



Nanopartículas em nanobiofotônica: simulação espectral

Raman/SERS da molécula violeta cristal

Nanoparticles in nanobiophotonics: Raman/SERS spectral simulation of crystal violet

Tiago Cacelli Marciniak¹, Arandi Ginane Bezerra Jr.²,

Thiago Neves Machado³, Lucas Freitas Feitosa⁴, Rafael E. de Góes⁵,

Wido Herwig Schreiner⁶, Jorge Alberto Lenz⁷

RESUMO

No laboratório Fotonanobio realiza-se espectroscopia Raman com o fim de aplicar o conhecimento físico às ciências da vida; particularmente, no desenvolvimento de biossensores. Neste trabalho são apresentados resultados de simulação molecular para a molécula de violeta cristal, a fim de compará-los com os espectros experimentais obtidos no laboratório. A otimização molecular e o espectro Raman foram realizados no cluster computacional do Departamento Acadêmico de Química & Biologia da UTFPR via Gaussian 09 (G09) pelo método da teoria do funcional da densidade (DFT) B3LYP/6-311G**, com os quais realizou-se a supracitada comparação. Houve sucesso na simulação pelas coincidências espectrais entre a molécula calculada e a investigada empiricamente, tornando possível associar modos normais de vibração específicos a determinados picos do espectro experimental.

Palavras-chave: nanobiofotônica, química computacional, espectroscopia Raman, SERS, fotônica

ABSTRACT

In Fotonanobio laboratory Raman spectroscopy is done to apply physics knowledge in the life sciences; particularly, in the development of biosensors. In this work are presented results concerning molecular simulation of crystal violet that were used to verify empirical data obtained by the laboratory. The calculated spectrum and molecular optimization were made in the computational cluster of the Department of Chemistry & Biology of UTFPR via Gaussian 09 (G09) by the density functional theory (DFT) B3LYP/6-311G**, with which the comparison abovementioned got made. The spectral coincidences between the calculated molecule and the experimentally investigated indicate a success in the simulation, which made possible the association between the molecule normal modes and specific Raman peaks of the experimental spectrum.

Keywords: nanobiophotonics, computational chemistry, Raman spectroscopy, SERS, photonics

1 INTRODUÇÃO

No laboratório de física cognominado Fotonanobio (<https://fotonanobio.ct.utfpr.edu.br/>) há interesse primário em trabalhos experimentais envolvendo luz e a vida. Além disso, realizam-se experimentos

¹ Licenciatura em física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Curitiba, Paraná, Brasil; tiagomarciniak@alunos.utfpr.edu.br

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; arandi@utfpr.edu.br

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; thiagomachado@alunos.utfpr.edu.br

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; lucas.shoryuken@gmail.com

⁵ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; rgoes@utfpr.edu.br

⁶ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; wido@fisica.utfpr.br

⁷ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, Paraná, Brasil; lenz@fisica.utfpr.br



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

concernentes à espectroscopia vibracional Raman e dá-se ênfase ao espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) (KNEIPP, 2006), enquanto técnica experimental para detecção de assinaturas (*fingerprints*) moleculares. Uma das principais linhas de pesquisa envolve a utilização de nanopartículas não-convencionais enquanto substratos SERS (BEZERRA, 2018).

O espalhamento Raman é um espalhamento inelástico de luz, em que o fóton que incide na matéria perde - ou ganha - luz quando espalhado. A espectroscopia Raman é uma técnica que faz uso deste espalhamento para detecção molecular. Isto se dá com a iluminação via laser do material contendo o analito e a sequente detecção da luz espalhada. Com isso, obtém-se o espectro de emissão da molécula e a partir dele pode-se identificar os modos normais de vibração os associando a cada pico de intensidade Raman, cujo conjunto de picos constitui a impressão digital (*fingerprint*) da molécula (SMITH, 2019).

Neste trabalho, realizou-se o estudo da molécula violeta cristal ($C_{25}N_3H_{30}Cl$), tomada como molécula de teste; ela foi primeiramente sintetizada em 1883 por Alfred Kerr e possui propriedades que são úteis na medicina, odontologia, veterinária, além de ser uma importante molécula de teste em experimentos do tipo Raman/SERS (ZHANG, 2015; BARBOSA, 2021). Para dar sequência a um trabalho em que houve escrutínio experimental da molécula violeta cristal, no qual se verificou aumento do sinal Raman substantivo por meio de seu depósito em seus substratos SERS (MARCINIAK, 2020), no presente trabalho, houve simulação espectral com vistas a determinar modos normais de vibração específicos associados aos espectros experimentais, de forma a construir competência em simulação molecular no âmbito do Fotonobio.

Portanto, uma maneira de reforçar a confiança nos dados obtidos no laboratório, por meio de metodologia científica inconcussa, seria usar simulações computacionais embasadas na teoria quântica. Neste contexto, a seguinte questão de pesquisa emerge: É possível determinar os modos de vibração da molécula de violeta cristal via simulação de modo a identificar as vibrações obtidas experimentalmente?

2 MÉTODO / PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA

O pacote de software utilizado para a simulação molecular foi o G09 (HISCOCKS, 2009) instalado no cluster do DAQBI, localizado na UTFPR, foi a ferramenta primária para a feitura das simulações. Com ele (G09), realizou-se as otimizações moleculares e os respectivos espectros Raman. Além dele, para dar melhores condições iniciais ao processo de otimização molecular, melhormente visualizar a representação da molécula e gerar a imagem 1b, usou-se o software Avogadro (HANWELL, 2012). O processo de simulação molecular ocorreu em duas etapas: a otimização molecular e cálculo do espectro Raman da molécula.

A fim de estudar a matéria em nível molecular e com isso significar as simulações realizadas e interpretar os espectros obtidos, formou-se um grupo de química quântica. Deste modo, houve capacitação discente para realizar as comparações espectrais qualitativas e compreender os dados obtidos após a realização da simulação. Nos encontros havia seminários e eles foram apresentados nas sextas-feiras em que houve reunião de grupo de pesquisa; neles estavam presentes dois professores do Fotonobio, além dos discentes. O livro-guia do grupo de estudos foi o Quantum Chemistry de Ira Levine (LEVINE, 2009), e no conjunto de seminários do grupo houve apresentação de três seminários por parte do primeiro autor deste artigo. No respeitante a eles, a ênfase foi os postulados da mecânica quântica da interpretação de Copenhague e os teoremas matemáticos necessários para a fluência na sintaxe usada para escrever aqueles (os postulados). O que consolidou fortaleza teórica para a feitura das simulações - principal objeto deste projeto de Iniciação Científica (IC).

Ademais, ainda para agregar bagagem teórica, houve por parte do bolsista de IC a apresentação de duas aulas na disciplina de Mecânica Quântica 1 do mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física e



Astronomia (PPGFA). Para tal, foram também estudados métodos aproximativos em nível de teoria pelo mesmo livro que os discentes do mestrado (SAKURAI, 1995). Na aula sobre química computacional, em que realizou as contas do teorema variacional, estabeleceu base para compreender os fundamentos da DFT.

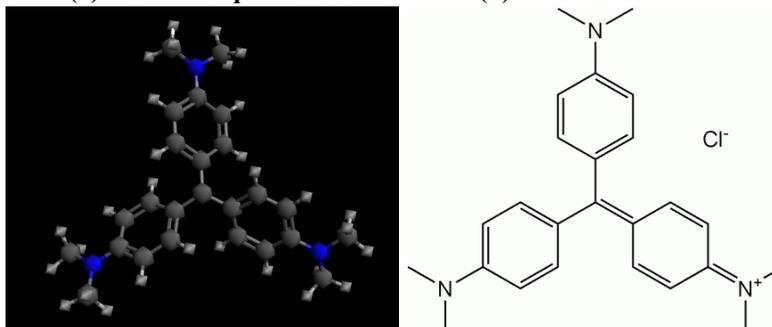
No plano operacional, simulou-se a molécula violeta cristal por meio do método DFT, pois é eficiente para simular corantes(CAÑAMARES, 2008), com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-311G**.

As simulações foram comparadas com dados experimentais obtidos por integrantes do Fotonanobio.

3 RESULTADOS

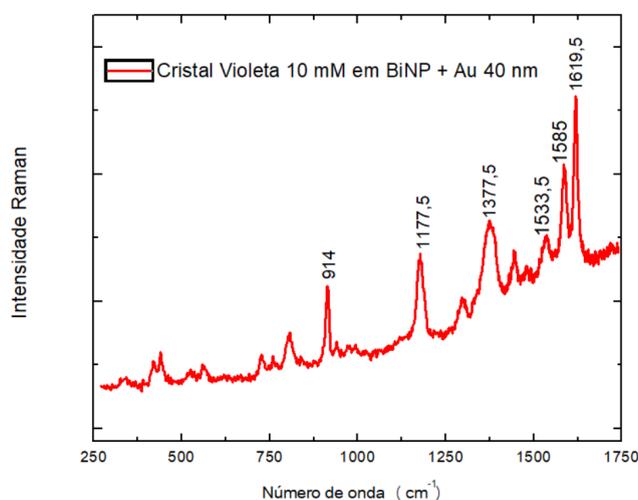
Na Fig. 1 estão a estrutura química e o modelo *ball-and-stick* da molécula estudada. Estas estruturas constituem ponto de partida para as simulações. A propósito, na Fig. 2 apresenta-se o espectro experimental do Violeta Cristal, em que 10mM (em solução aquosa) foram depositados sobre o substrato SERS híbrido composto de nanopartículas de bismuto recobertas com uma camada áurea (40 nm) (MARCINIAK, 2020).

Figura 1: (a) Estrutura química do VC. (b) Modelo *Ball-and-stick* do VC



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 2 – Espectro SERS do Violeta Cristal



Fonte: Marciniak (2020).

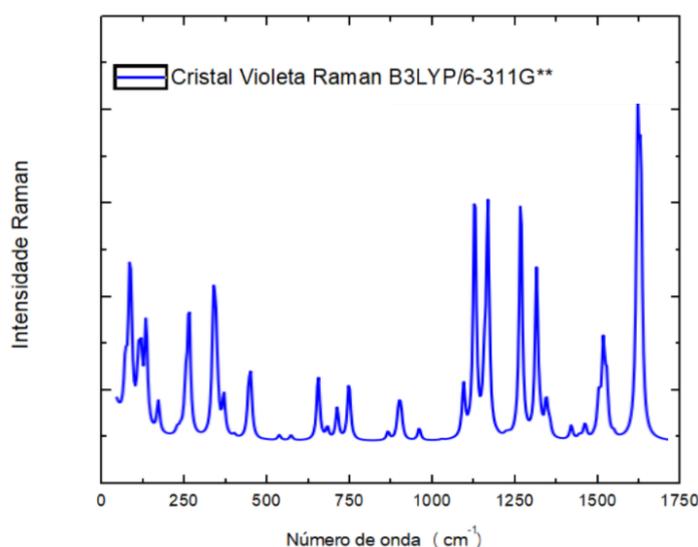


SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Note-se que, após realizadas as simulações, encontrou-se compatibilidades entre o espectro simulado, os espectros experimentais produzidos no laboratório e também na literatura, conforme apresentado na sequência. Além do mais, verificou-se a compatibilidade espectral por meio da atribuição de picos de intensidade Raman da molécula simulada com a ajuda da literatura especializada e a comparação entre aquela e o espectro obtido empiricamente, conforme pode ser observado no Quadro 1. Para construir este quadro, foram utilizadas as informações obtidas nas simulações que, por sua vez, estão representadas no gráfico da Fig. 3.

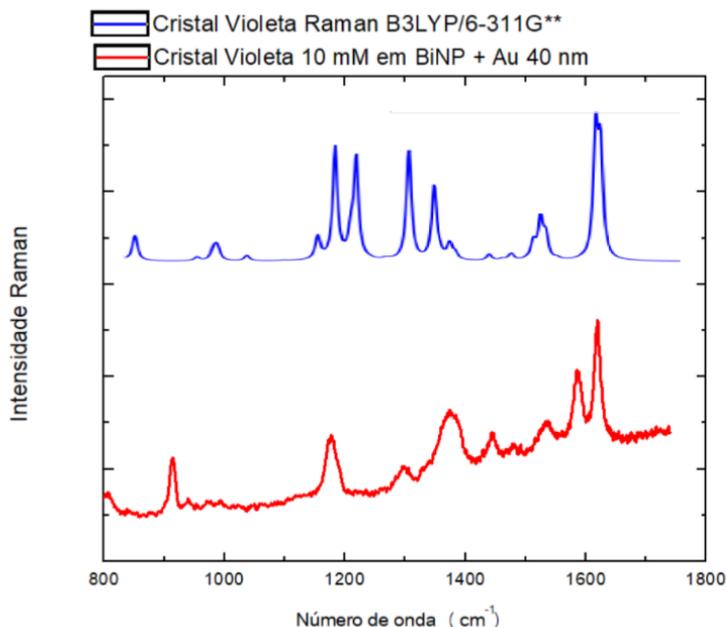
Figura 3 – Espectro Raman do violeta cristal simulado



Fonte: Autoria própria (2021).

A fim de possibilitar uma comparação qualitativa dos espectros das Fig. 2 e Fig. 3, foi produzida a Fig. 4, na qual ficam evidentes algumas coincidências e diferenças entre os dados experimentais e os simulados.

Figura 4 – Sobreposição de espectros Raman/SERS



Fonte: Autoria própria (2021).

Para facilitar a visualização dos dados obtidos construiu-se o Quadro 1, no qual estão explicitados os modos normais de vibração e os valores dos picos obtidos na simulação e nos experimentos. Destaque-se que, a fim de confirmar alguns desses modos normais, foram utilizados dados da literatura (CAÑAMARES, 2008).

Quadro 1 - Modos normais de vibração do violeta cristal..

DFT (cm ⁻¹)	SERS experimental ^a (cm ⁻¹)	Vibrações contribuindo para o modo normal (SERS) ^b	Modo do benzeno ^b
961	914 m	$\delta(\text{CC}_{\text{center}}\text{C})$	$\nu_{\text{O-N}}$
1176	1177,5 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{center}}\text{C})$	19b
1308	1377,5 vs	$\nu_{\text{as}}(\text{CC}_{\text{center}}\text{C})/\delta(\text{CCC})_{\text{ring}}/\delta(\text{CH})$	19a
1532	1533 vw	$\nu(\text{C}_{\text{ring}}\text{N})/\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	8b
1555	1585 vw	benzene vibration / breathing	8a
1652	1619,5 m	benzene vibration / breathing	8a

a: vs, very strong; m, medium; vw, very weak. b: ν , stretching (s, symmetric; as, asymmetric); δ , bending.

Fonte: Autoria própria (2021) .

4 CONCLUSÃO

Os picos de intensidade Raman que possuem correspondência entre a simulação e o experimento significam que é possível usar simulação computacional para a verificação de dados experimentais. Ademais, revelou-se a eficácia da teoria do funcional da densidade para a simulação da molécula violeta cristal e que o modelo teórico de molécula no vácuo pode ser empregado para obter resultados na ordem dos resultados obtidos em experimentos com mais parâmetros externos envolvidos, como campo elétrico e a presença de outras moléculas.



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Uma razão de ser para algumas não correspondências espectrais simulação-experimento é haver limitações no modelo adotado para a simulação da molécula: visto qu'ela fora investigada experimentalmente em meio aquoso e com a presença de nanoestruturas metálicas. Por outro lado, a simulação foi da molécula no vácuo. Não obstante, a correspondência está satisfatória dentro do escopo de um trabalho de iniciação científica, porquanto a simplificação não tornou o modelo simplista de modo que o mapeamento de picos foi significativo.

Há perspectivas de realizar-se mais simulações de caráter verificacional ou especulativo para confrontar com os dados observados ou antecipar os picos de intensidade Raman que a molécula a ser investigada manifestará.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a UTFPR, a CAPES, a Fundação Araucária e o CNPq pela bolsa e financiamento (direta ou indiretamente) da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- HANWELL, Marcus D. et al. **Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Journal of cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2012.
- HISCOCKS, Joanne; FRISCH, Michael J. **Gaussian 09: I/Ops Reference**. Gaussian, 2009.
- CANAMARES, M.V., CHENAL, C., BIRKE, R.L. AND LOMBARDI, J.R., 2008. DFT, SERS, and single-molecule SERS of crystal violet. **THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C**, 112(51), pp.20295-20300.
- SAKURAI, Jun John; COMMINS, Eugene D. **Modern quantum mechanics**, revised edition. 1995.
- LEVINE, Ira N.; BUSCH, Daryle H.; SHULL, Harrison. **Quantum chemistry**. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- KNEIPP, Katrin; MOSKOVITS, Martin; KNEIPP, Harald (Ed.). **Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications**. Springer Science & Business Media, 2006.
- SMITH, Ewen; DENT, Geoffrey. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2019.
- BEZERRA, A. G. et al. **Plasmonics and SERS activity of post-transition metal nanoparticles**. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 20, n. 5, p. 1-13, 2018.
- ZHANG, Kuibao et al. A facile surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of rhodamine 6G and crystal violet using Au nanoparticle substrates. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 569-573, 2015.
- BARBOSA, Ingrid Brito et al. Polysaccharide-based substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 249, p. 119255, 2021.