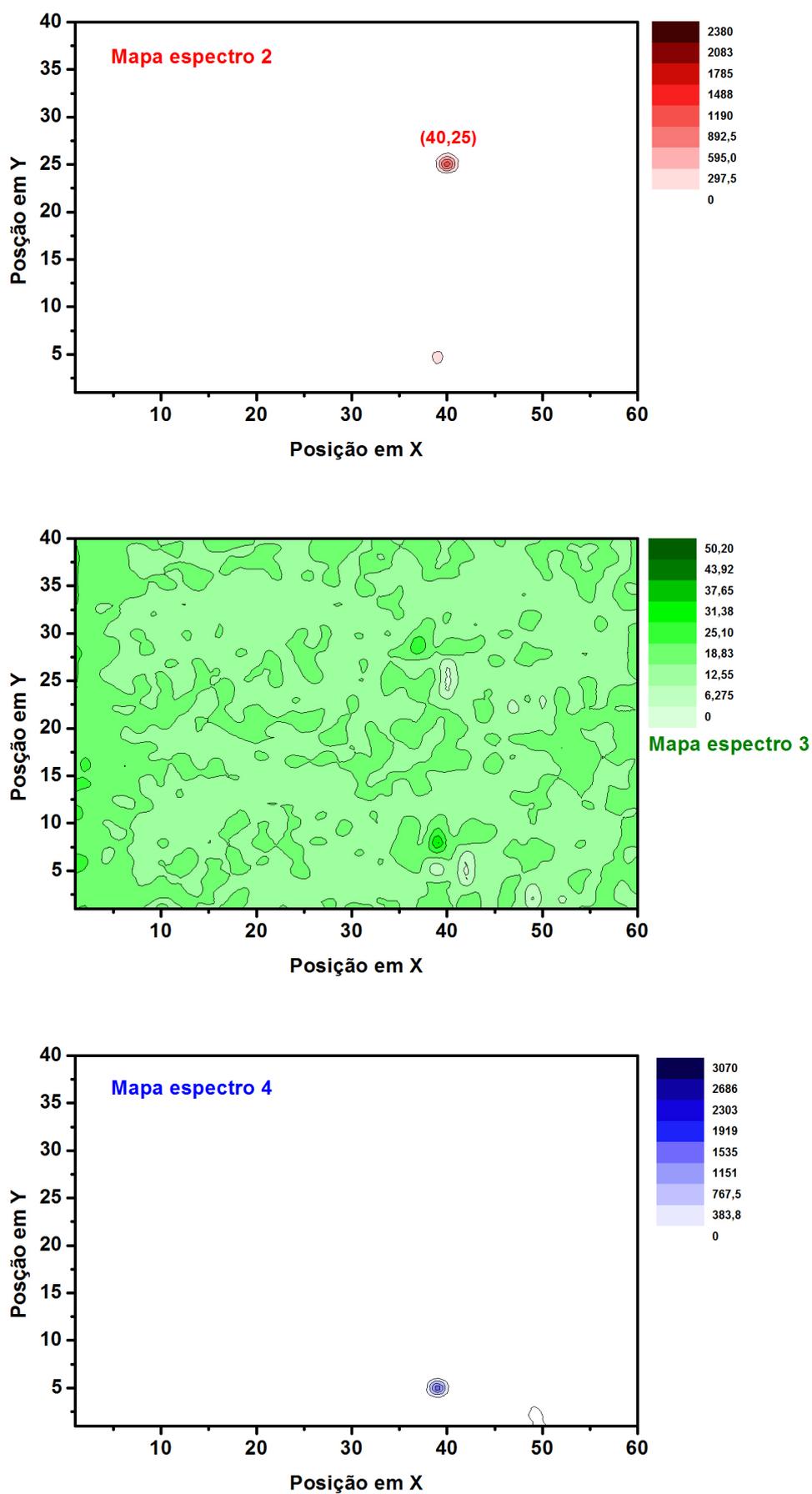
Ao avaliar a ocorrência deste fenômeno, a literatura [163] descreve o surgimento de duas bandas características de carbono amorfo. Itoh *et. al.* destaca que ao investigar perfil espectral de corantes utilizando SERS ressonante em *hot spots* de dímeros de NPAg, ele observa 2 bandas, uma em torno de  $1600$  e outra em  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Elas correspondem respectivamente as bandas G e D de carbono  $\text{sp}^2$ . Pode-

se observar a presença de um pequeno ombro em torno de  $1360\text{ cm}^{-1}$  e uma pequena banda em  $1598\text{ cm}^{-1}$  no espectro 2 da **Figura 44**, o que fornece indícios de que é possível encontrar também carbono amorfo na amostra, além do DMAB já citado.

Ainda na **Figura 44**, o espectro 4 traz a banda de  $1354\text{ cm}^{-1}$  com alta intensidade, resultado possivelmente do surgimento da banda D de carbono amorfo, também é possível observar a redução da banda em  $1139\text{ cm}^{-1}$  (banda característica do 4-ABT), e por fim, a manutenção da alta intensidade da banda em  $1428\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser relacionada com o efeito de decomposição da molécula sonda a DMAB.

É possível notar que no espectro 1 da **Figura 44** já existe a banda em  $1598\text{ cm}^{-1}$ , e um leve alargamento da base da banda em  $1387\text{ cm}^{-1}$ , no entanto a banda em  $1360\text{ cm}^{-1}$  não é visível, apesar de um leve ombro poder ser notado devido ao alargamento da base da banda. Isto pode ser uma resposta para a presença de 4-ABT, DMAB, e também de carbono amorfo em pontos muito próximos um do outro. Para que essa avaliação se torne mais clara, foram feitos mapas de concentração indicando em que ponto cada espectro é mais intenso considerando apenas um dos mapeamentos desta amostra (**Figura 42**).





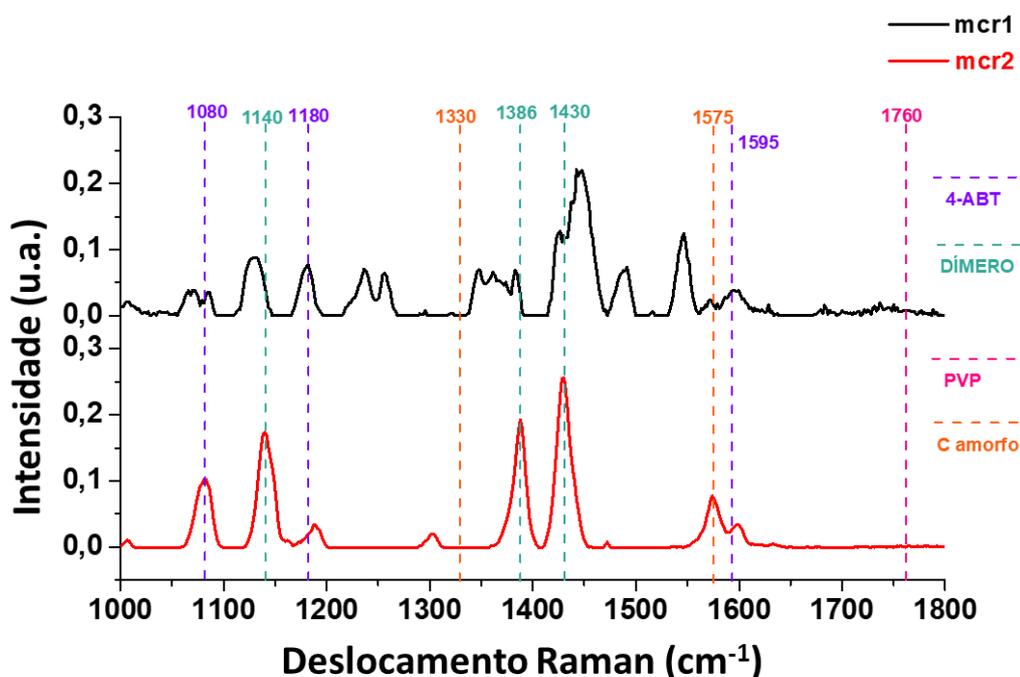
**Figura 45:** Mapa de calor indicando a intensidade de cada espectro no conjunto de dados de mapeamento SERS para 4-ABT  $10^{-6}$  mol L $^{-1}$  em substrato vítreo com deposição de 1  $\mu$ L de NCAg.

A **Figura 45** apresenta os mapas de calor para identificar as intensidades dos espectros 1, 2, 3 e 4. Ao avaliar o mapa do espectro 3, ve-se que as intensidades são muito inferiores aos outros espectros. Seu perfil de distribuição de intensidade na imagem gerada também corrobora a característica já citada de ruído.

Olhando agora para os mapas dos espectros 1 e 2, nota-se que para as posições (x,y) iguais a (40,24) e (40,25), existem altas intensidades tanto do espectro 1 como do 2, o que sugere que há sinal da molécula de 4-ABT, decomposição em DMAB e também carbono amorfo, provavelmente em menor quantidade devido à sua baixa intensidade relativa no espectro 2. Ao analisar o mapa do espectro 4, vemos que o sinal associado anteriormente à decomposição é significativo em torno da posição (5,39), local onde há pouco sinal nos mapas do espectro 1 e 2. Ou seja, ainda pode haver moléculas de 4-ABT e DMAB, porém existem indícios de que há degradação pela presença de forte sinal do espectro 4.

Além dos estudos de rastreamento das bandas utilizando cada um dos espectros MCR-ALS individualmente, também foi conduzida uma comparação simultânea entre dois espectros sinalizados na próxima figura como MCR1 e MCR2.

A **Figura 48** mostra um dos exemplos desta avaliação novamente para o sistema mais diluído em NCAg (1  $\mu$ L em 5mL de água), porém desta vez todos os mapeamentos desta diluição foram colocados juntos para o tratamento estatístico. Em Anexos é possível encontrar todos os outros espectros do MCR-ALS comparados 2 a 2.



**Figura 46:** MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de 1  $\mu$ L de AgNC disperso em água e seco em estufa.

A **Figura 48** contempla apenas um exemplo com duas componentes para efeito de comparação. Nela pode-se notar a marcação de 4 materiais diferentes: 4-ABT, seu dímero, PVP e carbono amorfo. Observa-se que tanto a componente 1 (mcr1) quanto a componente 2 (mcr2) possuem bandas relacionadas ao 4-ABT e ao dímero. Também há uma ligeira indicação de carbono amorfo na componente 2, porém dificilmente associada ao carbono porque, segundo a literatura, está deveria ser uma banda alargada, o que não se confirma na **Figura 48**. [163]

Ainda sobre a interpretação da **Figura 48**, observa-se que não há presença da banda de PVP, que por sinal, não aparece em nenhuma das figuras de comparação das componentes (ver Anexos). Isto pode estar relacionado a sua baixa composição nas nanoestruturas e sua provável não influência pelo tipo de arranjo dos nanocubos, portanto não intensificando seu sinal.

Utilizando apenas estas comparações entre os espectros, é mais difícil afirmar quais componentes estão associadas a determinadas substâncias, fazendo com que este tipo de análise fique aquém do esperado para trazer evidências da Ressonância de Fano no sistema.

Aparentemente este sistema tem uma alta atividade para indução de reações de 4-ABT em superfície. É possível que este resultado esteja diretamente relacionado com a existência da ressonância de Fano, isto porque em tais modos há uma considerável contribuição de modos escuros, ou seja, em que o canal de relaxação é não-radiativo. Este tipo de relaxação pode ocorrer através da criação de pares elétron-buraco energéticos que poderiam ser transferidos para a molécula. Recentemente, um estudo teórico sobre a taxa de geração de elétrons quentes foi realizado no grupo pela doutoranda Raisia Alves e o trabalho encontra-se no momento de escrita da tese em processo de revisão.

## 5 | Conclusão

Neste trabalho, foi analisada tanto teoricamente quanto experimentalmente a possibilidade de usar SERS e *Dark Field* como ferramentas para sondar os efeitos de campo próximo de partículas plasmônicas. Em particular, a forma espectral no SERS é sensível ao efeito de campo próximo da ressonância plasmônica e o *Dark Field* mostrou perfis que corroboram a existência de estruturas que permitem a Ressonância de Fano. Mostrou-se que o SERS pode ser capaz de caracterizar a dependência do aumento de campo próximo em casos em que as ressonâncias são estreitas, tornando possível a investigação pelo intervalo limitado do espectro de SERS. Sistemas que apresentam ressonâncias de Fano, seja por interações entre nanopartículas e/ou entre nanopartículas e um substrato dielétrico, podem ser usados como modelo para mostrar essa capacidade do SERS. Demonstrou-se que essa condição é atendida por agregados de nanopartículas de prata cúbicas arredondadas depositadas sobre um substrato de silício e vidro. Esse sistema apresenta uma forte ressonância de Fano que está dentro da faixa do espectro de SERS para uma excitação de 633 nm. Os resultados apresentados e discutidos aqui abrem a possibilidade de investigar os efeitos de campo próximo de interações eletromagnéticas complexas, bem como obter informações sobre a estrutura de agregados de nanopartículas em uma amostra.

Este trabalho construiu uma base fundamentada que permite o estudo da ressonância de Fano em sistemas de nanocubos de prata. A associação de técnicas como *Dark Field* e SERS podem ajudar a entender se existe alguma relação entre a presença de ressonância de Fano em sistemas nanoestruturados e processos reacionais de superfície. Através do trabalho, pode-se concluir que existe uma influência direta pelas alterações provocadas no campo próximo, e que a depender do processo reacional, essa variação de campo pode sim influenciar em processos reacionais de superfície.

## 6 | Agradecimentos

Agradeço ao INCT/INOMAT – Instituto Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação em Materiais Complexos Funcionais (CNPq-MCTI/Fapesp), ao Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada, LMEOA, IQ, Unicamp, e às instalações do laboratório do professor Alexandre Brolo (UVic - Canadá) pelas medidas de Raman/SERS, além dos técnicos Hugo Campos Loureiro e Douglas Soares (Unicamp) pelas imagens obtidas no FESEM e Libra. Este trabalho também utilizou recursos do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, financiador de uma das bolsas deste projeto através do processo de número 165633/2017-4.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Referências Bibliográficas

- [1] Le Ru E. Etchegoin, P. *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, 2009, 1st Edition.
- [2] Oswaldo Sala. *Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho*. Editora Unesp, 1996.
- [3] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [4] Rajinder Singh. Celebrating the 90th anniversary of the raman effect. *Indian Journal of History of Science*, 53(1):50–58, 2018.
- [5] KRISHNAN K. RAMAN, C. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121:501–502, 1928.
- [6] D. A. Long. *The Raman effect, a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Chichester: John Wiley Sons Ltd., 2002.
- [7] D. Bohren, C. F. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [8] R Aroca. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*. Wiley, 2006.
- [9] Nakamoto K. Brown C. W. Ferraro, J. R. *Introductory raman spectroscopy*. 2003.
- [10] Temperini M. L. A. Brolo A. G. dos Santos, D. P. Surface-enhanced raman scattering (sers): principles and applications for single-molecule detection. *Introduction to Plasmonics: Advances and Applications*, 1:275–317, 2015.
- [11] Stewart Harris. *An introduction to the theory of the Boltzmann equation*. Courier Corporation, 2004.
- [12] Hendra P. J. McQuillan J. Fleischman, M. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.*, 26:163, 1974.
- [13] M. Moskovits. Surface roughness and the enhanced intensity of raman scattering by molecules adsorbed on metals. *The Journal of Chemical Physics*, 69:4159–4161, 1978.
- [14] M. Moskovits. Surface-enhanced raman spectroscopy: a brief perspective. *Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications.*, pages 1–17, 2006.

- [15] Mostafa A. El-Sayed. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of chemical research*, 34:257–264, 2001.
- [16] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1):267–297, 2007.
- [17] Pollok S. Steinbrücker C. Weber K. Popp J. Cialla, D. Sers-based detection of biomolecules. *Nanophotonics*, 3 (6):383–411, 2014.
- [18] Liz-Marzán L. M. Alvarez-Puebla, R. A. Sers detection of small inorganic molecules and ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (45):11214–11223, 2012.
- [19] Zheng Y. B. Ahmed D. Jensen L. Huang T. J. Juluri, B. K. Effects of geometry and composition on charge-induced plasmonic shifts in gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (19):7309–7317, 2008.
- [20] Le Ru E.C. Etchegoin, P.G. *Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [21] Peter B Johnson and R-WJPrB Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972.
- [22] Temperini M. L. Brolo A. G. dos Santos, D. P. *Surface-enhanced Raman scattering: principles and applications for single-molecule detection - Introduction to Plasmonics: Advances and Applications*. Pan Stanford Publishing Pte Ltd, 2009.
- [23] Liang R. Peng P. Norman Zhou Y. He, R. X. Effect of the size of silver nanoparticles on sers signal enhancement. *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (9):267–277, 2017.
- [24] Kneipp J. Szekeres, G. P. Sers probing of proteins in gold nanoparticle agglomerates. *Frontiers in chemistry*, 7 (30), 2019.
- [25] Aubertin P. Joiret S. Lucas I. T. Maisonhaute E. Courty A. Chapus, L. Tunable sers platforms from small nanoparticle 3d superlattices: a comparison between gold, silver, and copper. *ChemPhysChem*, 19 (21):3066–3075, 2017.
- [26] M. Moskovits. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of modern physics*, 57 (3):783, 1985.

- [27] Ferreira J. Santos M. J. Cescato L. Brolo A. G. Menezes, J. W. Large-area fabrication of periodic arrays of nanoholes in metal films and their application in biosensing and plasmonic-enhanced photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 20 (22):3918–3924, 2010.
- [28] Cialla D. Schmitt M. Popp J. Dietzek, B. Introduction to the fundamentals of raman spectroscopy. in confocal raman microscopy. *Springer Berlin Heidelberg*, pages 21–41, 2010.
- [29] Jensen L. Morton, S. M. Understanding the molecule surface chemical coupling in sers. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (11):4090–4098, 2009.
- [30] Pal T. Ghosh, S. K. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. *Chemical reviews*, 107 (11):4797–4862, 2007.
- [31] Zhang Y. S. Pang B. Hyun D. C. Yang M. Xia Y. Sun, T. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (46):12320–12364, 2014.
- [32] Jimenez de Aberasturi D. Aizpurua J. Alvarez-Puebla R. A. Auguie B. Baumberg J. J. ... Liz-Marzán L. M. Langer, J. Present and future of surface-enhanced raman scattering. *ACS nano*, 14 (1):28–117, 2019.
- [33] A. Yu Khrushchev, E. R. Akmaev, A. Yu Gulyaeva, T. N. Likhikh, J. S. Khodkova, and S. V. Kolyachkina. Quantitative measurement of trace amoxicillin using SERS under the conditions of controlled agglomeration of silver nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*, 120:103388, 2022.
- [34] Lan Jiang, Md Mehedi Hassan, Shujat Ali, Huanhuan Li, Ren Sheng, and Quansheng Chen. Evolving trends in SERS-based techniques for food quality and safety: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 112:225–240, 2021.
- [35] Muhammad Haroon, Muhammad Tahir, Haq Nawaz, Muhammad Irfan Majeed, and Abdulaziz A. Al-Saadi. Surface-enhanced raman scattering (SERS) spectroscopy for prostate cancer diagnosis: A review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 37:102690, 2022.
- [36] Luyang Wang, Xiaokun Wang, Lu Cheng, Shansen Ding, Guoqing Wang, Jaebum Choo, and Lingxin Chen. SERS-based test strips: Principles, designs and applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 189:113360, 2021.

- [37] Artioli G. Bellintani P. Diella V. Gemmi-M. Polla A. Rossi A. Angelini, I. Chemical analyses of bronze age glasses from frattesina di rovigio, northern italy. *Journal of Archaeological Science*, 31 (8):1175–1184, 2004.
- [38] M. Heiligtag, F. J. Niederberger. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials today*, 16 (7–8):262–271, 2013.
- [39] Borgarello E. Duonghong D. Grätzel M Kalyanasundaram, K. Cleavage of water by visible-light irradiation of colloidal cds solutions; inhibition of photo-corrosion by ruo<sub>2</sub>. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20:987–988, 1981.
- [40] Benjamin J. Wiley, Sang Hyuk Im, Zhi-Yuan Li, Joeseeph McLellan, Andrew Siekkinen, and Younan Xia. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15666–15675, 2006.
- [41] Li W. Moran C. Zeng J. Chen-J. Wen L. P. Xia Y. Zhang, Q. Seed-mediated synthesis of ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30 200 nm and comparison of their optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 132 (32):11372–11378, 2010.
- [42] Ji Zhou, Jing An, Bin Tang, Shuping Xu, Yanxin Cao, Bing Zhao, Weiqing Xu, Jingjing Chang, and John R Lombardi. Growth of tetrahedral silver nanocrystals in aqueous solution and their sers enhancement. *Langmuir*, 24(18):10407–10413, 2008.
- [43] Haohong Duan, Ning Yan, Rong Yu, Chun-Ran Chang, Gang Zhou, Han-Shi Hu, Hongpan Rong, Zhiqiang Niu, Junjie Mao, Hiroyuki Asakura, et al. Ultrathin rhodium nanosheets. *Nature communications*, 5(1):3093, 2014.
- [44] An-Xiang Yin, Wen-Chi Liu, Jun Ke, Wei Zhu, Jun Gu, Ya-Wen Zhang, and Chun-Hua Yan. Ru nanocrystals with shape-dependent surface-enhanced raman spectra and catalytic properties: controlled synthesis and dft calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 134(50):20479–20489, 2012.
- [45] Anna Capitaine, Mehrnaz Bochet-Modaresialam, Peeranuch Pongsripong, Clémence Badie, Vasile Heresanu, Olivier Margeat, Lionel Santinacci, David Grosso, Erik Garnett, and Beniamino Sciacca. Nanoparticle imprint lithography: From nanoscale metrology to printable metallic grids. *ACS nano*, 17(10):9361–9373, 2023.
- [46] Oscar Perez Landeros, Nicola Nedev, Mario Curiel Alvarez, Benjamin Valdez Salas, Alejandro Barajas, David Mateos Anzaldo, Roumen Nedev, and Abraham Arias Leon. Gold, copper and gold/copper bimetallic nanoparticles

obtained by focused ion beam sputter deposition and rapid thermal annealing. *Vacuum*, 157:166–172, 2018.

- [47] H Dong, Y-C Chen, and C Feldmann. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green chemistry*, 17(8):4107–4132, 2015.
- [48] Chen J Xia Y Siekkinen AR, McLellan JM. Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide. *Chemical physics letters*, 432:491–496, 2006.
- [49] E. V. Panfilova, B. N. Khlebtsov, A. M. Burov, and N. G. Khlebtsov. Study of polyol synthesis reaction parameters controlling high yield of silver nanocubes. *Colloid Journal*, 74(1):99–109, 2012.
- [50] Sara E Skrabalak, Benjamin J Wiley, Munho Kim, Eric V Formo, and Younan Xia. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent. *Nano letters*, 8(7):2077–2081, 2008.
- [51] Younan Xia, Xiaohu Xia, and Hsin-Chieh Peng. Shape-controlled synthesis of colloidal metal nanocrystals: thermodynamic versus kinetic products. *Journal of the American Chemical Society*, 137(25):7947–7966, 2015.
- [52] Yawen Wang, Jiating He, Cuicui Liu, Wen Han Chong, and Hongyu Chen. Thermodynamics versus kinetics in nanosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(7):2022–2051, 2015.
- [53] Sang Hyuk Im, Yun Tack Lee, Benjamin Wiley, and Younan Xia. Large-scale synthesis of silver nanocubes: The role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(14):2154–2157, 2005.
- [54] AI Kryukov, NN Zin'Chuk, AV Korzhak, and S Ya Kuchmii. Catalysis of the reduction of silver ions by ag2s nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 37:355–359, 2001.
- [55] AI Kryukov, AL Stroyuk, NN Zin'chuk, AV Korzhak, and S Ya Kuchmii. Optical and catalytic properties of ag2s nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 221(1-2):209–221, 2004.
- [56] Benjamin Wiley, Yugang Sun, Brian Mayers, and Younan Xia. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. *Chemistry—A European Journal*, 11(2):454–463, 2005.

- [57] Clément Levard, E Matt Hotze, Gregory V Lowry, and Gordon E Brown Jr. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environmental science & technology*, 46(13):6900–6914, 2012.
- [58] Vera V Pinto, Maria José Ferreira, Ricardo Silva, Hélder A Santos, Fernando Silva, and Carlos M Pereira. Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: effect of the synthesis and storage conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 364(1-3):19–25, 2010.
- [59] Mark R. Langille, Michelle L. Personick, and Chad A. Mirkin. Plasmon-mediated syntheses of metallic nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(52):13910–13940, 2013.
- [60] Alfredo Campos, Nicolas Troc, Emmanuel Cottancin, Michel Pellarin, Hans-Christian Weissker, Jean Lermé, Mathieu Kociak, and Matthias Hillenkamp. Plasmonic quantum size effects in silver nanoparticles are dominated by interfaces and local environments. *Nature Physics*, 15(3):275–280, 2019.
- [61] Joseph M McLellan, Andrew Siekkinen, Jingyi Chen, and Younan Xia. Comparison of the surface-enhanced raman scattering on sharp and truncated silver nanocubes. *Chemical Physics Letters*, 427(1-3):122–126, 2006.
- [62] Shan Zhou, Jianhua Li, Kyle D Gilroy, Jing Tao, Chunlei Zhu, Xuan Yang, Xiaojun Sun, and Younan Xia. Facile synthesis of silver nanocubes with sharp corners and edges in an aqueous solution. *Acs Nano*, 10(11):9861–9870, 2016.
- [63] Meikun Fan and Alexandre G. Brolo. Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(34):7381–7389, 2009.
- [64] Nordlander P. Prodan, E. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 120(11):5444, 2004.
- [65] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman. Plasmon hybridization in nanoparticle dimers. *Nano Letters*, 4(5):899–903, 2004.
- [66] Bhavya Sharma, M Fernanda Cardinal, Samuel L Kleinman, Nathan G Greeneltch, Renee R Frontiera, Martin G Blaber, George C Schatz, and Richard P Van Duyne. High-performance sers substrates: Advances and challenges. *MRS bulletin*, 38(8):615–624, 2013.

- [67] Matthew Rycenga, Xiaohu Xia, Christine H Moran, Fei Zhou, Dong Qin, Zhi-Yuan Li, and Younan Xia. Generation of hot spots with silver nanocubes for single-molecule detection by surface-enhanced raman scattering. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50(24):5473, 2011.
- [68] Cheng Fang, Daniel Brodoceanu, Tobias Kraus, and Nicolas Hans Voelcker. Templated silver nanocube arrays for single-molecule sers detection. *Rsc Advances*, 3(13):4288–4293, 2013.
- [69] Ling Liu, Yizhi Wu, Naiqiang Yin, Haiming Zhang, and Hui Ma. Silver nanocubes with high sers performance. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 240:106682, 2020.
- [70] Diego P Dos Santos, Marcelo M Sena, Mariana R Almeida, Italo O Mazali, Alejandro C Olivieri, and Javier EL Villa. Unraveling surface-enhanced raman spectroscopy results through chemometrics and machine learning: Principles, progress, and trends. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 415(18):3945–3966, 2023.
- [71] Dayane VN dos Santos and Diego P dos Santos. Correlating single-molecule sers statistics to plasmonic nanocluster structure and near-field properties. *Química Nova*, 42:1029–1037, 2019.
- [72] Yulia Chaikin, Ofer Kedem, Jennifer Raz, Alexander Vaskevich, and Israel Rubinstein. Stabilization of metal nanoparticle films on glass surfaces using ultrathin silica coating. *Analytical chemistry*, 85(21):10022–10027, 2013.
- [73] Eshwar Thouti, Nikhil Chander, Viresh Dutta, and Vamsi K Komarala. Optical properties of ag nanoparticle layers deposited on silicon substrates. *Journal of Optics*, 15(3):035005, 2013.
- [74] CTJ Low, RGA Wills, and FC Walsh. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 201(1-2):371–383, 2006.
- [75] Changqing Yi, Cheuk-Wing Li, Huayang Fu, Mingliang Zhang, Suijian Qi, Ning-Bew Wong, Shuit-Tong Lee, and Mengsu Yang. Patterned growth of vertically aligned silicon nanowire arrays for label-free dna detection using surface-enhanced raman spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 397:3143–3150, 2010.
- [76] Oleksandra Pryshchepa, Paweł Pomastowski, and Bogusław Buszewski. Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 284:102246, 2020.

- [77] Elias de Barros Santos, Natiara Vaughn Madalossi, Fernando Aparecido Sigoli, and Italo Odone Mazali. Silver nanoparticles: green synthesis, self-assembled nanostructures and their application as sers substrates. *New Journal of Chemistry*, 39(4):2839–2846, 2015.
- [78] AL González and Cecilia Noguez. Optical properties of silver nanoparticles. *physica status solidi c*, 4(11):4118–4126, 2007.
- [79] Michael B. Cortie and Andrew M. McDonagh. Synthesis and optical properties of hybrid and alloy plasmonic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 111(6):3713–3735, 2011.
- [80] Nadia Grillet, Delphine Manchon, Franck Bertorelle, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Jean Lermé, Matthias Hillenkamp, and Michel Pellarin. Plasmon coupling in silver nanocube dimers: Resonance splitting induced by edge rounding. *ACS Nano*, 5(12):9450–9462, 2011.
- [81] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3):668–677, 2003.
- [82] Matthew Rycenga, Claire M. Copley, Jie Zeng, Weiyang Li, Christine H. Moran, Qiang Zhang, Dong Qin, and Younan Xia. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6):3669–3712, 2011.
- [83] Amirmostafa Amirjani, Parsa Zamanpour Abyaneh, Pendar Azaripoor Masouleh, and Sayed Khatiboleslam Sadrnezhaad. Finite and boundary element methods for simulating optical properties of plasmonic nanostructures. *Plasmonics*, 17(3):1095–1106, 2022.
- [84] F. J. García de Abajo and A. Howie. Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B*, 65:115418, 2002.
- [85] Younan Xia, Yujie Xiong, Byungkwon Lim, and SaraE. Skrabalak. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie International Edition*, 48(1):60–103, 2009.
- [86] Ugo Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 12(3):154–161, 1935.
- [87] Ugo Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical review*, 124(6):1866, 1961.

- [88] Michel Pellarin, Julien Ramade, Jan Michael Rye, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Marie-Ange Lebeault, Jean Lermé, Sylvie Marguet, Julien R.G. Navarro, and Emmanuel Cottancin. Fano transparency in rounded nanocube dimers induced by gap plasmon coupling. *ACS Nano*, 10(12):11266–11279, 2016.
- [89] Andrey E Miroshnichenko, Sergej Flach, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2257, 2010.
- [90] Linyou Cao, David N Barsic, Alex R Guichard, and Mark L Brongersma. Plasmon-assisted local temperature control to pattern individual semiconductor nanowires and carbon nanotubes. *Nano letters*, 7(11):3523–3527, 2007.
- [91] Shu-Chun Yang, Hiromu Kobori, Chieh-Lun He, Meng-Hsien Lin, Hung-Ying Chen, Cuncheng Li, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Shangjr Gwo. Plasmon hybridization in individual gold nanocrystal dimers: direct observation of bright and dark modes. *Nano letters*, 10(2):632–637, 2010.
- [92] Mark L Brongersma, Naomi J Halas, and Peter Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature nanotechnology*, 10(1):25–34, 2015.
- [93] Ran Long, Yu Li, Li Song, and Yujie Xiong. Coupling solar energy into reactions: materials design for surface plasmon-mediated catalysis. *Small*, 11(32):3873–3889, 2015.
- [94] W Ho. Reactions at metal surfaces induced by femtosecond lasers, tunneling electrons, and heating. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13050–13060, 1996.
- [95] Phillip Christopher, Hongliang Xin, and Suljo Linic. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nature chemistry*, 3(6):467–472, 2011.
- [96] Alexander O Govorov and Hugh H Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today*, 2(1):30–38, 2007.
- [97] Jianjun Chen, Fengyuan Gan, Yujia Wang, and Guozhou Li. Plasmonic sensing and modulation based on fano resonances. *Advanced Optical Materials*, 6(9):1701152, 2018.
- [98] Mikhail F Limonov, Mikhail V Rybin, Alexander N Poddubny, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in photonics. *Nature photonics*, 11(9):543–554, 2017.

- [99] Nicholas S King, Lifei Liu, Xiao Yang, Benjamin Cerjan, Henry O Everitt, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Fano resonant aluminum nanoclusters for plasmonic colorimetric sensing. *ACS nano*, 9(11):10628–10636, 2015.
- [100] Jianjun Chen, Fengyuan Gan, Yujia Wang, and Guozhou Li. Plasmonic sensing and modulation based on fano resonances. *Advanced Optical Materials*, 6(9):1701152, 2018.
- [101] Pankaj Pathania and Manmohan Singh Shishodia. Fano resonance-based blood plasma monitoring and sensing using plasmonic nanomatryoshka. *Plasmonics*, 16(6):2117–2124, 2021.
- [102] Liron Stern, Meir Grajower, and Uriel Levy. Fano resonances and all-optical switching in a resonantly coupled plasmonic–atomic system. *Nature communications*, 5(1):4865, 2014.
- [103] Kilian Peter Heeg, Christian Ott, D Schumacher, H-C Wille, R Röhlberger, Thomas Pfeifer, and Jörg Evers. Interferometric phase detection at x-ray energies via fano resonance control. *Physical review letters*, 114(20):207401, 2015.
- [104] Pengyu Fan, Zongfu Yu, Shanhui Fan, and Mark L Brongersma. Optical fano resonance of an individual semiconductor nanostructure. *Nature materials*, 13(5):471–475, 2014.
- [105] Mikhail F Limonov, Mikhail V Rybin, Alexander N Poddubny, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in photonics. *Nature photonics*, 11(9):543–554, 2017.
- [106] Basudeb Sain, Cedrik Meier, and Thomas Zentgraf. Nonlinear optics in all-dielectric nanoantennas and metasurfaces: a review. *Advanced Photonics*, 1(2):024002–024002, 2019.
- [107] Kevin G. Stamplecoskie, Juan C. Scaiano, Vidhu S. Tiwari, and Hanan Anis. Optimal size of silver nanoparticles for surface enhanced raman spectroscopy. 115(5):1403–1409, 2011.
- [108] Kevin G. Stamplecoskie and Juan C. Scaiano. Light emitting diode irradiation can control the morphology and optical properties of silver nanoparticles. 132(6):1825–1827, 2010.
- [109] E. P. Plueddemann. *Silane coupling agents*. Springer, 1991.
- [110] F. Michael Kahnert. Numerical methods in electromagnetic scattering theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 79-80:775–824, 2003.

- [111] Jing Zhao, Anatoliy O. Pinchuk, Jeffrey M. McMahon, Shuzhou Li, Logan K. Ausman, Ariel L. Atkinson, and George C. Schatz. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles. *Accounts of Chemical Research*, 41(12):1710–1720, 2008.
- [112] Yu-lin Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres. *Applied optics*, 34(21):4573–4588, 1995.
- [113] Yu-lin Xu. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field. *Applied optics*, 36(36):9496–9508, 1997.
- [114] M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich, A. Nichtl, K. Kürzinger, T. A. Klar, and J. Feldmann. Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. *Phys. Rev. Lett.*, 100:203002, 2008.
- [115] A. Trugler U. Hohenester. Mnpbem a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles. *Computer Physics Communications*, 183:370–381, 2012.
- [116] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*, volume 1. Academic Press, 1985.
- [117] Anna de Juan, Joaquim Jaumot, and Romà Tauler. Multivariate curve resolution (mcr). solving the mixture analysis problem. *Anal. Methods*, 6:4964–4976, 2014.
- [118] F. Cuesta Sánchez, J. Toft, B. van den Bogaert, and D. L. Massart. Orthogonal projection approach applied to peak purity assessment. *Analytical Chemistry*, 68(1):79–85, 1996.
- [119] R Development Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Austria : the R Foundation for Statistical Computing, Vienna, 2011.
- [120] R. Wehrens. alsace: Als for the automatic chemical exploration of mixtures. 2017.
- [121] K. Soetaert. plot3d: Plotting multi-dimensional data. 2017.
- [122] Fei Zhou, Zhi-Yuan Li, Ye Liu, and Younan Xia. Quantitative analysis of dipole and quadrupole excitation in the surface plasmon resonance of metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(51):20233–20240, 2008.
- [123] Yugang Sun and Younan Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *science*, 298(5601):2176–2179, 2002.

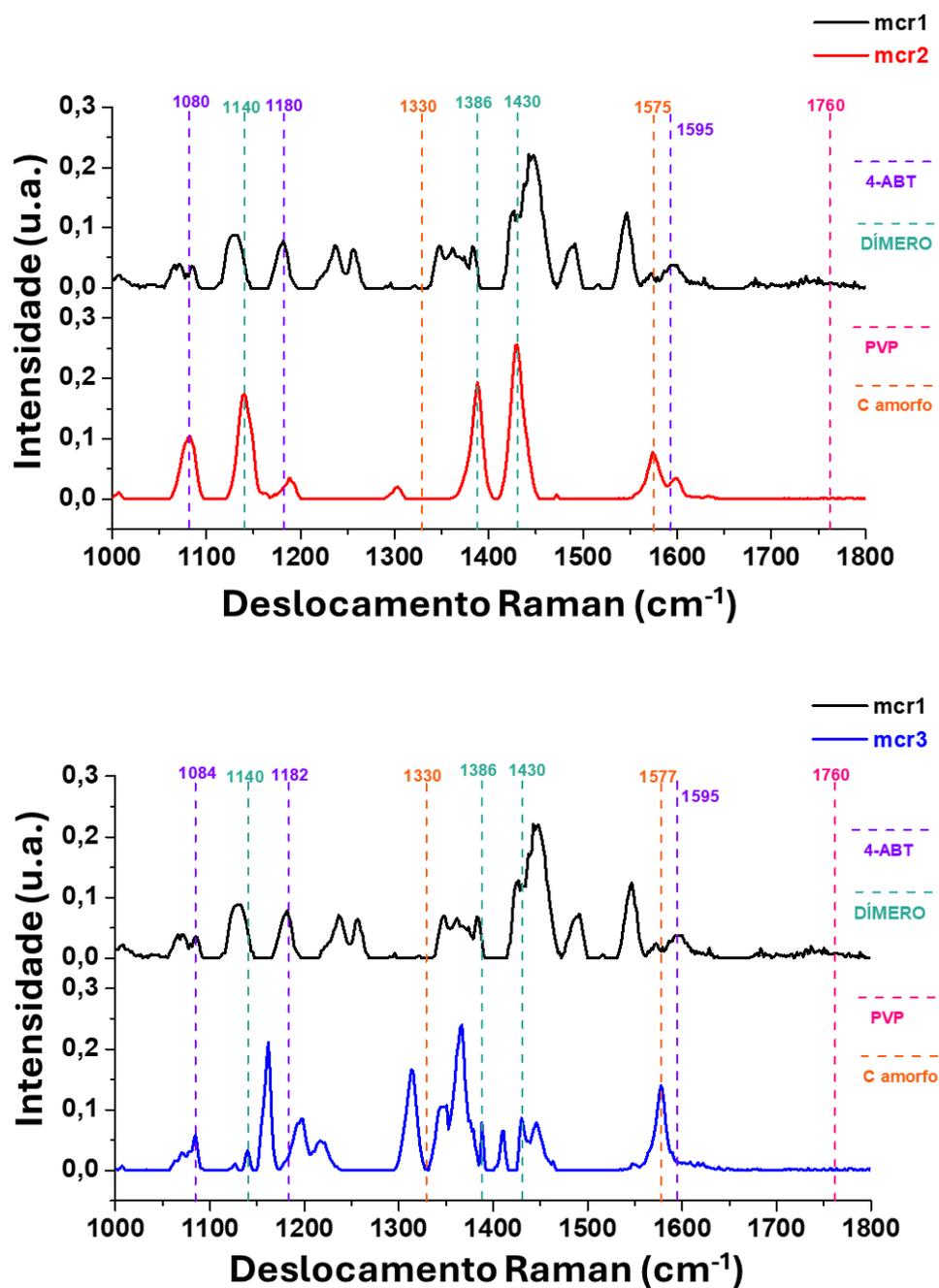
- [124] F Javier Garcia de Abajo. Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46):17983–17987, 2008.
- [125] Diego P. dos Santos, Marcia L. A. Temperini, and Alexandre G. Brolo. Single-molecule surface-enhanced (resonance) raman scattering (se(r)rs) as a probe for metal colloid aggregation state. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(37):20877–20885, 2016.
- [126] Diego P. dos Santos, Marcia L. A. Temperini, and Alexandre G. Brolo. Mapping the energy distribution of sers hot spots from anti-stokes to stokes intensity ratios. *Journal of the American Chemical Society*, 134(32):13492–13500, 2012.
- [127] E.C. Le Ru and P.G. Etchegoin. Rigorous justification of the  $|e|^4$  enhancement factor in surface enhanced raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 423(1):63–66, 2006.
- [128] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: a comprehensive study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(37):13794–13803, 2007.
- [129] Gregory V. Hartland. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical Reviews*, 111(6):3858–3887, 2011.
- [130] Martin Moskovits. Surface selection rules. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9):4408–4416, 1982.
- [131] EC Le Ru, M Meyer, E Blackie, and PG Etchegoin. Advanced aspects of electromagnetic sers enhancement factors at a hot spot. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(9):1127–1134, 2008.
- [132] EC Le Ru, SA Meyer, C Artur, PG Etchegoin, J Grand, P Lang, and F Maurel. Experimental demonstration of surface selection rules for sers on flat metallic surfaces. *Chemical Communications*, 47(13):3903–3905, 2011.
- [133] Andreas Otto. The ‘chemical’(electronic) contribution to surface-enhanced raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(6-7):497–509, 2005.
- [134] Paola Corio, Joel C Rubim, and Ricardo Aroca. Contribution of the herzberg-teller mechanism to the surface-enhanced raman scattering of iron phthalocyanine adsorbed on a silver electrode. *Langmuir*, 14(15):4162–4168, 1998.
- [135] John R Lombardi, Ronald L Birke, Tianhong Lu, and Jia Xu. Charge-transfer theory of surface enhanced raman spectroscopy: Herzberg–teller contributions. *The Journal of chemical physics*, 84(8):4174–4180, 1986.

- [136] John R Lombardi and Ronald L Birke. The theory of surface-enhanced raman scattering. *The Journal of chemical physics*, 136(14), 2012.
- [137] Nadia Grillet, Delphine Manchon, Franck Bertorelle, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Emmanuel Cottancin, Jean Lermé, Matthias Hillenkamp, and Michel Pellarin. Plasmon coupling in silver nanocube dimers: Resonance splitting induced by edge rounding. *ACS Nano*, 5(12):9450–9462, 2011.
- [138] Andrea Lovera, Benjamin Gallinet, Peter Nordlander, and Olivier J.F. Martin. Mechanisms of fano resonances in coupled plasmonic systems. *ACS Nano*, 7(5):4527–4536, 2013.
- [139] Shunping Zhang, Kui Bao, Naomi J. Halas, Hongxing Xu, and Peter Nordlander. Substrate-induced fano resonances of a plasmonic nanocube: A route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed. *Nano Letters*, 11(4):1657–1663, 2011.
- [140] Vincenzo Giannini, Yan Francescato, Hemmel Amrania, Chris C. Phillips, and Stefan A. Maier. Fano resonances in nanoscale plasmonic systems: A parameter-free modeling approach. *Nano Letters*, 11(7):2835–2840, 2011.
- [141] D Mark Riffe. Classical fano oscillator. *Physical Review B*, 84(6):064308, 2011.
- [142] Nikolay A. Mirin, Kui Bao, and Peter Nordlander. Fano resonances in plasmonic nanoparticle aggregates. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(16):4028–4034, 2009.
- [143] Boris Luk'Yanchuk, Nikolay I Zheludev, Stefan A Maier, Naomi J Halas, Peter Nordlander, Harald Giessen, and Chong Tow Chong. The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. *Nature materials*, 9(9):707–715, 2010.
- [144] Jonathan A. Fan, Chihhui Wu, Kui Bao, Jiming Bao, Rizia Bardhan, Naomi J. Halas, Vinothan N. Manoharan, Peter Nordlander, Gennady Shvets, and Federico Capasso. Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters. *Science*, 328(5982):1135–1138, 2010.
- [145] Michel Pellarin, Julien Ramade, Jan Michael Rye, Christophe Bonnet, Michel Broyer, Marie-Ange Lebeault, Jean Lermé, Sylvie Marguet, Julien R.G. Navarro, and Emmanuel Cottancin. Fano transparency in rounded nanocube dimers induced by gap plasmon coupling. *ACS Nano*, 10(12):11266–11279, 2016.

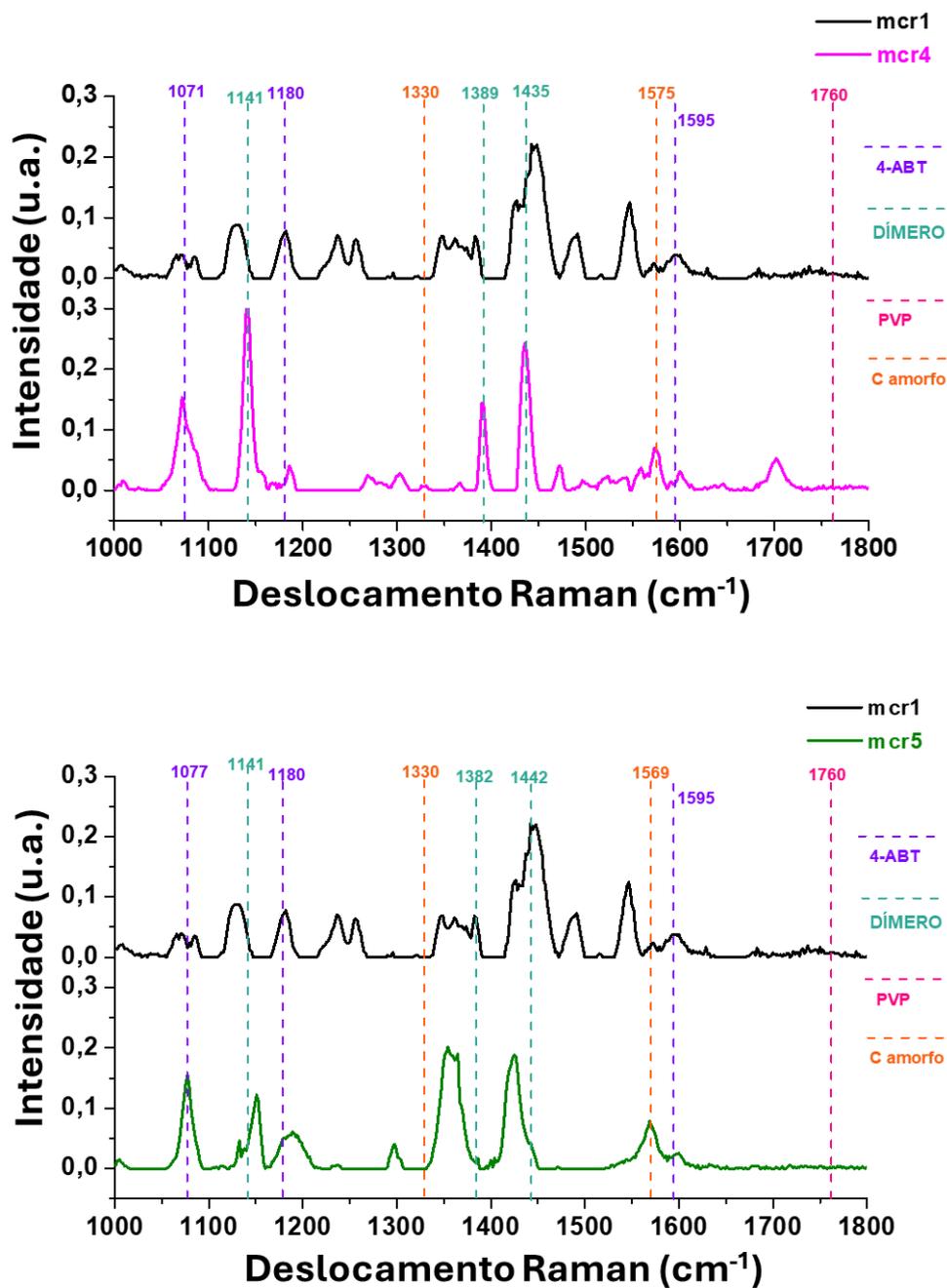
- [146] Anna Lee, Aftab Ahmed, Diego P. dos Santos, Neil Coombs, Jai Il Park, Reuven Gordon, Alexandre G. Brolo, and Eugenia Kumacheva. Side-by-side assembly of gold nanorods reduces ensemble-averaged sers intensity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9):5538–5545, 2012.
- [147] Klester S. Souza, Diego P. dos Santos, Gustavo F. S. Andrade, Marcelo B. Pereira, Erico Teixeira-Neto, and Marcia L. A. Temperini. Molecular wires bridging gaps between gold surfaces and their influence on sers intensities. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(38):20937–20946, 2017.
- [148] Feng Qin, Ximin Cui, Qifeng Ruan, Yunhe Lai, Jianfang Wang, Hongge Ma, and Hai-Qing Lin. Role of shape in substrate-induced plasmonic shift and mode uncovering on gold nanocrystals. *Nanoscale*, 8(40):17645–17657, 2016.
- [149] Amy A. Moore, Michele L. Jacobson, Nadia Belabas, Kathy L. Rowlen, and David M. Jonas. 2d correlation analysis of the continuum in single molecule surface enhanced raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20):7292–7293, 2005.
- [150] Sumeet Mahajan, Robin M. Cole, Jonathon D. Speed, Suzanne H. Pelfrey, Andrea E. Russell, Philip N. Bartlett, Stephen M. Barnett, and Jeremy J. Baumberg. Understanding the surface-enhanced raman spectroscopy “background”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16):7242–7250, 2010.
- [151] Stephen M. Barnett, Nadine Harris, and Jeremy J. Baumberg. Molecules in the mirror: How sers backgrounds arise from the quantum method of images. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(14):6544 – 6549, 2014.
- [152] James T. Hugall and Jeremy J. Baumberg. Demonstrating photoluminescence from au is electronic inelastic light scattering of a plasmonic metal: The origin of sers backgrounds. *Nano Letters*, 15(4):2600–2604, 2015.
- [153] Kristin L. Wustholz, Anne-Isabelle Henry, Jeffrey M. McMahon, R. Griffith Freeman, Nicholas Valley, Marcelo E. Piotti, Michael J. Natan, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne. Structureactivity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 132(31):10903–10910, 2010.
- [154] F.J. García De Abajo. Optical excitations in electron microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 82(1):209 – 275, 2010.
- [155] Yueying Wu, Guoliang Li, and Jon P. Camden. Probing nanoparticle plasmons with electron energy loss spectroscopy. *Chemical Reviews*, 118(6):2994–3031, 2018.

- [156] Javier EL Villa, Diego P dos Santos, and Ronei J Poppi. Fabrication of gold nanoparticle-coated paper and its use as a sensitive substrate for quantitative sers analysis. *Microchimica Acta*, 183:2745–2752, 2016.
- [157] Masatoshi Osawa, Naoki Matsuda, Katsumasa Yoshii, and Isamu Uchida. Charge transfer resonance raman process in surface-enhanced raman scattering from p-aminothiophenol adsorbed on silver: Herzberg-teller contribution. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(48):12702–12707, 1994.
- [158] Kazumasa Uetsuki, Prabhat Verma, Taka-aki Yano, Yuika Saito, Taro Ichimura, and Satoshi Kawata. Experimental identification of chemical effects in surface enhanced raman scattering of 4-aminothiophenol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16):7515–7520, 2010.
- [159] Sumeet Mahajan, Robin M Cole, Jonathon D Speed, Suzanne H Pelfrey, Andrea E Russell, Philip N Bartlett, Stephen M Barnett, and Jeremy J Baumberg. Understanding the surface-enhanced raman spectroscopy “background”. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16):7242–7250, 2010.
- [160] Kwan Kim, Jae Keun Yoon, Hyang Bong Lee, Dongha Shin, and Kuan Soo Shin. Surface-enhanced raman scattering of 4-aminobenzenethiol in ag sol: Relative intensity of a1-and b2-type bands invariant against aggregation of ag nanoparticles. *Langmuir*, 27(8):4526–4531, 2011.
- [161] Gregory Delafosse, Alexandre Merlen, Sylvain Clair, and Lionel Patrone. A surface enhanced raman spectroscopy study of aminothiophenol and aminothiophenol-c60 self-assembled monolayers: evolution of raman modes with experimental parameters. *The Journal of Chemical Physics*, 136(19), 2012.
- [162] Yi-Fan Huang, Hong-Ping Zhu, Guo-Kun Liu, De-Yin Wu, Bin Ren, and Zhong-Qun Tian. When the signal is not from the original molecule to be detected: chemical transformation of para-aminothiophenol on ag during the sers measurement. *Journal of the American Chemical Society*, 132(27):9244–9246, 2010.
- [163] Tamitake Itoh, Yuko S Yamamoto, Vasudevanpillai Biju, Hiroharu Tamaru, and Shin-ichi Wakida. Fluctuating single sp<sup>2</sup> carbon clusters at single hotspots of silver nanoparticle dimers investigated by surface-enhanced resonance raman scattering. *AIP Advances*, 5(12), 2015.

## 7 | Anexos



**Figura 47:** MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de 1  $\mu$ L de AgNC disperso em água e seco em estufa.



**Figura 48:** MCR-ALS dos espectros SERS para 4-ABT com deposição de  $1 \mu\text{L}$  de AgNC disperso em água e seco em estufa.