

UNA NUEVA FIGURA DE MÉRITO PARA EVALUAR EL FACTOR DE INCREMENTO SERS DE AGREGADOS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Mercadal Pablo A, Encina Ezequiel R y Coronado Eduardo A.

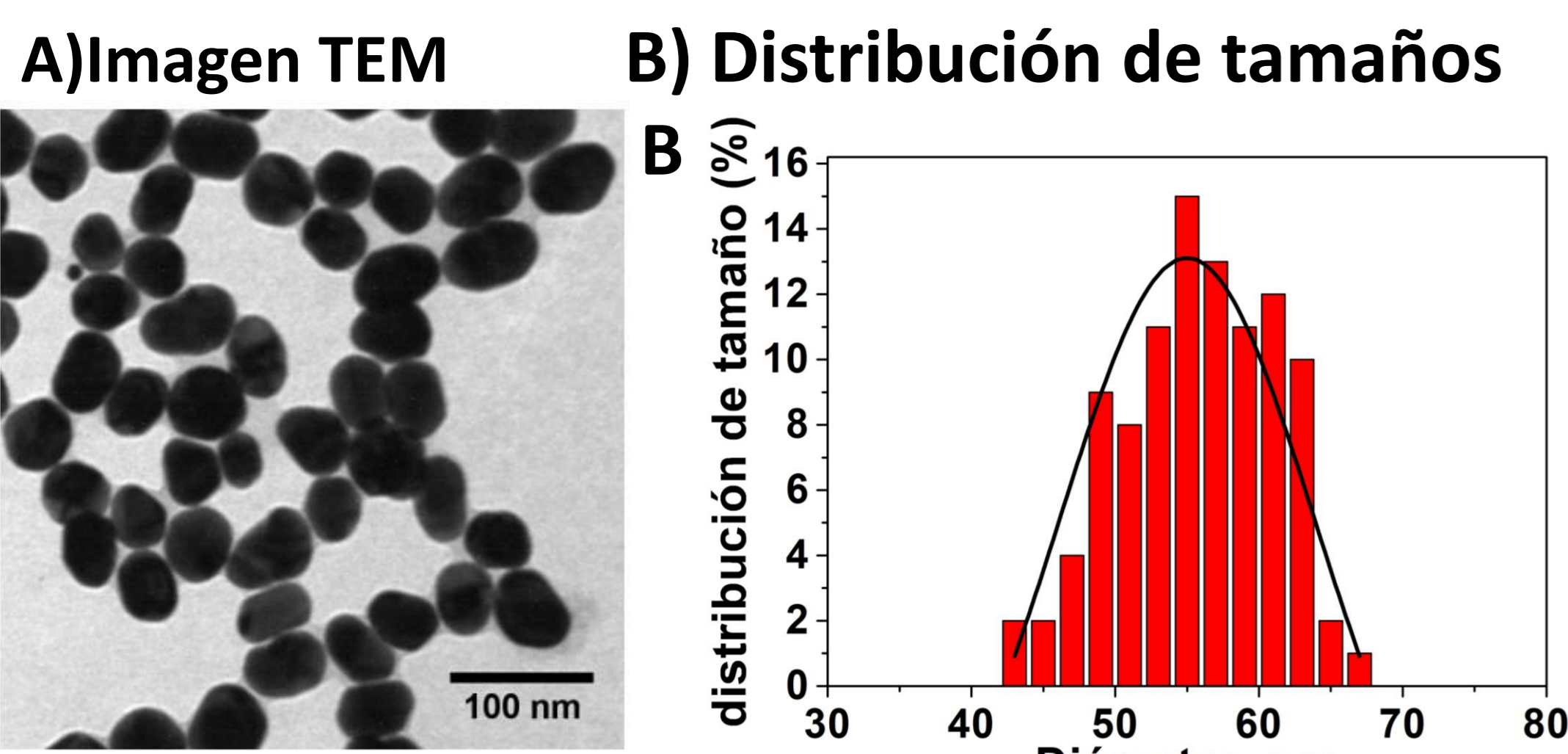
INFIQC-CONICET; Dpto. de Fisicoquímica-FCQ-UNC, Córdoba, Argentina Pablogustinmercadal@gmail.com

INTRODUCCION

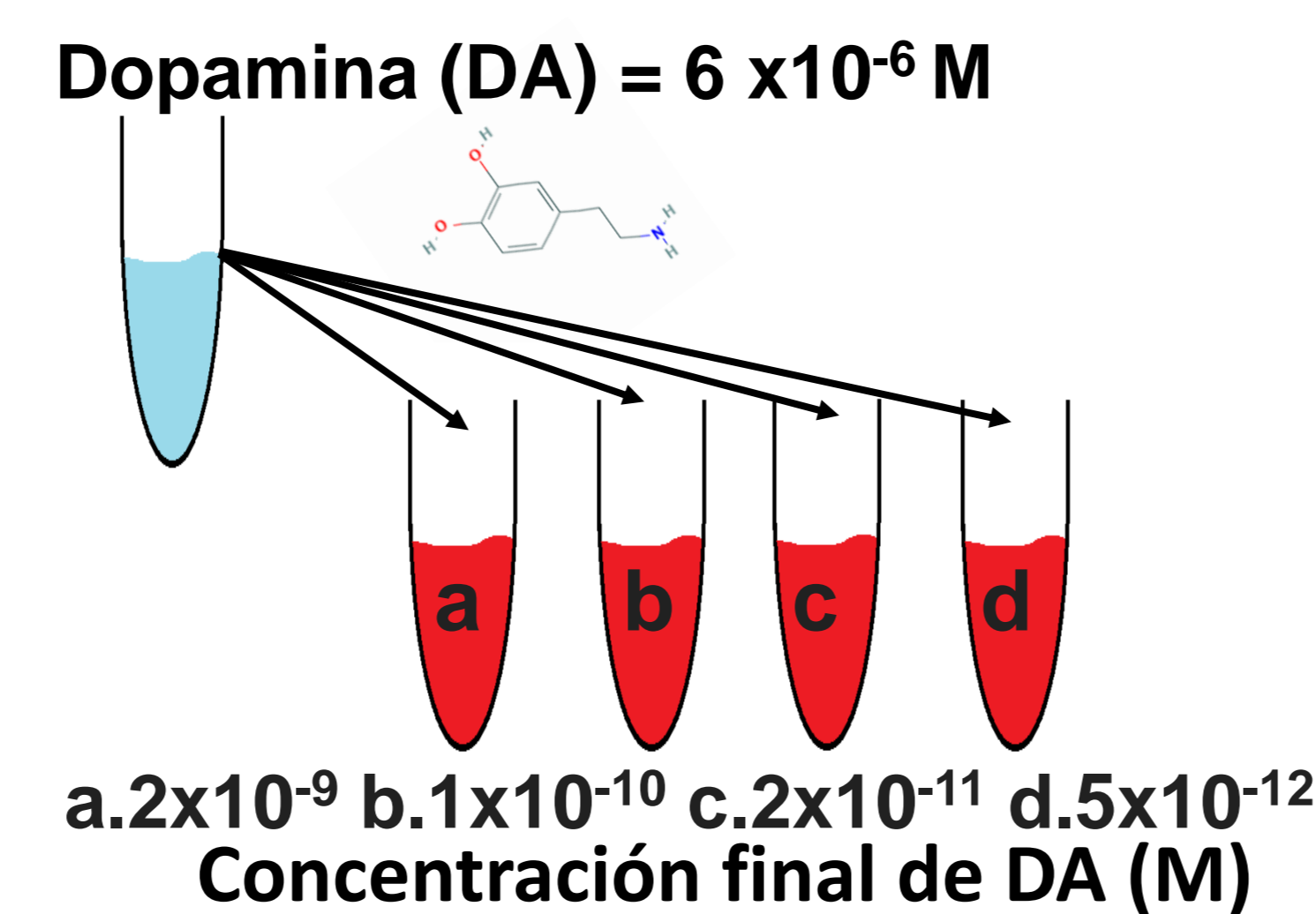
Los agregados de nanopartículas de oro (Au NPs) son una de las nanoestructuras más empleadas como sustratos coloidales en la espectroscopia SERS (del inglés, Surface Enhanced Raman Spectroscopy). Sin embargo, las definiciones disponibles para determinar el factor de incremento (FI) tales como AEF (del inglés, Analytical Enhancement Factor) presentan limitaciones importantes para describir adecuadamente el de plataformas SERS. En esta contribución, se presenta una nueva figura de mérito denominada Factor de Incremento de la Concentración Activa (FICA) para evaluar el FI SERS de agregados de Au NPs. Los valores de FICA se comparan con los de AEF y cálculos teóricos de FI (EFEF).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de Au NPs

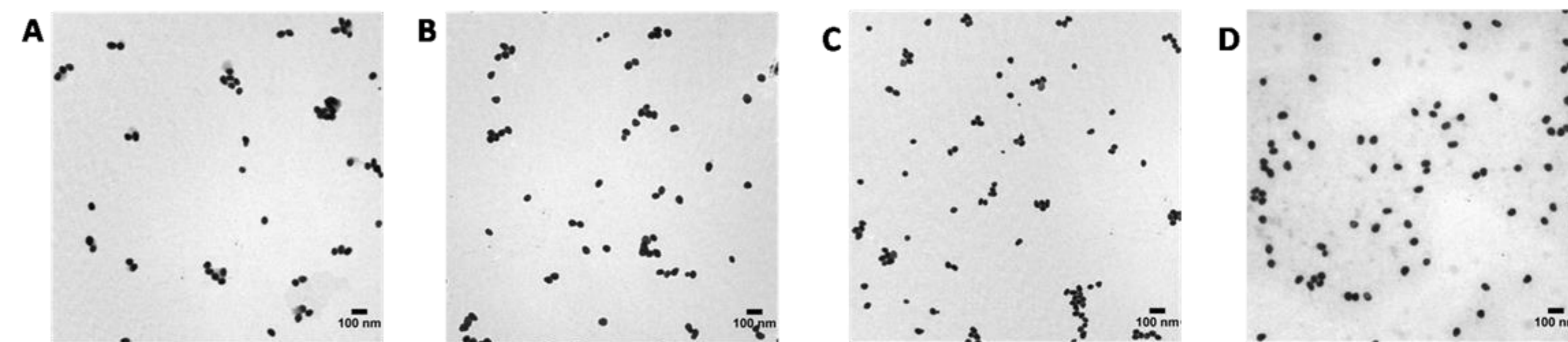


Formación de agregados de Au NPs

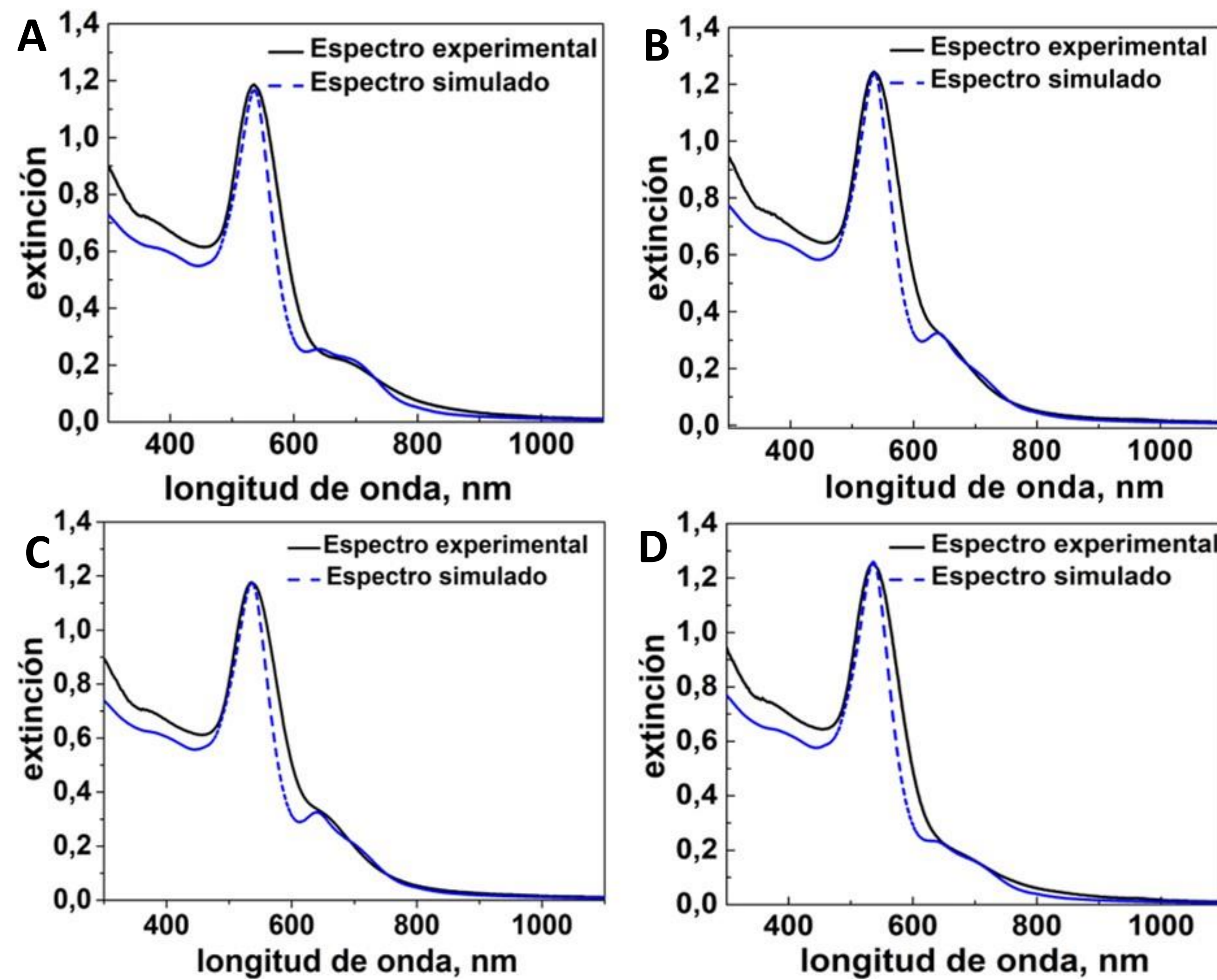


Imágenes TEM de los agregados de Au NPs.

Concentración inicial de DA (M): A. 2×10^{-9} B. 1×10^{-10} C. 2×10^{-11} D. 5×10^{-12}



Simulaciones electrodinámicas de los espectros experimentales de extinción de los agregados de Au NPs (ver tabla de la derecha).



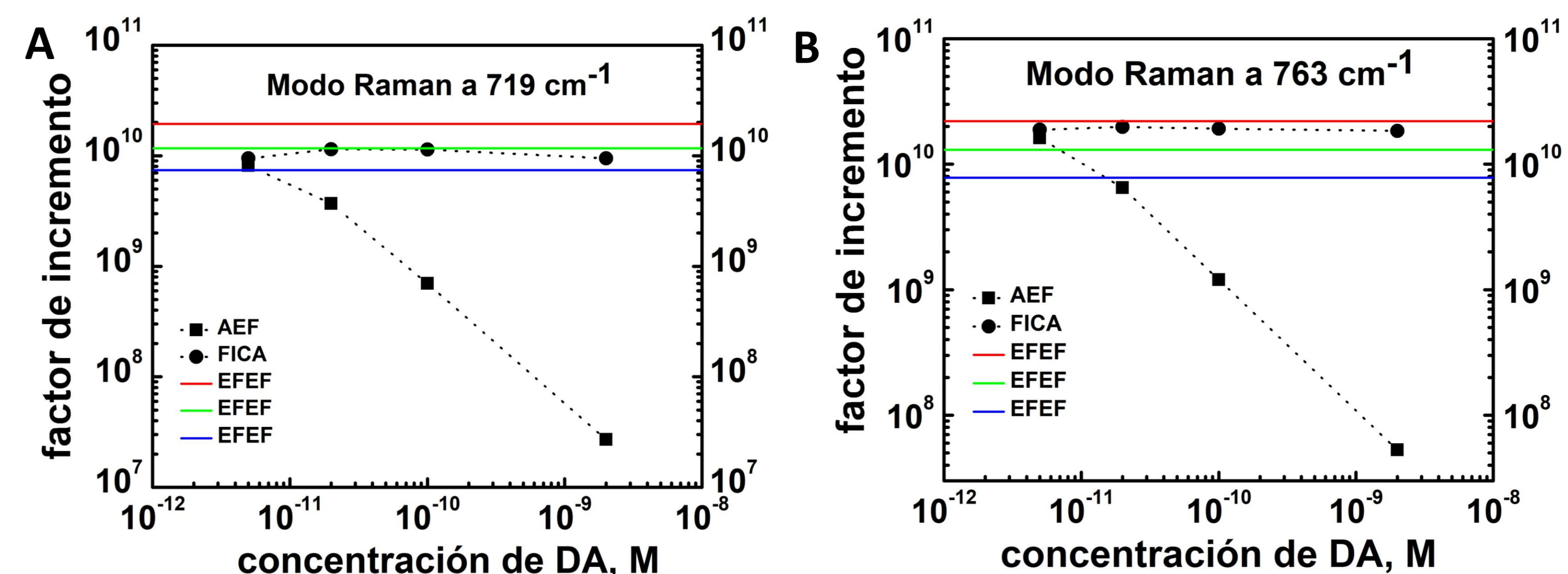
Fracciones de las diferentes NEs (obtenidas mediante la ec.1) utilizadas para simular los espectros experimentales de extinción.

Panel de la figura	Concentración de DA (M)	Fracción de monómeros	Fracción de dímeros	Fracción de trímeros
A	2×10^{-9}	0,78	0,12	0,10
B	1×10^{-10}	0,74	0,19	0,07
C	2×10^{-11}	0,72	0,20	0,08
D	5×10^{-12}	0,84	0,10	0,06

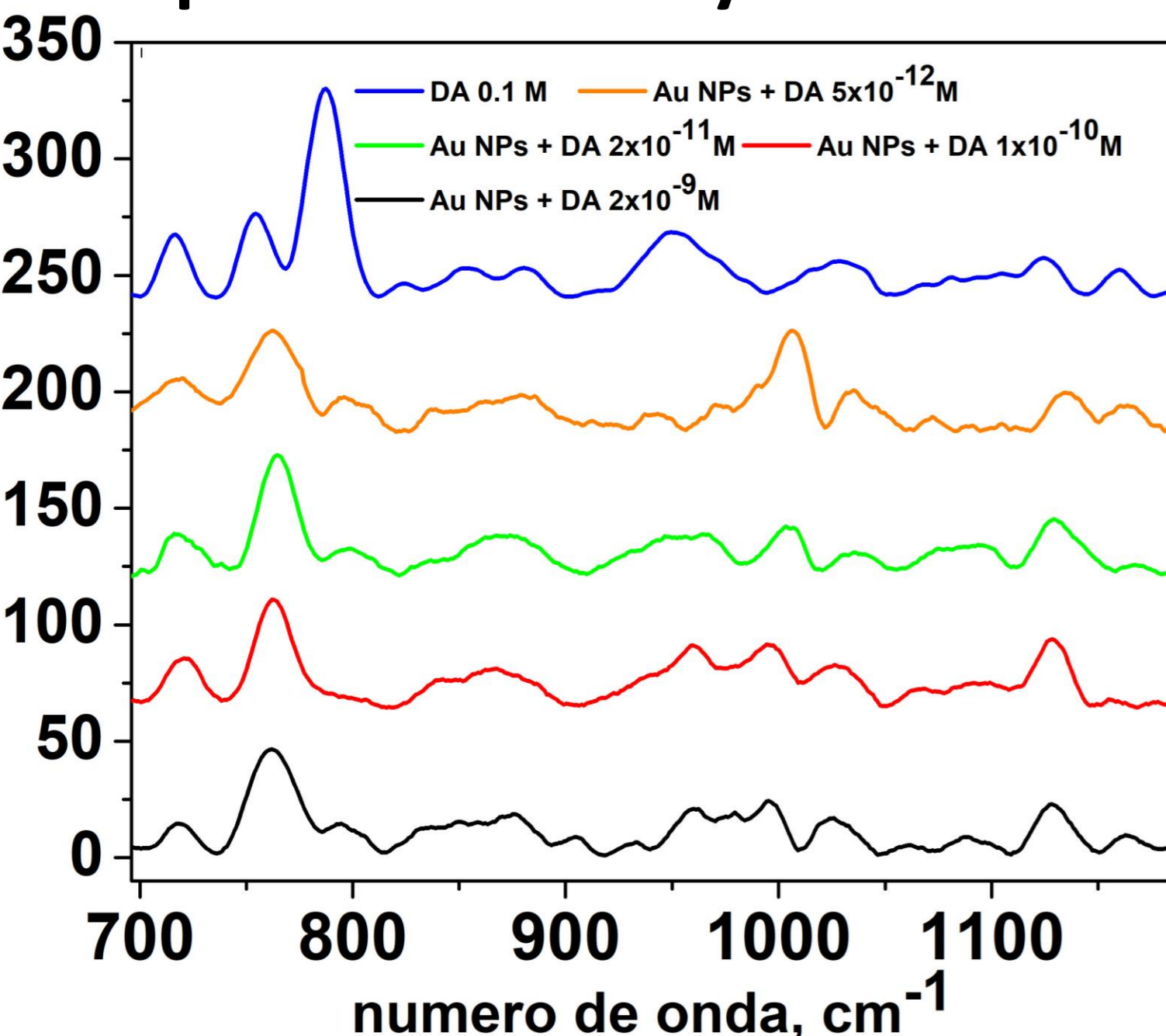
$$ec. 1: E_t = \sum_{n=1}^n \frac{f_n [N_0] \sigma_n}{\sum_{n=1}^n 1 + (n-1) f_n}$$

E_t = extinción a un dado tiempo t
 $[N_0]$ = concentración inicial de Au NPs
 f_n = fracción de n agregado
 σ_n = sección eficaz de extinción de n agregado

Valores de AEF y FICA en función de la concentración analítica de DA, para el modo Raman de 719 cm^{-1} (A) y 763 cm^{-1} (B). En ambos paneles, la línea roja, verde y azul son los valores máximos de EFEF para un dímero de Au NPs de 50, 55 y 60 nm de diámetro, respectivamente.



Espectros Raman y SERS de DA



$$FICA = \left(\frac{I_{SERS}}{C_{SERS \text{ activa}}} \right) / \left(\frac{I_{RAMAN}}{C_{RAMAN}} \right)$$

$$C_{SERS \text{ activa}} = [N_2] + 2[N_3]$$

$$[N_n] = \frac{f_n [N_0]}{\sum_{n=1}^n 1 + (n-1) f_n}$$

$[N_n]$ = concentración de n agregado

$$AEF = \left(\frac{I_{SERS}}{C_{analitica}} \right) / \left(\frac{I_{RAMAN}}{C_{RAMAN}} \right)$$

FI teórico (EFEF):

$$EFEF = |E/E_0|^2 |E/E_{\lambda_{dis}}|^2$$

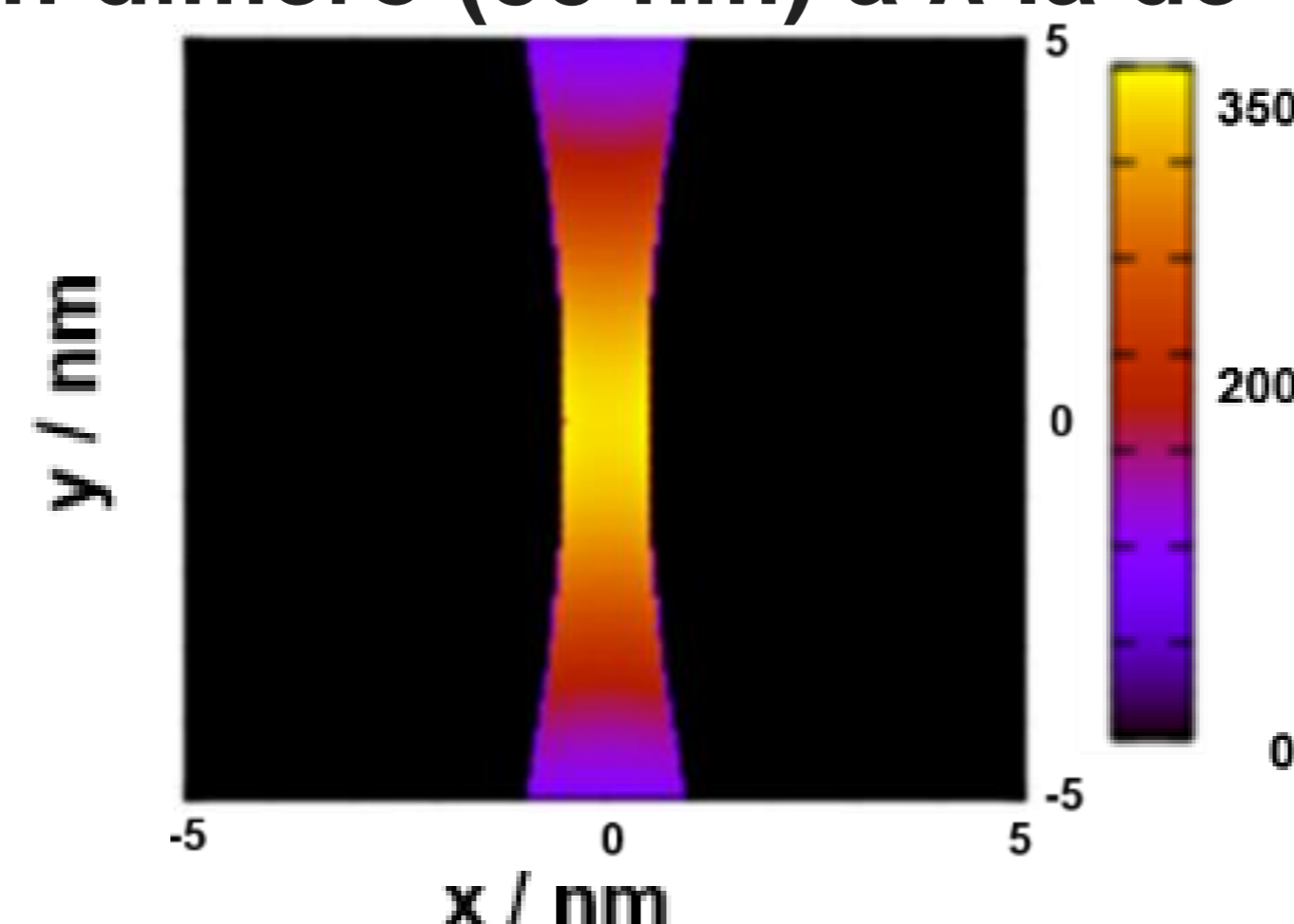
$|E/E_0|^2$ = incremento de campo a la longitud de onda de excitación

$|E/E_{\lambda_{dis}}|^2$ = incremento de campo a la longitud de onda de excitación

Valores máximos de EFEF de 1 dímero y trímero para ambos modos Raman de DA

Diámetro de Au NP	NE	EFEF 719 cm^{-1}	EFEF 763 cm^{-1}
55 nm	dímero	$1,170 \times 10^{10}$	$1,250 \times 10^{10}$
55 nm	trímero	$0,088 \times 10^{10}$	$0,089 \times 10^{10}$

Imagen del incremento de campo cercano para un dímero (55 nm) a λ de excitación (633 nm)



CONCLUSIONES

Los resultados presentados indican que FICA constituye una figura de mérito más rigurosa que AEF para determinar el FI. Además, el hecho que los valores de FICA muestren un excelente acuerdo con los cálculos de máximo incremento teórico de EFEF demuestra que FICA permite hacer comparaciones directas con los cálculos teóricos.