

Felületmódosított arany nanorészecskék önszerveződése és optikai tulajdonságai

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Deák András (PhD)

Energiatudományi Kutatóközpont
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet

2021

*„Volt egy magam szerkesztette szép ultramikroszkópom:
pompás műszer, melynek lencséje mögött olyan parányi
testecskék is elárulják jelenlétüket csillogásukkal, melyek a
legtökéletesebb nagyító mikroszkóp üvegén is láthatatlanok.”*

Karinthy Frigyes: Az élő molekula (1915. április 1.)

Köszönetnyilvánítás

Hálás köszönettel tartozom PhD témavezetőmnek Hórvölgyi Zoltánnak, hogy megismertette velem a nanorészecskék világát, ami azóta is fogva tart és nem ereszt. A szemlélet amit adott, alapvetővé és meghatározóvá vált további munkáimban is. Köszönöm konzulensemnek, Hild Erzsébetnek, hogy megszerettette velem az optikát, és lelkesedéssel, türelemmel segített PhD tanulmányaim alatt.

Köszönet munkahelyi vezetőimnek Bársony Istvánnak, Jochen Feldmannak, Pécz Bélának és Horváth Ákosnak hogy teret engedtek kíváncsiságomnak és mindig nyugodt munkakörülmények között dolgozhattam. Külföldi munkatársaknak a gyümölcsöző tudományos eszmecserét (különös tekintettel: Andrey Lutich, Dermot Brougham, Jacek Stolarczyk, Jessica Rodriguez-Fernandez, Weihai Ni, Doru Constantin). Köszönöm hazai együttműködő kollégának a számomra sokszor új és izgalmas témákat valamint az eredményes munkát (különös tekintettel: Osváth Zoltán, Lagzi István).

Külön köszönöm az együtt elért eredményeket a doktoránsaimnak (Fülöp Eszter, Zámbó Dániel, Pothorszky Szilárd, Szekrényes Dániel Péter), akik engedték, hogy egy ideig velük dolgozhassam, viszont nem engedték, hogy elfelejtsek nevetni. Köszönöm a sok egyetemi hallgatónak, hogy a nagy távolság ellenére is lelkesen feljártak az intézetbe BSc, MSc vagy TDK munkát végezni.

Köszönet illeti azokat a közvetlen kollégákat, akikhez nem fizikusként bármikor fordulhattam fizikai jellegű problémákkal, és türelemmel segítettek éveken át: Nagy Norbert, Zolnai Zsolt, Hajnal Zoltán, Battistig Gábor, Hámori András, Fried Miklós. Plósz Béla kivételes finommechanikai és optikai szakértelme nélkül több mérési összeállításom soha nem készült volna el.

Végül köszönöm családomnak, feleségemnek kiemelten is, hogy az évek során mindvégig támogattak.

Tartalomjegyzék

1	BEVEZETÉS	7
2	CÉLKITŰZÉS	9
3	KUTATÁSI TERÜLET HÁTTERE	11
3.1	Arany nanorészecskék optikai tulajdonságai	11
3.2	Mikrospektroszkópia	21
3.3	Arany nanorészecskék nedveskémiai szintézise és felületmódosítása	23
3.4	Inhomogén felületi tulajdonságú és mag/héj szerkezetű arany nanorészecskék	27
3.5	Arany nanorészecskék hőstabilitása	29
3.6	Releváns kolloidkémiai kölcsönhatások és önszerveződés	31
4	MÓDSZEREK	36
4.1	Arany nanorészecskék szintézise és felületmódosítása és rétegtképzés	36
4.2	Részecske aggregáció követése	36
4.3	Mikrospektroszkópiai mérések	37
4.4	Arany nanorészecskék és asszociátumainak optikai szimulációja	38
5	EREDMÉNYEK	41
5.1	Nanorészecskék termikus manipulációja	41
5.2	Nanorészecskék tömbfázisú klaszterképződése	57
5.3	Mikrospektroszkópia	64
5.4	Inhomogén felületi tulajdonságú nanorészecskék és részecske heterodimerek	68
5.5	Határfelületi arany nanostruktúrák	93
6	ÖSSZEFOGLALÁS	104
7	TÉZISEK	106
8	TÉZISPONTOKHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK	110
9	TOVÁBBI SZOROSAN KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK	112
10	HIVATKOZÁSOK	113

Rövidítések, jelölések

BEM	Határelemek Módszere (<i>Boundary Element Method</i>)
CID	Kémiai Felületi Csillapítás (<i>Chemical Interface Damping</i>)
CTAB	Cetil-trimetil-ammónium-bromid
FEM	Végelem Módszer (<i>Finite Element Method</i>)
kT	A Boltzmann-állandó és a hőmérséklet szorzata
LSPR	Lokalizált Plazmon Rezonancia (<i>Localised Surface Plasmon Resonance</i>)
LLSPR	Longitudinális Lokalizált Plazmon Rezonancia
MBA	4-merkaptobenzoésav
MPA	3-merkaptopropionsav
mPEG-SH	α -Metoxi- γ -merkaptó-polietilén-glikol
NA	Numerikus Apertúra
PMMA	Poli(metil-metakrilát)
R6G	Rodamin 6G
SEM	Pásztázó Elektron Mikroszkóp
SERS	Felület Erősített Raman Spektroszkópia
TEM	Transzmissziós Elektron Mikroszkóp

1 Bevezetés

Az orvosbiológiai, optoelektronikai, szenzorikai és más alkalmazások fejlesztésében és kutatásában már jó ideje fontos az anyag nanométeres skálán történő manipulációja, hiszen az anyagi minőség mellett a felületi tulajdonságok, az alak és a nanostrukturáltság nemcsak megszabja az anyag viselkedését, hanem új tulajdonságok is megjelenhetnek. A nanoszerkezetek vonatkozásában a nedveskémiai módszerek nagy előnye, hogy viszonylag könnyen skálázhatók és alacsony a költségvonzatuk. Az így előállított, folyadékközegben található nanoméretű objektumok közötti kölcsönhatások alapvető fontosságúak nem csak nanotechnológiai alkalmazások, de például a hagyományos élelmiszeripar, orvosbiológia területén is. Ezek a kölcsönhatások szabják meg az affinitási viszonyokat, legyen az makromolekulák, fehérjék vagy diszpergált objektumok asszociációja, és ezek kölcsönhatása a környezettel (felületek, technológiai környezet, stb.).

Ehhez kapcsolódóan a dolgozat egyik központi eleme nedveskémiai úton létrehozott arany nanorészecskék felületmódosítása, a folyamat vizsgálata és felhasználása a részecskék irányított önszerveződésének tanulmányozásához. Ebben elengedhetetlen instrumentum a felhasznált részecskék optikai tulajdonságának érzékeny változása a környezeti paraméterek és más részecskék közelsége, elhelyezkedése függvényében. Ezt az optikai változást szórási spektrumok formájában egy saját építésű optikai mérőegyüttessel volt lehetséges akár egyedi nanorészecskék szintjén is mélyrehatóan vizsgálni. Egy másik hangsúlyos vonulat az alulról létrehozott, önszerveződött határfelületi struktúrák előállítása és azok szerkezeti, optikai vizsgálata.

A dolgozatban bemutatott munka gondolati háttérét elsősorban a nanoméretű rendszerek sokszor elfeledett kolloidkémiai aspektusa adja. Pedig e tudományterület – sokszor több évtizeddel ezelőtt kifejlesztett– koncepciói és kísérleti megközelítési komoly relevanciával bírnak a 'nano' tudományokban. A jelen munkában szereplő arany nanorészecskék és nanoszerkezetek plazmonikai jelenségein keresztül – a megfelelő mérés technikákat alkalmazva – mélyebb betekintést nyerhetünk a nanoméretű rendszerek világában lejátszódó fizikai és kémiai folyamatokba.

A kutatási terület, illetve az elért eredmények szempontjából néhány meghatározó pont kiemelendő. A nanorészecskék határfelületi szerkezetképzésével, optikai vizsgálatával a Szerző már PhD tanulmányai alatt behatóan foglalkozott. A plazmonika és optoelektronika a Szerző külföldi kutatói ösztöndíj pályázatának (LMUexcellence Research Fellowship) köszönhetően került előtérbe. A müncheni csoportban eltöltött idő alatt a nanorészecskékkel illetve félvezető polimerekkel kapcsolatos önálló kutatási téma, a mérés technikai ismeretek gyarapítása és a csoport más munkáiba való bekapcsolódás a további pályafutás szempontjából meghatározó volt. A külföldi munkavégzést követően sikerült az MFA-ban egy önálló kutatási profillal rendelkező laboratórium kialakítása - egyrészt a munkahelyi vezetőség és kollégák támogatásának, másrészt a sikeres pályázati és csoportépítési tevékenységnek köszönhetően. Az évek során felépített kutatási infrastruktúra – részben a saját készüléképítéseknek és szoftverfejlesztésnek köszönhetően – nemzetközi összehasonlításban is versenyképes lehetőséget teremtett az egyedi nanorészecskéken végzett optikai vizsgálatok területén.

2 Célkitűzés

Az arany nanorészecskék felhasználása nem öncélú vagy a „plazmonika divat” diktálta választás. A kolloid rendszerekben általában, de a dolgozat eredményei szempontjából különösen is fontosak a határfelületeken található molekulák. Tíol csoportot tartalmazó molekulákkal pedig jól kézben tartható az arany részecskék felületmódosítása. Másfelől – és itt kerül a plazmonika a képbe – az arany nanostrukturákon megvilágítás hatására kialakuló elektromágneses közelterek éppen a kolloidikai folyamatok szempontjából releváns mérettartományban érzékenyek a határfelületen, vagy annak közvetlen környezetében lejátszódó folyamatokra. Tehát az arany nanorészecskék vagy nanostrukturák felhasználhatók, hogy optikai tulajdonságaik megváltozásán keresztül jussunk információhoz szerkezetüket, felületi tulajdonságaikat és kolloid-kölcsönhatásukat meghatározó fizikokémiai folyamatok vonatkozásában. A dolgozatban bemutatott eredmények keretét ez az egyszerre kolloidikai és optikai megközelítés adja.

Az 5.1 Fejezet nanorészecskék hővel való kölcsönhatását taglalja. Az arany mag/héj típusú részecskék filmjeinek szilárd hordozón való létrehozásának célja, hogy a részecskék bevonatának átjárhatóságát, valamint a rúd tengelyarányától függő hőstabilitást vizsgálni lehessen. Bemutatom, hogyan lehet egy mag/héj típusú részecskén belül a magrészecskén kémiai szintézis reakciót végezni és demonstrálom, hogyan hat nanorészecskékre egy periodikus optikai fűtés.

Az 5.2 Fejezetben gyűjtöttem azon eredményeimet, melyek a nanorészecskék közötti kolloid-kölcsönhatások *in situ* modulációjával, és az ezáltal megvalósított önszerveződési folyamatokkal kapcsolatosak. A cél – elméleti megfontolások alapján tervezett – gömb alakú, polimer molekulákkal borított arany nanorészecskék kontrollált aggregációja nagy sókoncentráció mellett megemelt hőmérséklet hatására. Megmutatom, hogy a részecskék közötti kölcsönhatás tervezésével tömör szerkezetű klaszterek állíthatók elő; ezek mérete pedig bizonyos határok között szabályozható.

Az 5.3 Fejezetben mutatom be az egyedi nanorészecskék optikai jellemzésére szolgáló mikrospektroszkópai módszert, valamint a berendezést, melyet az ilyen típusú vizsgálatok megvalósítására terveztem és építettem.

Az 5.4 Fejezetben ismertetem inhomogén felületmódosításon átesett (különböző felületrészekben eltérő molekulákat tartalmazó) úgynevezett „foltos” arany nanorudak előállításának és vizsgálatának eredményeit. A munka fő motivációja, hogy ezek a kolloid részecskék ideálisak lehetnek a részecske méretnél kisebb skálán térben inhomogén kolloid-kölcsönhatások vizsgálatára. Ezt gömb alakú nanorészecskékkel végzett önszerveződési kísérletekben vizsgáltam. Ebben a fejezetben már főszerepet kap az a mikrospektroszkópiai technika, amelyhez a műszert magam terveztem és építettem. A készülék lehetővé teszi, hogy akár egyedi nanorészecskéken végezzünk optikai méréseket. Korrelatív elektronmikroszkópos vizsgálatokkal lehetséges egyedi részecske dimerek önszerveződés során *in situ*, folyadékban kialakuló szerkezetére következtetni.

Az 5.5 Fejezetben ismertetem azon munkákat, melyek határfelületi, speciális optikai tulajdonságú rendszereket céloznak. Egy új eljárást mutatok be periodikusan nanostrukturált arany felületek előállítására, és demonstrálok a nanostrukturált felület felhasználását felületerősített Raman szórási kísérletekben. Bemutatom továbbá, hogyan lehet arany nanorészecskék segítségével a kapilláris litográfia folyamatát értelmezni és egyetlen részecskesorból álló, gyűrű alakú arany nanorészecske szerkezeteket kialakítani.

A dolgozatban szereplő hivatkozásoknál külön számozva, **T**-vel jelölöm a tézispontokhoz kapcsolódó publikációimat, **S**-sel pedig azon további cikkeimet, melyek szorosan kapcsolódnak a dolgozatban bemutatott eredményekhez.

3 Kutatási terület hátttere

3.1 Arany nanorészecskék optikai tulajdonságai

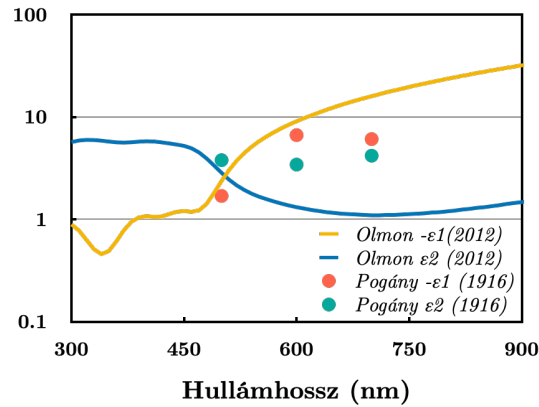
A fény-anyag kölcsönhatás frekvenciafüggését az $\varepsilon_m(\omega)$ komplex dielektromos függvény írja le, melynek fémek esetén a Drude-Lorentz modell értelmében két fő hozzájárulása *(i)* a kvázi szabad elektron mozgás és *(ii)* a sávok közötti elektronátmenet:¹

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)} + \sum_j \frac{A_j \omega_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\gamma_j \omega}, \quad (1)$$

ahol a Drude tagban szereplő ε_∞ a dielektromos állandó, ω_p a tömbi plazma frekvencia, γ_b tömbi csillapítási tényező az elektronok „szabad” mozgása során bekövetkező szóródási folyamatokkal kapcsolatos. A Lorentz tagban a megfelelő ω_j frekvenciánál fellépő, A_j oszcillátor erősségű és γ_j csillapítással rendelkező átmenetek szerepelnek. Arany esetében ez a látható hullámhossz tartományban megfelel az elektronnak a betöltött d -pályáról a részlegesen betöltött vezetési sávba való átmenetével.² Arany esetén a komplex dielektromos függvény kísérletileg, spektroszkópiai ellipszometriával meghatározott valós és képzetes értékét mutatja az 1. ábra a 300-900 nm hullámhossztartományban. A sávok közötti átmenetek hozzájárulása a komplex ε_2 értékéhez 475 nm körül még jelentős, de 700 nm környékén már nagy biztonsággal elhanyagolható. Ennek a komplex dielektromos függvényének következménye, hogy a nanométeres skálán diszkontinuitást mutató fém struktúrák a modern optika utóbbi évtizedekben igen dinamikusán fejlődő területének, a plazmonikának főszereplőivé váltak.

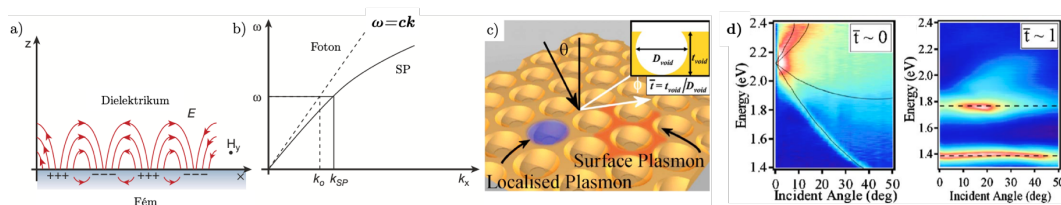
Érdekességként megemlítendő Pogány Béla munkássága, aki már 1916-ban sikeresen állított elő szubmikronos vastagságú arany filmeket katódporlasztással és meghatározta azok vastagságfüggő optikai tulajdonságait ellipszometriai alapokon több hullámhosszon is.³ Ezeket az adatokat diszkrét pontokként tüntettem fel az ábrán. Egy fém/dielektrikum határfelület esetén a felület mentén terjedő longitudinális elektron sűrűség oszcilláció jöhet létre (felületi plazmonok - 2.a ábra). Az ilyen felületi oszcilláció sajátja, hogy momentuma ($\hbar k_{sp}$) mindig nagyobb mint a vele azonos frekvenciájú fotoné ($\hbar k_0$) (2.b ábra).^{4,5}

$$k_{sp} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2)$$



1. ábra: Az arany $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ permittivitásának negatív valós ($-\varepsilon_1$) és képzetes (ε_2) értéke Ref.6 adatai alapján ábrázolva (a permittitásban szereplő ε_1 értéke negatív). A diszkrét pontok Pogány Béla 1916-ban, szintén ellipszometriai alapokon porlasztott arany filmen mért eredményei.

A fenti egyenlet szerint a felületi plazmon létrejöttéhez a fém ε_m és a dielektrikum ε_d permittivitásának ellentétes előjelűnek kell lenni, ami fémekre teljesül, hiszen ε_m negatív és komplex a látható hullámhossz tartományban (1. ábra). Ugyanakkor azt is jelenti, hogy a felületi longitudinális oszcilláció gerjesztéséhez csatolásra van szükség, pl. egy prizma, emiatt a klasszikus felületi plazmon rezonancia (SPR) technikánál 'hátsó' megvilágítást kell alkalmazni. Amennyiben a fém felület periodikusan nanostrukturált, a laterálisan váltakozó törésmutató következtében egyéb csatoló optika nélkül, 'előlről' is lehetséges a felületen lokalizált és delokalizált (ún. Bragg-plazmonok) gerjesztése (2.c ábra).⁸ Ez utóbbi, felület síkjában delokalizált plazmonok esetén a hullámhossz és beesésiszög diszperzió nagyban függ a felület geometriai paramétereitől (2.d ábra), valamint - a klasszikus fotonikus kristályokkal analóg módon - sáv szerkezet is kialakulhat.



2. ábra: A felületi plazmonok sematikus ábrázolása (a), valamint a felületi plazmon és a foton momentuma közötti különbség ábrázolása (b), mely különbség miatt a gerjesztésükhöz megfelelő optikai csatolásra van szükség.⁴ Periodikus felületi nanoszerkezetekkel közvetlenül gerjeszthetők a lokalizált és delokalizált felületi plazmonok (c). A delokalizált plazmonok jelentős szögdiszperzióval rendelkeznek, míg a lokalizált módusok jellemzően adott foton energiánál jelentkeznek (d).⁸

A komplex dielektromos függvény segítségével nemcsak a folytonos, vagy diszkontinuitást tartalmazó fém vékonyrétegek viselkedése írható le, de a fém nanorészecskék optikai viselkedése megadható. Egy általános, ellipszoid részecske polarizálhatósága (a_{pi}) a részecske adott, i tengelye mentén:⁹

$$a_{pi} = V \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_k}{\varepsilon_k + L_i(\varepsilon_p - \varepsilon_k)}, \quad (3)$$

ahol V a részecske térfogata, ε_p és ε_k a részecske és a közeg dielektromos függvénye ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$), L_i pedig az adott tengelyirányban érvényes geometriai tényező. Ez utóbbira ellipszoidok esetén a különböző tengelyek (a, b, c) mentén teljesül az $L_a + L_b + L_c = 1$ feltétel. Gömb alakú részecskék esetén szimmetria miatt $L_i = 1/3$,¹⁰ így egy ilyen nanorészecske polarizálhatósága $\varepsilon_k = 1$ mellett a Clausius-Mossotti összefüggés szokásos alakját adja ($\varepsilon_r = \varepsilon_p / \varepsilon_k$ a részecske relatív permittivitása):

$$a_p = \varepsilon_0 \mathfrak{I} V \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \quad (4)$$

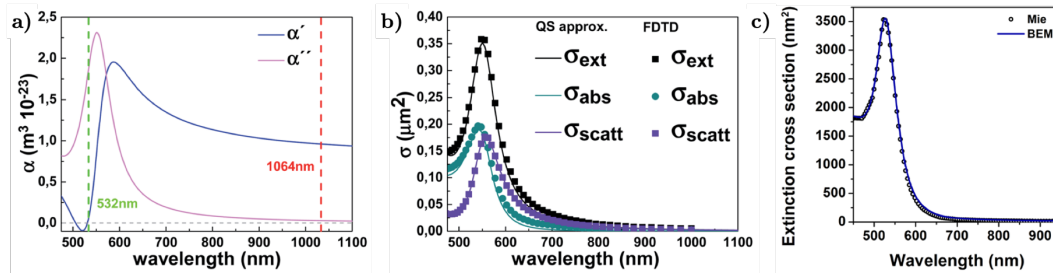
A polarizálhatóság segítségével kvázi sztatikus esetben (a retardációt elhanyagolva, azaz a gerjesztő teret – annak fázisát – a részecske egészén állandónak feltételezve) egyszerű alakban fejezhető ki a részecske teljes kioltási keresztmetszete (σ_{ext}), mely a szórási (σ_{sca}) illetve elnyelési (σ_{abs}) keresztmetszetek összege (3. ábra):¹¹

$$\sigma_{ext}(a_p) = \sigma_{sca}(a_p) + \sigma_{abs}(a_p) \quad (5)$$

$$\sigma_{sca}(a_p) = \frac{k^4}{6\pi\varepsilon_0^2} |a_p(\omega)|^2 \quad (6)$$

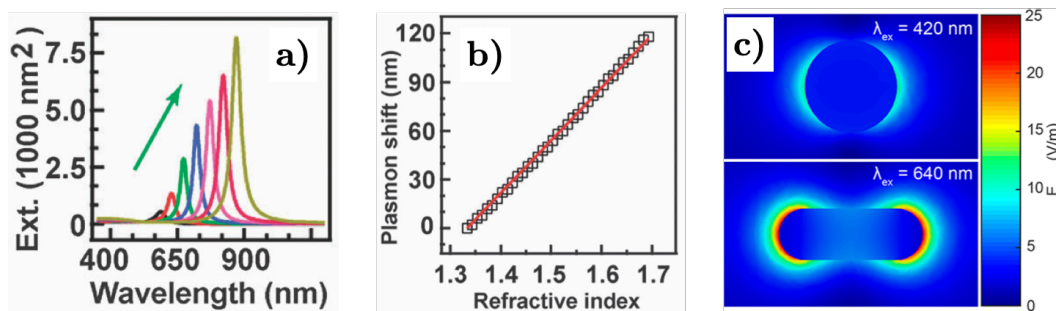
$$\sigma_{abs}(a_p) = \frac{k}{\varepsilon_0} \text{Im}(a_p(\omega)), \quad (7)$$

ahol $k = 2\pi n_k / \lambda$ (n_k – közeg törésmutató, λ – fény hullámhossz). Gömb alakú részecskék esetén a fenti keresztmetszeteket πa^2 -tel osztva (a – részecskesugár) a Mie-szórásból általánosan származtatott Q (szórási vagy elnyelési) együtthatókat kapjuk. Amennyiben a részecske aszimmetrikus, több dipól módus is kialakulhat a részecskén (például rudaknál a két szimmetria tengely mentén a transzverzális és a tengelyaránytól nagyban függő longitudinális módusok - 4.a ábra), nagyobb méretű részecskéken vagy részecske klaszterekben a dipól módus mellett magasabb rendű módusok is megjelenhetnek.



3. ábra: Egy 80 nm-es arany nanorészecske polarizálhatóságának valós (α') és képzetes (α'') része (a) vízben. Ugyanezen részecske különböző módszerekkel számolt kioltási (σ_{ext}), elnyelési (σ_{abs}) és szórási (σ_{scatt}) keresztmetszetei (b).¹² 40 nm-es arany nanorészecske BEM módszerrel meghatározott kioltási keresztmetszete a Mie-elmélettel összehasonlítva (c).^{8T}

Az egyszerűsítő kvázisztatikus képnél maradván, egy arany nanorészecskét fényrel megvilágítva az elektronok a megvilágításnak megfelelő frekvenciával periodikus elmozdulásra kényszerülnek. A folyamat bizonyos frekvenciáknál rezonánsan megy végbe, ahol a polarizálhatóságnak maximuma van. Legegyszerűbb esetben, gömböknél $\varepsilon_p = -2\varepsilon_k$ esetben teljesül (ld. 4. egyenlet).⁵ Ez egyben azt is mutatja, hogy minden olyan fizikokémiai folyamat és paraméter, mely a részecske polarizálhatóságát vagy a közeg dielektromos tulajdonságainak megváltozását vonja maga után, befolyásolja a rezonancia feltételt (4.b ábra). Ezen az egyszerű elven alapul számos, a nemesfém nanorészecskék lokalizált plazmonrezonancia mérésén alapuló koncepció illetve (főként) szenzorikai alkalmazás. Általánosságban a közeg törésmutató növekedése vörös, míg csökkenése kéeltolódást fog okozni. Fontos hangsúlyozni, hogy a folyamat háttérében a részecskéken kialakuló elektromágneses közeletérben bekövetkező effektív polarizálhatósági viszonyok megváltozása áll. A plazmonoszilláció miatt a részecskefelületen evanescens tér jön létre, és a kis térrészben az elektromos térerősség nagysága többszöröse is lehet akár a besugárzó fényének (4.c ábra). Ezen a „fókuszáló” effektuson alapul számos nanofotonikai vizsgálati módszer és alkalmazás, ez az a térfogat amiben a változások kihatnak a részecskék optikai válaszára.

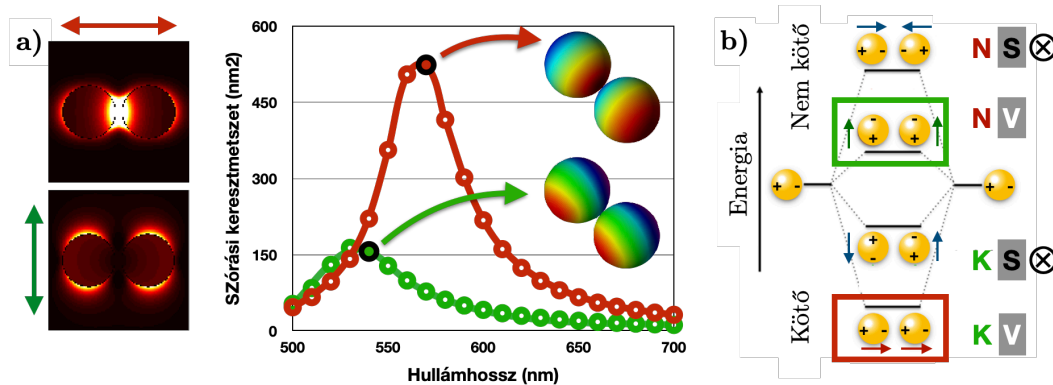


4. ábra: Egyedi arany nanorúd elméleti kioltási spektruma különböző tengelyarányok mellett (rúdátmérő: 5 nm; a tengelyarány a zöld nyíl irányában nő az 1,5-6,0 tartományon) (a). Egy 3-as tengelyarányú arany nanorúd elméleti rezonancia csúcspozíciója különböző törésmutatójú beágyazó közegben (b).¹³ Egy ezüst gömb és arany rúd alakú nanorészecske rezonancia hullámhosszon (λ_{ex}) történő megvilágítása során létrejövő köztér (c).¹⁴

Az elektronoszillációt, és így végsősoron a rezonancia jelenséget nem csak a fent említett, beágyazó közegben bekövetkező változások, hanem a részecske közvetlen közelében jelenlévő más részecske is befolyásolhatja, mivel szintén megváltoztatja a közeg lokális polarizálhatósági viszonyait. Ilyenkor a – legegyszerűbb esetben – két részecske elektron oszcillációja nem független egymástól a közelterek kölcsönhatása miatt, és az egyedi részecskék plazmonmódusai mellett megjelennek csatolt plazmonmódusok is. Ezt szemlélteti az 5.a ábra: amennyiben egy kellő közelségben lévő gömb dimert megvilágító fény elektromos terének oszcillációja a részecskéket összekötő tengely irányába esik (pirossal jelölve), a közelterek erős kölcsönhatása miatt a spektrumban egy intenzív csatolt módust detektálhatunk. A tengelyre merőleges gerjesztés hatására a közelterek kölcsönhatása jóval kisebb (zölddel jelölve), így közel az eredeti, egyetlen részecskét jellemző spektrumot kapjuk. Az effektust szemléletesen írja le a plazmonhibridizációs elmélet, mely a molekulapályák kialakulásához analóg módon kezeli a plazmoncsatolás jelenségét (5. ábra).^{15,16} A legelemibb, dipól rezonanciát tekintve létrejöhet mind **N**emkötő, mind **K**ötő csatolt módus annak függvényében, hogy az egyedi részecskék polarizációja azonos, vagy ellentétes orientációjú. A molekulapálya analógiához hasonlóan a kötő módusok alacsonyabb, a nem kötő módusok magasabb energián helyezkednek el. A csatolt módus kötő – nemkötő jellege mellett ugyanakkor fontos az adott módus sugárzó – nem-sugárzó karaktere is, mivel ettől függ hogy adott mérés technikával „mit látunk”. Amennyiben a csatolt módushoz tartozó egyedi dipólok kioltják egymást, **S**ötét módusról, amennyiben nem, **V**ilágos módusról beszélhetünk. Természetesen teljes kioltás csak idealizált

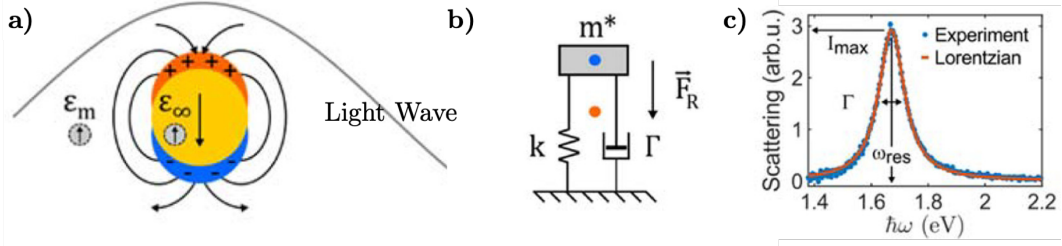
esetben valósulhat meg, valós kísérleti rendszerekben ezt rendkívül nehéz megközelíteni, mivel ehhez tökéletes elrendeződésű struktúra szükséges. A '⊗' szimbólum az ábrán azt jelöli, hogy egyszerű síkhullámmal ez a módus a látható fény hullámhossz tartományában nem gerjeszthető, ugyanis a gerjesztés fázisváltása nem lehetséges a nanorészecskékre jellemző méretskálán. Speciális megvilágító vektor tér (KS-azimut, NS-radiális polarizáció),¹⁷ vagy különleges nanostruktúra geometriák¹⁸ esetén ugyanakkor ezek a módusok is gerjeszthetővé válhatnak.

A plazmoncsatolás egyik általános és prominens velejárója a gyakran emlegetett vöröseltolódás ebben a tárgyalásmódban nem más, mit egy KV módus. Ezen alapul számtalan irodalmi példa, mely arany nanorészecskék legkülönbözőbb hatásokra bekövetkező tömbfázisú aggregációját vizsgálja vagy használja fel az optikai spektrumban bekövetkező vöröseltolódás illetve új csúcs megjelenésének detektálásával. A csatolt módusok másik jellegzetessége, hogy a hozzá tartozó köztér nagymértékű lokalizációt mutat a részecskék közötti térrészben, így a szabad részecskénél jóval intenzívebb, de egyben jóval kisebb térbeli kiterjedésű lokális terak (*hot-spot*) létrejöttét eredményezi (5.a ábra). Ezt az effektust használják ki a plazmonikus köztér erősített Raman-szórás mérések során.



5. ábra: A plazmoncsatolás megjelenése a köztér intenzitásában a gömb alakú nanorészecskéket összekötő tengellyel párhuzamos (piros) és merőleges (zöld) gerjesztő elektromos térerősség vektor esetén, valamint az alacsonyabb energiát (hosszabb hullámhossz) jelentő csatolt módus (piros) megjelenése az optikai spektrumban. A részecske modellgömbök színekódolásai a jelölt hullámhossznál tapasztalható részecske polarizációt mutatják (a). A csatolt plazmon módusok szemléltetése plazmon hibridizációs elmélet alapján, a legegyszerűbb, gömb-gömb esetben (b). Kötő csatolt módus: **K**; nemkötő csatolt módus: **N**; világos módus: **V**; sötét módus: **S**.

A szórási és elnyelési keresztmetszetek értelmében gerjesztési energia egy részét a „nano-antenna” kisugározza, egy részét különböző veszteségi csatornákon keresztül hővé konvertáltja. Mivel a nanorészecske fényszórása az elektronok kollektív oszcillációjából eredő veszteséges folyamat eredménye, így a részecske-dipól fényszórásának leírására egy csillapított harmonikus oszcillátor modell (Lorentz oszcillátor) is alkalmas (6.a,b ábrák).^{1,9}



6. ábra: Lokalizált plazmon rezonancia arany nanorészecskén (a). A csillapított harmonikus oszcillátor mechanikai analógja (m : oszcilláló tömeg, k : rugóállandó, F_R : polarizáció miatt fellépő visszatérítő erő, Γ : csillapítási tényező, az oszcillátor sajátfrekvenciája: $\omega_0 = \sqrt{k/m}$) (b). Egy nanorészecske kísérletileg meghatározott szórási spektruma a fotonenergia függvényében és az illesztett Lorentz-oszcillátor modell (ω_{res} : rezonancia frekvencia, Γ : csillapítási tényező, I_{max} : intenzitás rezonanciánál) (c).⁹

Az oszcillátor modell értelmében a dipól frekvencia függő sugárzása (a nanorészecske részecske szórása - 6.c ábra):

$$I(\omega) = I_{max} \frac{\Gamma^2}{4(\omega - \omega_{res})^2 + \Gamma^2} \quad (8)$$

Fém nanorészecskék esetén a gyakorlatban több tényező is módosítja az egyszerű oszcillátor-modellből levezethető paramétereket.⁹ Az oszcillátor elméleti ω_0 rezonancia frekvenciája módosul(hat) a retardáció (ω_{ret} – nagy méretű részecskék esetén a gerjesztő tér fázisa nem teljesen azonos a részecske teljes kiterjedésén), valamint az elektronok sávok közötti átmenete miatt (ω_{ib}), így a mért ω_{res} rezonancia frekvencia értékét ezek a hozzájárulások módosítják:

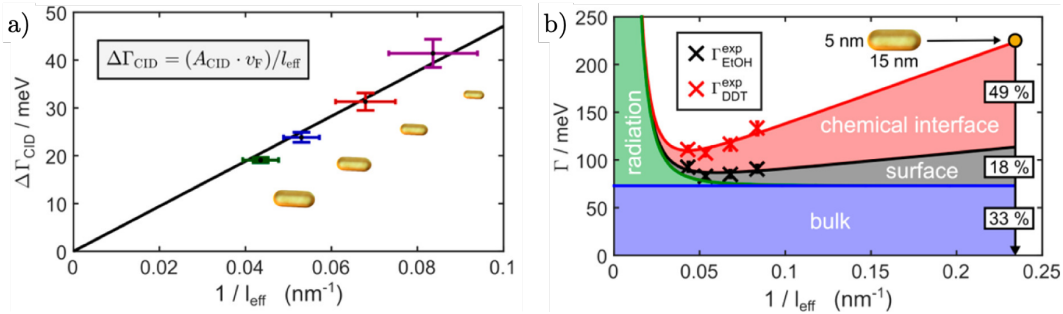
$$\omega_{res} = \omega_0 + \omega_{ret} + \omega_{ib} \quad (9)$$

Az oszcillátor modellben szereplő Γ csillapítási tényező azokat a veszteségi csatornákat foglalja magában, melyeken keresztül az elektron oszcilláció energiát veszít. A tömbi csillapítási tényező (γ_b) kiegészül több taggal, így Γ a sávok közötti átmenet (Γ_{IB}), a sugárzás (szórás) (Γ_{rad}) és a részecske felületen történő szóródás (Γ_{surf}) miatti veszteségeket is tartalmazza:

$$\Gamma = \gamma_b + \Gamma_{IB} + \Gamma_{rad} + \Gamma_{surf} \quad (10)$$

A tömbi γ_b értéke arany esetén ~ 73 meV. A sávok közötti átmenet, Γ_{IB} csakúgy mint ω_{ib} 700 nm-nél rövidebb hullámhosszon jelentkezik ($\sim 1,8$ eV-nál nagyobb energiáknál), és értéke a foton energiával monoton nő. Γ_{rad} a dipól antenna sugárzásával arányos és lineárisan növekszik a részecsketérfogattal.⁹

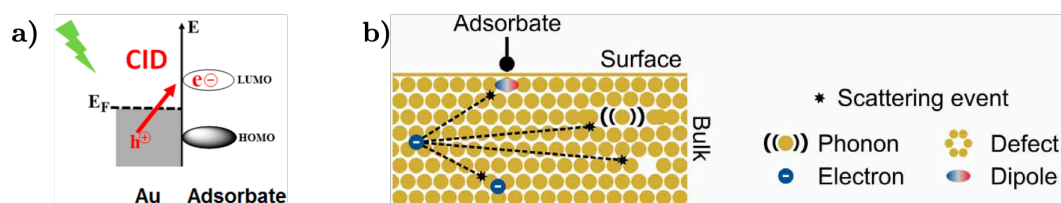
A veszteségi tagok közül különösen érdekes a felületi csillapítás (Γ_{surf}) által okozott csúcscsúszás. Ez a részecske fajlagos felületével arányos ($\Gamma_{surf} = A \cdot S/V$, A – felületi szórási paraméter, S – részecske felszín, V – részecske térfogat), a részecske/környezet határfelületen bekövetkező elektron szóródások inelasztikus/elasztikus arányával kapcsolatos. Ennek értékét azonban nagyban növelheti a részecskék felületén (kémiai) kötődő molekulák jelenléte. Ezen felülethez kapcsolódó molekulák hatásának tekintetben ugyanakkor nem egységes az irodalom, néha külön tagként, kémiai felületi csillapítás néven kezelik (chemical interface damping – Γ_{CID}). A 7.a ábrán a Γ_{IB} kivételével (2,9-es rúd tengelyarányánál és felette már nem számottevő) a különféle csillapítási tényezők kerültek feltüntetésre néhány kísérleti mérési ponttal együtt.¹⁹ A szórási csillapítás elsősorban nagy részecskék esetén jelent hatékony energiavesztési csatornát, míg értelemszerűen a felületi tagok kis részecskék esetén meghatározók.



7. ábra: Azonos tengelyarányú ($AR \cong 2,9$), de eltérő méretű egyedi arany nanorudakon megállapított csúcscsúszás dodekántiol (DDT) bekötődésének hatására (a). A kísérletileg megállapított értékek viszonya a különböző, elméletileg számítható csillapítási tényezők figyelembevételével (b). Az $l_{eff} = 4V/S$ effektív méret a részecske térfogat (V) és felület (S) hányadosával arányos.¹⁹

Ezt jól szemlélteti a 7.b ábra: azonos tengelyarányú (így azonos rezonancia frekvenciájú), arany nanorudak esetén a részecskeméret csökkenésével tiol funkciós csoportot tartalmazó molekula bekötődésének hatására a csúcscsúszás nagyobb mértékű. Míg a CID növekedés arányossága a részecske felület molekula-

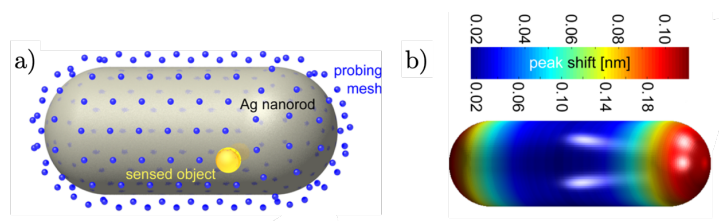
borítottságával egyértelmű, a konkrét CID mechanizmus tekintetében több elképzelés is felmerült. A tiol csoport mellett közvetlenül aromás csoportot tartalmazó molekulák esetén például megfigyelték, hogy a molekulák bekötődése miatti csúcshéledés az aromás rendszer polarizálhatóságával korrelál, valamint annak elektronküldő/szívó jellegétől is függ. Ebből arra következtettek, hogy a részecske és a molekula legalacsonyabb betöltetlen molekula pályája (LUMO) közötti elektronátmenet a felelős a kémia csillapításért (8.a ábra).²⁰ Ezt a képet árnyalja, hogy más munkák szerint sűrűségfüggő számítások alapján az aranyban kialakuló, felülettel párhuzamos tükör-dipólok elsősorban a jelenség okozói (8.b ábra).²¹



8. ábra: A kémiai felületi csillapítás (chemical interface damping – CID) mechanizmusai két lehetséges magyarázata: a gerjesztés hatására a részecskéből közvetlenül elektron jut a kötött molekula LUMO-jára (a), illetve az arannyal kötést kialakító molekula az aranyban dipólt indukál, melyen az oszcilláló elektronok szóródhatnak(b).^{20,21}

Fontos hangsúlyozni, hogy a CID-el kapcsolatos publikációk a jelenség okát igyekeznek tisztázni, és minden esetben olyan nanorészecskéket használnak a vizsgálatokhoz, melyek felületéről a ligandumokat a lehetőségek szerint eltávolították, és szerves oldószerben oldott tiol molekulákat alkalmaznak a bekötődés hatására bekövetkező optikai változások vizsgálatára. A jelenséget nem alkalmazták lokális, nanométeres inhomogenitások, valamint fizikai-kémiai problémák vizsgálatára. A dolgozat 5.4 Fejezetében bemutatott eredmények részben ebbe az új irányba tett lépéseket foglalják össze. Érdeemes meggondolni, hogy a klasszikus megközelítés mellett (azt kiegészítve) – mely a bekötődés hatására fellépő lokalizált plazmon oszcilláció eltolódásának mérésén alapul – a kémiai határfelületi csillapítás lehetőséget ad annak vizsgálatára is, hogy miként megy végbe a nanorészecskék felületén kötött ligandumok kicserélődése egy felület funkcionalizálás során. De a CID arra is alkalmas lehet, hogy információt adjon a részecskék környezetében található lokális inhomogenitásokról. A rezonancia frekvencia eltolódása elsősorban a nagy közeltérek régiójáról ad információt (9. ábra),²² a CID viszont a borítottsággal arányos. Így a két mennyiség egymást

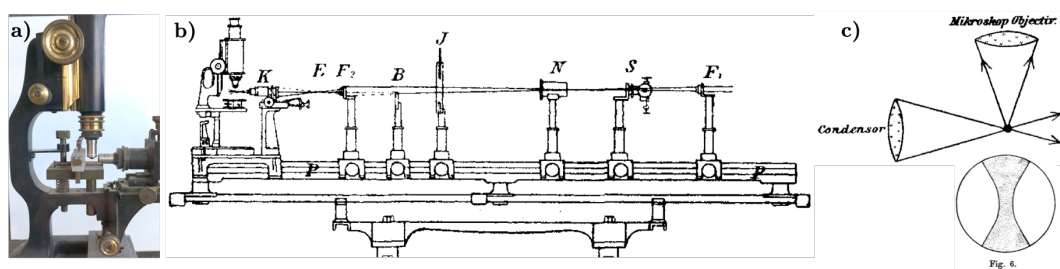
kiegészítve részletesebb képet adhat a nanorészecskék közvetlen környezetében végbemenő változásokról. Ennek feltétele ugyanakkor az egyedi objektumokon megvalósított optikai mérés. Ez a nehézség egyben előny is, hiszen a kísérleti eredmények elméleti modellekkel történő rigorózus összevetésének ez az előfeltétele. Kémiaileg szintetizált nanorészecskék tömbi mérése során ugyanis a különböző fizikokémiai folyamatok okozta változásokat könnyen elfedi a nanorészecske minták inherens (még ha nem is feltétlenül nagy mértékű) diszperzitása, ami inhomogén csúcshéledést okoz.²³ Ez nagyban megnehezíti a kísérleti adatok részletesebb értelmezésére alkalmas optikai modellek alkalmazását – legyen szó akár a környezetben bekövetkező változásokról vagy a plazmon-csatolás jelenségéről. Emellett a komoly számítási igény miatt az optikai szimulációk praktikusán egyetlen, vagy kis számú nanorészecske elméleti leírását adják meg gazdaságosan.



9. ábra: Ezüst nanorúd környezetében különböző pozícióban bekötődő próba részecske (a) által okozott longitudinális rezonancia eltolódás mértéke (b).²² A törésmutató-érzékelés szempontjából a plazmonikus részecskék nagy közeltérrel bíró, rúdvégi régiói meghatározók.

3.2 Mikrospektroszkópia

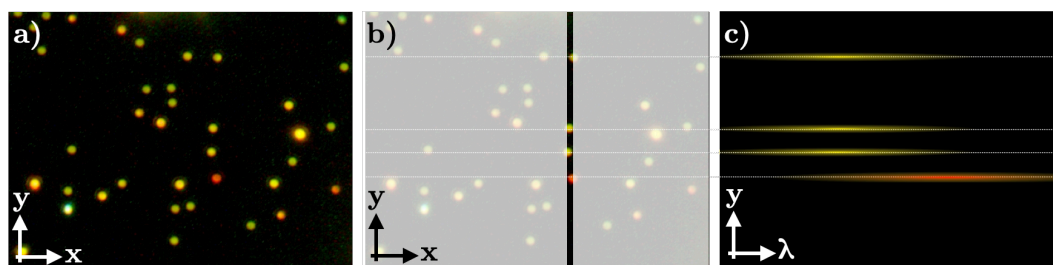
Hogy a fentebb vázolt, közvetlenebb fizikai tartalommal bíró optikai információhoz jussunk, a spektroszkópiai mérést egyedi nanorészecskéken kell megvalósítani, azaz különálló részecskék által szórt fény spektrális eloszlását szükséges kellő érzékenységgel meghatározni. Ennek az egyik legkézenfekvőbb módja, ha egy optikai mikroszkóphoz ún. képalkotó spektrométert illesztünk. Sötétlátóteres megvilágítás esetén ugyanis az egyedi nanorészecskék a rezonanciának köszönhető nagy szórási keresztmetszet következtében akár szabad szemmel is megfigyelhetők. A fém nanorészecskék e detektálási elve Zsigmondynak köszönhetően már egy évszázada ismert.²⁴ Az 1902-ben publikált cikkben szereplő detektálási elv és berendezés alapvető koncepcióját tekintve nagyon hasonló a modern sötétlátóteres mikrospektroszkópiához (10.a,b ábrák). A lényegi különbség, hogy az érzékeny modern detektorok és továbbá az aberráció korrigált optikai komponensek gyártástechnológiai fejlődésének köszönhetően a modern sötétlátóteres mikroszkópokon nem szükséges a megvilágítás és detektálás 90°-os elforgatása. Dedikált, olajimmerziós sötétlátóteres kondenzorokkal kollineáris megvilágítás esetén is kiváló sötét háttér érhető el. Ilyen értelemben a Zsigmondy féle készülék inkább rétegszerű megvilágítást valósított meg (Light Sheet Microscopy); a megvilágított térrész) (alakú felülnézeti képének szélessége a megvilágító fényútba helyezett rés hosszával, mélysége a rés szélességével volt arányos (10.c ábra).



10. ábra: Az ELTE TTK Északi Tömb bejárati aulájában kiállított Zsigmondy-féle ultramikroszkópról készült felvétel (a) valamint a készülék felépítésének vázlata (b). A koncepció lényege, hogy a kondenzor és a detektálás 90°-os szöget zárnak be, így nem juthat direkt fény az objektívbe, mellyel így csak a szórt fény detektálható (c).²⁴

Mivel a vizsgált részecskék mérete 100 nanométernél kisebb, az optikai mikroszkópos megfigyelés szempontjából pontforrásnak tekinthetők. Egy sötétlátóteres mikroszkópi képen a leképző rendszer átviteli függvénye (Point

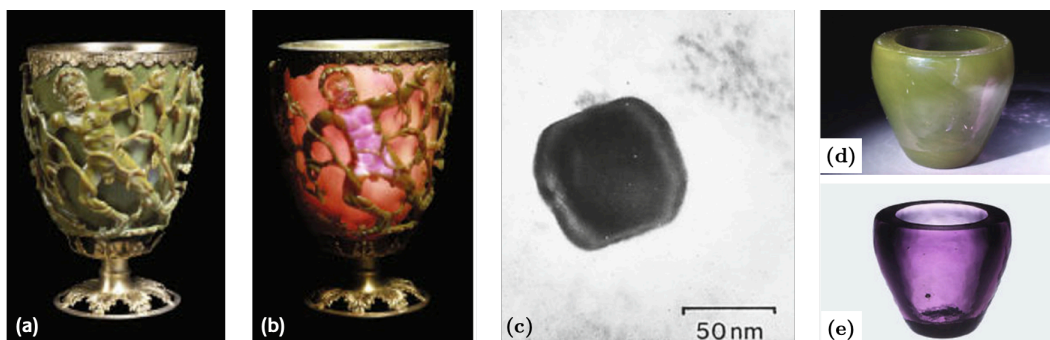
Spread Function – PSF) által diktált méretűnek jelennek meg (11.a ábra) a sötét háttéren. E foltok spektrális felbontásával – kellő érzékenység mellett – lehetséges az egyedi részecske szórási spektrumának kvantitatív meghatározása. Mint az az ábrából is érzékelhető, a mérés technikai probléma analóg a csillagászatban is előforduló spektroszkópiai mérési feladatokkal. Valóban, ez a módszer egy másik nagy felhasználási területe is egyben, bár a képalkotó spektroszkópiának „hiperspektrális képalkotás – hyperspectral imaging” néven manapság egyre több alkalmazása létezik például az agrártudományok vagy az anyagspecifikus hulladékszelektálás területén is. Az optikai mikroszkópi képet a képalkotó spektrométer belépő részére képezve a képnek csak egy, a rés szélessége és orientációja által megszabott metszete (szelete) jut a készülékbe (11.b ábra) és vetül a spektrális felbontást végző optikai rácásra. Ezt követően a detektoron a résre vetülő részecskék szórási spektruma laterális sávként jelenik meg (11.c ábra). A képalkotó spektrométer optikai korrekciójának köszönhetően ezen sávok ideális esetben a teljes detektorfelületen jól definiáltak és egy horizontális vonal mentén lokalizáltak. A detektorfelületen a vertikális pozíciók egyértelműen hozzárendelhetők a szórócentrumok optikai résen elfoglalt pozícióihoz. A minta résre merőleges mozgásával elvileg a teljes látómező analizálható (ezt a vonalmenti spektrum mérést használják ki az iparban műanyag hulladékok nagysebességű anyagszelektív szétválogatására is). Az egyedi nanorészecskék mérése szempontjából ugyanakkor praktikusabb megközelítés az analizálni kívánt objektum pozícionálása a rés megfelelő, előre definiált pontjára.



11. ábra: Saját mikroszkóppal készített sötétlátóteres felvétel szilárd hordozón elhelyezkedő arany nanorészecskékről (a). A képalkotó spektrométer belépő optikai rése a rávetített kép nagy részét maszkolja, csak a résre vetülő nanorészecske szórási képek jutnak be az eszközbe; a valóságban a szórócentrum laterálisan teljesen kitölti a belépőrést. (b). A spektrométerben elhelyezkedő optikai rácás a rés vertikális képét spektrálisan felbontja, így az adott szórócentrumról érkező szórt fény spektrális eloszlása a detektoron laterális irányban jelenik meg. Ennek vertikális pozíciója a detektoron megegyezik a szórócentrum pozíciójával a mikroszkópi képen (fehér szaggatott vonalak); hamis színskála (c).

3.3 Arany nanorészecskék nedveskémiai szintézise és felületmódosítása

Az arany nanorészecskék korai előfordulásának egyik eklatáns példája a Lükurgosz-kupa, mely a 4. század környékére tehető és már keletkezése időszakában is különlegesen kiemelt presztízsű ajándéktárgynak számított. Az áteső és ráeső fényben tapasztalható elérő színért az üvegben található arany/ezüst ötvözet nanorészecskék felelősek (12.a-c ábrák). A 3.1 Fejeztben írtaknak megfelelően előbbi esetben az elnyelés utóbbiban a szórás miatti színt látni. A nanorészecskékkel adalékolt üveg nem tudatos preparációs eljárás eredménye. Modern reprodukciós kísérletek alapján (12.d,e ábrák) legvalószínűbb, hogy a nanorészecskék az olvadékba kevert prekursor sókból redukív hőkezeléssel jöttek létre – az üveg fémekkel és oxidokkal való „szennyezése” bevett gyakorlatnak számított a római üveggéztők körében. Megjegyzendő, hogy eddig valamennyi vizsgált középkori színes üveglaknál a piros színért arany helyett a réz felelős.²⁵ Az első, tudományos szempontból dokumentált arany kolloid rendszer megjelenéséig egészen Michael Faraday 1850-es években végzett munkásságáig várni kellett.



12. ábra: A Lükurgosz-kupa ráeső (a) és áteső fényben (b). A színhatásért az üvegben található arany/ezüst ötvözet nanorészecskék felelősek (c).²⁵ A kupa anyagának modern reprodukciója ráeső (d) és áteső (e) fényben (Corning Glassworks).

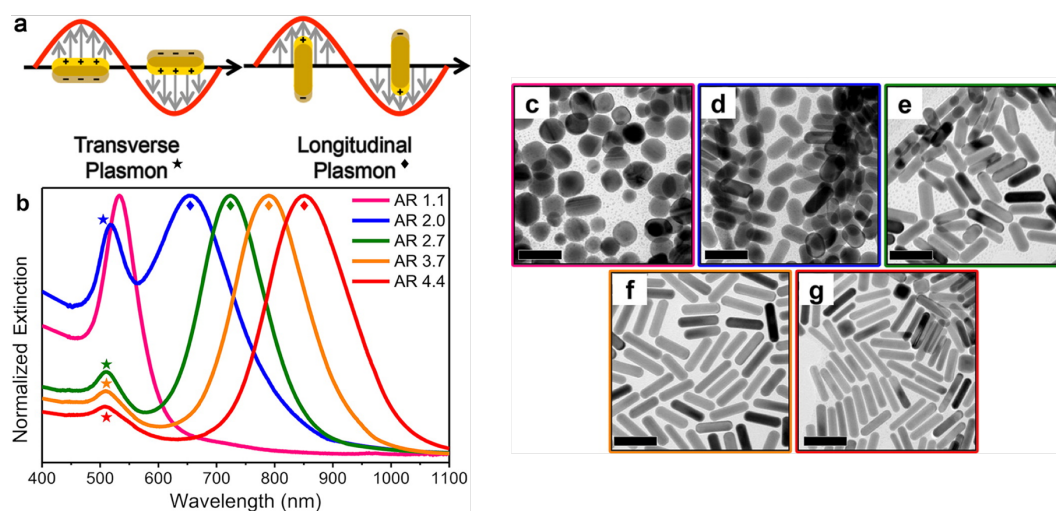
Citráttal stabilizált gömb alakú nanorészecskék

Az arany kolloidok Turkevich-féle előállítása régóta ismert és kedvelt szintézis módszer, mivel kevés komponens felhasználásával, egyszerűen és reprodukálhatóan állíthatók elő nanorészecskék.²⁶ A mai napig történnek erőfeszítések a folyamat apró részleteinek optimalizálására, és így a részecskeméret eloszlás javítására valamint az elérhető mérettartomány kiszélesítésére.²⁷ Ennek két, a gyakorlatban is jól reprodukálható példája a többlépcsős, beoltásos technikán alapuló növesztés,²⁸ illetve segédanyagként tris(hidroximetil)-aminometánt alkalmazó módszer.²⁹

Ezekkel lehetséges a dolgozat szempontjából releváns önszerveződési és optikai vizsgálatokhoz alkalmas, ~15-90 nm-es mérettartományban szűk méreteloszlással rendelkező gömb alakú részecske minták előállítása. A részecskék stabilitását a felületen fizisorbeált citrát molekulák biztosítják, melyek a karboxil-csoport(ok)on keresztül koordinálnak az arany felületre, és hidrogénhidak segítségével olyan citrát molekulákat is a határfelület közelében rögzíthetnek, melyek nem kapcsolódnak közvetlenül magához az aranyhoz.³⁰

CTAB-val stabilizált rúd és gömb alakú nanorészecskék

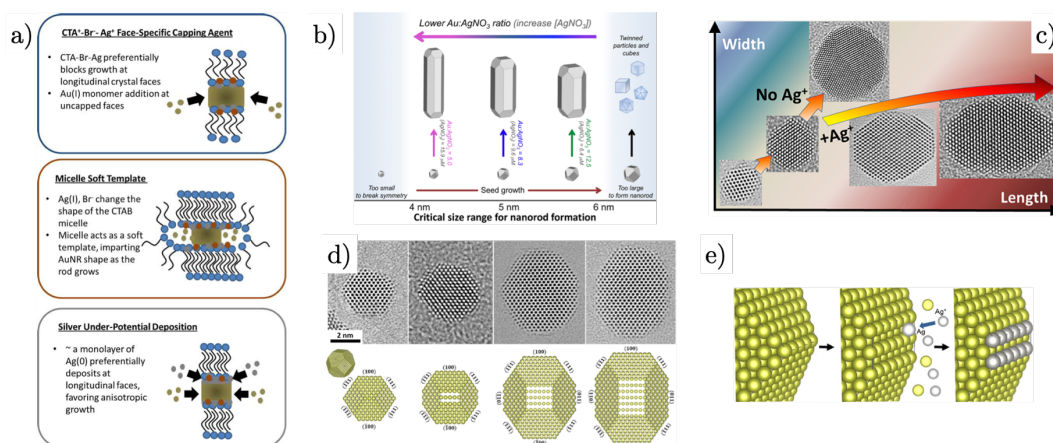
A rúd alakú arany nanorészecskék népszerűségének egyik fő oka, hogy az anizometrikus alak viszonylag könnyen, kétlépcsős (beoltásos) tömbfázisú nedveskémiái szintézissel is megvalósítható. Emellett a rudak optikai spektrumát a viszonylag keskeny longitudinális plazmon módus dominálja, melynek hullámhossz-pozíciója a rudak tengelyarányával a láthatótól a közeli infravörös tartományig szabályozható (13. ábra).³¹



13. ábra: Az arany nanorudak két fő tengelye mentén kialakuló transzverzális és longitudinális lokalizált plazmon sematikus ábrázolása (a). A rúd tengelyarány növekedésével a longitudinális módus vöröseltolódása tapasztalható (b). A (b) ábrán feltüntetett minták transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele (c).³¹

Az arany nanorudak szintézisével kapcsolatban korábban több elképzelés is született (14.a ábra).³² Kezdetben a CTAB-nek, mint hengeres micellát alkotó templátnak tulajdonították, hogy az első lépésben előállított, gömbszerű mag-részecskékből rúd alakú objektumok képződnek a második, növekedési lépésben. Később előtérbe kerültek azon elméletek, melyek szerint a szintézis során

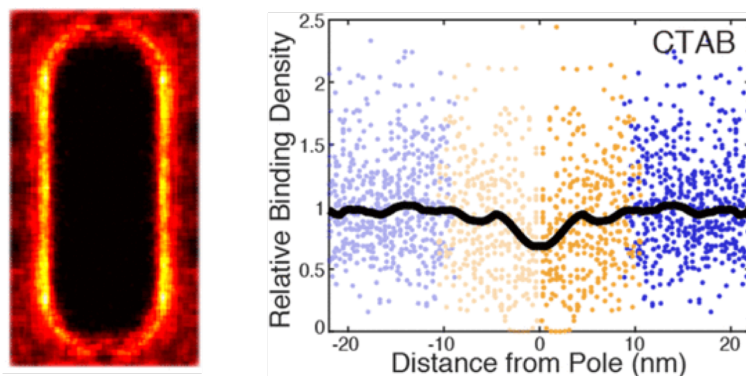
felhasznált anyagok, vagy az azokból képződő valamilyen köztitermék köt szelektíven bizonyos kristálytani lapokon, ami eltérő mértékű növekedést eredményez a különböző irányok mentén. A kezdetektől világos volt, hogy az egykristályos, $\{111\}$ és $\{001\}$ lapokkal határolt kuboktaéderes arany magrészcsekék növekedése ezüst jelenlétében, illetve azok nélkül alapvetően más morfológiájú részecskéket eredményez; a rudak szintéziséhez az ezüst az egyik legfontosabb alakfaktor.³³ A jelenleg rendelkezésre álló, szinte minden tekintetben konzisztens elgondolás szerint az aszimmetrikus részecskealak kialakulásában az ezüst előleválása (underpotential deposition – UPD) játszik meghatározó szerepet.³⁴ A mag részecskék növekedésének már kezdeti fázisában megtörténik a szimmetriasértés. Ahogy a magok nőnek, az $\{111\}$ lapok érintkezésénél egy jóval „lazább” $\{011\}$ lap jön létre (14.d ábra). Ezen a felületen történik meg szelektíven az ezüst előleválása (14.e ábra), ami gátolja a rúd növekedését ezen lapra merőleges irányba.



14. ábra: Az arany nanorudak anizotropikus növekedésével kapcsolatban született főbb elképzelések (a).³² Az elongált részecskealak kialakulásához ugyanakkor a megfelelő mag méret (4-7 nm) is szükséges (b).³⁵ A kuboktaéderes arany magrészcsekéből ezüst ionok jelenlétében elongált részecskék képződnek (c).³³ Az arany magrészcse növekedésének kezdeti fázisa során megjelenő új $\{011\}$ kristálylap (d), valamint az erre UPD-vel leváló, és ezáltal a növekedést blokkoló ezüst ionok (e).³⁴

Az irodalomban számos szintézis módszer fellelhető, melyek segítségével egy adott méret-, vagy tengelyarány-tartományban igen kiváló, szűk méreteloszlással rendelkező részecskeminták állíthatók elő. Ezekben közös a nukleációs és növekedési szakaszok szétválasztása, azaz első lépésben a magrészcsekék kerülnek előállításra, majd egy második lépésben (és eltérő körülmények között) történik a megfelelő méretű részecskék szintézise. A magrészcsekék előállításához az Au(III) ionok

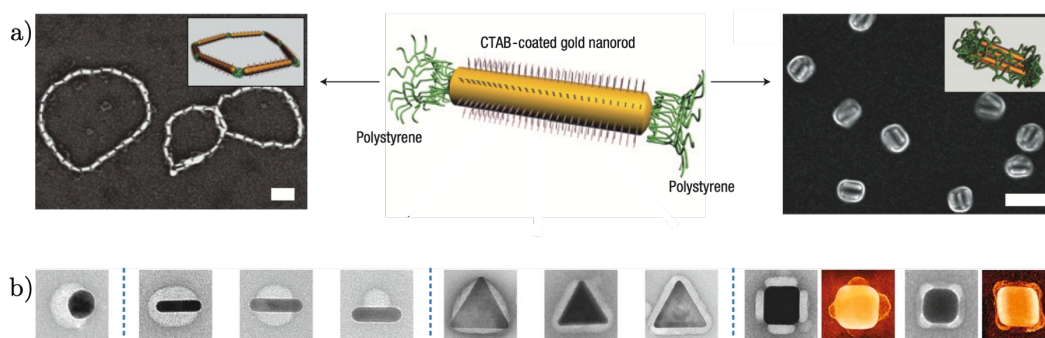
CTAB jelenlétében NaBH_4 -del kerülnek redukálásra. Amennyiben a növesztő oldat nem tartalmaz ezüst ionokat, gömb alakú részecskék szintetizálhatók, melyek mérete többlépcsős növesztéssel több 100 nm méretűre is növelhető.³⁶ Rudak szintézisekor a CTAB bevonat a magrészecske növekedése során különféle szerkezetet mutat,³⁷ de végeredményben egy jó közelítéssel kettősréteg szerkezet alakul ki a részecske felületén; a CTAB pozitív fejcsoportjával elektrosztatikus kölcsönhatás révén kapcsolódik a negatív arany felületre – a negatív töltés felületi fém halid komplexeknek köszönhető.³¹ Fontos hangsúlyozni, hogy ez a CTAB bevonat nem homogén. A 15. ábrán arany CTAB-vel borított arany nanorúd EELS-el készült szén térképe látható, valamint az ebből megállapított CTAB mennyiség a rudak kerülete mentén. Ez a 2019-es, közvetlen mérési eredmény megerősíti a korábbi feltevéseket, miszerint a rudak végén a CTAB réteg kevésbé kompakt, amit az irodalomban általánosan a rúdvégi régiók felületi görbületének tulajdonítanak, mely a CTAB molekulák kisebb mértékű rendezettségét eredményezi. E csekély, de inherens felületi kémiai inhomogenitás számos lehetőséget rejt. Ezt kihasználva – megfelelő feltételek teljesülése mellett – megvalósítható a nanorészecskék felületi tulajdonságainak régió szelektív módosítása, méghozzá nanométeres skálán.



15. ábra: Az arany nanorudakat körbe vevő CTAB réteg egyenetlen eloszlása a részecske különböző régióiban. A baloldali ábra egy arany nanorúd EELS szén térképét mutatja. Jobbra a kékekkel jelölt pontok a részecske oldalrégiójában, míg a sárgával jelöltek a rudak végén az EELS mérésből megállapított CTAB mennyiséget jelölik.³⁸

3.4 Inhomogén felületi tulajdonságú és mag/héj szerkezetű arany nanorészecskék

Catherine Murphy csoportja jutott elsőként 2003-ban indirekt bizonyítékok alapján arra a feltételezésre, hogy a nanorudak végén könnyebb a tiol-csoportot tartalmazó (makro)molekulák bekötődése, és ez esetleg a CTAB jelenlétével lehet kapcsolatban.³⁹ Az inherensen inhomogén CTAB réteg tudatos kiaknázásának egyik első komoly demonstrálása Rubinsteinék nevéhez köthető, akik már feltételezték, hogy kellően alacsony koncentrációban alkalmazva egy tiol funkció csoportot tartalmazó molekulatípust, a kisebb felületi borítottságú rúdvégeken fog bekötni.⁴⁰ Ennek indirekt bizonyítékát szolgáltatták a nanorudak különböző oldószer összetétel mellett megfigyelt önszerveződött szerkezetei (16.a ábra). A felületmódosítást követően különböző oldószer polaritás mellett a részecskék rúdvégekkel vagy oldalukkal kapcsolódtak egymáshoz.

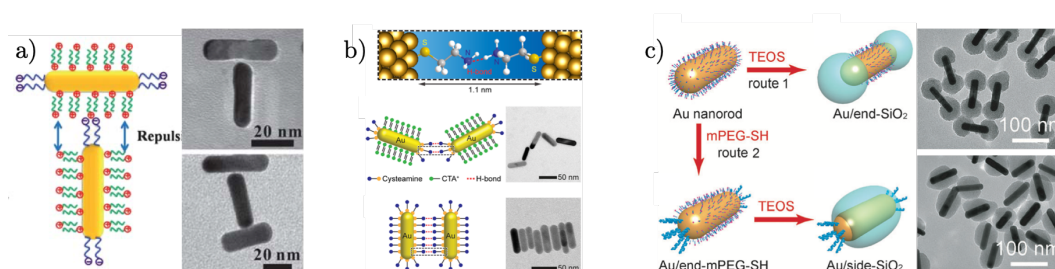


16. ábra: Részlegesen CTAB és polisztirol molekulákkal régiószelektíven borított arany nanorudak által létrehozott szerkezetek 6% DMF/víz (balra) illetve THF/víz oldószer arányok mellett – skála: 100 nm (a).⁴⁰ Különböző alapmorfológiával rendelkező, inhomogén polimer (polisztirol-*b*-poliakrilsav) borítottságú arany nanorészecskék (b).⁴¹

Általánosságban a tiol funkció csoportot tartalmazó molekulák kiválóan alkalmasak az arany nanorészecskék funkcionálására, köszönhetően az erős, ~ 185 kJ/mol arany–kén kötési energiának.⁴² Ennek ellenére számos tanulmány utal arra, hogy a rudak felületén eredetileg jelenlévő CTAB réteg teljes eltávolítása nehéz, úgy kismolekulás, mint makromolekulás tiolokkal, egyszerre többféle felületmódosító molekulát alkalmazva pedig bonyolult kompetitív adszorpciós folyamat eredményeként alakul a felületi réteg összetétele.⁴³ Zhong és munkatársai alkalmaztak először PEG-tiol molekulákat az arany nanorudak rúdvégi szelektív módosítására, valamint próbálkoztak kétlépcsős felületmódosítással is, mely során

második lépésként egy eltérő PEG-tiol molekulát adagoltak a rudakhoz.⁴⁴ Elképzelésük szerint az inhomogén felületi borítottságnak köszönhetően tudták arany nanorudak különböző asszociátumait létrehozni (17.a ábra).⁴⁴ Ennél közvetlenebb betekintést szolgáltatottak *in-situ* TEM vizsgálatok, melyekben kimutatták, hogy ciszteaminnal teljesen borított arany nanorudak oldalukkal rendeződnek, kisebb koncentrációban alkalmazva a ciszteamint a rudak végeikkel kapcsolódnak össze. A jelenséget a ciszteamin molekulák közötti hidrogén kötések kialakulásával magyarázták (17.b ábra).⁴⁵ A dolgozat 5.4 Fejezetében bemutatott eredmények ehhez a kérdéskörhöz kapcsolódnak. Szisztematikusan vizsgáltuk a régiószelektív felületmódosítás folyamatát, mely alapján egy kétlépcsős eljárást dolgoztunk ki. A cél a kolloid-kölcsönhatások térbeli modulációjának megvalósítása volt, mely segítségével tervezhető egy önszerveződő nanorúd/nanogömb rendszerben a kialakuló szerkezet.

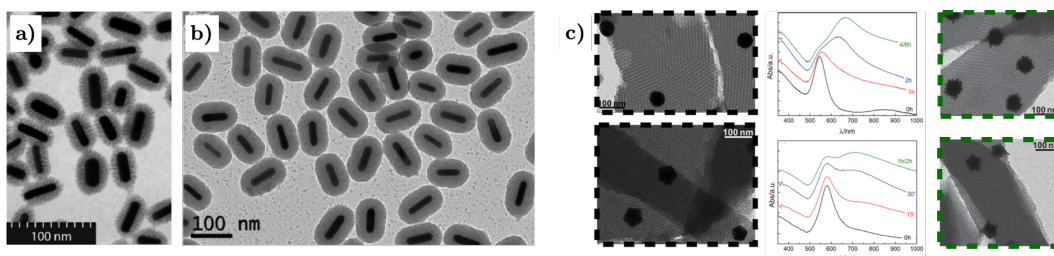
Az inhomogén felületi borítottság szervesen bevonatokkal is kiaknázható. Jinfang Wang szerint lehetséges például CTAB-val borított arany nanorudak végeire szelektíven szilika bevonat növesztése, a rudak végeit mPEG-SH-val kezelve pedig a szilika a rudak oldalán fog csak növekedni (17.c ábra).⁴⁶ Az eredmények részben ellentmondanak annak, hogy CTAB jelenlétében nem kompakt, hanem mezopórusos szilika kialakulása várható,⁴⁷ valamint a PEG láncok jelenléte nem gátolja, hanem segíti a szilika kondenzációját.⁴⁸



17. ábra: COOH-PEG-SH molekulákkal felületmódosított CTAB-s arany nanorudak asszociátumai és a kialakuló szerkezetre adott magyarázat (a).⁴⁴ Ciszteaminnal felületmódosított arany nanorudak különböző rúdvégek vagy oldalak mentén rendeződő szerkezetei a feltételezett felület borítottság függvényében (b).⁴⁵ CTAB felületi réteget tartalmazó arany nanorúdon kialakított részleges szilika bevonat mPEG-SH jelenlétében illetve anélkül (c).⁴⁶

A dolgozat szempontjából is releváns arany nanorudak vonatkozásában kiváló reprodukálhatóságot és szabályozhatóságot biztosító mezopórusos és kompakt szilika bevonatok előállítására vonatkozó munkák a 2000-es évek legvégén jelentek

meg.⁴⁹ A mezopórusos szilika szintézis kontrollált tömbfázisú CTAB koncentráció mellett szilika prekursor (TEOS) lúgos hidrolízisén alapul.⁴⁷ A kialakuló bevonatban ~ 3 nm a jellemző pórusátmérő.³¹ A kompakt szilika előállítására hasonlóan történik, de a CTAB bevonatot először mPEG-SH molekulákra cserélve a PEG rétegbe történik a szilika kondenzáció.⁴⁸ A pórusos szilika bevonatok általánosan ismert előnyös tulajdonságainak ötvözése a plazmonikus nanorészecskék optikai tulajdonságaival számos lehetőséget rejt, hiszen a pórusrendszerben molekulák helyezhetők el, melyek orvosi biológiai területeken akár terápiás, diagnosztikai, vagy szenzorikai szempontból hasznosak.⁵⁰ Másfelől a szilika réteg a mag részecske irányában történő esetleges anyagtranszportot is befolyásolhatja. Ezt vizsgálta Liz-Marzán csoportja, mely folytonos mezopórusos szilika réteg alatt elhelyezett arany nanorészecskék növekedését tanulmányozta. Úgy találták, hogy a továbbnövesztés hatására a részecskékre rendezetlen arany „nyúlványok” nőttek, melyet a pórusos szilika réteg anyagtranszportot befolyásoló hatásával magyaráztak.⁵¹ A szilika bevonat ugyanakkor nem csak funkcionalitást biztosíthat a részecskéknél, vagy befolyásolhatja a magrészecskén lejátszódó kémiai reakciókat, hanem hővel szembeni stabilitásukat is megnövelheti.

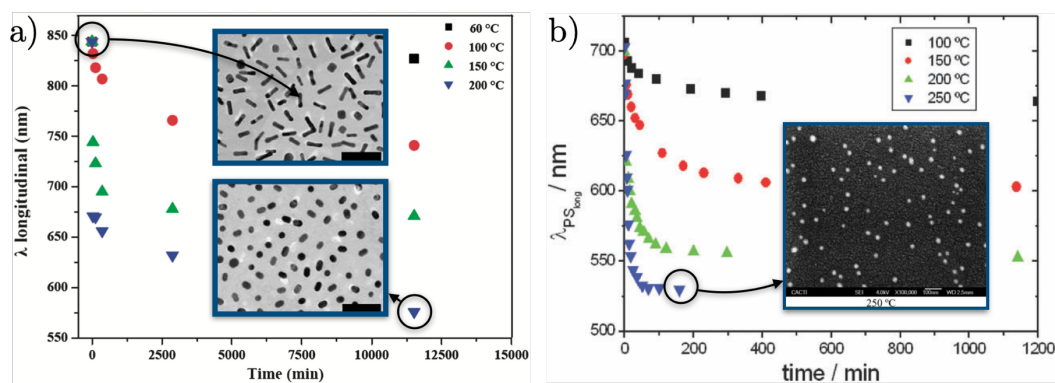


18. ábra: Arany nanorodokon egy lépésben létrehozott, különböző vastagságú mezopórusos⁴⁷ (a) és kompakt⁴⁸ (b) szilika bevonat. Folytonos mezopórusos réteg alatt elhelyezkedő arany részecske tovább növesztési kísérletek során tapasztalható morfológia és spektrális változások (c).⁵¹

3.5 Arany nanorészecskék hőstabilitása

A nanorészecskék méretüktől függően a megfelelő fém tömbi olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten olvadnak, de ez „csak” néhány 100°C csökkenést jelent a dolgozat szempontjából releváns részecske méret tartományon; 10 nm felett nem csökken 1200°C alá.^{52,53} A tényleges olvadás helyett ugyanakkor a felületi atomok migrációja már jóval alacsonyabb hőmérsékleten is a részecskealak deformációjához vezet.⁵⁴ Polimerbe ágyazott arany nanorodok esetén megfigyelték, hogy akár már

100°C hőmérsékleten is kimutatható a rudak longitudinális csúcspozíciójának kékeltolódása 6 óra után. Magasabb hőmérsékleten a folyamat gyorsabb, és a rudak alakváltozása egyértelműen megmutatkozik az elektronmikroszkópos felvételeken is (19.a ábra).⁵⁵ Vizes közegben szobahőmérsékleten nem tapasztalható időben szignifikáns változás napos időskálán, míg 50 °C-on tartva a mintát 2-3 nap alatt jelentősen csökken a rudak tengelyaránya.⁵⁶ Beágyazó közeg nélkül, szilárd hordozón elhelyezett nanorészecskéket hőkezelve magasabb hőmérsékletek is elérhetőek. Mulvaneyék vizsgálták az arany nanorudak átalakulását, 250 °C hőmérsékleten gyakorlatilag fél óra alatt megtörténik a részecskék morfológiájának átalakulása, amit a folyamat közbeni longitudinális LSPR csúcs kékeltolódása is egyértelműen jelez (19.b ábra).⁵⁷



19. ábra: 3,3-as tengelyarányú rudak LLSPR csúcspozíciójának kékeltolódása az idő függvényében, különböző hőmérsékleten PMMA-ba ágyazva (a),⁵⁵ valamint szilárd hordozón (b).⁵⁷ A SEM képek a jelzett pontokhoz tartozó morfológiát mutatják.

A hő hatására bekövetkező alakváltozást hivatott csökkenteni például a rudakon létrehozott szilika bevonat. Pórusos szilika bevonatot sikeresen alkalmaztak a nanorudak optikai fűtése során fellépő alakváltozás megakadályozására,⁵⁸ bár nagy lézerintenzitások mellett megfigyelték a kompakt szilika kéreg és az arany nanorúd vége közötti, néhány nanométeres rés kialakulását.^{59,60} Yamada állítása szerint pedig kompakt szilikával bevont arany nanorudak esetén 200 °C hőmérsékletig nem tapasztalható az arany magrészecskék deformációja.⁶¹ A dolgozat 5.1 fejezetében bemutatott eredmények ehhez kapcsolódóan azt demonstrálják, hogyan függ arany/mezopórusos mag/héj nanorészecskék hőstabilitása a rudak tengelyarányától egészen 900 °C-os hőmérsékletig. Az is bemutatásra kerül, hogyan lehet mezopórusos rétegen keresztül kontrollált magrészecske tovább növesztést megvalósítani.

3.6 Releváns kolloidkémiai kölcsönhatások és önszerveződés

A nanorészecskék közötti kolloid-kölcsönhatások függvénye mind a rendszer stabilitása, mind a részecskék önszerveződése során létrejövő asszociátumok szerkezete. A dolgozatban szereplő rendszerek és eredmények szempontjából elsősorban a diszperziós (vdW), az elektromos kettősréteg (EDL) és sztérikus (St) kölcsönhatások relevánsak. A részecskék közötti U kölcsönhatási energia függ a felületek távolságától (D), számításának egyik előfeltevése, hogy a különböző kölcsönhatás típusok egymástól függetlenek:

$$U(D) = U_{vdW}(D) + U_{EDL}(D) + U_{St}(D) \quad (11)$$

A diszperziós kölcsönhatás meghatározó szerepét két tényező adja. Egyfelől minden esetben jelen van, és viszonylag érzéketlen a környezeti változásokra. Másfelől mivel a kölcsönhatás erősségét meghatározó Hamaker-együttható (A_{HAM}) a kölcsönható anyagok és a beágyazó közeg közötti (frekvencia függő) dielektromos függvény különbségével arányos,⁶² az arany (fém) nanorészecskék esetén a diszperziós kölcsönhatás erőssége egy nagyságrenddel nagyobb egyéb rendszerekhez képest, arany/víz rendszer esetén például $90\text{--}300 \times 10^{-21}$ J körüli,⁶³ azaz legalább egy nagyságrenddel nagyobb szerves anyagokhoz vagy oxidokhoz képest. A valóságban az együttható értéke függ a kölcsönható fázisok távolságától is, a dolgozatban tárgyalt rendszerekben a kölcsönhatás és önszerveződés szempontjából releváns távolságokon azonban ezt a retardációs effektust nem szükséges figyelembe venni.⁶⁴ Mivel a diszperziós kölcsönhatás végeredményben a részecske polarizációjához köthető, felmerül hogy esetleg a nagy keresztmetszete miatt megvilágítás hatására a lokalizált plazmon rezonancia (nagy mértékű polarizáció) befolyásolhatja-e a kölcsönhatás erősségét? A gyakorlatban releváns optikai intenzitások mellett ezzel azonban nem kell számolni.⁶⁵ A nanorészecskék esetén alkalmazható diszperziós kölcsönhatás leírására alkalmazott összefüggés a Hamaker-közelítésen alapul:^{62,66}

$$U_{vdW}(D) = -\frac{A_{HAM}}{3} \left[\frac{a^2}{D(4a+D)} + \frac{a^2}{(2a+D)^2} + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{4a^2}{(2a+D)^2} \right) \right], \quad (12)$$

ahol a a részecske sugár.

Az elektromos kettősréteg kölcsönhatás (U_{EDL}) a töltött részecskefelület közelében kialakuló ionszférát leíró nemlineáris Poisson-Boltzmann egyenlet alapján adható meg, mely formálisan elektrosztatikus, entropikus és ozmotikus hozzájárulásokra bontható. Ezek közül elsősorban az entropikus, másodsorban az ozmotikus tag meghatározó, míg az elektrosztatikának jóval kisebb szerep jut.⁶⁷ A párkölcsönhatás exponenciálisan függ a részecskefelületek távolságától, a_1 és a_2 sugarú gömb alakú részecskék esetén:

$$U_{EDL}(D) = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} Z e^{-\kappa D}, \quad (13)$$

a κ reciprokl Debye-hossz mellett a Z kölcsönhatási paraméteren keresztül a Ψ_0 felületi potenciáltó függ: $Z = 64\pi\epsilon\epsilon_0(kT/e^2)\tanh^2(ze\Psi_0/4kT)$.⁶⁸ Amennyiben a részecskék felületi potenciálja nem egyezik meg, szintén analitikusan megadható a kölcsönhatás távolságfüggése.⁶⁹

Amennyiben a kölcsönható felületen (makro)molekulák találhatók, a molekulás réteg kiterjedésének megfelelő távolságok alatt taszító jellegű sztérikus kölcsönhatás lép fel. Sík felületek között a felületen rögzített polimer láncok jelenléte miatt ébredő taszító nyomás De Gennes alapján:⁶⁸

$$P(D) = \begin{cases} (kT/s^3)[(2L/D)^{9/4} - (D/2L)^{3/4}] & D \leq 2L \\ 0 & D > 2L \end{cases} \quad (14)$$

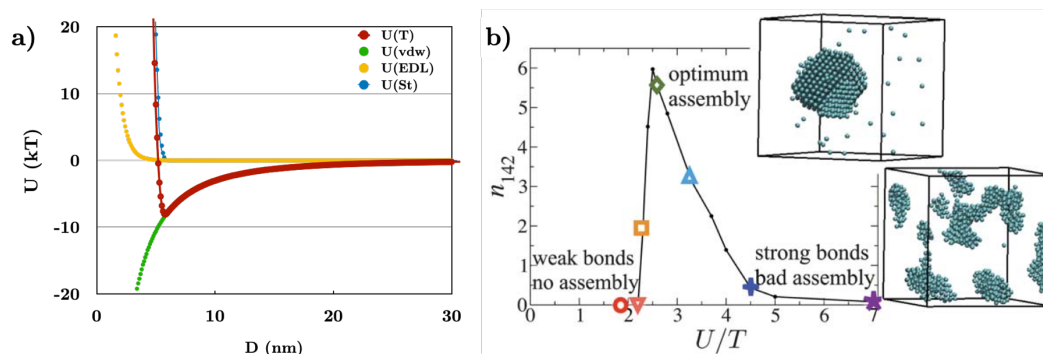
ahol s a polimer láncok felületi kötési pontjainak átlagos távolsága, L pedig a polimerláncok effektív kiterjedése a felületre merőleges irányban. Ebből a Derjaguin közelítéssel kapható meg a sztérikus kölcsönhatás távolságfüggése.⁷⁰

A folyadék/levegő határfelületek megjelenésével a kapilláris kölcsönhatás is felléphet, mely a háromfázisú peremvonaltól induló folyadék/levegő határfelület deformáció következménye. Mind a fluid/fluid határfelületen (flotációs), mind részecskeátmérőnél kisebb vastagságú folyadékfilmben (immerziós) kihat a részecske-részecske kölcsönhatásra. Mivel konkrét értéke egyszerűen parametrizálható mennyiségek (fluid/fluid határfelületi, részecskeméret, felületek távolsága) mellett a részecske környezetében tapasztalható folyadék felszín deformáció profiltól is függ,⁷¹ konkrét számszerűsítése nanorészecske önszerveződési problémák kezelésére nehézkes. Általános jellemzője hogy nanométeres részecskék esetén is akár több $10 kT$ nagyságú is lehet (immerziós esetben), hatótávolsága pedig jóval meghaladja a részecskék méretét.⁷²

Önszerveződés

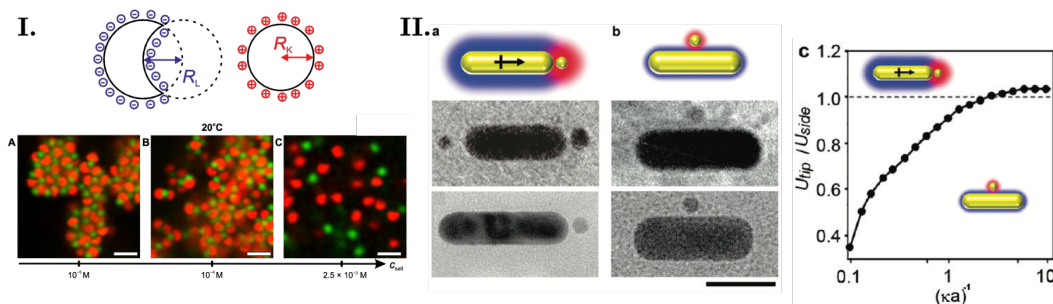
Már a fenti néhány kölcsönhatás alapján is számos lehetőség nyílik nanorészecskék kontrollált, irányított önszerveződésére. A kihívást az jelenti, hogy már az egyedi részecskék szintjén kell a fő paramétereket megfelelően tervezni és kialakítani. A kölcsönhatás kontrollnak a dolgozat szempontjából két fő motivációja *(i)* a kompakt részecskeklaszterek kialakítása valamint *(ii)* a kolloidkölcsönhatások nanorészecskénél kisebb méretskálán megvalósuló térbeli kontrollja. Előbbi oka, hogy a tömör, rendezett nanorészecskés klaszterekben a részecske típusától új kollektív tulajdonságok jelenhetnek meg, melyek optikai, optoelektronikai vagy orvosbiológiai felhasználásokra alkalmasak.⁶⁴ Utóbbi eset pedig számos alapvető fizikai-kémiai folyamat tanulmányozását teszi lehetővé és önmagában is érdekes kérdés, hogy milyen mértékben lehetséges a kolloid-kölcsönhatások térbeli kontrollját megvalósítani.

Amennyiben a részecskék közötti vonzás nagy, a jól ismert diffúzió limitált aggregációs folyamat során láncos, rendezetlen fonál-szerű szerkezetek jönnek létre. A kontrollált önszerveződési folyamathoz elengedhetetlen egy puha gömb típusú kölcsönhatás profil létrehozása, mely nagyobb részecske-részecske távolságok esetén vonzó jellegű, azonban egy kisebb távolságoknál fellépő taszítás segítségével a vonzás mértéke szabályozható (20.a ábra). Monte Carlo számítások alapján egyszerűbb, négyzetes energiaminimum profil („*square-well*”) esetén kolloid részecskék tömbfázisú asszociációja során viszonylag alacsony, $\sim 3 kT$ vonzás esetén érhető el a legtömörebb szerkezet.⁷³ E viszonylag kis mértékű vonzás mellett lehetséges ugyanis a részecskék közötti „kötés” termikusan aktivált felbomlása, és így a bekötődött részecskék rekonfigurációja. Ennél kisebb vonzás esetén nincs jelentős aggregáció, nagyobb mértékű vonzás esetén egyre rendezetlenebb a kialakuló asszociátumok szerkezete (20.b ábra). A dolgozat 5.2 fejezetében mutatom be azokat az eredményeket, melyek kísérletileg igazolják a fenti elméleti megfontolást: a kolloid-kölcsönhatások részecskék szintjén történő tervezésével mind az önszerveződési folyamat, mind a kialakuló klaszter szerkezet szabályozható. A modell rendszer nagyfokú kolloid stabilitást mutató, PEG molekulákkal borított arany nanorészecske minta, melyben a 20.a ábrán látható, szabályozott mélységű potenciál „gödör” létrehozását a felületen kötött polimer láncok részleges kollapszusával valósítottuk meg.



20. ábra: Puha gömb típusú kölcsönhatás demonstrálása a fenti egyenletekkel egy 3 nm vastag polimer réteggel borított, 50 nm-es arany nanorészecske esetén (0.1 M 1:1 elektrolit koncentráció, 15 mV zeta-potenciál) (a). Részecskék közötti kötése erősség (energiaminimumban tapasztalt vonzó minimum) függvényében Monte Carlo módszerrel meghatározott asszociátumok rendezettségének mértéke – 3 kT közelében a maximális a rendezettség (b).⁷³

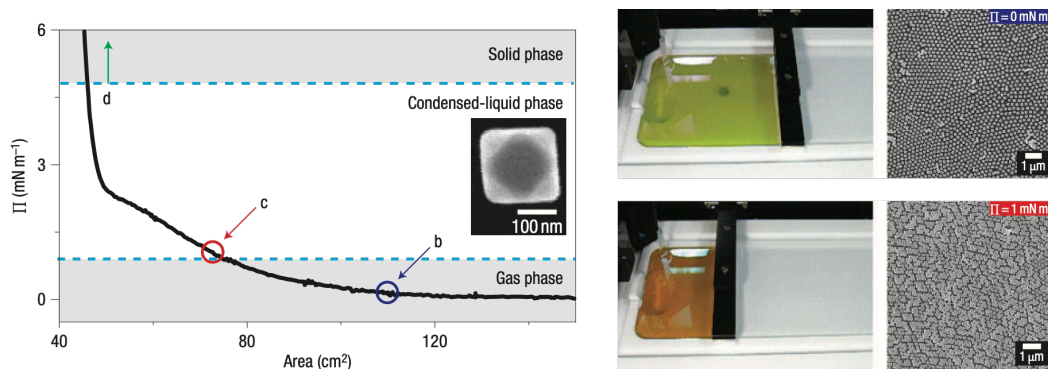
Amennyiben a részecskék közötti kölcsönhatási potenciál térben modulált, a részecskék régiószelktív irányított önszerveződése valósítható meg. Nagy kérdés ugyanakkor, hogy a nanorészecskékre jellemző méretskálán milyen felületkémiai és kolloid-kölcsönhatási megfontolások alapján lehet ezt megvalósítani. Nagyobb méretű, néhány 100 nanométeres részecskékkal, jól definiált heterogenitással egyértelmű az irányított önszerveződés ténye, annak hajtóereje és befolyásoló tényezői (21.I ábra). Kisebb részecskék esetére – a dolgozat 5.4. Fejezetében is tárgyalt – rúd/gömb heteroszerkezetekre mutat egy példát a 21.II ábra. Fontos kihangsúlyozni, hogy az ábrán homogén felületkémiajú részecskék által létrehozott szerkezetek és azok kölcsönhatási energia arányokon alapuló értelmezése látható. A vonatkozó cikk kísérleti tapasztalatainak értelmezése részben ellentétes saját eredményeinkkel. Emellett a 21.IIc ábrán látható és meggyőző görbe valójában csak minimális mértékben eltérő számolt kölcsönhatás erősséget takar a két geometria vonatkozásában (pl. 0.0082 kT @ 0,1 μm^{-1} ; 0,3 kT @ 10 μm^{-1}). Ezek a számértékek viszont (az 5.4. Fejezetben bemutatott saját eredményekkel szemben) önmagukban nem adnak konzisztens magyarázatot a kialakuló szerkezetre.



21. ábra: Topológiai inhomogenitást is mutató, ellentétes töltésű kolloid részecskék régiószelektív önszerveződése növekvő ionerősség mellett (I).⁷⁴ Homogén felületi töltésű arany nanorúd és gömb által létrehozott szerkezet alacsony (II.a) és magas (II.b) sókoncentráció mellett, valamint a két konfigurációra csökkenő sókoncentráció (növekvő κa^{-1}) mellett számolt kölcsönhatási energiák aránya (II.c).⁷⁵

Alkalmazási szempontból kiemelt jelentőségűek a szilárd felületeken kialakított nanostruktúrák, a nagy felületen, homogén felületi borítottságú szilárd hordozós arany nanorészecskés rendszerek. Ezeket előszeretettel alkalmazzák felületerősített Raman-szórási és optoelektronikai célokra.^{76–79} Számos irodalmi példa létezik a nanostrukturált, plazmonikai szempontból megfelelő felület top-down eljárással történő előállítására (pl. elektronsugaras litográfiával). A másik megközelítés az előzetesen létrehozott, plazmonikai szempontból releváns objektumok struktúrába rendezése határfelületeken.⁸⁰

Az irodalomban már korábban megjelentek nagy molekula tömegű polimer molekulákkal stabilizált arany nanorészecskék víz/levegő határfelületen létrehozott Langmuir filmjei.^{81,82} Nagyobb méretű, nagyobb köztérrel jellemezhető részecskék esetén a határfelületi kompresszióval, azaz a részecskék közötti távolság csökkenésével együtt járó plazmoncsatolás figyelhető meg, amit a szilárd hordozóra átvitt filmek elektronmikroszkópos felvételei is megerősítenek (22. ábra). A tervezhetőség szempontjából ugyanakkor előnyösebb, ha a részecskék optikai tulajdonságai nem változnak a mintapreparáció során. Ennek egyik módja, az általam megvalósított megközelítés, miszerint a filmképzéshez részecskéket egy szilika távtartó réteggel vonjuk be (5.1 fejezet). A ilyen mag/héj típusú részecskék előnye, hogy a szilika héj szabja meg a részecskék határfelületi viselkedését, melyet a szerző PhD munkája során behatóan tanulmányozott.⁸³ Amennyiben a héj molekulákra nézve átjárható, pórusos szerkezetű, ötvözni lehet a pórusos szilika előnyeit az arany részecske optikai tulajdonságaival. Erre adnak lehetőséget a 3.4 Fejezetben említett szintézis módszerek.



22. ábra: 55kDa PVP-vel stabilizált ezüst kuboktaéderek terület-oldalnyomás izotermája, valamint a megfelelő oldalnyomások létrejövő Langmuir és Langmuir-Blodgett filmjeinek felvételei.⁸²

4 Módszerek

4.1 Arany nanorészecskék szintézise és felületmódosítása és rétegeképzés

Részecske szintézis

A munkához felhasznált szilika és arany és mag/héj szerkezetű nanorészecskéket már publikált irodalmi receptúrákból kiindulva állítottuk elő, melyek pontos paraméterei a vonatkozó publikációinkban megtalálhatók. A nanorészecskék vízfelszíni és szilárd hordozós filmjeinek kialakításához egy KSV2000 berendezést használtunk, az oldalnyomás-terület izotermák felvétele során platinalemezt alkalmaztunk.

4.2 Részecske aggregáció követése

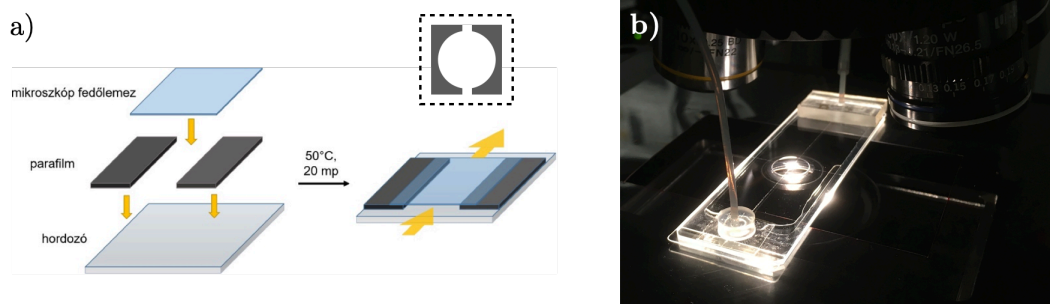
A gömb alakú nanorészecskék időbeli aggregációjának tanulmányozásához a kereskedelmi dinamikus fényszórásmérő berendezés (Malvern Zetasizer NanoZS) használata mellett egy olyan mérési összeállítást építettem, melynek alapja egy diódasoros szálcstatolt spektrométer (Thorlabs CCS200), ami kollimáló optikával szerelt küvetta tartóhoz csatlakozik (Thorlabs CVH100/M). A küvetta tartó fűthető mágneses keverőre helyezve a küvetta tartó hőmérsékletét ellenálláshőmérővel mérve ± 1 °C pontossággal beállítható. A berendezéshez saját vezérlőszoftvert írtam Labview környezetben, így az időfüggő mérés automatizálható, és tetszőleges időfelbontással és időtartamig lehet extinkciós görbéket felvenni.

4.3 Mikrospektroszkópai mérések

A mikroszkópos mérésekhez a hordozók tisztítása ultrahangos oldószeres tisztítással (aceton/2-propanol/víz; 15-15 perc) és levegő plazmával (Harrick PDC-32G; 1 perc), a részecskék felvitele a hordozóra pedig spin-coaterrel történt (KW-4A, Chemat Technology Inc.). CTAB-s szolok esetén ezt 30 perces 2-propanolban történő áztatás követte. A szilárd/levegő határfelületen végzett mérések további mintaelőkészítést nem igényeltek.

A folyadékban megvalósított mikrospektroszkópia mérésekhez kétféle cella típust alkalmaztunk. A laboratóriumban egyszerűen létrehozható rész cella két párhuzamos mikroszkóp fedőlemezről áll, melyet vékony Parafilm csíkok rögzítenek (23.a ábra). A cella nyílt, a párolgás csökkentése érdekében a szaggatott keretben látható geometria is alkalmazható. Ennek a cellatípusnak fő előnye az egyszerű elkészíthetőség, valamint a kisméretű hordozó miatt a korrelatív elektronmikroszkópos vizsgálatok lehetősége. A másik, kereskedelmi cellatípus zárt (HybriWell™ HBW6021, GraceBiolabs), melyben perisztaltikus pumpával (Ismatec, ~15 µl/s) könnyen megvalósítható a folyadékközeg cseréje (23.b ábra). Felső megvilágítással végzett mérések során a minta közvetlenül vizsgálható a mikroszkóp sötétlátóteres objektívjeivel, míg áteső fényes sötétlátótér esetén a minta és a sötétlátóteres kondenzor közé immerziós olajat (Immorsol™ 518F, Zeiss, $n=1,518$) cseppentve vizsgálható.

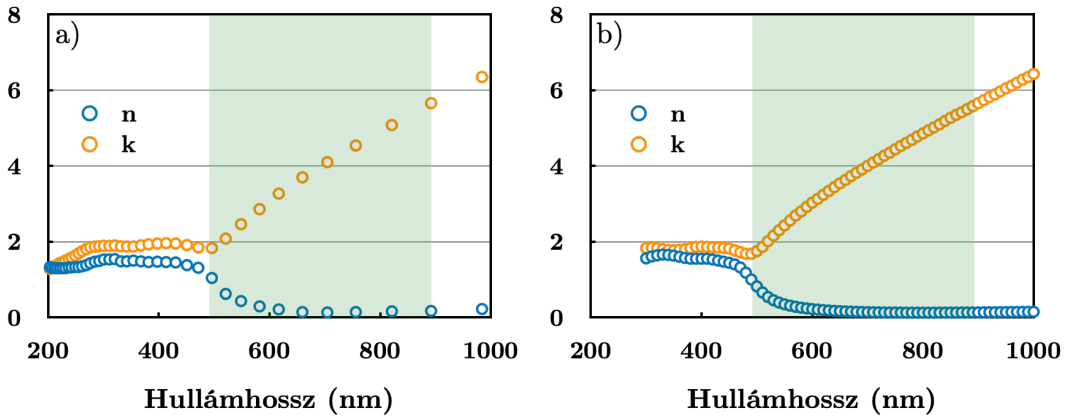
A korrelatív elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz egy, még a mintakészítés legelején, a minta közepén karctűvel létrehozott kereszt alakú marker nyújt segítséget. Ennek közelében végezve az optikai mérést (és kis nagyításoknál is „térképet” készítve a célterületről) később, az elektronmikroszkópban konkrétan azonosíthatók a spektroszkópiával már megmért objektumok. Az egyedi nanorészecskék és részecske asszociátumok (részecske-dimerek) szórási spektrumainak mérése egy saját magam által tervezett, épített, és programozott berendezéssel történt, melyek az 5.3 Fejezetben ismertettek. A berendezés lelkét jelentő, Princeton Instruments által gyártott aberráció korrigált képalkotó spektrométer a legjobb, kereskedelmi forgalomban is elérhető eszköz a maga nemében. Ezt az MTA infrastruktúra fejlesztési pályázata révén sikerült beszerezniem 2016-ban.



23. ábra: A folyadék közegben végzett kísérletekhez használt cellák. Mikroszkóp fedőlemezen Parafilm segítségével létrehozott rés (nyílt) cella (a). Mikroszkóp tárgylemezen kialakított zárt folyadékcella csövezéssel együtt (b). Ez utóbbin kivethetők a tárgylemezen előzetesen elhelyezett karcok, amik alapján a korrelatív SEM mérésekkor tájékozódni lehet.

4.4 Arany nanorészecskék és asszociátumainak optikai szimulációja

Az arany nanorészecskék optikai szimulációjához két különböző megközelítést alkalmaztam. Végeselemes módszerként a COMSOL Multiphysics szoftver RF-modulját, valamint egy Matlab környezetben futtatható, nanorészecskék optikai szimulációjához Hohenester és Trügler által fejlesztett határelem módszeren alapuló MNPBEM modult.⁸⁴ Egyéb, kereskedelmi célszoftverekkel (pl. a szintén népszerű Lumerical) ellentétben, a fenti környezetekben fejlesztést igényel a konkrét szimulációs probléma leimplementálása. Különösen igaz ez az MNPBEM esetén, melyet scriptként kell a futtató MATLAB környezetbe ágyazni. Mindkét módszer esetén fontos kérdés, hogy probléma lényegi részét jelentő, fény-anyag kölcsönhatás leírásához milyen kísérletileg megállapított komplex törésmutató függvényt ($\underline{n} = n + ik = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$) használunk. Az általános gyakorlat Johnson és Christy 1972-es mérésein alapul⁸⁵ és a szimulációs programokban legtöbbször már eleve megtalálható. Ezzel ellentétben Olmon 2012-es törésmutató értékeit⁶ építettem be a szimulációkba (24. ábra). Bár jellegében mindkét görbe hasonló, Olmon mérései sűrűbben (10 nm-es felbontással) szolgáltatnak közvetlen mérési adatot a szimulációk szempontjából releváns hullámhossz tartományban, így a felhasználásával készült szimulációk pontosabbnak tekinthetők.



24. ábra: A legáltalánosabban használt arany törésmutató valós és képzetes része Johnson és Christytól (a),⁸⁵ valamint az általam alkalmazott adatok Olmontól (b).⁶ A zöld terület a szimulációkban használt hullámhossz tartományt jelöli (500-900 nm).

A COMSOL környezetben megvalósított szimulációk esetén a számítási erőforrás igény jóval nagyobb az MNPBEM módszerhez képest, mivel a 3D szimulációs térfogatot kell megfelelően kis térfogatelemekre bontani, a hálópontok sűrűségét pedig a határfelületek közelében célszerű nagyobbak venni. Előnye ugyanakkor, hogy tetszőleges geometria számolható, ami különösen hordozón lévő részecskék esetén hasznos. Ilyenkor a felparaméterezett geometrián egymás után két szimulációt kell végezni: első körben a részecske és az egyéb, hordozótól és beágyazó közegtől eltérő objektum anyagát (pl. részecske bevonat) a beágyazó közeg dielektromos függvényével kell helyettesíteni. Ebből megkapható az a lokális elektromos térerősség profil, ami a határfelületi reflexiók miatt kialakul, és effektíve gerjeszti a részecskét. Második körben ezzel az effektív gerjesztéssel kerül a szórási spektrum megállapításra. Az évek során hasonló funkció a MNPBEM modulban is megjelent, így Matlab környezetben is lehetséges jóval kisebb erőforrás igény mellett hordozós minták optikai szimulációja.⁸⁶ Ez a BEM módszer esetén egyébként is jóval kisebb, lévén hogy a Maxwell egyenletek megoldása csak felületelemeken történik. A számítások során mindkét környezetben figyelembe vettem a konkrét mérési elrendezéshez igazodó gerjesztést és szórás-detektálást, a szimulált geometriához az értékeket valós mérésekből vettem. Előbbi a sötétlátóteres megvilágítás, utóbbi a detektáláshoz használt mikroszkóp objektív véges numerikus apertúrája miatt volt szükséges. A detektáláshoz az elektromágneses energia térbeli terjedését megadó időátlagolt Poynting vektort használtam fel:⁸⁷

$$S = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (15)$$

melynek szóráshoz tartozó komponensét (S_{sca}) a fény gyűjtési geometriának megfelelő A zárt felületen integrálva megkapható a részecske által szórt teljesítmény:

$$P_{sca} = \iint S_{sca} \cdot \mathbf{n} \, dA, \quad (16)$$

ahol \mathbf{n} az adott felületelemhez tartozó normálvektor, szórásról lévén szó a részecskétől „kifelé” mutat. A detektor felület tetszőlegesen parametrizálható, az MNPBEM modullal végzett számítások során megvalósítottam a szórási spektrumok polarizáció felbontott detektálását is.

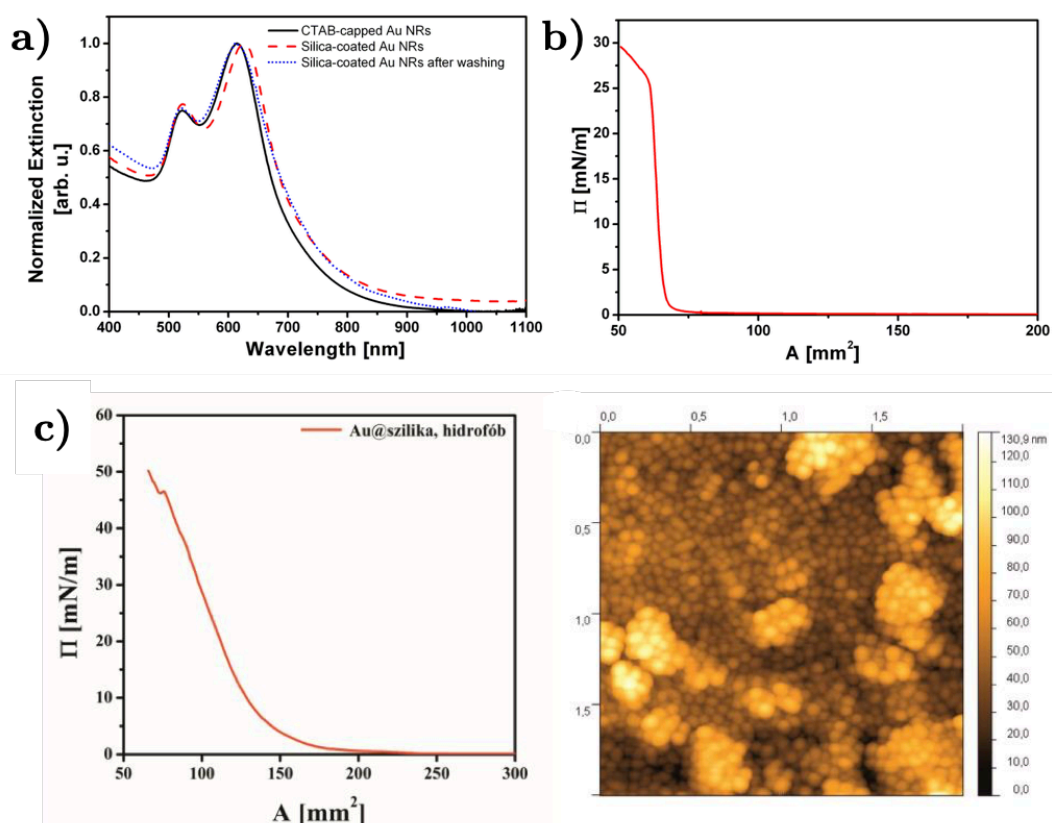
Tekintettel a térfogati végeelemes módszert használó COMSOL erőforrásigényére, a több részecskét is tartalmazó rendszerek szimulációját BEM módszerrel végeztük. Összehasonlításként, hasonló hardver esetén (Intel i7-es, 4 magos processzor, 16GB memória) már egyetlen hordozón elhelyezkedő részecske spektrumának (300 nm-es hullámhossz ablak; 10 nm-es lépésköz) számolása is 60 percet vesz igénybe a végeelem módszerrel, míg ugyanez a határelemek módszerrel kevesebb mint 5 perc. A gyakorlatban ráadásul nagyobb mértékű térfogat ill. felület diszkretizálás mellett, több irányból, irányonként többféle polarizációval, finomabb hullámhossz osztással történik a számolás, így a két módszer közötti különbség még inkább számottevő.

5 Eredmények

5.1 Nanorészecskék termikus manipulációja

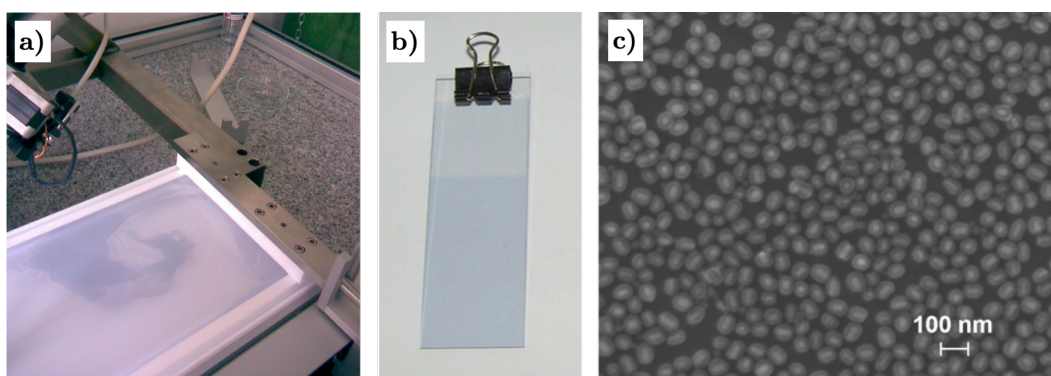
Valamennyi, az arany nanorészecskék optikai tulajdonságát vizsgáló munka során a legkritikusabb szempont, hogy a minta kolloidstabilitása kiváló legyen. A rudak korábban 4.1 Fejezetben említett szintézise nagy CTAB felesleg mellett (CMC feletti koncentráció) valósul meg. A részecskék felületén létrejövő CTAB bevonat a nagy felületi töltéssűrűség miatt az elektromos kettősréteg taszításon keresztül biztosítja a szolok nagymértékű kinetikai stabilitását. Ez az előny azonban egyben hátrány is ha a részecskét nem csak előállítanánk, hanem valamilyen célra fel is szeretnénk használni. A direkt felhasználást a nagy CTAB felesleg legtöbbször ellehetetleníti, a CTAB-t eltávolítva ugyanakkor elveszti stabilitását a rendszer. Ezért kiemelt jelentőségű a részecskék kolloidstabilitás megőrzése mellett megvalósított felületmódosítása. Egy adott célra tervezett felületmódosítási eljárás sikerességének (a szolok stabilitásának) minősítésére az egyik legkézenfekvőbb módszere a szolok optikai spektrumának vizsgálata. A 25.a ábrán 40×23 nm méretű nanorudak esetén látható az egylépcsős, mezopórusos szilikaréteg képzés, valamint a bevonatolt részecskék mosásnak hatása az optikai spektrumra. A spektrum alakja érdeemben nem változik, tehát nincs részecske aggregáció, azonban a szilika kéreg hatására a longitudinális LSPR hozzávetőleg 10 nm vöröseltolódása tapasztalható, ami konzisztens a szilika bevonat miatt megnövekedett nagyobb effektív törésmutatóval. A metanolos mosás hatására továbbra is stabil a rendszer (a részecskék zéta-potenciálja 6 mosási ciklust követően -30 mV), a kismértékű kékeltolódás a szilika kéreg pórusaiban jelenlévő CTAB mennyiségének csökkenésével magyarázható. Ezek a részecskék felületkémiai szempontból hasonlóak a jól ismert Stöber-szilika nanorészecskékhez, melyek határfelületi filmjeit a szerző behatóan tanulmányozta PhD munkája során. Így természetesen adódik az arany/szilika mag/héj típusú részecskék Langmuir és Langmuir-Blodgett (LB) filmjeinek kialakítása. A 25.b ábrán a részecskék Langmuir filmjeinek oldalnyomás-terület izotermája látható. Az izoterma alapján egyrészt megállapítható, hogy a részecske-minta tiszta, felületaktív szennyeződésektől mentes, másrészt pedig komprimált állapotban a gyengén kohezív filmekre (pl. Stöber-szilika nanorészecskék filmjei) jellemző meredek (~ 5 mN/mm²)

oldalnyomás emelkedés tapasztalható a jól definiált kollapszus pontig, mely tipikusan 25 mN/m körüli. Ez az érték összemérhető egy Stöber-szilikából kialakított film kollapszusnyomásával.⁸⁸ A meredek oldalnyomás emelkedés egyben arra is utal, hogy a határfelületben csapdázódott részecskék között a kölcsönhatást a szilika héj jelenlétévek köszönhetően az elektromos kettősréteg taszítás dominálja. Amennyiben ugyanis – az arany magok közötti erős diszperziós kölcsönhatás miatti – vonzás érvényre juthatna, a megnövekedett kohézió miatt már nagyobb területértékeknél és jóval kisebb meredekségű oldalnyomás emelkedést tapasztalnánk. Ezt demonstrálja a 25.c ábra, mely szililezéssel hidrofobizált arany/szilika mag/héj rudak izotermáját és filmszerkezetét mutatja. A mag/héj részecskék izotermái alapján várhatóan tehát a szilika részecskékhez hasonlóan LB-filmek is létrehozhatók.



25. ábra: 40×23 nm méretű arany nanorudak (1,75 tengelyarány) kioltási spektruma (fekete folytonos görbe) 15 nm pórusos szilika kéreg növesztése (piros szaggatott görbe) és a minta intenzív mosása után (kék pontozott görbe) – (a), valamint a mag/héj rudak oldalnyomás-terület görbéje (b).^{1T} Szililezett arany/szilika mag/héj rudak izotermája és filmjének AFM felvétele (c).⁸⁹

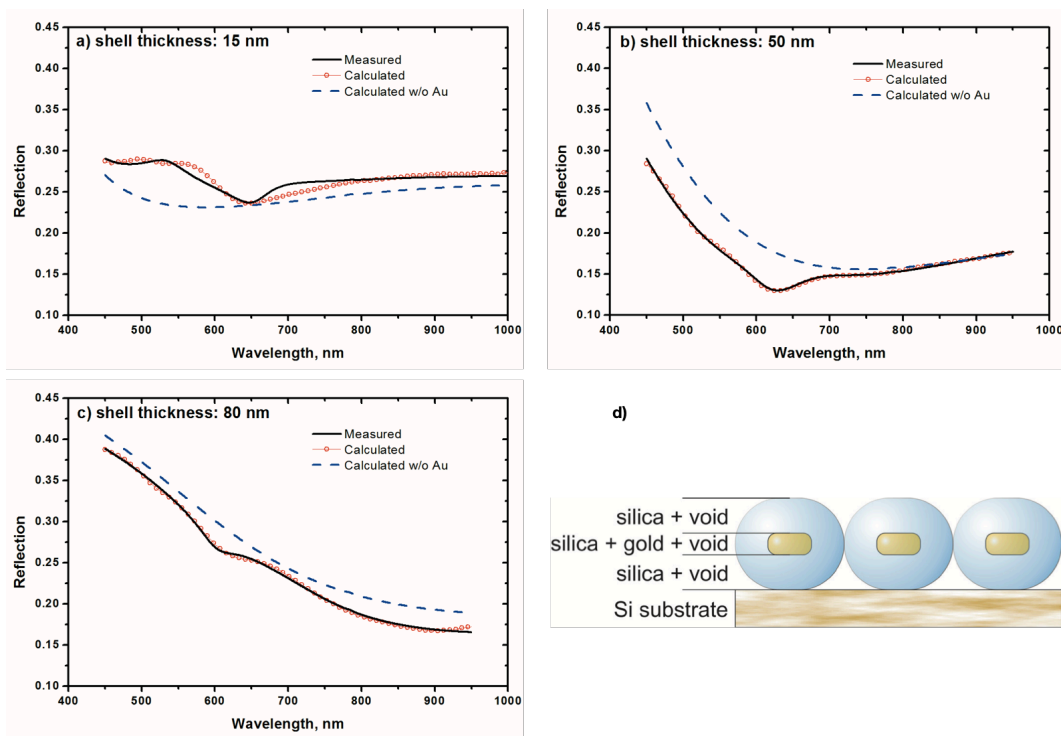
A vízfelszíni réteg már szabad szemmel is megfigyelhető, a 26.a ábrán a komprimálást expanziót követően jól kivehető a határfelületen csapdázódott nanorészecskéknek tulajdonítható szín. A film ugyanakkor nem mutat a komprimáltság függvényében a 22. ábrán látotthoz hasonló színváltozást. Ez arra utal, hogy a részecskéken kialakított, SEM felvételek alapján ~ 15 nm vastag héj meggátolja a részecskék közötti plazmoncsatolást. A hagyományos elrendezésben, merőleges pozícióban bemerített hordozóra az LB-film készítés során jó minőségű, szakadásmentes a vízfelszíni film átvitele a szilárd hordozóra (26.b ábra). A filmről készült SEM felvétel (26.c ábra) alapján a részecskék rendezettsége a filmben elmarad egy gömb alakú szilika nanorészecskékből létrehozott filmben tapasztaltól, melyek több mikron kiterjedésű, hexagonálisan rendezett doméneket alkothatnak.⁹⁰ Ezek létrejötte az arany/szilika mag/héj részecskék esetén az elongált alak miatt gátolt. A rendezetlenség másik velejárója a SEM felvételen is megfigyelhető alacsonyabb borítottság is.



26. ábra: Az arany/szilika mag/héj nanorudak rétege a víz/levegő határfelületen szabad szemmel is látható (a). A felvétel egy LB-film készítést követően a határfelület tisztítása közben készült. Az LB-technika segítségével makroszkopikus, folytonos filmek állíthatók elő üveg hordozón (b); a SEM felvételek szerint a borítottság közel monorétegű (c).^{1T}

A szilika héj vastagságának nincs szignifikáns hatása a mag/héj rudak határfelületi viselkedésére és az LB-film képzésre, a vizsgált 15-80 nm-es héjvastagság tartományon minden esetben a szilika bevonat által meghatározott gyengén kohezív jelleget tapasztalni meredek oldalnyomás emelkedéssel. A növekvő szilika héj vastagság egyben növekvő részecskeméretet is jelent, így a rudak szoljainak kioltási spektrumát egyre inkább a Rayleigh-szórás dominálja. A részecskék LB-monorétegein ez ugyanakkor kevésbé jelentős. A *szilícium hordozón* létrehozott monorétegek merőleges beeséssel mért reflexiós spektrumai (27.a-c ábrák fekete

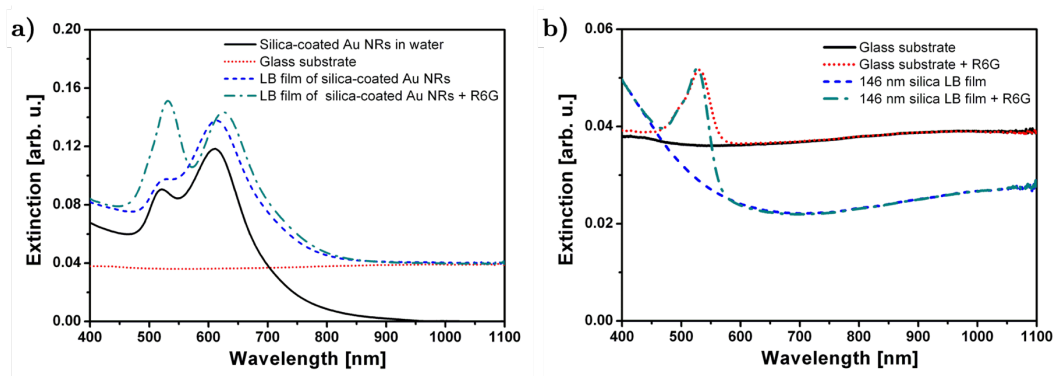
görbái) nagyban különböznek a szokásos, nanorészecske szolokon mért kioltási spektrumoktól, de jellegükben egymástól is jelentősen eltérnek. Emellett a lokalizált plazmonrezonancia csúcsok csak kisebb mértékű perturbációként jelentkeznek a spektrumokban (600-650 nm körüli intenzitás csökkenés). Ennek háttérében a hordozós részecske-monorétegen kialakuló vékonyréteg interferencia jelensége áll, mely jelen esetben dominálja a részecskés film reflexiós spektrumát. Ezt jól mutatja, hogy az LB-monoréteget három homogén alrétegre tagolva, és az alrétegeken belül figyelembe véve az őket alkotó komponenseket (27.d ábra), hullámoptikai modellel a kísérleti spektrumok igen jó egyezéssel kaphatók vissza (piros görbék). A spektrumok alakját tehát a szilika héj miatt kialakuló vékonyréteg interferencia határozza meg, melyet a plazmonrezonancia hullámhosszak környezetében módosít az arany magok jelenléte. Ezt jól szemléltetik az aranyat szilikával helyettesítve kapott, a 27.a-c ábrákon kék szaggatott vonallal jelölt elméleti görbék.



27. ábra: Arany/szilika mag/héj rudak szilícium hordozón kialakított LB-monorétegein merőleges beesés mellett kapott reflexiós spektrumai 15 nm (a), 50 nm (b) és 80 nm héjvastagság esetén. A mérések mellett a (d) ábrán feltüntetett geometriai modell alapján számolt elméleti görbék is feltüntetésre kerültek (piros). Az arany mag nélküli részecék filmjeire számolt spektrumokat a kék görbék jelzik.^{2T}

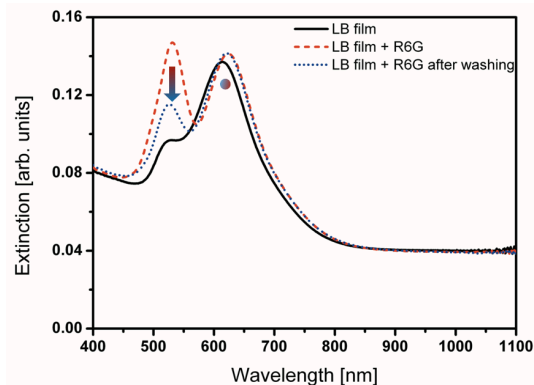
A film kioltási spektruma szinte azonos pozícióban mutatja a transzverzális és longitudinális rezonancia csúcsokat (520 nm és 615 nm), mint a tömbfázisú

spektroszkópiai mérés (28.a ábra), ami megerősíti a plazmoncsatolás hiányát. A mezopórusos héj átjárhatóságának igazolásához az LB-filmek Rodamin 6G (R6G) oldatába kerültek. A minta spektrumában ennek hatására egyértelműen megjelenik az R6G elnyelése 530 nm körül, ami a festékmolekulák jelenlérére utal. A longitudinális LSPR csúcs vöröseltolódása másfelől azt jelzi, hogy a festékmolekulák a pórusok belsejében, az arany magrészecskék közelében helyezkednek el (LSPR csúcseltolódás a megnövekedett effektív törésmutató hatására). Az, hogy az R6G a behatol a pórusokba összhangban van korábbi eredményekkel, melyek az R6G mezopórusos szilikával való kölcsönhatását vizsgálták.⁹¹ Az R6G jelenlétét a pórusokban tovább erősíti a referenciaként alkalmazott, 146 nm-es Stöber-szilika nanorészecskékből kialakított és R6G-vel hasonlóan kezel LB-filmek eredményei (28.b ábra).



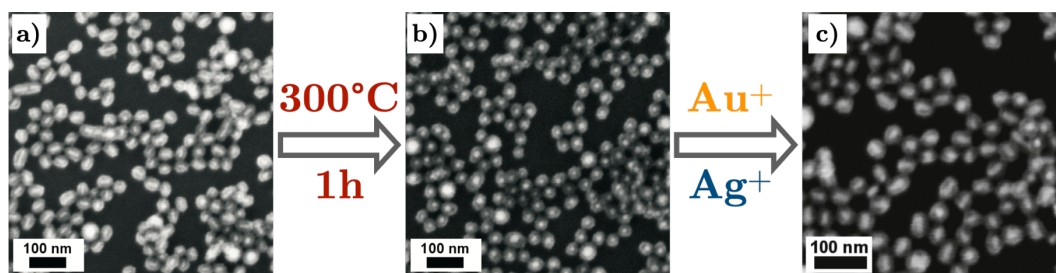
28. ábra: Az üveg hordozón kialakított arany nanorúd/pórusos szilika részecskék LB-filmjének optikai spektruma Rodamin 6G-vel való impregnálás előtt illetve után (a). Ugyanez 146 nm-es Stöber-szilika részecskék LB-filmjén (b).^{1T}

A SEM felvételek alapján megállapított részecske-geometria, valamint LB-film szerkezet figyelembevételével megállapítható, hogy a mag/pórusos héj részecskéken a kompakt Stöber-szilika részecskékhez képest hozzávetőleg 2,6-szoros az R6G molekulák megkötődése. Ez a többlet a pórusokban helyezkedik el. Fontos kiemelni ugyanakkor, hogy a pórusokban a magrészecskéhez közel található molekulák nem távolíthatók el könnyen. Tiszta vízbe helyezve az LB-filmeket ugyanis a longitudinális LSPR csúcs alapvetően megtartja hullámhossz pozícióját (1–2 nm kékeltolódás tapasztalható), az R6G-ra jellemző csúcs 530 nm körül ugyanakkor egyértelmű csökkenést mutat (29. ábra). Tehát a plazmonrezonanciát meghatározó, az arany rúdhoz közel a pórusokban található molekulák mennyisége nem változik számottevően, a részecskék külső részeiről ugyanakkor jelentős a lemosódás.



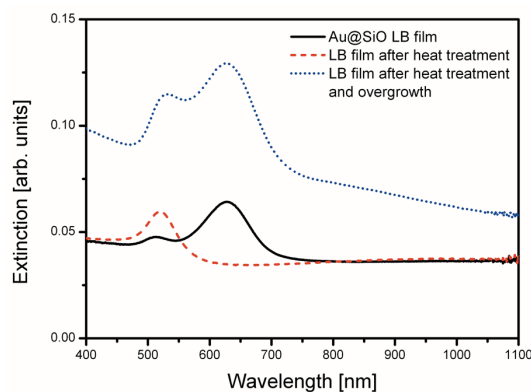
29. ábra: Az arany nanorúd/szilika nanorészecskés LB filmek kioltási spektrumának változása R6G molekulákkal történő kezelés és vízben áztatás hatására. A longitudinális LSPR csúcs pozíciója közel változatlan, míg az R6G elnyelése 530 nm-nél jelentősen csökken.^{1T}

A kialakított szilárd hordozós filmekkel lehetséges a részecskék hőstabilitásának vizsgálata magasabb hőmérsékleten is. Az első ilyen példa ~ 15 nm vastag mezopórusos szilika héjjal bevont 24×10 nm méretű arany rudak 300 °C hőmérsékleten 1 órán keresztül hőkezelés hatására bekövetkező változást mutatja (30.a-b ábra). A 3.5 Fejezetben említett irodalmi példákkal ellentétben az tapasztalható, hogy az alkalmazott körülmények között (i) a magrészecskék közel gömb alakot vesznek fel, valamint (ii) ugyancsak gömb alakot mutat a szilika héj. A szilika bevonat tehát ezen a relatív alacsony, 300 °C-os hőmérsékleten az adott időtartam mellett nem stabilizálja érdemben a magrészecskék alakját, másfelől nem csak a mag, de a héj is alakváltozást mutat. Nem figyelhető meg továbbá a mag és a héj közötti kapcsolat megszűnése, rés kialakulása. A magrészecske alakváltozása egyértelműen megjelenik a kioltási spektrumban: a rudakra jellemző longitudinális módus ~ 630 nm-nél eltűnik, és csak a gömbi alakra jellemző dipól módus rezonanciája látható 520 nm körül (31. ábra – fekete \rightarrow piros görbe). A SEM képek alapján a gömb alakú részecskék átmérője valamivel 16 nm alatti, ami jól korrelál a kiindulási arany rudak ~ 2000 nm³ térfogatával.



30. ábra: 24×10 nm méretű, 15 nm vastag pórusos szilikával bevont arany nanorudak LB-filmje (a) hőkezelés hatására gömb alakú mag/héj részecskékké alakul (b). A filmet arany és ezüst ionokat is megfelelő koncentrációban tartalmazó növesztőoldatba helyezve a részecskék ismét rúd alakúak lesznek (c).^{4T}

A hőkezelést követően a kialakult mag/héj gömbök hordozós filmjét az arany nanorudak növesztéséhez használt oldatba merítve kíséreltük meg az arany magrészecske kémiai növesztését. Feltételezésünk szerint, mivel a pórus átjárható, a mezopórusos héjon belül a részecskék magként szolgálhatnak a növekedés során, a héj általi egyértelműen behatároltság pedig kiküszöböli a mások által tapasztalt⁵¹ kontroll nélküli növekedés problémáját. A részecskék további növesztését a rúdszintézisnél szokásos módon, ezüst ionok jelenlétében megvalósítva a részecskék rúd formája visszanyerhető (30.c ábra). Újfént kiemelendő, hogy a szilika héj követi a magrészecske alakváltozását és szintén elongált alakot vesz fel. A arany gömb rúddá növekedése egyértelműen tükröződik a kioltási spektrumban, ismét megjelenik a rudakra jellemző longitudinális plazmonrezonancia csúcs (31. ábra – kék görbe).

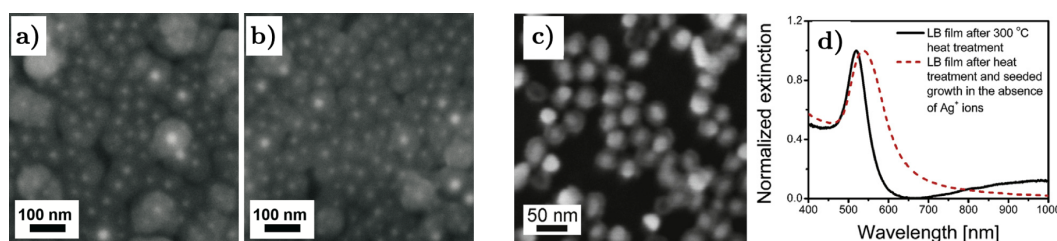


31. ábra: Az arany/pórusos szilika mag/héj rudakból létrehozott LB-filmek kioltási spektruma hőkezelés és tovább növesztés hatására.^{4T}

A fenti eredmények kapcsán felmerül, hogy vajon ténylegesen a szilika kéreg pórusain keresztül történik-e az anyagtranszport a növekedés során, illetve hogy érvényesek-e a pórusos héjon belüli gömb növekedése során az arany nanorudak

tömbi növekedése során irodalomból ismert törvényszerűségek? Ennek megválaszolásához két kontrollkísérlet került megvalósításra.

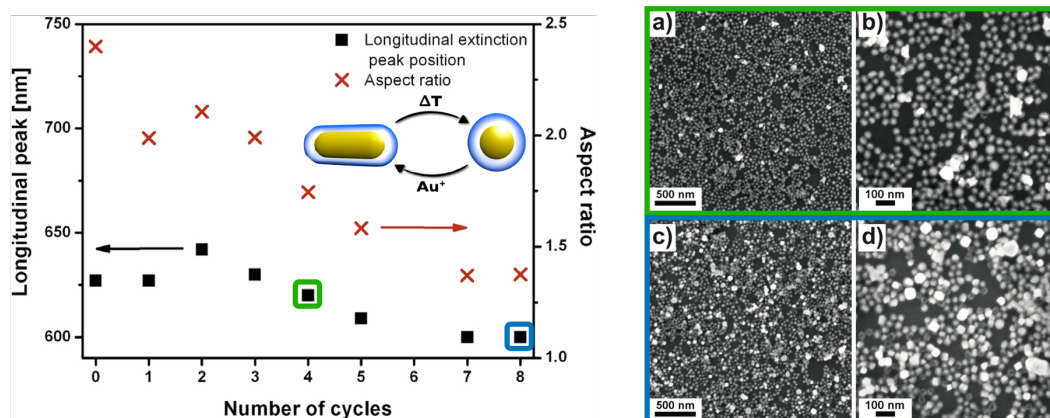
Elsőként a hőkezeléssel gömb alakúra deformált mag/héj részecskéket egy további ~30 nm vastagságú, kompakt szilika réteggel vontuk be (32.a ábra). A bevonás után a korábbiakkal azonos módon megvalósítva a kémiai reakciót nem tapasztalható a magrészecskék növekedése (32.a ábra). Ezek szerint a gömbök újbóli rúddá növesztés során valóban a kéreg pórusain keresztül jutnak a reaktánsok a magrészecskéig. Egy másik kísérletben szintén a hőkezeléssel gömb alakúra deformált rendszerből kiindulva a további növesztést ezüst ionok jelenléte nélkül megismételve a korábbiaktól eltérő eredményre jutottunk. Ez utóbbi esetben a rúd alak megjelenése helyett a gömb alakú részecske méretének növekedését tapasztalni (32.c ábra). Ez összhangban van a 3.3 Fejezetben ismertetettekkel, azaz ezüst hiányában egy arany magrészecske izotróp növekedése várható. A megnövekedett gömb alakkal egybevégt a minta extinkciós spektruma, mely továbbra is egyetlen dipól rezonancia csúcsot jelez, mely az eredetihez képest kis vöröseltolódást szenved a méretnövekedés miatt és kissé kiszélesedik (32.d ábra).



32. ábra: A hőkezelést követően kompakt Stöber-szilika réteggel borított arany/pórusos szilika mag/héj részecskék (a) a korábbiakkal azonos körülmények között nem mutatnak növekedést (b). Ha a hőkezelt részecskék növesztése ezüst ionok jelenlétében történik, a magrészecskék izotróp növekedése figyelhető meg a SEM képek (c) és a kioltási spektrumok (d) alapján.^{4T}

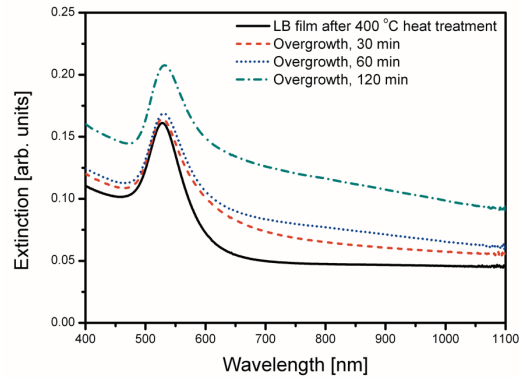
A 33.a ábrán 8 ciklust követően megállapított, a részecskegeometriát jellemző longitudinális plazmon rezonancia hullámhossz, valamint magrészecske tengelyarányon kerültek feltüntetésre. Mint rudaknál várható, egyértelmű a kapcsolat a longitudinális plazmon rezonancia hullámhossz és a tengelyarány között. A ciklusok számának növekedésével ugyanakkor az azonos körülmények mellett elérhető tengelyarány fokozatosan csökken, ami a magrészecske egyre növekvő méretével magyarázható. Természetesen a magrészecske térfogata minden egyes ciklus után növekszik, míg a héj változatlan, így a folyamat nem ismétlődhet a végtelenségig. Ezt szemlélteti a 33.b ábra, melyen az 'a' ábra megfelelő színnel

keretezett pontjaihoz tartozó SEM felvételek láthatók. Ezek szerint megjelenik, majd a ciklusok számának növekedésével egyre gyakoribbá válik a filmben megjelenő kontrollálatlan kinövések száma. Ezek a magrészecske térfogatnövekedése miatti héjfelrepedéssel hozhatók összefüggésbe. A héj felrepedése nem egyszerre következik be valamennyi részecskén, mivel sem a mag mérete, sem a héj vastagsága nem tökéletesen azonos.



33. ábra: Az arany/pórusos szilika mag/héj részecskék kioltási spektrumból megállapított LLSPR csúcspozíciója, valamint a SEM felvételekből meghatározott tengelyaránya a 'hőkezelési - növesztési' ciklusok számának függvényében (balra). A filmekről a 4. és 8. ciklus után, különböző nagyítások mellett készült elektron mikroszkópos felvételek.^{4T}

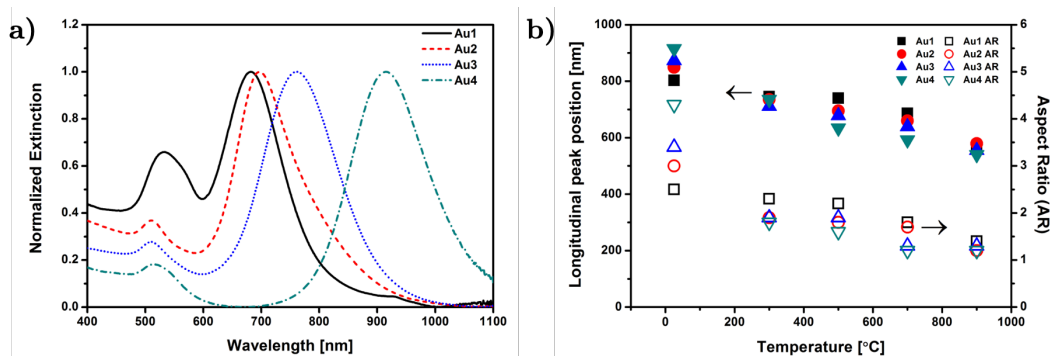
Érdekes ugyanakkor, hogy a hőkezelést magasabb hőmérsékleten (400 °C) elvégezve a növesztési lépés sikertelen: a korábbi eredményekkel ellentétben nem alakul ki a rúd alakot jelző longitudinális csúcs, továbbá a 32.c ábrán megfigyelhetővel ellentétben a dipól rezonancia hullámhossz értéke sem tolódik a vörösbe, melyek együttesen a magrészecske méretének változatlanságát jelzik (34. ábra). Ez utalhat arra, hogy magasabb hőmérsékleten hőkezelve a mintát a szilika bevonat a nagyobb mértékű kondenzációs fok miatt kevésbé képlékeny, és gátolja a magrészecske növekedését. A másik lehetőség szerint a pórusok bezáródnak, ami ellehetetleníti a prekursorok eljutását a magrészecskéig.



34. ábra: A 400 °C-on hőkezelt nanorúd minta kioltási spektruma különböző növesztési idő elteltével.^{4T}

Amennyiben a szilika héj a már gömbbé alakult rendszeren ilyen mértékben tudja gátolni a növekedést, kérdés hogy különböző hőmérsékleteken hogyan viselkedik a mag/héj rendszer. Vajon az arany magrészecske alakváltozása dominálja-e a deformációs folyamatot, és ez hogyan függhet a tengelyaránytól? A hőkezelés hatását a gömbbé alakulás folyamatára ezért különböző tengelyarányú részecskéken is tanulmányoztuk. Mivel egészen 900 °C hőmérsékletig végeztünk kísérleteket, a minták szilícium hordozón készültek. A 35. ábrán látható a kísérletekhez használt arany nanorudak kioltási spektruma. A rúd minták tengelyaránya a 2,5-4,3 tartományban változik, így minták jellemző, longitudinális LSPR kioltási csúcsa a ~680-820 nm tartományban található. Ez a szilika bevonat következtében a vörösbe tolódik, nagyobb tengelyarányhoz növekvő vöröseltolódás tartozik, ami összhangban van a rúd tengelyarányával növekvő törésmutató-változás érzékenységgel.⁹² A 35.b ábra alapján a különböző tengelyarányú rudak az egyre növekvő hőmérséklet hatására eltérő mértékben deformálódnak.

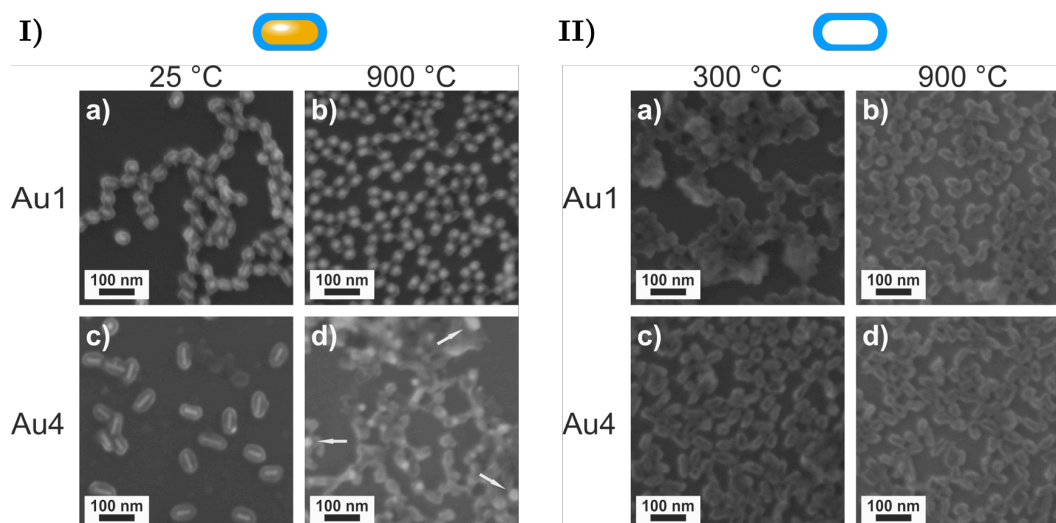
A szilikával bevont legkisebb tengelyarányú részecsketípusnál (Au1 – AR₀=2,3) ~500 °C-ig kisebb mértékű a gömbi alakká történő deformáció a tengelyarányok és az optikai spektrumból megállapított longitudinális LSPR hullámhosszak alapján. 700 °C körül már jelentős a kékeltolódás és 900 °C-nál már kialakul a közel gömb alak. A nagyobb tengelyarányú részecskék esetén már 300 °C mellett is jelentős a részecskealak átalakulása, és 3-as tengelyarán felett már 700 °C-on megtörténik a rudak gömbbé alakulása.



35. ábra: Különböző tengelyarányú arany nanorúd/szilika mag/héj nanorészecskék kioltási spektrumai (a), valamint az LSPR és a tengelyarány változása az 1 órás, különböző hőmérsékleten elvégzett hőkezelés hatására (b).^{3T}

Az azonos hőmérsékleten eltérő tengelyarányokhoz tartozó morfológiai különbségek jól látszanak mintákról készített elektronmikroszkópos felvételeken is, a tengelyarány növekedésével a szilika héj deformációjának mértéke csökken.^{3T} A 36.I/a-b ábrán látható, hogy míg a legkisebb vizsgált, 2,3-as tengelyarányú részecskék gömbi alakot vesznek fel 900 °C-on, a legnagyobb 4,3-as tengelyarányú rudak esetén a szilika héj integritása megszűnik; a arany magok a héjből kiszabadulva alakulnak gömbökké, vagy több aranymag egyesülve nagyobb részecskéket hoz létre (36.I/d ábrán nyíllal jelölve). Korábban Zijlstra és mtsi. vizsgálták a rudak hőstabilitását és szintén a növekvő tengelyarányal csökkenő hőstabilitást találtak, amit a tengelyarányal növekvő egyre nagyobb felületi energiának tulajdonítottak.⁹³ A saját rendszerekben tapasztalt héj-felhasadás legvalószínűbb oka az arany magrészecske deformációja által kiváltott mechanikai feszültség. Pusztán geometriai okokból is nagyobb tengelyarányoknál a gömbé alakulás során nagyobb a különbség a kiindulási rúdátmérő és a végső gömbátmérő között, valamint a konkrét rendszerek esetén a legnagyobb tengelyarányú részecskéhez tartozik a legnagyobb részecsketérforrás is. Hogy valóban az aranymag alakváltozása a folyamat hajtóereje, azt jól demonstrálják azon kontrollkísérletek, melyek során a mag/héj részecskékből a rúd alakú magrészecskék előzetesen eltávolításra kerültek, amire a részecskékompozitok 300 °C-os hőkezelését követően királyvízzel került sor (36.II ábra). A kialakított üres héjak a korábbiakkal ellentétben egészen 900 °C-ig megőrizték alakjukat, még a legnagyobb tengelyarány esetében is. Ez jól demonstrálja, hogy a kompozit részecske tengelyaránytól is függő mértékű rúd-gömb alakváltozása, valamint a héj felhasadása elsősorban a magrészecske deformációjának következménye.

A magrészcsekék sikeres oldása is erősíti a pórusos réteg átjárhatóságára a részecskenyelődés vonatkozásában megfogalmazottakat. Megemlítendő továbbá, hogy magasabb hőmérsékleteken (700–900 °C) végezve a hőkezelést, a magrészcse gömbbé alakulásával együtt megfigyelhető a mag és a héj egyértelmű elválása a SEM felvételeken. Ez ugyanakkor nem azonos korábban optikai fűtés során, inkább a magrészcse degradációjával összefüggésben megfigyeltekkel.^{59,60}



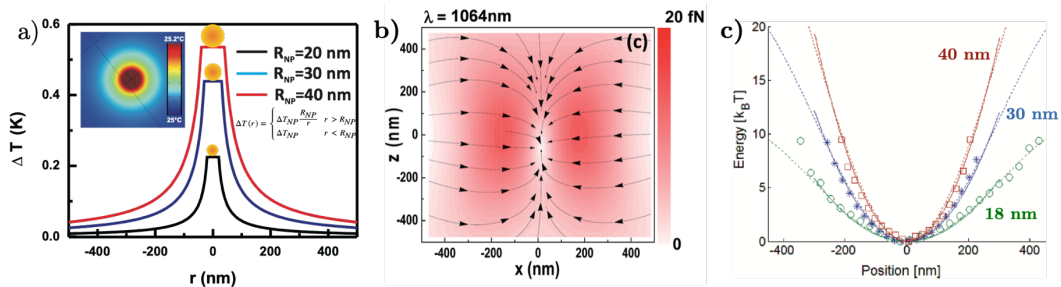
36. ábra: Az „Au1” és „Au4” mintákról készült SEM felvétel különböző hőmérsékletek mellett (I). Ugyanezen minták mag-részecskéinek eltávolítása után azonos körülmények között kapott eredmények (II).^{3T}

A tömbi fűtés mellett a részecskék optikai fűtése egy olyan kivételes lehetőség, mellyel szelektíven a részecske, illetve közvetlen környezetének hőmérsékletét lehet megemelni. A folyamat természetesen a részecskék abszorpciójával függ össze; folytonos megvilágítás hatására egy közegbe ágyazott, a sugarú nanorészecske ΔT_{NP} hőmérsékletemelkedése:⁹⁴

$$\Delta T_{NP} = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi a k_0}, \quad (17)$$

ahol $\sigma_{abs} I$ a részecske által elnyelt teljesítmény, k_0 a közeg hővezetési tényezője. A részecske környezetében a hőmérséklet a felülettől vett távolsággal fordítottan arányosan ($1/r$) csökken (37.a ábra). Az LSPR jelenséggel összefüggő, lokalizált hőképződéssel kapcsolatos termoplazmonika mára egy külön területté nőtte ki magát,⁹⁴ a nanoskálán megvalósított hőtermelés felhasználási lehetőségeit pedig mind az élettelen, mind az élő tudományok területén vizsgálják.⁹⁵ Az egyik ilyen

lehetőség a nanorészecskék kontrasztanyagként történő alkalmazása fotoakusztikus képalkotásban (mikroszkópia ill. tomográfia). Egy szövetet periodikusan lézerrel bevilágítva a lokális fényelnyelés következtében kialakuló periodikus hőmérséklet növekedés nyomásnövekedéshez vezet, így az elnyelés helyéről egy fotoakusztikus hullám terjed tova, melyet megfelelő detektorral kiolvasható, és a lokális elnyelési viszonyoknak megfelelő kép alkotható. A plazmonikus nanorészecskék nagy elnyelési keresztmetszetük révén ebben tudnak segítséget nyújtani. Az elv nanotechnológiai szempontból is új és szélsőséges esete az általunk demonstrált elrendezés, mikor nem csak a fotoakusztikus forrás, hanem a detektor is arany nanorészecskéből van kialakítva: a forrás periodikusan megvilágított nanorészecske, míg a detektorjelet egy optikai csipesszel csapdázott nanogömb hanghullámok hatására bekövetkező pozícióeloszlás-torzulása jelenti.^{5T}



37. ábra: Különböző méretű, vízbe ágyazott ($T_0=25^\circ C$) arany nanorészecskék körül 532 nm hullámhosszúságú, $1kW/cm^2$ teljesítményű fényel kivilágítva kialakuló egyensúlyi hőmérséklet profil (a).⁹⁶ Egy 80 nm átmérőjű nanorészecskére optikai csipesszel ható erő (b).¹² Különböző átmérőjű arany nanorészecskékre kísérletileg z -irányban meghatározott potenciál egy 1064 nm hullámhosszúságú lézerrel létrehozott optikai csipesszel (c).⁹⁷

Az Arthur Ashkin nevéhez köthető, 2018-ban Nobel-díjjal is elismert optikai csipesz alapja egy erősen fókuszált fénynyaláb és polarizálható objektumok kölcsönhatása.⁹⁸ Egy részecskét megvilágítva a rá ható időátlagolt erő:⁹⁹

$$\langle F \rangle = \frac{1}{4} Re(a) \nabla |E|^2 + \frac{\sigma}{2c} Re(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (18)$$

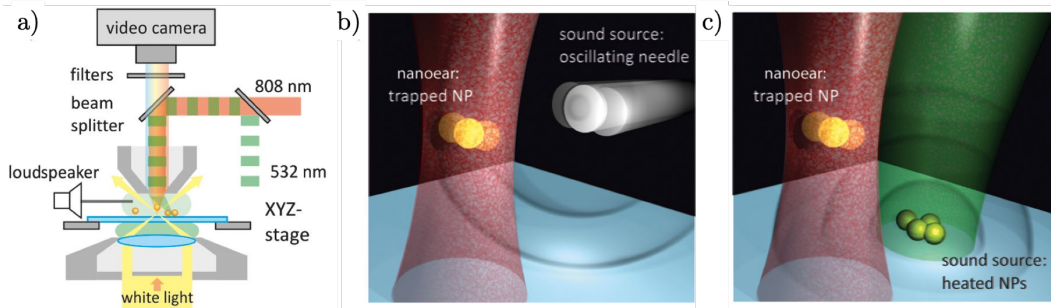
ahol a a részecske 4-es egyenlet szerinti polarizálhatósága, σ pedig az 5-ös egyenlet szerinti extinkciós keresztmetszet. Az első tag az ún. gradiens erő, mely a legnagyobb intenzitású térrész felé hat, a második az ún. szórási tag, mely a fény terjedési irányába hat és szintén arányos a lokális térerősséggel. Értelemszerűen egy erősen fókuszált nyaláb szükséges, valamint az adott hullámhosszon vett polarizálhatóságnak is megfelelőnek kell lennie ahhoz, hogy az első tag domináljon,

azaz egy stabil optikai csapda létrejöhesse. Arany nanorészecskéknél tipikusan a NIR tartományban – részecske mérettől függően – néhány 10-100 mW optikai lézerteljesítmény mellett, $NA > 1$ mikroszkópobjektívvel lehetséges ezt megvalósítani (37.b ábra). A rövidebb, LSPR hullámhosszhoz közelítve ugyanis a szórási tag nagymértékben nő (ld. még 3. ábrát) és bár a laterális irányban továbbra is működik a csapda, a részecske a terjedési irányban nem tud stabil pozíciót felvenni, a fókusz síkon keresztül lökődik. Ez az effektus ugyanakkor fel is használható folyadék közegben diszpergált részecskék hordozóra „nyomtatására”,¹⁰⁰ vagy egy 2D csapda kialakítására hordozók felületén, amivel akár nanorészecske pár kolloid-kölcsönhatása is vizsgálható.¹⁰¹ Egy stabil 3D csapdában a részecskepotenciál a fókusz közelében minden irányban harmonikusnak tekinthető, így egy részecskére ható erő a Hook-törvénnyel adható meg: $F = -\kappa x$, ahol κ a csapda merevsége (37.c ábra). Ennek értéke a konkrét rendszer vonatkozásában kísérleti adatokból megállapítható, mivel az optikai csapdában a részecskepozíció-eloszlás egy adott irányban Gauss-görbével közelíthető:⁹⁷

$$P(x) = P_0 e^{-x^2/2\sigma^2}, \quad (19)$$

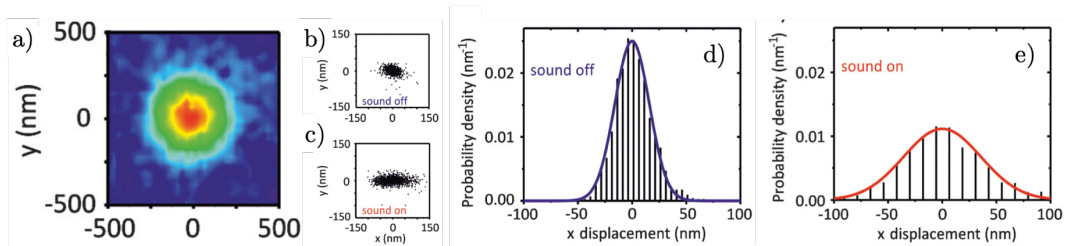
ahol $\sigma = (k_B T / \kappa)^{1/2}$, azaz $\kappa = k_B T / \sigma^2$ ($x - x_0$ helyett csak x szerepel csakúgy mint feljebb, mivel $x_0 = 0$ az optikai csapda középpontja).

A 38.a ábrán látható a kísérletünkhöz kialakított elrendezés. Az optikai csapdát egy 808 nm-es CW lézer és egy olajimmerziós $NA = 1.0$ mikroszkóp objektív biztosítja. Kétféle periodikus zajforrást is alkalmaztunk. Az optikai úton történő hang-detektálás koncepciójának igazolásához egy hangszóróra rögzített, és a folyadékba közvetlenül belemerülő wolfram-szálat (38.b ábra), valamint a korábban említett, optikai nyomtatással a felületen létrehozott néhány részecskéből álló klasztert (38.c ábra). A hanggenerálást előbbi esetben a hangszóróra kötött függvénygenerátor, utóbbiban pedig a nyomtatott részecskéket periodikusan megvilágító (fényszaggatóval) 532 nm-es lézer biztosította.



38. ábra: Arany nanorészecskék csapdázásához és a részecskepozíció oszcillációjának vizsgálatához használt berendezés sematikus ábrája (a). A makroszkopikus oszcilláció megvalósítása egy hangszóróra rögzített vékony wolfram szállal (b). Az optotermális hangforrás a felületre nyomtatott nanorészecskék LSPR hullámhossz közeli (532 nm), periodikus megvilágításával jön létre.^{5T}

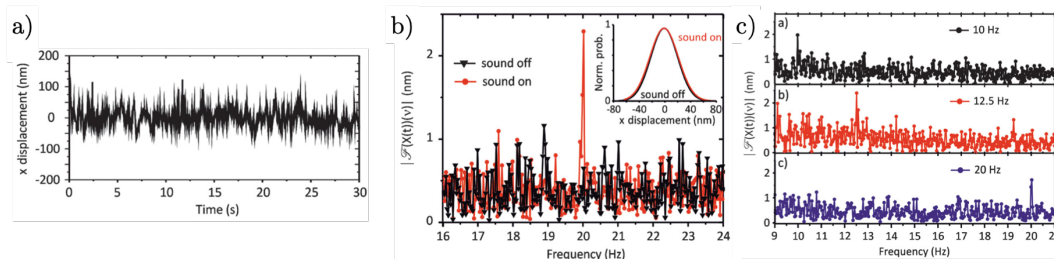
A csapdázott nanorészecske pozíciójának megállapításához a sötétlátóterű megvilágítás komoly előnyt jelent, mivel a nanorészecske pozíciója a nagy jel/zaj viszony miatt kiválóan illeszthető egy 2D-Gauss görbével (39.a ábra). A megállapított részecskepozíciók perturbációmentes esetben a 39.b ábrán bemutatott eloszlást mutatják (ez a polarizált lézer erős fókuszáltsága miatt nem tökéletesen szimmetrikus¹⁰²). A folyadékba közvetlenül bemerülő fémszál esetén a 300 Hz-es gerjesztés hatására egyértelmű a részecskepozíció eloszlásának torzulása a hangterjedés irányában (39.c ábra). Ez a torzulás jól megfigyelhető a megfelelő irányban hangforrás nélküli, valamint azt bekapcsolva felvett valószínűségi görbéken is (39.d-e ábrák).



39. ábra: A részecske pozíció megállapításához használt tipikus felvétel (a). A perturbációmentes, valamint hangforrás mellett 2D Gauss illesztéssel meghatározott részecskepozíciók az xy síkban (b,c), valamint a pozícióeloszlás torzulását jól érzékeltető valószínűségi görbék (d,e).^{5T}

Az optikai csipeszben csapdázott arany nanorészecske pozícióeloszlás-változásán alapuló hangdetektálás érzékenységének vizsgálatához a következő kísérletben a mikroszkopikus hangforrás hatása került tanulmányozásra. A hordozóra nyomtatott és periodikusan megvilágított nanorészecskék laterálisan $11\ \mu\text{m}$ távolságra helyezkedtek el a csapdázott részecskétől, míg a vertikálisan a hordozó (és egyben a fűtő lézer fókuszsíkjá) $3,5\ \mu\text{m}$ -re a csapda alatt volt. A részecske

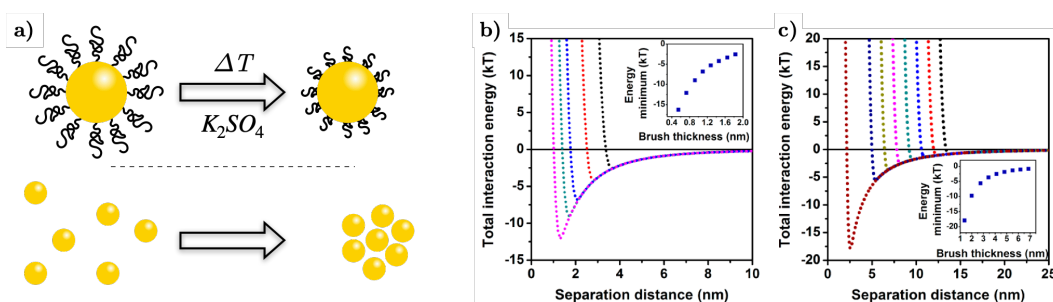
perturbáció mentes pozíciófluktuációját mutatja a 40.a ábra. Az ebből megállapított eloszlást a 40.b ábra belső diagramja jelöli fekete színnel. A fűtőlézer 20 Hz-el történő modulációja hatására ennek szélességében bekövetkező változás nem szignifikáns (belső diagram; piros szín; $\sigma_0 = 21,5 \pm 0,4$ nm \rightarrow $\sigma_{(20 \text{ Hz})} = 22,1 \pm 0,5$ nm). Frekvencia tartományban ugyanakkor a fűtőlézer nélkül kapott lapos spektrumon az optikai fűtés hatása világosan megjelenik 20 Hz-nél egy éles csúcs formájában. Hogy valóban az optikailag fűtött részecske okozza a megfigyelt effektust, azt jól mutatja a 40.c ábra – a frekvencia tartományban megfigyelt csúcs a lézer modulálási frekvenciájával esik egybe (hordozóra nyomtatott részecskék nélkül a csúcsok fűtőlézer modulálási frekvenciától függetlenül nem jelennek meg). A 40.b ábra alapján a fűtési frekvencián az amplitúdó $A \approx 1,85$ nm-el nő meg, ezt a hanghullám által okozott elmozdulást az optikai csapda visszatérítő ereje kompenzálja. Ezt felhasználva számolható a részecske által érzékelt teljesítmény, melyből az adott modellrendszer vonatkozásában egy -60 dB-es érzékenység adódik. A kifejlesztett módszer segítségével lehetséges akár egyedi baktériumok aktivitásának vizsgálata is, ebben az esetben hangforrásként a baktériumok flagellumai által előidézett vibrációk szolgálnak.¹⁰³



40. ábra: A csapdázott nanorészecske x -pozíciójának felvett fluktuációja az idő függvényében (a). A pozíciók Fourier-transzformáltja fűtőlézer nélkül (fekete) és bekapcsolt lézerral (piros) (b). A különböző frekvencián történő fűtőlézer modulálás egyértelműen megjelenik a Fourier-transzformáltban (c).^{5T}

5.2 Nanorészecskék tömbfázisú klaszterképződése

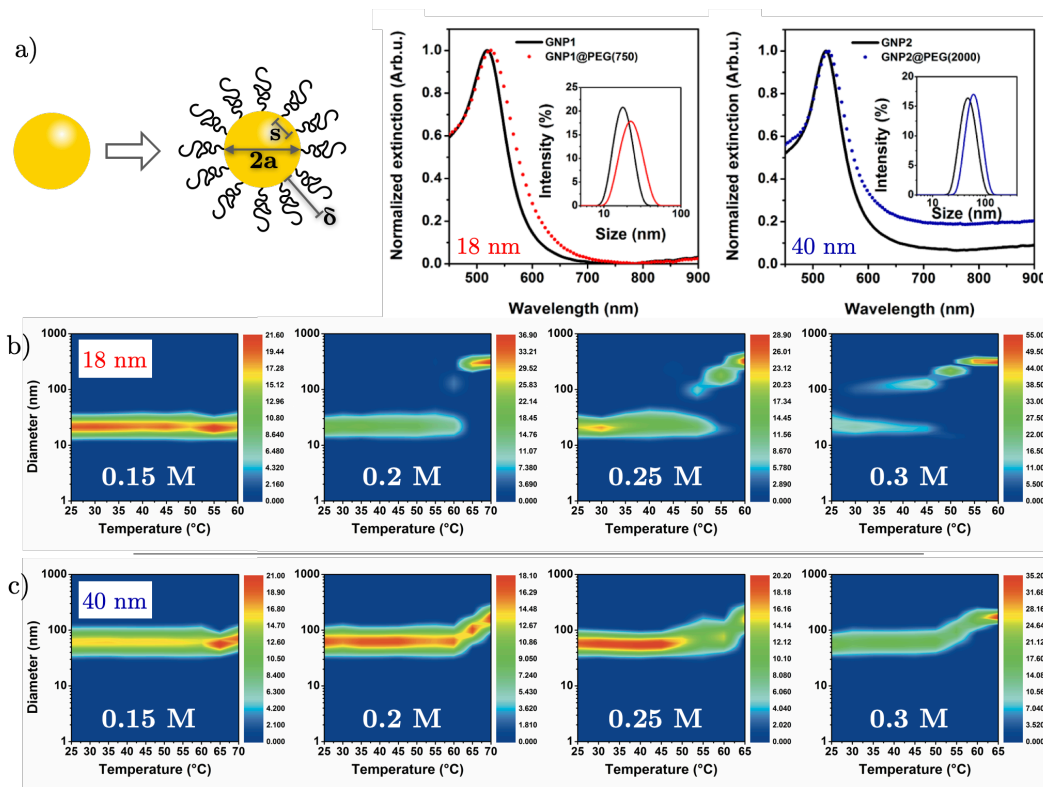
A nanorészecskékből létrehozott rendezett, kompakt klaszterek esetén olyan új, kollektív tulajdonságok jelenhetnek meg, melyek optikai vagy orvosbiológiai alkalmazások szempontjából jelentősek.^{6T} A nanorészecskék kompakt klaszterbe rendezéséhez ugyanakkor a kolloid-kölcsönhatások kézbe tartása és igény szerint, külső hatásra történő megváltoztatása szükséges. Amennyiben a 20. ábránál említettek értelmében egy nem túl mély, néhány kT nagyságú lokális minimum jön létre a párkölcsönhatási görbén, rendezett részecskeklaszterek megjelenése várható. Ennek egyik lehetséges módja a nanorészecskék felületén rögzített, sztérikus taszításért felelős polimermolekulák konformációváltozásának (kollapszusának) előidézése. A polimerek oldószerminőség függvényében tapasztalt fázisátalakulása régóta általánosan ismert jelenség. Jelen munkában a munkahipotézis az arany részecskék felületén rögzített PEG molekulák LSCT értékének csökkentése sókoncentráció növeléssel,¹⁰⁴ mely lehetővé teszi hogy a polimerlánc kollapszusa – és így a részecskeklaszterek kialakulása – a vizes nanorészecskés szolok szempontjából értelmezhető hőmérséklet mellett menjen végbe (41.a ábra).



41. ábra: A környezeti paraméterek megváltozásával indukált részecske aggregáció koncepciója – nagy sókoncentráció és hőmérséklet miatt lecsökkenő sztérikus taszítás a kompakt részecske klaszterek létrejöttéhez szükséges potenciál görbét eredményezheti (a). A kísérleti inputparaméterek (részecskeméret, ζ -potenciál, PEGülést követő méretnövekedés) alapján számolt párkölcsönhatási potenciál a 18 nm (a) és 40 nm (b) átmérőjű részecskékre különböző polimer rétegvastagságot feltételezve.^{7T}

Felületen rögzített PEG láncoknál ehhez hasonló, az oldószerminőség csökkenésével együtt járó konformációváltozást korábban már tapasztaltak,^{105,106} kérdés ugyanakkor hogy a kolloid-kölcsönhatások *in situ* modulálására a megközelítés mennyiben alkalmas. Az arany nanorészecske/PEG méretarányok megválasztásához, valamint a kísérleti eredmények értelmezéséhez előzetes elméleti modellszámítások jelentenek támpontot (41.b ábra). A felületre rögzített PEG

láncoknak kezdetben magas sókoncentráció mellett is meg kell tudni akadályozni a diszperziós vonzás miatti aggregációt. Ugyanakkor kollabált állapotban lehetővé kell tenni a néhány kT nagyságú vonzást a részecskék között (a kísérleti szempontból releváns sókoncentrációk mellett az elektromos kettősréteg taszítás gyakorlatilag elhanyagolható).

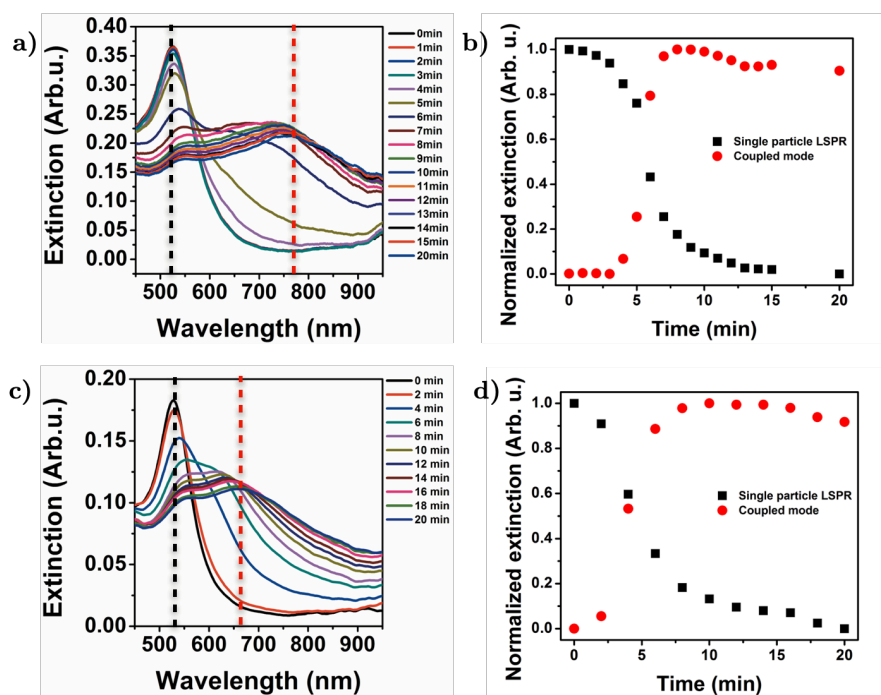


42. ábra: Az 'a' sugarú arany nanorészecskék PEGilálása során létrejövő bevonat főbb geometriai paraméterei. A 18 nm és 40 nm átmérőjű nanorészecskék optikai spektruma és DLS-ből meghatározott méreteloszlása PEGilálás előtt és után (a). Különböző K_2SO_4 koncentráció mellett a hőmérséklet függvényében kapott DLS méreteloszlások (vertikális metszetek) a 18 nm (b) és 40 nm (c) átmérőjű PEGilált részecskék esetén.^{7T}

A kísérletekhez alkalmazott modellrendszert mutatja be a 42.a ábra. A 18 és 40 nm átmérőjű arany nanorészecskéket 750 illetve 2000 Da molekulatömegű mPEG-SH-val funkcionálizálva az eredeti részecskék hidrodinamikai átmérőjének növekedése tapasztalható, valamint az optikai spektrumban a dipól módus enyhe vöröseltolódása is a sikeres felületmódosításra utal. A különböző hőmérsékleten, különböző sókoncentrációk mellett kapott DLS görbék jól mutatják, hogy egy bizonyos pontos a nanorészecskék aggregálnak (42.b,c ábrák). Különösen a 18 nm-es részecske esetén szembeűnő az aggregációhoz tartozó hőmérséklet csökkenése a sókoncentráció növekedésével, valamint a diszkrét méret-populációk megjelenése.

Ezzel szemben a 40 nm-es részecskék méretnövekedése mérsékeltbben, szélesebb hőmérséklettartományban következik be.

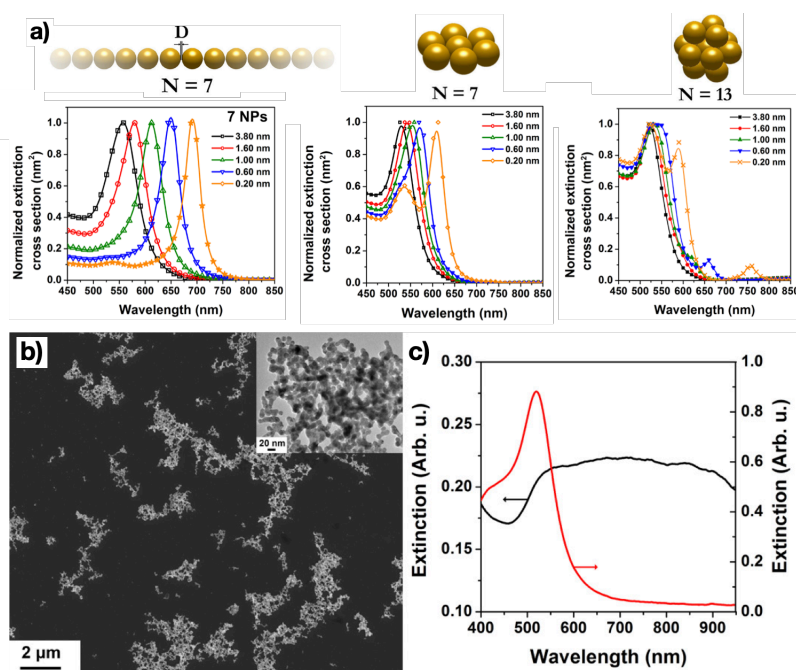
Az aggregáció tényét megerősítik a DLS alapján kiválasztott paraméterek mellett végzett tömbfázisú spektroszkópai mérések (43. ábra). Az idő függvényében a natív részecskékre jellemző dipól módusnak megfelelő hullámhosszon mért kioltási érték monoton csökken, míg egy jellemző értéknél (piros szaggatott vonal) növekedés tapasztalható. Ez a részecskék klaszterképzésének következménye, a kisebb részecskénél megfigyelhető nagyobb csatolt hullámhossz pedig a kisebb PEG mérettel összefüggő kisebb részecske-részecske távolságnak tulajdonítható. Ez összhangban van azzal, hogy mind a DLS, mind a spektroszkópai mérések alapján a 40 nm-es részecskék kisebb mértékben aggregálnak.



43. ábra: Megemelt hőmérséklet és sókoncentráció mellett a PEGilált arany nanorészecskék idő függvényében mért extinkciós spektrumai valamint az ezekből meghatározott eredeti LSPR és csatolt LSPR módusokhoz tartozó intenzitások változása. 18 nm-es részecskék: 55 °C; 0.3 M K_2SO_4 (a,b), 40 nm-es részecskék: 60 °C; 0.3 M K_2SO_4 .^{7T}

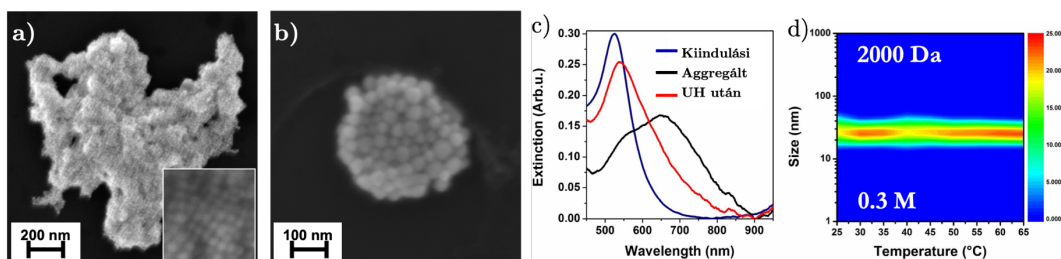
Az optikai spektrum alapján ugyanakkor nem lehet közvetlen információhoz jutni a kialakuló aggregátumok szerkezetét illetően. Még rendezetlen, fonalas, láncszerű aggregátumok esetén is – mely tipikus következménye lenne egy erős vonzó kölcsönhatás mellett lejátszódó, diffúzió limitált aggregációs folyamatnak

– kialakulhat egy domináns optikai módus, ami látszólag egy csúcs megjelenésével járhat.¹⁰⁷ Ezt a bizonytalanságot demonstrálják a fenti konkrét kísérleti rendszerekre vonatkozó saját szimulációs eredményeink is (44. ábra). Egy 7 darab, 18 nm-es részecskéből álló szabályos, lineáris aggregátum esetén pusztán a részecskék közötti távolság PEG láncok kollapszusa szempontjából releváns tartományban történő változtatásával a teljes 500-710 nm-es hullámhossztartomány lefedhető. A lehetséges módusok száma pedig a részecskeszám és a szerkezet mindhárom dimenzió irányában történő kiterjesztésével a variációs lehetőségek száma – és így egy tömbfázisban mért kioltási spektrumból levezetett aggregátumszerkezet spekulatív jellege is – tovább nő.^{8T} Ugyanakkor a felületi PEG láncok hiánya valóban kontrollálatlan aggregációt eredményez (44.d ábra), és a folyamat során mérhető spektrum az aggregáció hatására jellegtelen, csúcs nélküli kioltást eredményez hosszabb hullámhosszoknál (44.d ábra). A PEG láncok hiánya ugyan jelen esetben nemkívánatos kontrollálatlan aggregációt eredményez, de ugyanezt felhasználva és értelmezve sikeresen tanulmányoztunk fizikokémiai alapjelenségeket.^{1S-3S}



44. ábra: Különböző szerkezetű és felület-felület távolságú, 18 nm-es részecskéből álló aggregátumokhoz tartozó számolt kioltási spektrumok (a). A natív, csak citráttal stabilizált részecskéből 0,3 M K_2SO_4 hatására létrejövő rendezetlen szerkezetű aggregátumok (b), valamint a folyamat során tapasztalt spektrum változás (piros – kiindulási; fekete – aggregált) (c).^{8T}

Mindez szintén arra utal, hogy a PEGilált részecskék az alkalmazott koncentráció/hőmérséklet mellett rendezett klasztereket alkotnak. A mintákról készített TEM felvételek ezt megerősítik. Mindkét részecskeméret esetén kompakt szerkezetű klaszterek jönnek létre (45.a,b ábrák). Az elméleti megfontolások alapján az ilyen kompakt klaszterek létrejöttének elengedhetetlen feltétele, hogy a puha-gömb típusú párkölcsönhatási görbén tapasztalt vonzás mértéke ne legyen túl nagy. Ezt erősíti, hogy az ilyen módon előállított klaszterek esetén ultrahangos kezeléssel a klaszterek nagyrészt dezintegrálhatók (45.c ábra), valamint a kisebb, 18 nm-es részecskéket 750 helyett 2000 Da tömegű PEG-el kezelve (~5 nm sztérikus tasztítás hatótáv növekedés) már egyáltalán nem tapasztalható a részecskék aggregációja (45.d ábra).

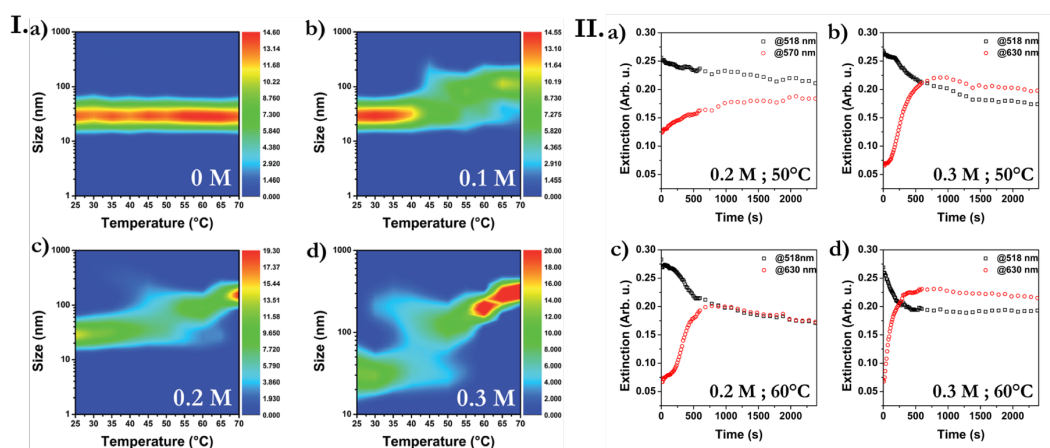


45. ábra: A PEGilált 18 (a) és 40 nm-es (b) részecskékből létrehozott klaszterek pásztázó elektronmikroszkópos képe. A 18 nm-es PEGilált részecskékből létrehozott aggregátumok 1 perc ultrahang hatására is már részben szétesnek, és az extinkciós spektrum az eredetihez közelít (c). Ugyanezen magrészecskék 750 Da helyett 2000 Da mPEG-SH-val felületmódosított nanorészecskék DLS görbéi a hőmérséklet függvényében (d).^{7T}

♦ ♦ ♦

A fenti példák alapján az arany gömb/PEG rendszerrel lehetséges a kolloid-kölcsönhatások kontrollja révén kompakt nanorészecske klaszterek létrehozása, ugyanazon részecske/PEG méret esetén az asszociáció különböző hőmérséklet – sókoncentráció paraméter páros mellett is megvalósítható. A folyamat így bizonyos határok között elvileg szabályozható, korábbi elméleti eredmények alapján a részecskék párkölcsönhatási potenciálja a rendezettség mellett a klaszterképződés kinetikáját is befolyásolja.⁷³ A korábbi példákhoz hasonló eredmény látható a 46.I ábrán: a 20 nm átmérőjű, aminoPEGilált gömbök a sókoncentráció növekedésével egyre alacsonyabb hőmérsékleten mutatnak egyre határozottabb aggregációt. Ezt jól tükrözik a spektroszkópiai mérések is (46.II ábra), melyek az I.

ábrán nyilakkal jelölt pozícióknál mutatják az extinkciós spektrumok időbeli változását két, az adott mérésnél jellemző hullámhossz értéknél. Adott sókoncentráció mellett a hőmérséklet növekedésével a plazmoncsatolás miatti csúcs vöröseltolódás és kiszélesedés egyre nagyobb mértékű és időben hamarabb jelentkezik. A spektrális változásokból a korábban említetteknek megfelelően a klaszterképződés mellett nem lehet egyértelműen következtetni a kialakuló szerkezetre, a nagyobb vöröseltolódás akár a nagyobb méretű – és így több részecske közeltér csatolását megengedő – klaszterek kialakulásának is lehet következménye. A (0,3 M; 50 °C) és (0,2 M; 60 °C) eseteknél hasonló a kezdeti szakaszon a szabad részecskékre jellemző dipól és a csatolt módusok intenzitásának változása, míg (0,3 M; 60 °C) esetén a folyamat nagyrésze gyakorlatilag az első néhány perc alatt lejátszódik. A folyamat kinetikája eszerint nagyban eltérő az alkalmazott sókoncentráció-hőmérséklet páros függvényében.

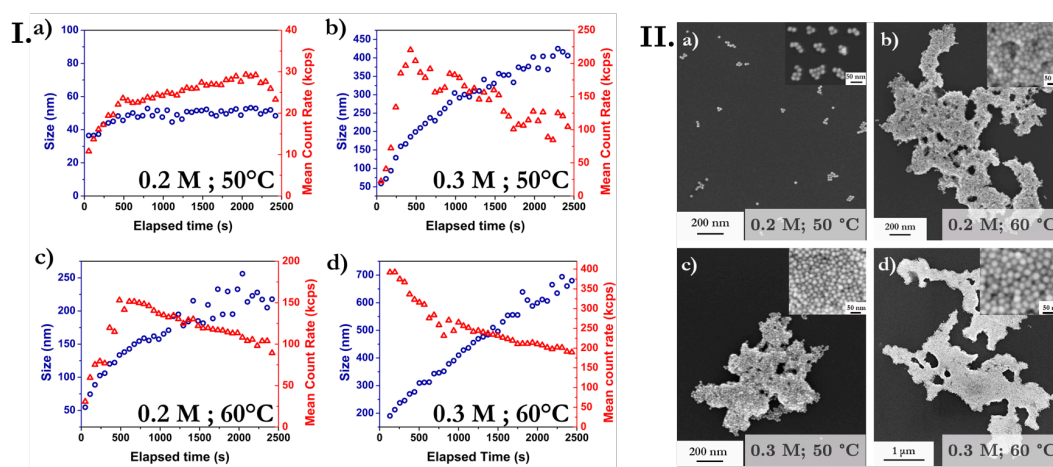


46. ábra: Az aminoPEGilált részecskék DLS mérési eredménye különböző sókoncentrációk mellett a hőmérséklet függvényében (I). Ugyanezen rendszerek időfüggő kioltási spektrumai egy adott hőmérsékleten (az I. panelon jelölt nyilak szerint) (II).

Ezt megerősíti a DLS-ből megállapított átlagos méret mellett egyidejűleg rögzített beütésszám (47.I ábra). A legalacsonyabb paraméterek mellett (0,2 M; 50 °C) a hidrodinamikai átmérő kismértékű növekedése figyelhető meg, amit a beütésszám növekedése kísér, s így konzisztens a szórt intenzitás méretfüggésével. A 47.Ib,c ábrákon ennél magasabb só vagy hőmérséklet mellett a méret jóval nagyobb mértékű növekedése látható, amit meredeken emelkedő beütésszám kísér. A 300-500 másodperc után ugyanakkor ez utóbbi csökkenése tapasztalható, ami a keletkező klaszterek ülepedésével hozható összefüggésbe. A legnagyobb vizsgált (0,3 M; 60 °C) paraméterek mellett ezek alapján a nagy

sebességű aggregáció miatt a kezdeti pillanattól a klaszterek ülepedése tapasztalható. Ezt erősítik a rendszerről készített SEM felvételek (47.II ábra). Bár a részecske klaszterek minden esetben kompakt, tömör szerkezetűek, a hőmérséklet és koncentráció függvényében alapvetően más a jellemző klaszterméret. A legalacsonyabb paraméterpáros mellett (0,2 M; 50 °C) létrehozott klaszterek csupán néhány részecskéből állnak, ami jól egyezik a spektrumok a DLS során tapasztalt időben lassan változó értékeknek. Ezzel szemben nagyobb sókoncentráció és/vagy hőmérséklet esetén nagy méretű, idővel kiülepedő klaszterek alakulnak ki.

Érdekességéért megjegyzendő ehhez kapcsolódó saját eredmény, hogy hasonló eredmény (kompakt részecske klaszter) érhető el még akkor is, ha a részecskék közötti vonzás mértéke jóval meghaladja az elméletileg optimális néhány kT értéket például ellentétes előjelű felületi töltésű részecskék használatával. Ennek feltétele az aggregációs folyamat erőteljes lassítása extrém híg rendszerek alkalmazásával.³⁵

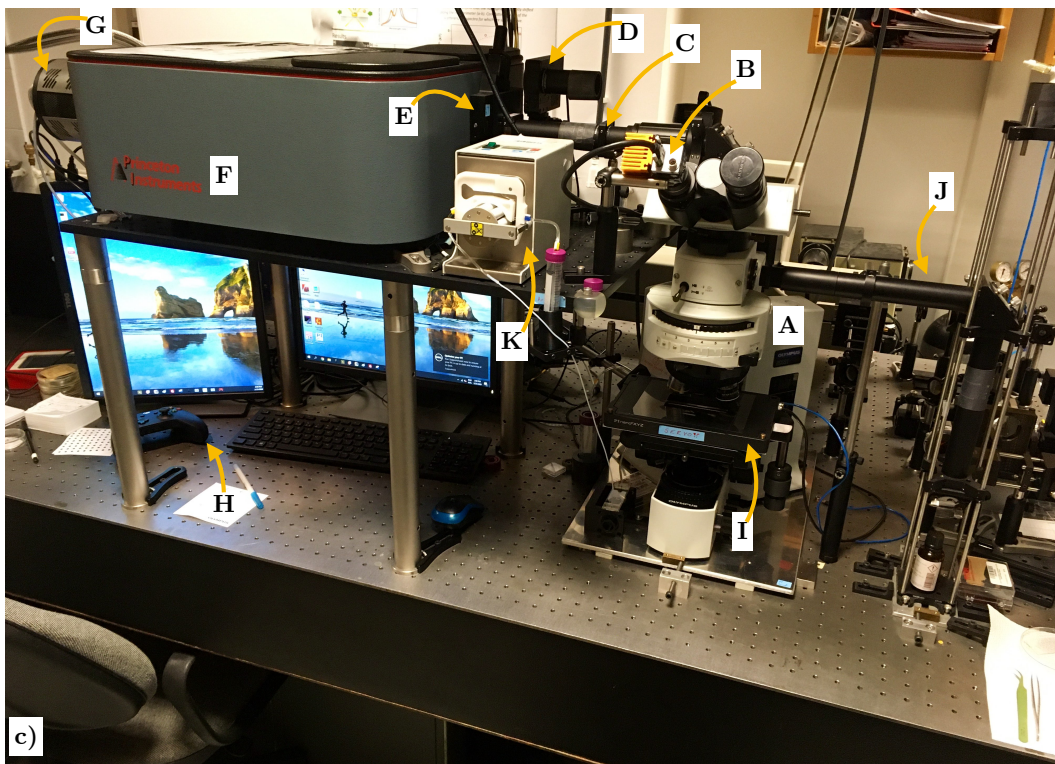
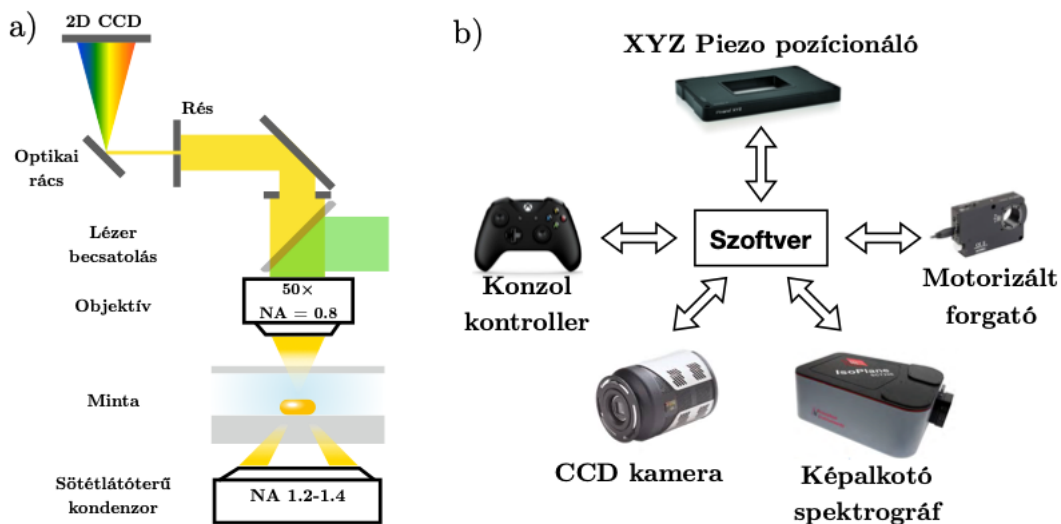


47. ábra: A DLS mérésekből meghatározott átlagos méret és beütésszám különböző hőmérsékleteken és sókoncentráció mellett (I). A megfelelő rendszer aggregációja során a 40. percben vett minták SEM felvételei (II).

5.3 Mikrospektroszkópia

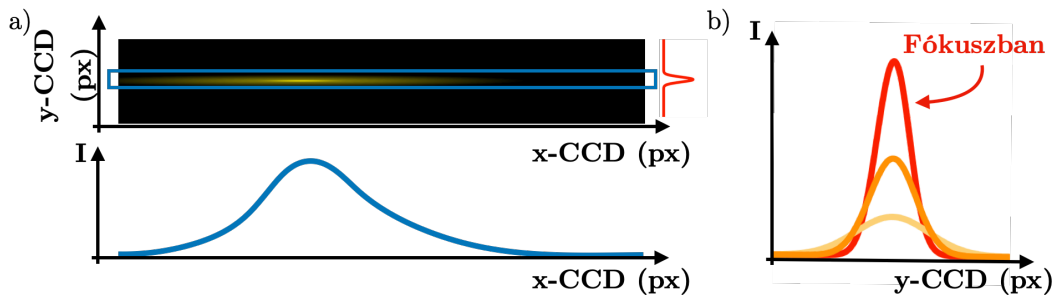
Egyedi nanorészecskék kvantitatív spektroszkópai mérésére alkalmas berendezést terveztem és építettem meg teljesen az alapoktól kezdve különböző gyártóktól származó komponensekből (48. ábra). Megvalósítottam továbbá a berendezés kiépítéséhez használt különböző eszközök integrációját egyetlen, saját magam által kigondolt és megírt mérésvezérlő/adatgyűjtő Labview programmal.

A készülék alapja egy hagyományos optikai mikroszkóp (Olympus BX51), melyet a mérési céloknak megfelelően már eleve közeli infravörös tartományban is áteresztő optikával szereztünk be (a kísérletekhez általunk gyakran használt arany nanorudak longitudinális rezonancia csúcsa ebbe a hullámhossz tartományba esik). A sötétlátóteres megvilágítás ráeső (speciális objektívekkel) és áteső fényvel is (dedikált olaj-immersiós kondenzor $NA=1,2-1,4$) is kialakítható. A mikroszkópi kép a trinokuláris feltét kameraportján keresztül egy precízen állítható tükör és egy akromatikus lencsepár segítségével a spektrométer motorizált, 12000-10 mikron között állítható belépő részére képezhető át. A lencsepárt úgy választottam meg, hogy mind a mikroszkóp, mind a spektrométer oldalon f -szám illesztett legyen. Igény esetén a lencsepár és a mikroszkóp közötti szakaszon egyéb optikai elemek is behelyezhetők, például a munkánk során is használt (szintén szoftverbe integrált) Thorlabs motorizált polarizátor forgató. Ennek segítségével akár egyedi részecskék, vagy nanorészecske aggregátumok polarizációs irány szerinti szórási spektruma is megmérhető. A spektrométer belépő részére átképezett mikroszkópi képből csak a rés által megszabott részlet jut be a spektrométerbe (Princeton Instruments Isoplane SCT320). Fontos hangsúlyozni, hogy a berendezés–együttes transzmissziós és reflexiós üzemmódban is alkalmas mind világos, mind sötétlátóteres mérésekre, valamint nyalábtágított Ar-ion (514,5 nm) és diódalézereket (670 nm) is kollinearisan a mikroszkópba csatoltam. Így az egyedi nanorészecskék szórási spektrumának meghatározásán túl számos spektroszkópai mérés típus megvalósítható a készülékkel Raman-szórás és fluoreszcencia mérést is beleértve, valamint optikai csipeszként is használható a berendezés. A spektrométer hullámhossz és intenzitás kalibrációját a spektrométert gyártó cég dedikált kalibráló lámpájával végeztem el.



48. ábra: A mikrospektroszkópiai műszer sematikus vázlata (a). A berendezéshez írt mérésvezérlő és adatgyűjtő szoftverébe integrált komponensek (b). A készülék fotója a fő elemek megjelölésével (c). A: optikai mikroszkóp, B: CMOS kamera, C: átképező optika, D: motorizált polarizátor (a képen eltávolítva a fényútból), E: motorizált belépő rés, F: képkötő spektrográf, G: hűtött spektroszkópiai CCD, H: controller, I: piezo mozgató, J: optikai asztalon lézer nyaláb formáló optikai komponensek, lézerbecsatoló tükrök, a lézerek a mikroszkóp mögött takarásban, K: perisztaltikus pumpa. A dedikált átesőfényes sötétlátóteres kondenzor az átalakított mikroszkóp asztalon és a piezo mozgató közepén található nyíláson keresztül éri el a mintát alulról.

Egy nanorészecske szórási spektrumának meghatározásához az optikai mikroszkóp okulárjába helyezett nagy érzékenységű színes CMOS kamera (Basler acA2040-120uc) képe alapján lehet a minta előzetes beállítását megvalósítani. A pozicionálását egy általam átalakított mikroszkóp asztal manuális pozicionálójával lehet elvégezni, míg a részecske finom beállítására az XYZ (200×200×200 mikron) piezo mozgató (Physik Intrumente P-545.3R8S) szolgál. Ez utóbbi vezérlését egy Xbox controller átprogramozásával oldottam meg. Az így pozicionált nanorészecske helyzetét a szoftverből még pontosabban optimalizálni lehet a kiváló reprodukálhatóság érdekében. Az optimalizáláshoz a controllerrel pozicionált részecske szórási spektrumából indulok ki, ami az 1240×400, 20×20 μm pixeles, – 70°C-ra hűtött szenzorral rendelkező spektroszkópai detektor CCD-n (Princeton Instruments PIXIS 400 BRX) egy jól definiált sávként jelenik meg (49.a ábra).

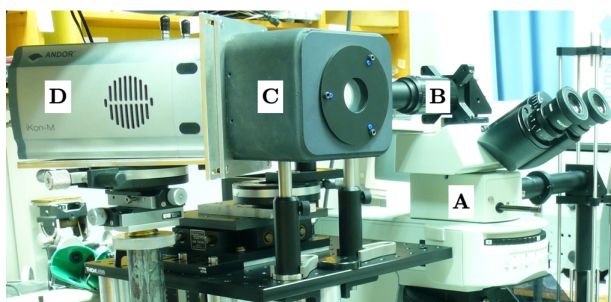


49. ábra: Egy nanorészecske szórási spektruma a detektor CCD-n (a-fent). Az x -pozíció kalibrációt követően hullámhosszra konvertálható, így a szórási spektrumot kapjuk a nyers intenzitás görbéből (a-lent). A keretes (a gyakorlatban legtöbbször 11 pixel magasságú) részt vízszintesen, pixel-soronként egybeolvasva kapható intenzitás eloszlás görbe az XYZ pozíció-optimalizálás bemenő paramétere (b).

A részecske spektrumot a teljes szenzorszélességen (1240 pixel) vízszintesen, pixel-soronként egybeolvasva („binning” – teljes intenzitás egyetlen pixel „oszlopon”) a 49.a ábra felső paneljén látható, piros színnel jelölt Gauss-jellegű görbét kaphatjuk a CCD mátrix y -koordinátájának függvényében. Ez a pirossal jelölt, mért görbe a pozicionálási eljárás bemenő paramétere. A vízszintes, 1240 pixel széles és 11 pixel magasságú, kékkel jelölt egybeolvasási ablakot fixen tartva a piezo pozicionáló programozott mozgásával és a binningelt görbe egyidejű kiolvasásával valamint kiértékelésével a részecske pozíció optimalizálható. A fizikai térben 100 nm-es lépésközzel mozgatva a mintát a belépőrés mentén (azzal párhuzamosan) a 11 pixel magasságú egybeolvasási ablak középső pixelére pozicionálható a maximum (a 49.a ábrán a piros görbe $+/-$ y -irányba tolódik a

CCD-n). A piezo másik tengelye mentén mozgatva a mintát a részecske szórási képe a spektrométer belépő rése előtt keresztbe halad el, így az egybeolvasott intenzitásmaximum értéke egy maximum szerint változik a mintapozícióval, a maximális értékhez tartozó pozícióban a részecske a belépőrése közepén helyezkedik el. Az így beállított részecske mindig ugyanabban a pozícióban, a kiolvasási ablak és az optikai rés középvonalában fog elhelyezkedni. A szintén piezoval megvalósított autofókuszálás során az egybeolvasott görbe maximumának z-pozíció függvényében mért legnagyobb értéke adja meg a megfelelő fókuszot (49.b ábra). Ezekkel a mérések nagymértékben automatizálhatóak és reprodukálhatóak; a teljes, XYZ automatikus pozicionálás hozzávetőleg 5 másodpercet vesz igénybe. A konkrét szórási spektrum felvétele ezután – a szórócentrum szórási keresztmetszetétől függően – tipikusan 1-3 másodperces expozícióval, 3 mérés átlagával történik. A saját vezérlőszoftver, amellyel az eltérő komponensek integrálásával nagyságrendileg növeli a berendezés-együttes képességeit és használhatóságát, valamennyi eredeti (gyári) komponens-funkciót változatlanul elérhetően hagyja.

Korábbi kísérleteimhez egy másik, kevésbé szofisztikált készüléket is építettem. Ennek alapja a korábban említett azonos Olympus BX51 optikai mikroszkóp és átképező rendszer voltak. A detektáláshoz azonban egyetlen optikai elemből álló, mozgó alkatrészt nem tartalmazó OEM képalkotó optikai rácsot (Horiba Jobin Yvon CP140) és egy 1024×1024 pixeles -hűtött CCD (Andor iKon-M 934) kamerát építettem össze. Ebben az egyszerűbb esetben a mikrospektroszkópiai méréshez elegendő volt az Andor kamerához egy vezérlő/adatgyűjtő programot írni. A spektrométer pixel-hullámhossz kalibrációját vonalszűrőkkel és lézerekkel végeztem el, a pozicionálást előzetesen mikrométer skálával kalibrált, külön „célzó” monitor segítette.

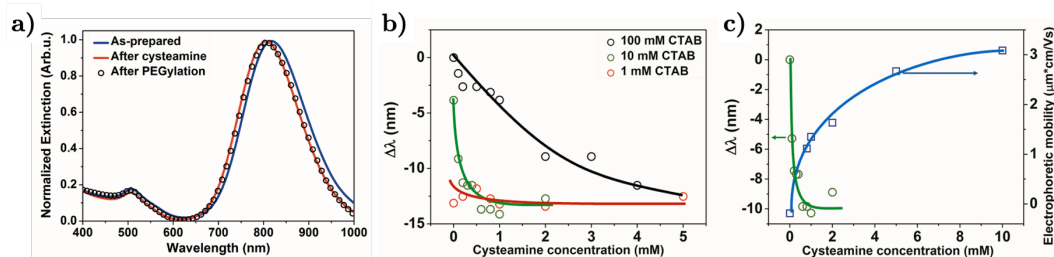


50. ábra: A mikrospektroszkóp egyszerűbb változata, melyet az optikai mikroszkóp (A), átképező optika (B), egy rögzített pozíciójú képalkotó optikai rács (C) és egy hűtött CCD kamera (D) alkotnak.

5.4 Inhomogén felületi tulajdonságú nanorészecskék és részecske heterodimerek

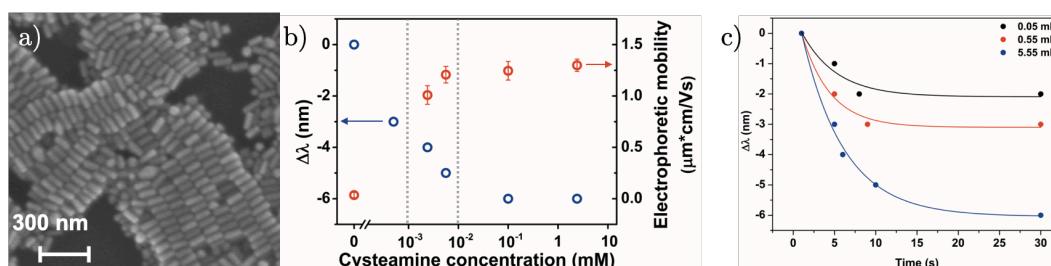
Az önszerveződéséhez érdekes építőköveket jelentenek az ún. foltos nanorészecskék, melyeknél a részecske felületén térben jól elkülönülten található fizikai-kémiai szempontból jelentősen eltérő régiók.^{10T} Ennek egyik lehetősége a 3.4 fejezetben említettek szerint arany részecskékénél a reaktív (tiol-csoportot tartalmazó) felületmódosító koncentrációjának finomhangolása.

Ezen koncepció mentén tovább haladva terveztük olyan nanorudak előállítását, melyek rúdvégi és oldalsó régiója eltérő molekulákkal van funkcionálizálva. A cél olyan inhomogén felületi tulajdonságú kolloid részecskék előállítása volt, melyek a részecske körül a térkoordinátától függő kolloid-kölcsönhatásra és így különleges szerkezetek irányított önszerveződésére képesek. A ciszteamin/mPEG-SH rendszer előnye, hogy a ciszteamin pozitív töltése miatt nem vezet azonnal a stabilitás elvesztéséhez és töltöttsége révén utat nyit az elektromos kettősréteg kölcsönhatással modulált önszerveződés felé, a PEG pedig sztérikus taszítása révén tudja növelni egy önszerveződési folyamat szelektivitását. Az 51.a ábrán látható, hogy ciszteamin hatására a longitudinális LSPR csúcs néhány nanométert rövidebb hullámhossz felé tolódik, míg PEGilálás hatására nem változik. Ez értelmezhető a rúdvég közelében található CTAB réteg kisméretű ciszteaminra cserélésével, ami hatására megnő a közelemben a víz térfogati hányada ami alacsonyabb effektív törésmutatót, így rövidebb hullámhossznál jelentkező rezonanciát jelent (ld. még 4. ábra). Mivel a ciszteamin kötése tiol-csoporton keresztül történik és a PEGilálás során nem tapasztalni a longitudinális LSPR csúcs vöröseltolódását, feltételezhetően az mPEG-SH molekulák az oldal-régióba kötnek.



51. ábra: Tipikus példa a nanorudak kioltási spektrumának változására ciszteamin hozzáadására, valamint PEGilálást követően (a). Különböző CTAB háttérkoncentrációk mellett a ciszteaminkoncentráció függvényében tapasztalt kékeltolódás (b), valamint 10 mM CTAB háttérkoncentráció mellett ciszteaminnal és PEG-gel is kezelt rudak elektroforetikus mobilitása a ciszteamin koncentráció függvényében (c).^{11T}

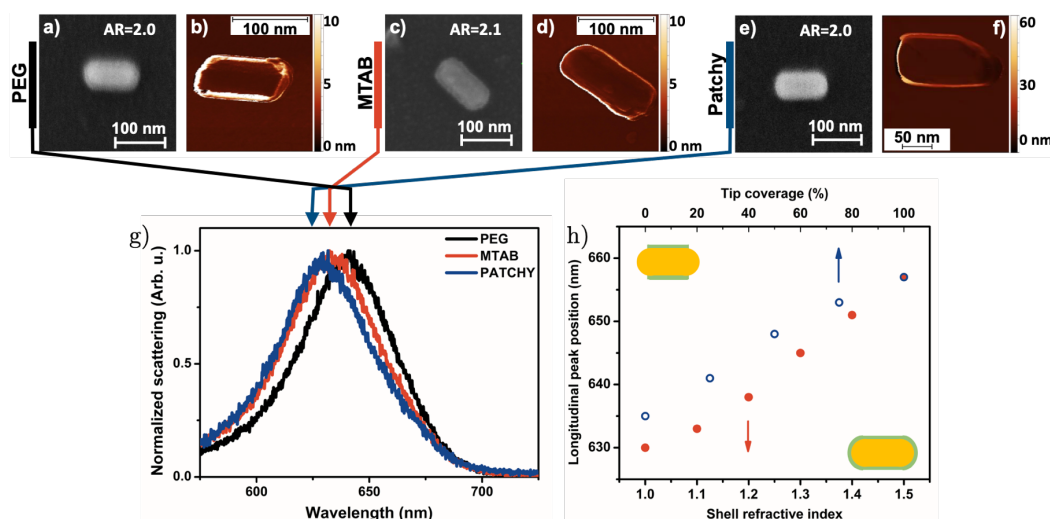
Az 51.b ábrán láthatóak szerint a ciszteamin hatására bekövetkező kékeltolódás fordítottan arányos a CTAB háttérkoncentrációval, a PEGilálást követően mérhető elektroforetikus mobilitás viszont növekvő mértéket mutat a ciszteamin koncentrációval (51.c ábra). Ez utóbbi ugyanakkor szélesebb tartományban változik, mint a rezonancia hullámhossz, ami arra utal, hogy a rudak végén már alacsonyabb koncentrációban megtörténik a CTAB cseréje, az oldalsó régióban magasabb koncentráció mellett (is) történik ciszteamin bekötődés (a hullámhossz eltolódás a rudak végét, az elektroforetikus mobilitás a rúd egészét jellemzi). Ez alapján már valószínűsíthető a sikeres régiószelektív felületmódosítás, az optimális koncentráció 1 mM körüli. Hasonló, bár nem teljesen azonos eredményekre juthatunk nagyobb méretű, 115×55 nm-es arany rudakkal (52.a ábra). Ebben az esetben is hasonló tendencia figyelhető meg a ciszteamin koncentráció függvényében (52.b ábra), ugyanakkor nem csak a kékeltolódás, de az elektroforetikus mobilitás is telítést mutat 0.1 mM felett. Ennek egyik lehetséges oka, hogy a nagyobb részecskéken már határozottabban kifejlődnek a kristálylapok, ami – a kisebb felületi görbültség miatt – „kompaktabb” CTAB réteget eredményez. Fontos megjegyezni, hogy a rendszerben a ciszteamin bekötődése gyors, a perces időskálán lezajlik a bekötődés (52.c ábra).



52. ábra: 115×55 nm-es rudak tipikus SEM felvétele (a). Tömbfázisban a ciszteamin koncentráció függvényében tapasztalt longitudinális rezonancia csúcs kékeltolódás és elektroforetikus mozgékonyaság változás (b). Ugyanezen rendszeren a rezonancia kékeltolódásának időfüggése különböző ciszteamin koncentrációk mellett.^{12T}

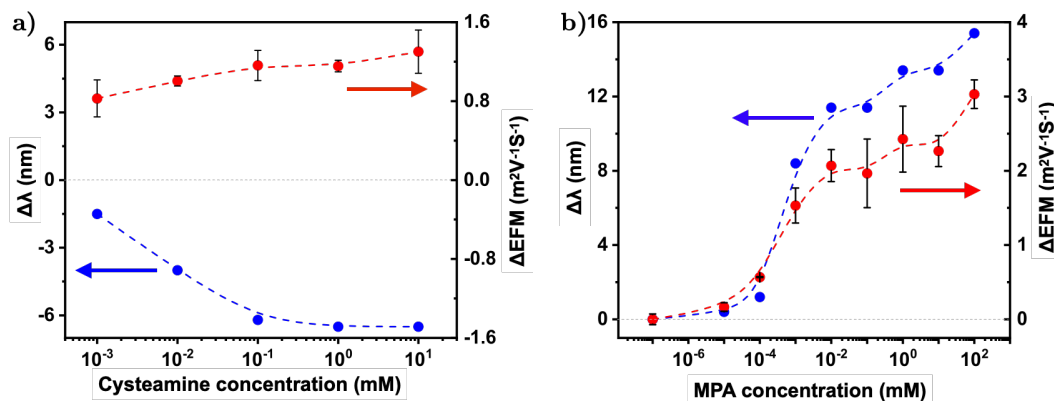
A részecskéken végzett korrelatív SEM, AFM és mikrospektroszkópai mérések jól mutatják a részecskék foltos jellegét és a régiószelektív felületmódosítást. A csak 5000 Da molekulatömegű PEG-el felületmódosított nanorészecskék esetén az AFM felvételek a részecske körül – beleértve a rúdvégi régiót – egy nagyobb kiterjedésű, komprimálható réteg jelenlétét mutatják (53.b ábra). Az MTAB molekula szerkezetét tekintve szinte megegyezik a CTAB-vel, de a 11-es pozícióban egy tiol

csoportot is tartalmaz. A molekula alkalmas rúd és gömb alakú arany nanorészecskéken permanens pozitív töltésű molekularéteg létrehozására, így referenciaként szolgál a foltos részecskék kialakításakor használt ciszteamin hatásának jellemzéséhez. A merev molekula ezen keresztül köt a részecskefelülethez, ennek megfelelően ez a réteg jóval kisebb és a részecskék határozott körvonala rajzolódik ki az AFM felvételen (53.d ábra). A foltos, ciszteamin/PEG felületkezelt rúd esetén az AFM kép két eltérő régiót mutat (53.f ábra). A rúd végén az MTAB-val megfigyelt éles részecskekontúr, míg az oldal régióban a PEG-re jellemző elmosódott határréteg figyelhető meg. Ezek az eredmények jó egyezést mutatnak a korrelatív egyrészecske spektroszkópai eredményekkel (53.g ábra): a szórási spektrumokon a longitudinális rezonancia hullámhossz-pozíciója a rúdvégi régióban található molekulák méretével – pontosabban a közeltér effektív törésmutatójával – korrelál. Ezt mutatják a konkrét rendszeren végzett szimulációs eredmények is (53.h ábra). Jól látható, hogy bár eltérő mértékben, de azonos módon függ a rezonancia frekvencia a rúdvég változó borítottságától rögzített réteg törésmutató mellett és egy homogén, de változó törésmutatójú réteg esetén. Ez egyben arra is ráirányítja a figyelmet, hogy már az egyszerűnek tekinthető esetben is a törésmutató-rezonancia frekvencia összefüggés egyszerű, mechanisztikus alkalmazása a felületmódosítási folyamat leírására nem feltétlen célravezető.



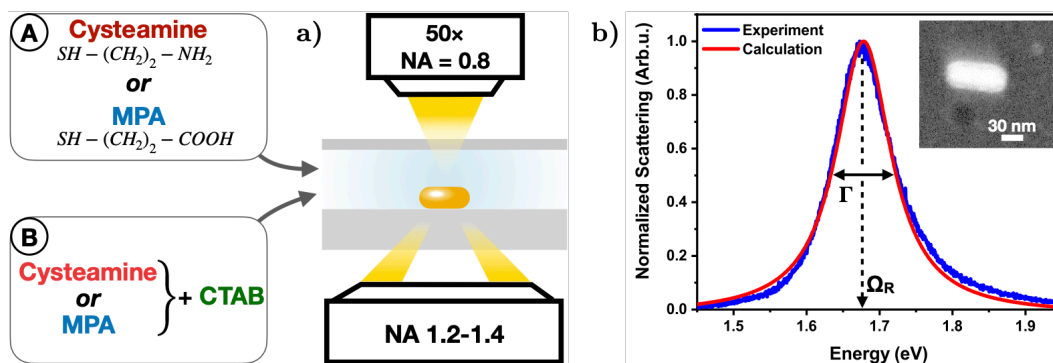
53. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópos valamint AFM-es felvételek kizárólag PEG-gel (a,b) vagy MTAB-val (c,d) felületmódosított részecskékről valamint a ciszteamin/PEG felhasználásával létrehozott 'foltos' (patchy) részecskéről (e,f). Pontosban ugyanezen egyedi részecskék szórási spektruma (g). Az optikai szimulációs eredmények a rezonanciasúcs pozíciót mutatják adott $n=1.5$ törésmutatójú réteg eltérő borítottsága, vagy egy homogén, de változó törésmutatójú réteg esetén (h).^{12T}

A kémiai felületi csillapítás segítségével ugyanakkor fontos kiegészítő információ nyerhető az aranyhoz kémiaileg is kötő molekulákkal végrehajtott ligandumcsere folyamatáról. A 3.1 Fejezetben említettek szerint a molekulabekötődés hatására a rezonancia csúcs kiszélesedése várható. Ennek mértéke – hasonlóan a tömbi méréseknél az elektroforetikus mobilitás változáshoz – a részecskefelület egészére vonatkozóan szolgáltat információt, szemben a longitudinális LSPR frekvencia változással, mely a rúdvégre érzékeny elsősorban. A tiol molekulák bekötődésének részletesebb vizsgálatához ezért célzott méréseket végeztünk nem csak ciszteaminnal, de a vele közel azonos méretű 3-merkaptopropionsavval (MPA) is. Egyrészt vizsgáltuk hogy a csillapítás változása hogyan használható fel a CTAB ligandumcserejének követésére, másrészt hogy a tiol molekula töltéselőjele mennyiben befolyásol. A kísérletekhez használt nanorudak jellemző mérete 76×24 nm. Az 54.a ábrán a ciszteaminra korábban már bemutatotthoz hasonlóan a kékeltolódás telítésbe hajlik, az elektroforetikus mobilitás pedig hasonló trendet mutat. A telítésbe hajló, egymással korreláló hullámhossz eltolódás és elektroforetikus mobilitás változás az MPA esetén is megfigyelhető. Meglepő módon ugyanakkor a kékeltolódás helyett a longitudinális LSPR csúcs ~ 10 nm-es vöröseltolódását tapasztalni. Amennyiben feltételezzük, hogy alacsony koncentrációban a rúdvégen történik a CTAB lecserélődése, úgy az MPA kis – ciszteaminnal összemérhető – mérete miatt az effektív törésmutató csökkenése miatt kékeltolódás várható. Szintén a várakozással ellentétes a mobilitás változása. A negatívan töltött ($pK_a(MPA)=4,3$) molekulák hatására a mobilitás pozitívabb értékeket vesz fel. Ezek arra utalhatnak, hogy az MPA bekötődése során nem eltávolítja a CTAB molekulákat a felületről, hanem kölcsönhatásuk révén stabilizálja. A növekvő MPA bekötés így nagyobb effektív törésmutatót (vöröseltolódás) és pozitívabb mobilitást eredményez. Ezek alapján joggal vetődik fel, hogy a ligandumcsere során a részecskék felületén, valamint a tömbfázisban is jelen lévő CTAB molekulák és a kisméretű tiolok közötti kölcsönhatás alapvetően befolyásolja a folyamatot.



54. ábra: Hagyományos, tömbfázisú mérések során a koncentráció függvényében mért longitudinális LSPR csúcs eltolódása és elektroforetikus mobilitás változás ciszteamin (b), valamint MPA (c) esetén ($c_{\text{CTAB}}=5$ mM).^{17T}

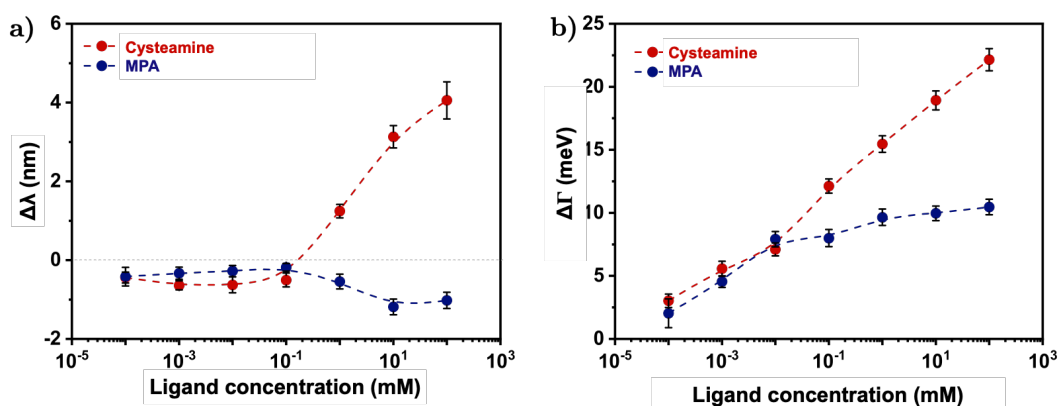
A nanorudak kolloidstabilitása miatt a tömbfázisú mérések ugyanakkor csak limitált koncentráció-tartományban alkalmazhatók mind CTAB, mind a kismolekulás tiolok szempontjából. Ezt a megkötést lehet folyadékcellás egyrészecske spektroszkópiával feloldani, ahol – bár csak optikai mérésekkel – tetszőleges ligandumkoncentrációk beállíthatók (55.a ábra). Az egyedi nanorészecskék szórási spektrumát Lorentz-típusú oszcillátor modellel értékelve lehetőség nyílik a kémiai felületi csillapítási tényező (CID) változásán keresztül a ligandumcsere tanulmányozására, míg a rezonancia pozícióváltozása a tömbi spektroszkópiai mérésekhez hasonlóan a lokális dielektromos környezet megváltozásán alapuló értelmezés lehetőségét biztosítja (55.b ábra).



55. ábra: Ciszteamin és merkaptopropánsav megkötődésének in situ vizsgálata folyadékcellában egyedi nanorudakon (a). Jellemző egyedi részecske szórási spektrum valamint a Lorentz-típusú oszcillátor modell illesztése (b).^{17T}

A nanorudakkal borított hordozók folyadékcellába integrálásával a rendszer extenzíven mosható, és a tömbfázisú CTAB koncentráció gyakorlatilag nullára

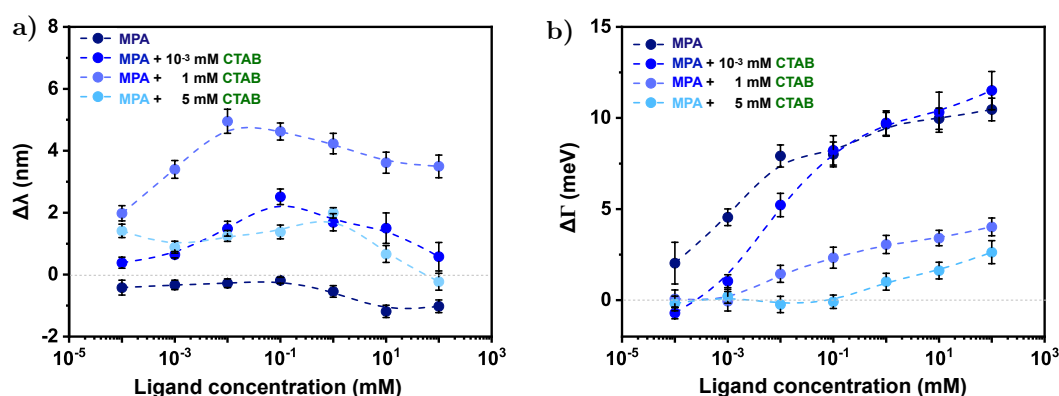
csökkenthető. Egy ilyen rendszeren ciszteaminnal és MPA-val kapott eredményeit összegzi az 56. ábra. A tömbi CTAB nélkül végzett egyrézecsckés vizsgálatokból kapható hullámhossz változások pontosan ellentétesek a tömbfázisú mérések eredményével. Kezdetben nincs szignifikáns változás, ám ciszteaminnál egyértelmű vöröseltolódást tapasztalni 0,1 mM felett, míg az MPA esetén egy kismértékű csökkenés látszik. A Γ csillapítás változása jellegzetesen különbözik a két molekula esetén. Míg a ciszteaminnál látható monoton növekedés egy folyamatos bekötésre utal, MPA-nál 0,1 mM felett gátoltnak tűnik a molekula felülethez kapcsolódása. Az eredmények jól értelmezhetők ha az extenzív mosás ellenére feltételezzük némi CTAB jelenlétét a rudak felületén. A ciszteamin bekötése $\Delta\Gamma$ alapján folyamatos, így a hátramaradt CTAB leszorítás folyamatos és a teljes rúdfelület borításával vöröseltolódást tapasztalni. Az MPA a teljes rúdfelületen a szabad kötőhelyeket tölti inkább fel (enyhe vöröseltolódás alacsony koncentrációknál), csak magasabb koncentráció mellett szorítja le a CTAB-t. Ezen felvetést és a tömbfázisú mérések eredményeinél említettek is ellenőrizhetők amennyiben a méréseket eltérő CTAB háttérkoncentráció mellett végezzük.



56. ábra: Egyedi nanorudak szórási spektrumából meghatározott $\Delta\lambda$ longitudinális LSPR hullámhossz eltolódás (a) és $\Delta\Gamma$ csillapítás változás (b) a molekulakonzentráció függvényében.^{17T}

Az 57. ábrán az MPA-val négy CTAB háttérkoncentráció mellett kapott eredmények láthatók. A hullámhossz változása hasonló jellegű minden esetben, ami a CTAB koncentrációtól független mechanizmusra utal. Mértéke ugyanakkor egyértelműen korrelál a CTAB koncentrációval. Amennyiben a tömbfázisban több szabad CTAB molekula van jelen, a 0,1 mM MPA koncentráció alatti vöröseltolódás mértéke nő (egyre nagyobb effektív törésmutató a rúdvég

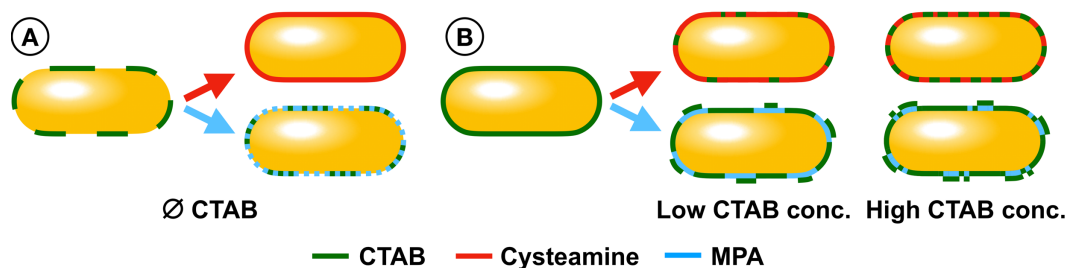
környezetében), valamint egyértelmű a vöröseltolódás csökkenése nagyobb MPA koncentrációknál. A legnagyobb vizsgált, 5 mM CTAB koncentráció mellett ez az MPA-koncentráció függő tendencia megmarad, ugyanakkor a vöröseltolódás mértéke kisebb mint 1 mM CTAB mellett. A csillapítási tényező változása (57.b ábra) szemléletesen mutatja be, hogyan befolyásolja a két molekula kölcsönhatása a felületi bekötődést. A CTAB nélkül mérthez képest a 10^{-3} mM CTAB koncentrációnál nagyobb a gátoltság alacsony MPA koncentrációknál, de 0,1 mM felett a görbék már együtt futnak. Ezzel szemben nagyobb – az arany nanorudak tömbfázisú felületmódosításakor tipikusan alkalmazott 5 mM CTAB koncentráció mellett is – az MPA bekötésének nagymértékű gátoltsága figyelhető meg, Az MPA/CTAB közötti kölcsönhatás jelentőségét mutatja, hogy a CTAB koncentráció függvényében a vöröseltolódás mértéke a teljes vizsgált MPA koncentráció tartományban egy maximum szerint változik (a legnagyobb rezonancia vöröseltolódás 1 mM CTAB jelenlétében tapasztalható), ugyanakkor a csillapítási adatok a CTAB koncentráció növekedésével folyamatosan csökkenő MPA bekötődést jeleznek.



57. ábra: Egyedi nanorudak szórási spektrumából MPA esetén különböző CTAB háttérkoncentrációk mellett meghatározott longitudinális LSPR csúcseltolódás (a) és csillapítás változás (b).^{17T}

Ciszteamin esetén a CTAB sokkal kevésbé képes a tiol molekula bekötődését gátolni,^{17T} ami arra utal, hogy a rúd felületmódosítása CTAB jelenlétében töltésazonos molekulával hatékonyabban hajtható végre. Ezt szemlélteti az 58. ábra. CTAB hiányában ciszteaminnal nagyobb mértékű borítottság érhető el mivel leszorítja a rúd felületen még jelenlévő CTAB molekulákat. Az MPA ezzel szemben elsősorban a szabad kötőhelyeken halmozódik fel (A). Nagyobb CTAB koncentrációk mellett (B) értelemszerűen csökken a ciszteamin bekötődése, mely

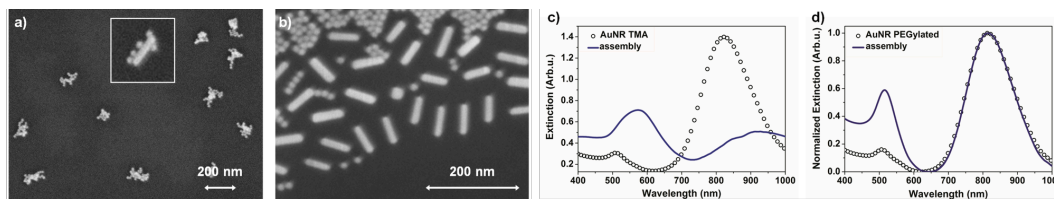
még így is meghaladja az MPA-ét. A bekötött MPA elősegíti a CTAB felületközeli felhalmozódását, ugyanakkor a rúdon megkötött mennyisége – a ciszteaminhoz hasonlóan – folyamatosan csökken a növekvő CTAB koncentrációval.



58. ábra: Különböző CTAB koncentráció mellett ciszteamin és merkaptopropánsav bekötődésének sémája.^{17T}

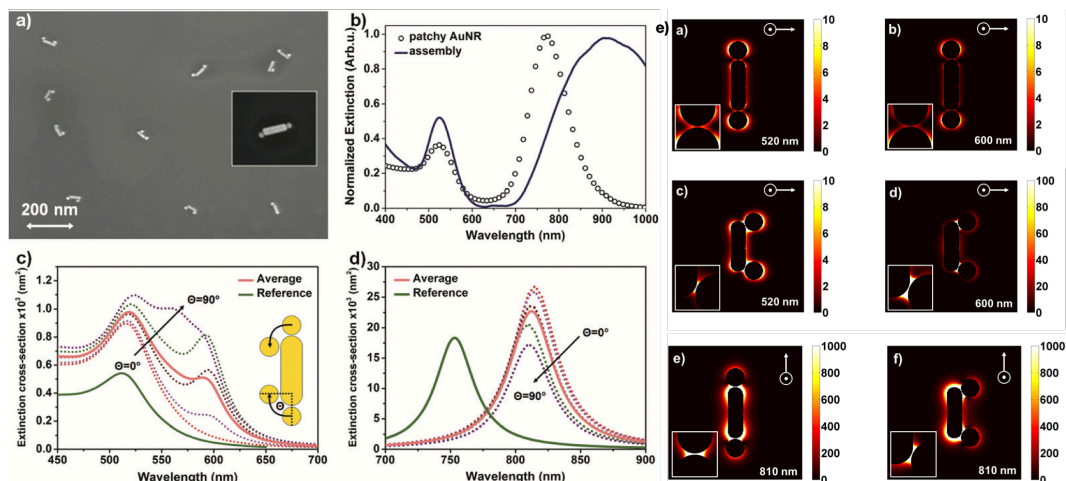
Az inhomogén felületi borítottságú részecskék elvileg térben különböző kolloid-kölcsönhatást mutatnak (a rudak végén feltételezhetően az elektromos kettősréteg, a rúd oldalán a sztérikus kölcsönhatás dominál), így kérdés milyen mértékben és milyen megkötésekkel alkalmasak ezek az „építőkövek” irányított önszerveződéssel kialakított nanostruktúrák létrehozására. Ennek legszemléletesebb modellrendszere egy rúd és egy – homogén felületi tulajdonságú – gömb alakú részecskéből létrehozott heterodimer szerkezet.

Az 59. ábrán látható egy referencia kísérlet, mely szemléletesen érzékelteti a rudak felületén elhelyezkedő molekula jellegének közvetlen hatása az önszerveződési folyamatra. A kísérletekhez felhasznált arany nanorudak egyetlen típusú molekulával borítottak. Az 59. ábrán látható, hogy a permanens pozitív felületi töltést eredményező MTAB-val kezelve a rudakat a negatív felületi töltésű gömbök rendezetlenül, nagy számban kötnek a rúdhhoz. Ha MTAB helyett PEG-láncokat kötünk a rúdfelszínhez, a gömb alakú részecskék távol maradnak a felülettől a sztérikus taszítás miatt (59.b ábra). A megfelelő mintához tartozó kioltási spektrumok jól jelzik a heteroaggregáció tényét, vagy hiányát: MTAB esetén ez a plazmoncsatolás miatt kiszélesedő és vörösbe tolódó LSPR csúcsokat (59.c ábra), PEG-el borított rudak esetén pedig – heteroaggregáció, így közeltér kölcsönhatás hiányában – a gömbök spektruma pusztán szuperponálódik az eredeti rúd-spektrumra (59.d ábra).



59. ábra: Referencia minták SEM képei és kioltási spektrumai. Csak MTAB-vel felületmódosított, kontrollálatlan heteroaggregációt mutató (a,c) és a heteroaggregáció szempontjából teljesen inert, csak PEGilált nanorudak esete (b,d).^{11T}

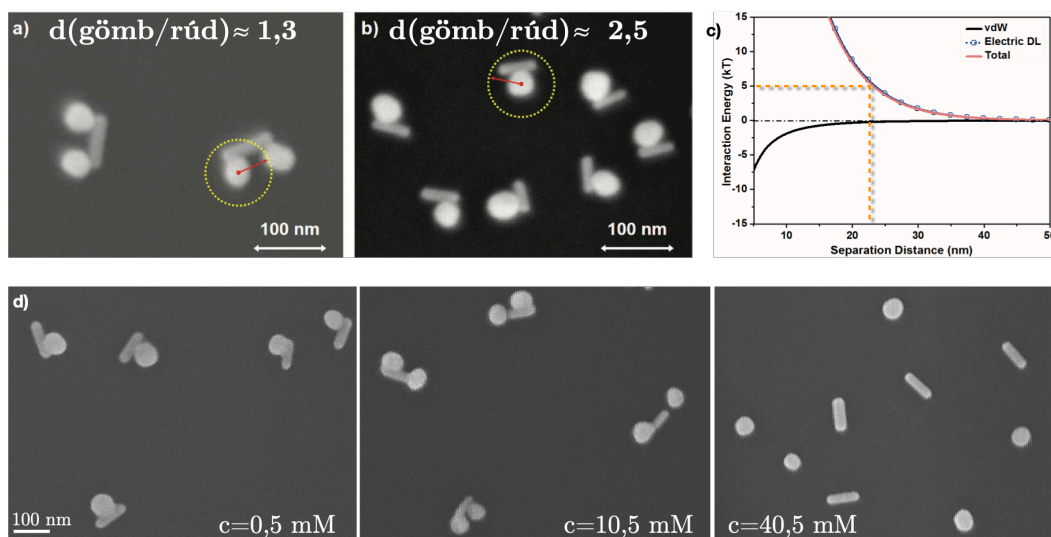
Amennyiben a homogén felületi b orítottságú rudak helyett a 'foltos', ciszteamin/PEG felületkezelt rudakat alkalmazzuk merőben eltérő eredményre jutunk. A 19 nm átmérőjű gömb alakú nanorészecskék preferáltan a rudak végénél helyezkednek el (60.a ábra), rudanként tipikusan két gömbbel a rudak ellentétes végén. Ezzel jól egybevág a hagyományosan, folyadék tömbfázisban mért kioltási spektrum (60.b ábra). Ezt a rudak longitudinális LSPR csúcs dominálja (~760 nm), mely a gömbök hatására kiszélesedik és a vörösbe tolódik (~900 nm). Ez egyértelműen heteroaggregációra utal (önmagában mindkét rendszer stabil), ugyanakkor a rúd transzverzális csúcsának (~530 nm) változatlansága azt is jelzi, hogy az aggregáció a folyadékban is elsősorban a rudak végénél megy végbe. Az optikai szimulációk megerősítik ez a feltevést. Ugyanakkor a SEM felvételeken nyilvánvaló, hogy a gömbök nem a rudak hossz tengelye mentén helyezkednek el, így a szimuláció a gömbök rúdvég körüli mozgását is figyelembe veszi. A transzverzális módus környezetében az oldalra mozdult részecske 600 nm körül eredményezné egy váll megjelenését a spektrumban (60.c ábra), de mivel a kísérletek során ez nem tapasztalható, a rúdvégi bekötődés valószínűsíthető. A longitudinális módus értelemszerűen kevésbé érzékeny a gömbpozícióra, de a szimuláció szignifikánsabban kisebb vöröseltolódást prognosztizál. Ennek egyik lehetséges oka, hogy a nagy gömbfelesleg ellenére kis mennyiségben olyan láncos szerkezetű heteroaggregátumok is keletkezhetnek, melyek kioltási maximuma hosszabb hullámhossznál található (ezek keresztmetszete ugyanakkor jóval nagyobb). De a SEM felvételek tanulsága szerint a mintára a három részecskéből álló heteroaggregátumok jellemzők, másfelől valóban, a részecskék relatív mennyiségének változtatásával (rudak feleslegéhez adagolva a gömböket) a láncképződés irányába tolható el a folyamat.^{11T}



60. ábra: A foltos nanorudak és a gömb alakú részecskék önszerveződésével létrejövő szerkezet tipikus SEM felvétele (a) és a hozzá tartozó extinkciós görbe (b). Az optikai szimulációk során a rúd végén két részecske található, melyek pozíciója a rudak végén különböző lehet. A c) ábra a transzverzális gerjesztéssel 550 nm környezetében mutatkozó változásokat mutatja, míg a d) ábra ugyanezen geometriákhoz tartozó, longitudinális gerjesztéssel kapott kioltási spektrumokat 800 nm környezetében. Három különböző hullámhosszon kapható közelítő intenzitás térképek eltérő gömbpozíciók esetén; az eltérő keresztmetszetek miatt a színskála nem egységes (e).^{11T}

A relatív gömbméret növekedésével a heteroaggregátum szerkezetének megváltozása tapasztalható (61. ábra). Nagyobb gömbméret esetén továbbra is két részecske bekötődése tapasztalható a rudak ellentétes végein. A heteroaggregátum ugyanakkor már határozottan nem lineáris szerkezetű, a két részecske egyértelműen a rudak közepe felé mozdul el – jellemző távolságukat a 61.a ábrán a szaggatott sárga vonal jelöli. A rúdhoz képest még nagyobb gömböket használva már csak egyetlen részecske található a rudakon, erőteljesen a rudak közepe felé mozdulva. A jelenség magyarázata a kolloid-kölcsönhatás viszonyok alapján adható meg. Az egyértelmű heteroaggregáció miatt a rúd és gömb alakú részecskék közötti vonzás minden esetben nyilvánvaló. Annak a valószínűsége ugyanakkor, hogy a két gömb pontosan azonos pillanatban érkezzon a rúdhöz elhanyagolható, így a végső szerkezet kialakulásának első lépése egy rúd/gömb heterodimer létrejötte. A bekötődő gömbök másfelől – azonos felületi töltésük miatt – taszítani fogják egymást; az elméletileg számolt (61.c ábra), 5 kT nagyságú taszításnak megfelelő távolságnak felel meg a szaggatott vonal a SEM képeken. A gömbök közötti diszperziós vonzás pedig a két részecske azonos oldalon való elhelyezkedését segíti. Nagyobb gömbméret esetén előállhat az az eset, hogy az első bekötődő gömb hatékonyan meggátolja egy második részecske kapcsolódását a heterodimerhez

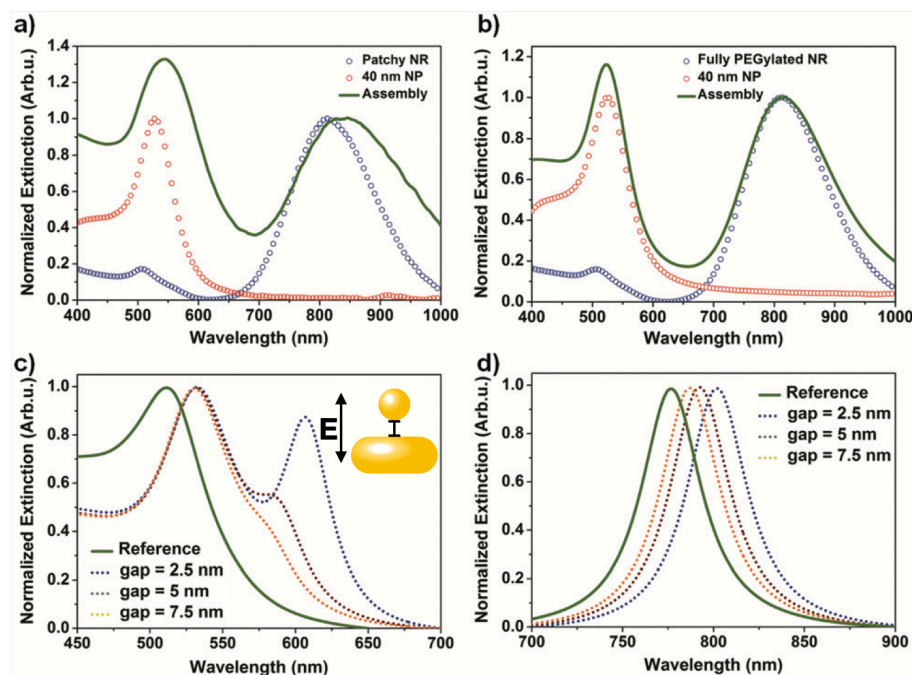
(61.c ábra). Ez az elgondolás könnyen ellenőrizhető, amennyiben csökkenjük a gömbök közötti elektromos kettősréteg taszítást a közeg ion-koncentrációjának növelésével (61.d ábra). Nagyobb sókoncentráció mellett az eredetileg heterodimer szerkezetet adó méretaránynál az egyébként kisebb gömbökkel megfigyelt szerkezet alakul ki: a heteroaggregátumban egyszerre két gömb is található, melyek jellemzően a rudak azonos oldalán helyezkednek el. Még nagyobb ionerősség már nem csak a gömb–gömb taszítást, hanem a rúd–gömb vonzást is olyan mértékben gyengíti, hogy nem történik önszerveződés (még nagyobb ionerősség a rendszer stabilitásának megszűnését és nagy méretű aggregátumok megjelenését eredményezi).



61. ábra: A rúd és a gömb alakú részecskék relatív méretének változásával kialakuló szerkezetek. A SEM felvételeken szaggatott sárgával jelölt távolságnál a gömbök közötti taszító potenciál 5 kT körüli (c).^{11T} Az elektromos kettősrétegek elvékonyításával kapott szerkezetek (d).¹⁰⁸

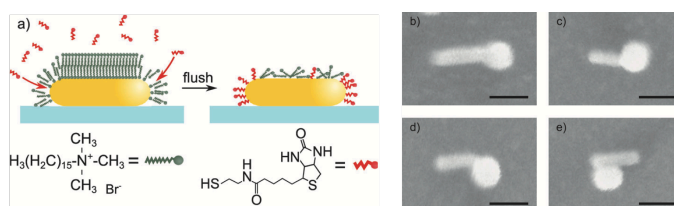
A nagyobb, heterodimert eredményező gömbökkel végzett önszerveződés során a tömbfázisban mért kioltási spektrum (62.a ábra) is arra utal, hogy az egyetlen, gömb alakú részecske bekötődése a rudak oldalára történik. A két gömböt is tartalmazó szerkezethez képest fő különbség, hogy a rúd longitudinális LSPR csúcs vöröseltolódása kisebb mértékű, valamint a rúd transzverzális és gömb dipól módusoknál (530 nm körül) egyértelmű, csúcshélesedéssel együtt járó vöröseltolódás tapasztalható. Ezek az optikai szimulációk eredményével (62.c,d ábra) összevetve azt erősítik, hogy már az oldatbéli önszerveződés során ez az oldalsó gömbpozíció alakul ki. A heteroaggregáció tényét a teljesen PEGilált

referencia mintával összehasonlítva lehet megmutatni, mivel ebben az esetben csak a rúd és gömb komponensek additív spektrumát kapjuk (62.b ábra).



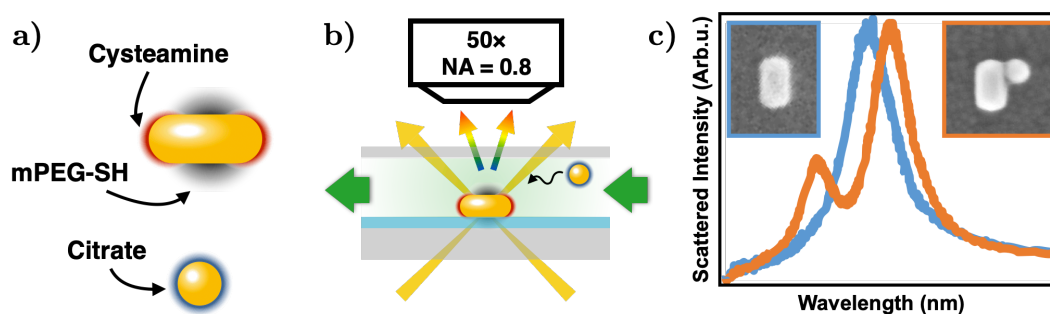
62. ábra: A preferáltan oldalsó elrendeződést mutató heterodimerek rendszerénél a foltos nanorudakkal (a) valamint a referenciaként használt, csak PEGilált rudakkal (b) kísérletileg mért kioltási spektrumok. Az optikai szimulációk során különböző rúd-gömb távolságoknál kapott kioltási spektrumok transzverzális (c) és longitudinális (d) gerjesztések esetén.^{11T}

A fenti eredmények mind arra utalnak, hogy a heterodimer szerkezet esetén a preferált gömb-pozíció az önszerveződés során, már a folyadék közegben is a rúd oldalán található. Ez az inhomogén felületmódosítás tükrében érdekes, hiszen ha a vonzó kölcsönhatásért felelős felületi csoportok a rudak végén, a taszításért felelősek pedig a rudak oldalán találhatóak, akkor inkább 'gyufa szerű' szerkezet kialakulását várhatnánk. Korábban erre az eredményre jutott Zijlstra is, aki az erős biotin/streptavidin kötést kihasználva alakított ki ilyen 'gyufa szerű' heterodimereket (63. ábra).¹⁰⁹



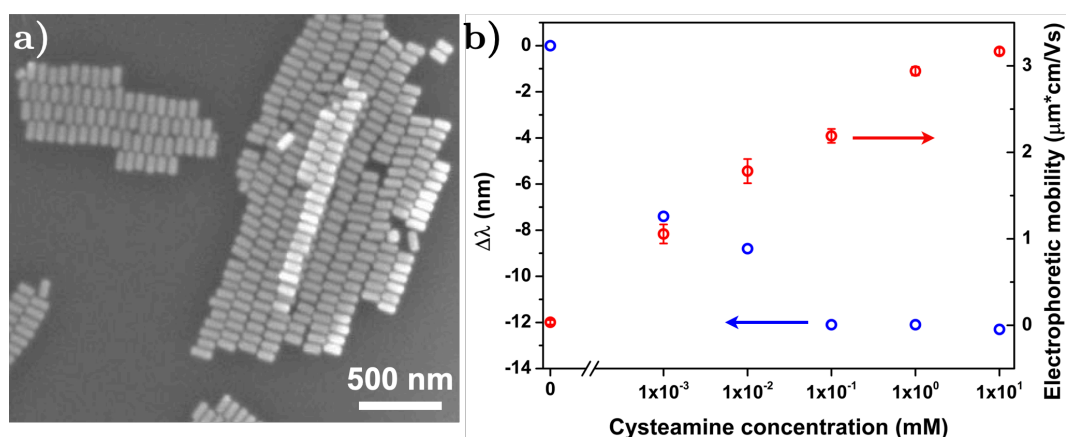
63. ábra: A biotinnal módosított rúd és streptavidinnel módosított gömb részecskékkel kialakított szerkezetek. Az e) ábrán feltüntetett oldalsó konfiguráció az heterodimerek pusztán 35%-ban volt jellemző.¹⁰⁹

A jelenség pontosabb vizsgálata érdekében az önszerveződési folyamatot tanulmányoztuk *in situ*, egyedi heterodimerek szintjén is. Ennek az előnye, hogy korrelatív elektronmikroszkópiával a konkrét részecskepárra vonatkozó szerkezet *ex situ* ellenőrizhető. Ehhez a 64. ábrán bemutatott modellrendszert illetve mérési elrendezést alkalmaztuk. A részecskék továbbra is ciszteamin/PEG nanorudak valamint citráttal stabilizált gömbök. A mérések során a hordozón elhelyezkedő nanorudakra való gömb bekötődést detektáljuk az egyedi szórócentrumok optikai spektrumának változása alapján. A heterodimer szórási spektrumának jellegzetességeiből a kialakuló részecske-elrendeződésre is következtetni lehet. Ennek háttérében a Fano-rezonancia jelensége áll, amely az 3.1 Fejezetben említett plazmoncsatolás jelenségéhez kapcsolódik és feltétele a részecskedimer valamilyen mértékű aszimmetriája. Egy egyedi plazmonikus nanorészecskén az oszcilláció a rezonancia frekvenciája alatt (rezonancia hullámhossza felett) azonos, míg felette (rezonanciánál rövidebb hullámhossz) a gerjesztéssel ellentétes fázisban mozog.¹¹⁰ Emiatt előfordulhat, hogy egy adott hullámhosszú gerjesztés hatására a heterodimert alkotó két részecskén az oszcilláció fázisa ellentétes, melyek azonban térben és energiában átfednek. Ez az 5. ábra jelöléseivel egy kötő, sötét (KS) csatolt módusnak felel meg. Ennek a kölcsönhatása egy szélesebb világos módussal (pl. rúd longitudinális LSPR, vagy egy csatolt módus) a spektrumban megjelenő jellegzetes lokális minimumot eredményez ('Fano-dip'). Rúd/gömb heterodimerek esetén e lokális minimum körüli két lokális maximum távolsága korrelál a gömb alakú részecske pozíciójával.¹¹¹



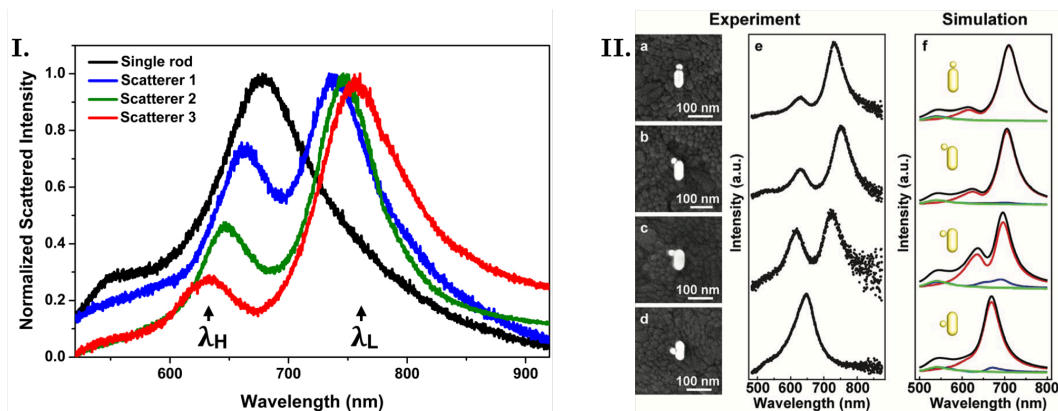
64. ábra: Az *in-situ* heterodimer képződés vizsgálatához létrehozott modellrendszer, melynek alapja a részlegesen ciszteamminnal és PEG-gel felületmódosított arany nanorúd és citráttal stabilizált gömb alakú nanorészecske (a). A mérési elrendezés sematikus ábrája – a folyadékcélában a rúd alakú részecske a felületen található, amihez a gömb alakú részecskék a folyadék közegből kapcsolódnak (b). A heterodimerek létrejöttének detektálása az egyedi nanorudak szórási spektrumának karakterisztikus megváltozása teszi lehetővé: az egyedi nanorudak karakterisztikus longitudinális csúcsa látszólag felhasad (c).^{13T}

Az *in situ* vizsgálatokhoz a 65.a ábrán látható nanorudakból kiindulva készültek a ciszteamin/PEG inhomogén felületmódosítású nanorudak a 65.b ábrán bemutatott görbe alapján 0.1 mM ciszteamin koncentráció mellett, ahol a hullámhossz kékeltolódás és elektroforetikus mozgékonyág változás alapján a 'foltos' részecske kialakulása várható. A heterodimerek létrehozásához a folyadékcellába engedett ~55 nm átmérőjű, citráttal stabilizált gömböket használtunk.



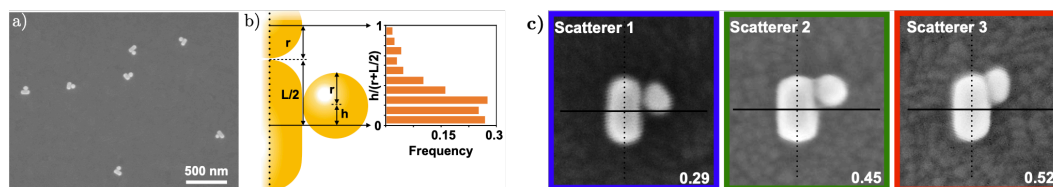
65. ábra: A heterodimerek kialakításához szintetizált 115×49 nm-es arany nanorudak tipikus SEM felvétele (a). A ciszteamminal és PEG-el végrehajtott felületmódosítás során a változó ciszteamin koncentráció függvényében tapasztalt longitudinális LSPR csúcs hullámhossz-eltolódása ($\Delta\lambda$), valamint az elektroforetikus mobilitás változása (b).^{13T}

A 66.I ábrán fekete színnel van jelölve egy egyedi nanorúd tipikus szórési spektruma, melyet a longitudinális LSPR módus dominál. A nanogömbök bekötődésének hatására ez nagymértékben megváltozik: az egyetlen csúcs látszólag elhasad egy nagy- (H) és kisenergiás (L) csúcsra, melyek pozíciója, az egymástól való távolsága változó. A jelenség háttérében a fent említett Fano-rezonancia áll, és korábbi munkák alapján tudható, hogy minél inkább a rúd végén helyezkedik el egy részecske, annál nagyobb a két csúcs közötti energiakülönbség (66.II ábra). Így a kísérleti spektrumok alapján már valószínűsíthető a heterodimerek létrejötte.



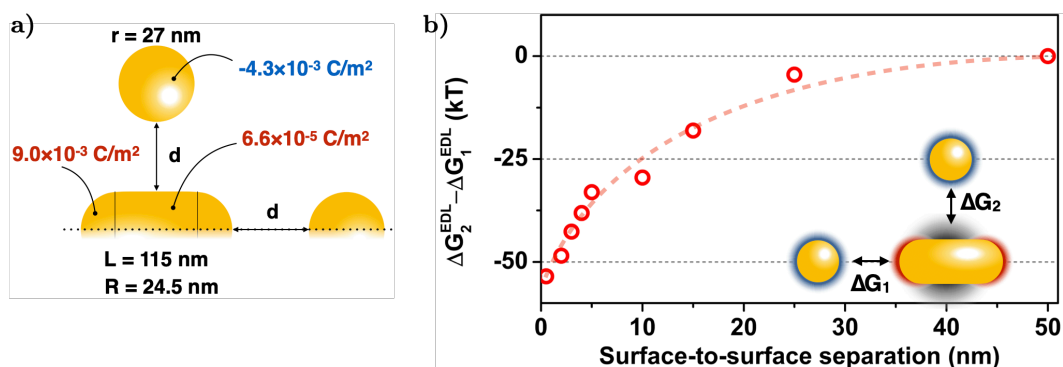
66. ábra: A folyadékcellában, egyedi nanorúdon mért (fekete), valamint három, véletlenszerűen kiválasztott heterodimer esetén tapasztalt szórásai spektrum (I).^{13T} A gömb és a rúd relatív elhelyezkedésének függvényében mért és számolt spektrum (II).¹¹¹

A SEM felvételek alapján az irányított önszerveződéssel valóban heterodimerek jönnek létre (67.a ábra). A SEM felvételek alapján a gömb alakú részecskék főként a rudak oldalsó régiójában találhatók (67.b ábra), a rudak végén jóval kisebb valószínűséggel találni gömböt. Ez meglepő az elektromos kettősréteg vonzásért felelős ciszteamin rúdvégi elhelyezkedésének és az 63. ábrán mutatottak tükrében, ugyanakkor konzisztens a hasonló rendszereken mért korábbi saját eredményeinkkel (61.b,d ábrák). Mindenesetre a 66.I ábrán látható szórásai spektrumokhoz a korrelatív SEM felvételek alapján a 67.c ábrán megfelelő színnel keretezett relatív elrendeződések tartoznak, így az önszerveződéssel létrehozott szerkezetekben is a korábbi irodalmi példákhoz megfelelően változik a kis és nagyenergiás csúcsok hullámhosszkülönbsége a relatív gömbpozícióval; az *in situ* mért szórásai spektrumok olyan rúd/gömb heterodimerek létrejöttét jelzik, melyeknél a gömb a rudak oldalsó régióját preferálja.



67. ábra: Az önszerveződést és a cella szétszerelését követően a felületen található heterodimerek tipikus SEM felvétele (a). A gömbök elhelyezkedésének eloszlása a rudak mentén 200 heterodimer analízise alapján – a gömbök elsősorban a rudak oldal-régióját preferálják (b). Az 66.I ábrán bemutatott konkrét szórásai spektrumokhoz tartozó, megfelelő színnel keretezett heterodimerekre tapasztalt szerkezet (c).^{13T}

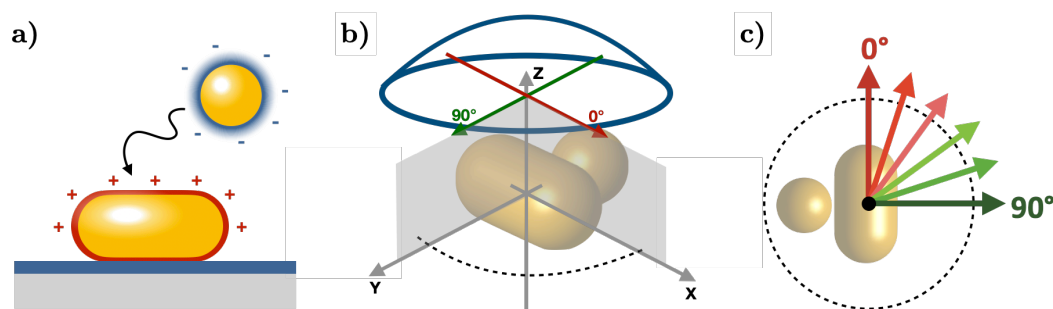
A gömbök oldalsó pozíciójának értelmezéséhez a kolloid-kölcsönhatások adnak ismételten támpontot. Az irányított önszerveződés hajtóereje az elektromos kettősréteg vonzás a rúd és a gömb között, amit a korábbiakkal (61. ábra) azonos, sókoncentráció függvényében tapasztalt szerkezeti átalakulás is jelez.^{13T} A diszperziós kölcsönhatás az oldalsó elhelyezkedést erősíti, de mint korábban demonstráltuk, a sztérikus taszítás dominálja a kölcsönhatás kis felület-felület távolságok esetén (ld. 41. ábra). Az elektromos kettősréteg kölcsönhatás vonatkozásában a végeelem módszerrel szimulált eredmények rávilágítanak, hogy hiába a konstans pozitív felületi töltésű felületrészek lokalizációja a rúdvégeken (68.a ábra), a szimuláció alapján mégis az oldalsó pozícióban lesz nagyobb az elektromos kettősréteg vonzás (68.b ábra). Ennek oka elsősorban az oldalsó pozícióban a részecskék közötti nagyobb kölcsönhatási 'térfogatban' (az elektromos kettősréteg kölcsönhatásban az entrópia hozzájárulás dominál) keresendő.^{6T} A PEG taszításának is köszönhető ugyanakkor, hogy a gömbök nem pontosan a rudak felezője környékén akumulálódnak (67.b ábra).



68. ábra: A végeelem módszerrel számolt kölcsönhatási energiákhoz figyelembe vett modell rendszer. A számolások két szélsőértéken történtek megvalósítva: a gömb alakú részecske a rúd vége (ΔG_1) illetve a rúd oldala felől (ΔG_2) közelít. A (b) ábra ezen két eredmény különbségét mutatja 'kT' egységben.^{13T}

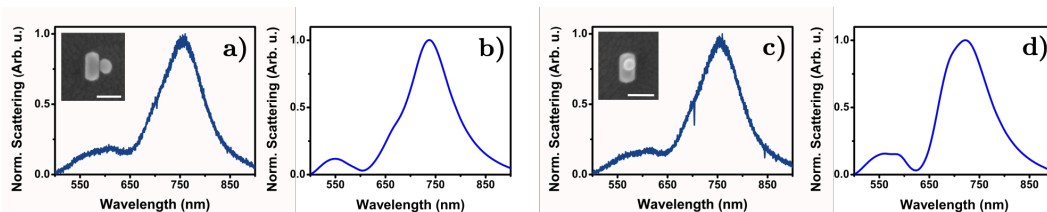
Az egyedi heterodimerek szórási spektruma mutat kisebb eltéréseket száraz és vizes állapotban,^{13T} ami – a beágyazó közeg nyilvánvaló hatása mellett – az esetleges távolság vagy kismértékű pozíció változásra utalhat. Mivel az önszerveződés folyadék fázisban történik, az elektronmikroszkópia során viszont vákuumba kerülnek a nanoszerkezetek, felmerül a száradás közben fellépő kapilláris erők, valamint a hordozó/gömb kölcsönhatás szerepe a végső szerkezet kialakításában. Mivel a hordozó és az önszerveződő gömb azonos előjelű felületi töltéssel

rendelkezik, a közöttük ható taszítás miatt a rudak felső része kedvezményezett az oldalsó pozícióhoz képest. Hasonló következtetésre jutott korábban a Bach csoport is, akik különböző méretű gömbök önszerveződését vizsgálták.¹¹² Így elképzelhető, hogy a gömbök a rudak tetejére kötnek (69.a ábra) és száradás közben valamilyen mértékben átrendeződnek. Ennek vizsgálatára célzott kísérleteket és szimulációkat végeztünk. A szimuláció során a felső és oldalsó elrendezésű heterodimert különböző irányból világítottuk meg, a detektálás pedig polarizáció felbontottan történt (69.b ábra). Az előbbi a kísérletek során használt megvilágítást közelítette, míg utóbbi megegyezett a valós mérések során alkalmazott polarizált detektálással. A kísérletekhez a rudak kevert MTAB/PEG réteggel lettek felületmódosítva, mely technikailag egyszerűbb a foltos részecskénél és a felhasznált részecskeméreteknél korábbi eredményeink alapján egyébként is a rúd oldalára történő bekötődés preferált a rúdvégivel szemben, így jobban definiált a rendszer.



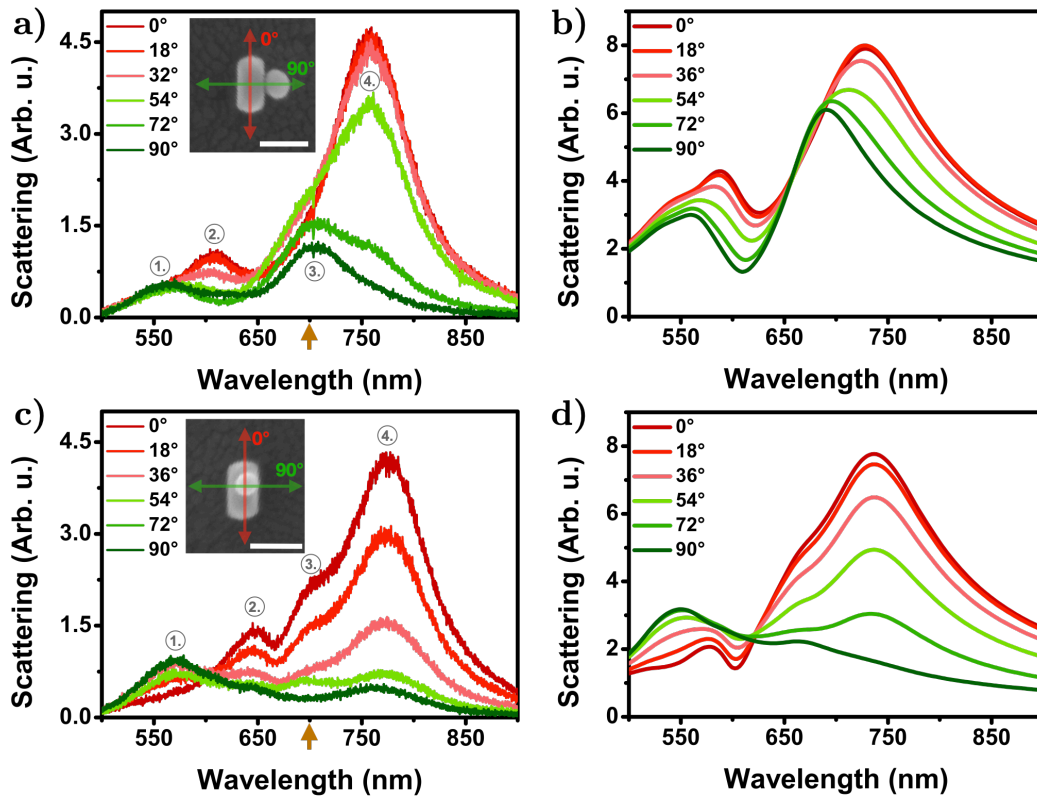
69. ábra: A rúd-gömb heterodimerek kialakításának sematikus ábrája (a). A szimuláció során megvalósított gerjesztési (b) és detektálási (c) elrendezés demonstrálása az oldal-elrendezés példáján. A megvilágítás szöge $0-180^\circ$ között változik (5 különböző irány), a detektálás pedig $0-90^\circ$ tartományban 18° -os lépéssközzel történik (ez utóbbi megegyezik a mérések során alkalmazott polarizátor forgatási lépéssközzel).^{14T}

A korrelatív optikai mérésekhez referencia mintákat *ex situ* elektronmikroszkóppal előzetesen azonosított oldalsó (70.a ábra) és felső (70.b ábra) elhelyezkedésű heterodimerek jelentették (majdnem valamennyi heterodimer oldalsó elrendeződést mutat, a felső elrendezés külön célzott keresést igényelt). Amint a spektrumokon látható, hagyományos mérési elrendezésben a heterodimerek a korábban is megfigyelt jellegzetes spektrumot adják és jónak mondható a konkrét heterodimer geometriára megvalósított szimulált görbékkel való egyezés. Ennél fontosabb, hogy ezen túlmenően nem lehet egyértelműen azonosítani olyan spektrális jellegzetességet, ami a gömbök térbeli elhelyezkedésére utalna.



70. ábra: Oldalsó elhelyezkedésű, egyedi heterodimer mért (a) és számolt (b) szórási spektruma. Ugyanez a felső elhelyezkedés esetén (c,d). A SEM felvételeken a skála 100 nm. A számolt spektrum valamennyi gerjesztési irány esetén kapott szórás átlagolásával lett előállítva.^{14T}

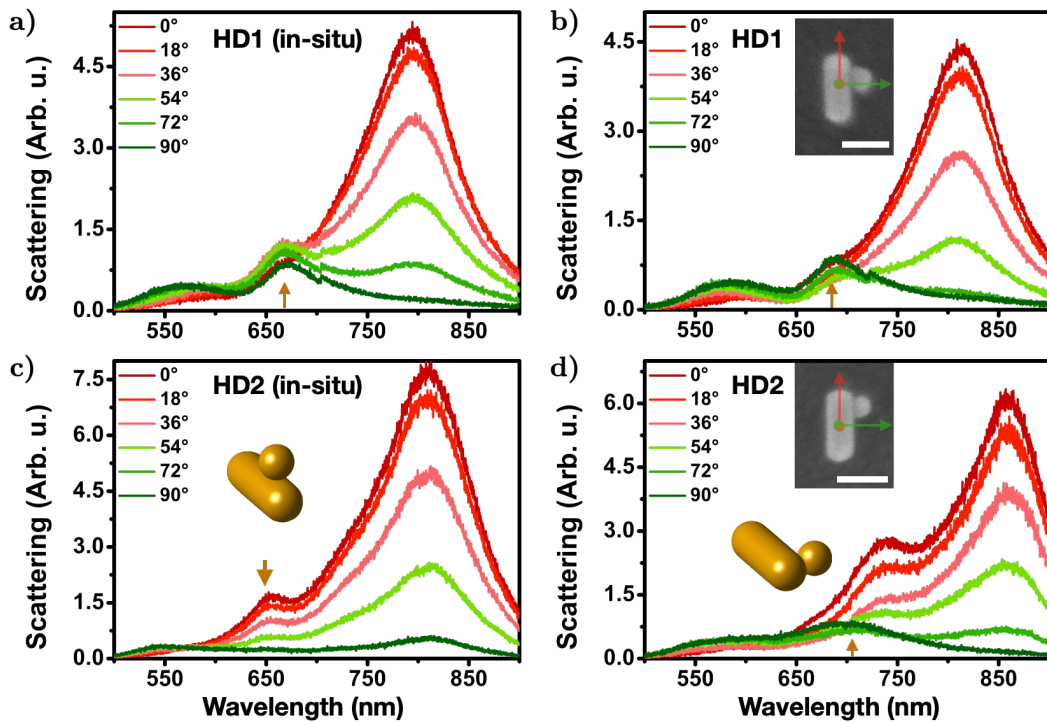
A helyzet merőben megváltozik, amennyiben a hagyományos mérés helyett polarizáció érzékeny detektálást végzünk. Ilyenkor mindkét elrendezésnél négy fő komponens azonosítható a spektrumban, ezek intenzitás-változása az analizátor állással jellegzetesen különböző. Ez alapján felmerül a térbeli részecskepozíció hozzárendelésének lehetősége. A legrövidebb hullámhossznál jelentkező csúcs a rúd transzverzális és a rúd dipól módusához köthető, a második és negyedik csúcsok pedig a korábban is már megfigyelt kis és nagyenergiás csúcsok. A harmadik, nyíllal is jelölt csúcs a rúd transzverzális/gömb dipól módusok csatolásából eredeztethető. Ez az a csúcs, mely az analizátor állással eltérően viselkedik a két elrendeződés esetén. Az oldalsó elrendeződésnél 90°-os analizátor állásnál is intenzív (71.a ábra), míg a felső elrendeződésnél gyakorlatilag eltűnik (71.b ábra). Ennek oka, hogy a csatolt módus tengelye oldalsó elrendeződésnél a hordozó síkjával párhuzamos, így a felületre merőlegesen, z-irányban intenzíven sugároz, ám az analizátor és a módustengely által bezárt szöggel erősen modulálódik. A felső elhelyezkedésnél (71.c ábra) a csatolt módus tengelye a felületre merőleges, a fő sugárzási irány a hordozóval párhuzamos, így a struktúra felett elhelyezkedő, véges numerikus apertúrájú objektív csak csekély mennyiségű fényt képes begyűjteni, ám ez szinte független az analizátor állástól. Ebben az esetben 0°-nál a nyíllal jelölt kismértékű váll eltűnik 90°-os analizátor állásnál, aminek oka, hogy a gömb nem pontosan a rúd közepén helyezkedik el. A csatolt módus tengelye emiatt kissé kifordul a függőlegesből a rúdvég irányába. A konkrét mérési elrendezést is figyelembe vevő optikai szimulációk (71.b,d ábrák) jól visszaadják a kísérleti spektrumok jellegzetességeit. A heterodimeren megvalósított számos megvilágítási és detektálási konfiguráció, valamint a kialakuló módusok kölcsönhatása miatt azonban a kísérletben megfigyelt spektrális jellegzetességek azonosításához a számolt szórási spektrumok részletes analízise szükséges.^{14T}



71. ábra: Az oldalsó elrendeződés esetén polarizációfelbontásos mért (a), illetve számolt (b) szórási spektrumok. Ugyanez a felső elhelyezkedésre (c,d). A SEM felvételeken a skála 100 nm. A mért spektrumok görbéin jelölt számmal és nyíllal jelölt pozíciók a karakterisztikus módusokat jelölik (magyarázat a szövegben).^{14T}

A felső és oldalsó elhelyezkedés között tehát a polarizáció felbontott mérések során a rúd transzverzális/gömb dipól csatolt módus orientációja miatt lehet különbséget tenni. Ezt kihasználva kvalitatívan demonstrálható a heterodimer szerkezetének száradás hatására tapasztalható átrendeződése is. Ehhez tetszőlegesen kiválasztott heterodimeren (HD) kell a polarizáció felbontott szórási kísérletet elvégezni *in situ* vizes közegben, a folyadékcellában, majd korrelatív SEM mérésekkel ellenőrizni a szerkezetet. A 72.a,b ábrákon látható a 'HD1'-gyel jelölt heterodimer spektruma, mely az analizátorállás függvényében vizes és száraz állapotban is az oldalsó elrendeződésű heterodimerek jellegzetességét mutatja: 90°-nál a csatolt módus jól megfigyelhetően megjelenik. A nagy spektrális hasonlóság miatt nagy valószínűséggel kijelenthető, hogy e heterodimer az önszerveződés során is oldalsó elrendeződésben jön létre. Ezzel szemben a 'HD2'-hez tartozó 72.c,d ábrán komoly eltérés tapasztalható a rúd transzverzális/gömb dipól csatolt módusnak megfelelő hullámhossznál a folyadékcellában és *ex situ* a SEM mérés után kapott spektrumok között. A szárazon (72.d ábra) mért spektrum polarizáció függése konzisztens a

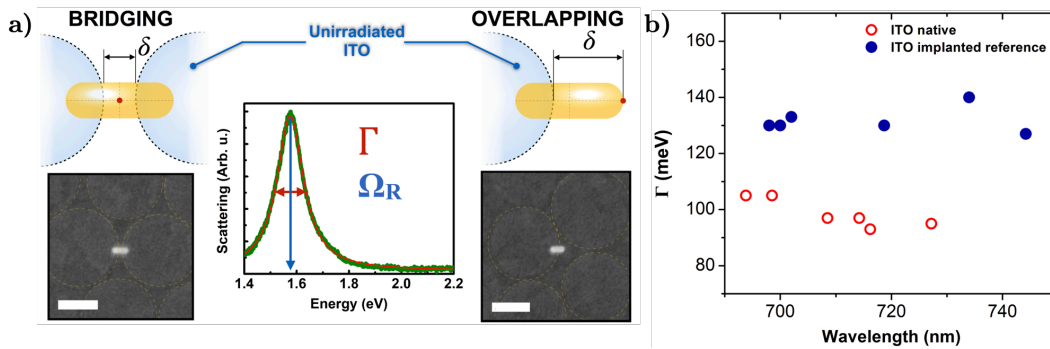
SEM felvételen a konkrét heterodimerhez tartozó szerkezettel, 90°-os analízátor állásnál a csatolt módus miatt a nyíllal jelölt hullámhossznál csúcsot tapasztalni.



72. ábra: Két különböző, egyedi heterodimer folyadékcellában, *in situ* mér szórési spektruma (a,c), valamint ugyanezek az elektronmikroszkópos vizsgálatot követően (b,d). A HD2-re bemutatott sematikus szerkezetek a spektrumból meghatározható szerkezetet mutatják.^{14T}

A vizes közegben, *in situ* mért spektrumokon 90°-nál szinte a teljes hullámhossz tartományban minimálisra csökken a szórt intenzitás, nem marad meg egy csatolásra utaló szórési csúcs a spektrumban. Ez a heterodimer felső elrendeződését mutatja, melyet alátámasztanak a konkrét részecske-dimenziókkal végzett optikai szimulációk is.^{14T} A mérések alapján egyértelmű, hogy a száradás során a heterodimer átrendeződhet, ezen kvalitatív megfigyelés mellett az alkalmazott eszköztárral a jelenség kvantitatív jellemzése ugyanakkor nehézkes. Emellett az is nyilvánvaló, hogy a gömbök már eleve oldalsó elrendeződésben is bekötnek. Irányított önszerveződéssel folyadék közegből, hordozóra merőlegesen kialakítandó összetett nanoszerkezeteknél így komoly limitációt jelenthetnek egyfelől a kapillaris erők, másfelől hogy a hordozó irányító hatása a kolloid-kölcsönhatások hatótávolságába esik.

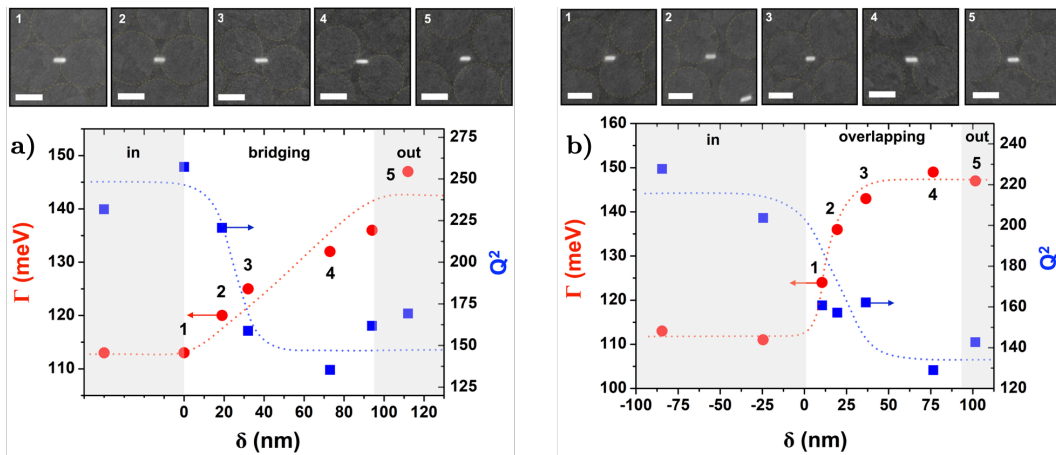
E rövid, átrendeződéssel kapcsolatos kitérő után visszakanyarodva a lokális környezeti inhomogenitások ('foltok') optikai hatásának tanulmányozásához, hasznos, ha rudak környezetében kontrolláltan, nanométeres pontossággal tudunk ilyeneket létrehozni. A különböző mértékben polarizálható hordozón eltérő energiájú és csillapítású lokalizált plazmonrezonancia az irodalomban ismert.^{113,114} A bemutatott eredmények abban az irányban jelentenek előrelépést, hogy eltérő geometriai konfigurációkban tudjuk a jól definiált, lokális, részecske-dimenzióval jóval kisebb mértékben változó környezeti inhomogenitás optikai hatását tanulmányozni. Ráadásul az alkalmazott megközelítés különböző szimmetriájú esetek összehasonlítását is lehetővé teszi. Ehhez korábbi tapasztalatainkra építve 400 nm átmérőjű szilika részecskék LB-monorétegét használtunk maszkként ITO hordozó implantálásához.¹¹⁵ A megfelelő részecske és implantálási paraméterek megválasztásával egy jól definiált határvonalat tudtunk létrehozni az implantált és implantálatlan hordozó felületrészek között, amin a véletlenszerűen felvitt részecskék különböző képpen tudnak elhelyezkedni, melyek közül az eltérő szimmetria miatt különösen érdekes a két natív részt összekötő ('bridging') és a részében átfedő ('overlapping') elrendeződés (73.a ábra).



73. ábra: Az implantált/natív határon elhelyezkedő nanorudak szimmetria szempontjából két jellegzetes elrendeződésének (összekötő - 'bridging'; átfedő - 'overlapping') sematikus rajza és egy-egy jellegzetes SEM felvétel. A ' δ ' geometriai paraméter jellemzi a környezeti inhomogenitást. A mért szórási spektrum illesztésével meghatározott fő paraméterek (a). A referencia mintákon mérhető csillapítási tényező különböző rezonancia frekvenciával jellemezhető rudak esetén (b).^{15T}

Mivel az implantálás hatására lokálisan megváltozik a hordozó dielektromos függvénye (a rudak jellemző rezonancia frekvenciáján a törésmutató valós része 1,55-ről 1,85-re nő, míg k egy nagyságrendet növe 0,1 lesz), a részecske ezen felületek környezetében más-más jellegű közeget fog tapasztalni, ami kihat a

lokalizált plazmonrezonanciára. A referenciamintákon (LB monoréteg nélküli hordozók) mért rudak csillapítása egyértelmű növekedést mutat. A kísérletileg megállapított $\Delta\Gamma=30$ meV csúcshélesedés az oszcillátor modell értelmében a kombinált felületi és CID arányossági tényezőre egy $\Delta A=1,8$ növekményt jelent. Az elektronmikroszkóppal korreláltatott egyedi részecskéken végzett optikai mérések lehetővé teszik a lokalizált plazmonrezonanciát leíró oszcillátor modell paramétereinek és a lokális környezeti inhomogenitást jellemző ' δ ' geometriai paraméter közötti kapcsolat vizsgálatát. A 74. ábrán látható a két jellegzetes elrendeződés esetén a csillapítási (Γ) tényező és az intenzitással összefüggő Q^2 mennyiség függését az implantált/natív határvonal pozíciójától. Ez utóbbi közvetlenül az oszcillátor $Q=\Omega_R/\Gamma$ jósági tényezőjének függvénye.



74. ábra: A két eltérő geometriai elrendeződés esetén mérhető csillapítási tényező (Γ) és jósági tényező (Q) változása a ' δ ' geometriai paraméter függvényében. A diagramok felett számmal jelzett SEM felvételek az adott jelölt mérési pontoknak felelnek meg.^{15T}

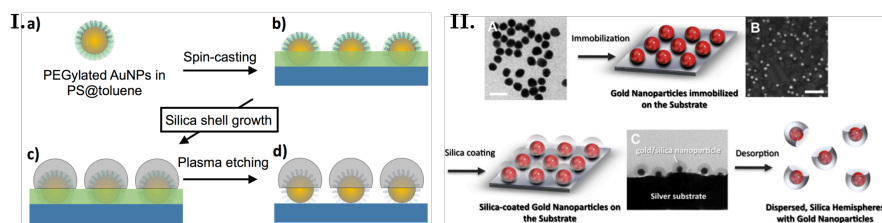
Mikor a nanorúd két natív, implantálatlan felületrészt köt össze (74.a ábra), a csillapítási tényező fokozatosan növekszik a teljes rúd hosszának megfelelő δ -tartományban. Ezzel ellentétben Q^2 értéke jóval gyorsabban csökken és már ~ 25 nanométernél felveszi végső értékét. Ez a hirtelen Q^2 csökkenés arra utal, hogy a rés megjelenésével drasztikusan lecsökken az oszcillátor erőssége. Ennek oka egyfelől a hordozón az implantált/natív felületrészeket elválasztó határfelület(ek) jelenléte, másfelől ezen felületek eltérő dielektromos tulajdonsága. A ' δ ' növekedésével tapasztalt Q^2 csökkenés kezdetben az Au/implantált ITO felület növekvő Γ hozzájárulása miatt tapasztalható, amit azonban nagyobb rés-méret

(nagyobb δ) esetén kompenzál az implantált ITO $\sim 20\%$ -kal nagyobb törésmutatója (a nagyobb effektív törésmutató nagyobb szórási intenzitást eredményez¹⁹).

Az átfedő geometria esetén ettől eltérő viselkedést tapasztalni (74.b ábra). A részecske implantált ITO-val érintkező részének függvényében Γ növekedése hirtelen, míg Q^2 fokozatosan csökken. Különösen érdekes, hogy amint a rúd egyik vége (a teljes rúdhossz $\sim 1/3$ -a) az implantált ITO felületrészen helyezkedik el, az oszcilláció csillapítását mutató Γ értéke felveszi végső értéket, mintha a teljes rúd a implantált felületen lenne. Ez részben illeszkedik a rúdvégeken létrejövő nagy közelterek miatti lokális törésmutató érzékenységgel kapcsolatos képhez.²² Ugyanakkor pusztán a szimmetria miatt mutatkozó különbségek Γ és Q^2 lefutásában arra utalnak, hogy bár a csillapított oszcillátor modell alkalmas a jól definiált, erős lokális inhomogenitást tartalmazó rendszer fenomenologikus leírására, Γ és Q^2 kvantitatív korrelációja nem pontosan az oszcillátor modell szerint alakul. Ennek egyik oka lehet, hogy a hordozóval (a lokális implantációs viszonyoktól is függő) tükröltéseken keresztül egy csatolt rendszer jön létre.

♦ ♦ ♦

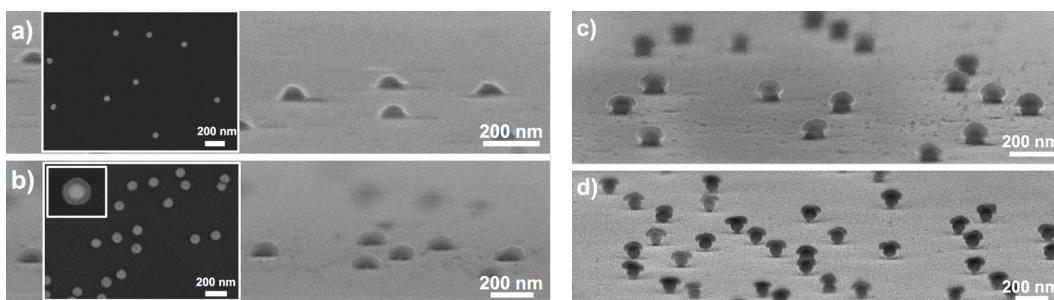
Aszimmetrikus inhomogenitás gömb alakú nanorészecskéken is létrehozható a gömböket részlegesen szilikával befedve. Az általunk kidolgozott eljárás (75.I ábra) alapja, hogy arany gömböket PEGilálva egy toluolos polisztirol oldattal stabil kolloid rendszer hozható létre (ennek előzménye korábbi külföldi munkám, mely során arany nanorészecskékkal valamint szerves molekulákkal adalékolt polimer filmeket vizsgáltam^{4S}). Ezt hordozóra felpörgetve a részecskék részlegesen a polimer filmbe ágyazódnak. Ennek mértéke a rétegeképzési paraméterekkel és a polimer koncentrációval nanométeres pontossággal hangolható. Ezekon a részecskéken szol-gél technikával létrehozott szilika réteg dimenziója pedig a növesztési paraméterekkel szabályozható.



75. ábra: I. Részlegesen szilikával felületmódosított arany gömbök kialakításának menete. A folyamat során a polisztirol áldozati réteg vastagságával szabályozható a borítottság mértéke, a kéreg vastagsága nedveskémiai növesztés paraméterein keresztül változtatható.^{16T} II. Felületmódosítás és áldozati réteg nélkül megvalósított aszimmetrikus szilika bevonat.¹¹⁶

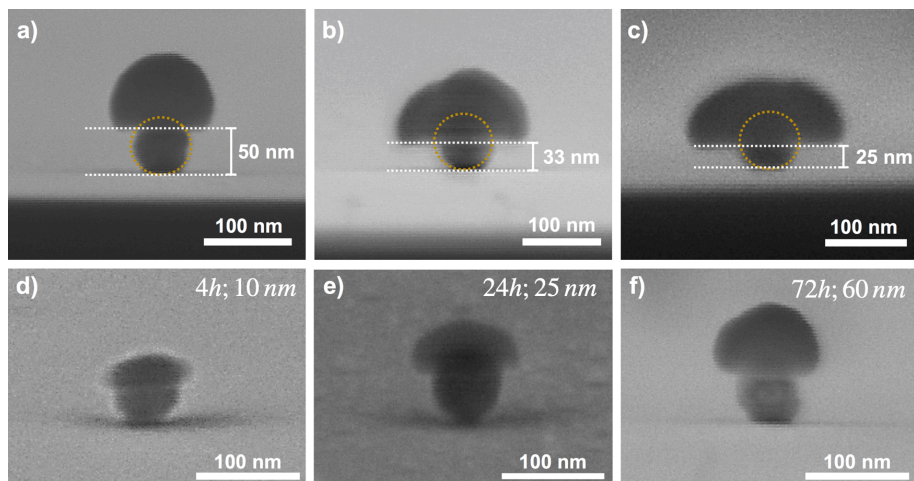
Ez a részecske típus nem csak az optikai vizsgálatokhoz szolgáltat kiváló modell rendszert, de a szabályozhatóság miatt önszerveződési kísérletekhez is ígéretes Janus-részecskék állíthatók így elő. Ehhez hasonló módszert dolgozott ki Miyanohta is (75.II ábra), ám az részecske felületmódosítás, valamint az áldozati polimer réteg hiánya miatt az így előállított részecskék kevésbé jól definiáltak, valamint a részecske morfológia jóval kevésbé szabályozható.¹¹⁶

Az eljárás különböző lépései során létrejövő szerkezeteket mutatja be a 76. ábra. Fontos hangsúlyozni, hogy a szilika növesztése után alkalmazott plazmamarás szabályozható, a folyamat közbülső állapotban is megállapítható, így elvileg az arany magrészecske akár több, egymástól eltérő felületmódosítása is megvalósítható. Ugyanakkor mivel határfelületi technikáról van szó, a kidolgozott eljárás jóval szerényebb részecske-mennyiségek előállítására alkalmas, mint a kisebb kontrollt biztosító, de jóval termelékenyebb tömbi módszerek.¹¹⁷



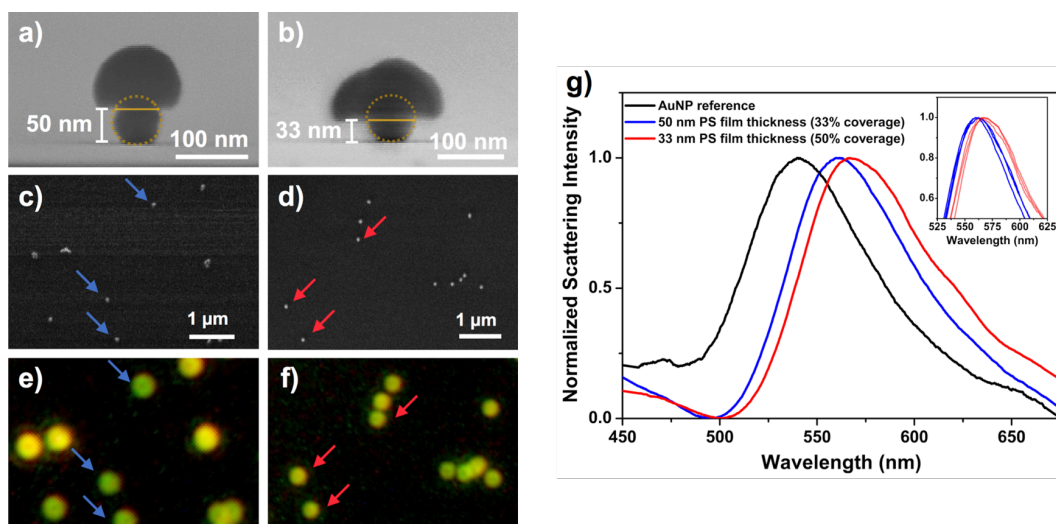
76. ábra: A részleges szilika bevonat kialakításának különböző fázisaiban készült SEM felvételek – a polisztirolba ágyazott arany gömbök (a) szilika növesztés után (b) és a polisztirol réteg eltávolításának közbülső (c) és végső állapotában (d).^{16T}

Jelen technika flexibilitását mutatják a 78. ábra, ahol egyedi nanorészecskék oldalnézeti SEM képe látható; a 66 nm átmérőjű részecskét különböző mértékben borítja az adott vastagságú szilika héj. A polimer réteg plazmamarással történő eltávolítása során részecskék megőrzik pozíciójukat és egységesen az eredeti orientációnak megfelelően helyezkednek el a hordozón. Ez a folyadék közeg és így a kapilláris erők hiányával magyarázható. A részecskéket a hordozóról folyadékközegbe 'oldva' és ismételten hordozóra helyezve természetesen véletlenszerű az orientáció.^{16T}



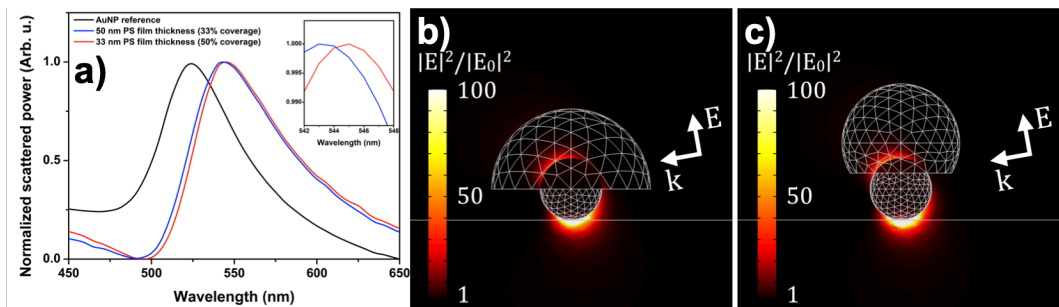
77. ábra: Különböző polimerréteg vastagságok és héjnövesztési idő mellett létrehozott eltérő borítottságú (a-c) és héjvastagságú (d-f) részecsketípusok.^{16T}

A 78.a-b ábrán látható részecsketípusok SEM (c-d) és optikai mikroszkópos (e-f) felvételein nyíllal jelölt részecskék szórási spektrumait mutatja a 78.g ábra. A szilika bevonat hatására a rezonancia csúcsok egyértelmű vöröseltolódása figyelhető meg, ugyanakkor a rudaknál implantált hordozón tapasztalt csúcsszélesedés nem számottevő. A rezonancia ugyanakkor már eleve széles, ennek oka elsősorban a hordozó és sötétlátóterű megvilágítás együttes hatása, melyben a részecske polarizációja miatt tükröltetések jönnek létre, amik a részecskedipóllal kölcsönhatnak. Tulajdonképpen egy – hordozóra merőleges irányban – csatolt rendszer jön létre és ez is gerjesztődik a natív gömb dipól módus mellett.



78. ábra: Az 50 nm (a) és 33 nm (b) vastag polisztirol réteg felhasználásával kialakított részecskék SEM (c,d) és sötétlátóterű optikai mikroszkópos képe (e,f). A korrelatív spektroszkópiai vizsgálat során a nyíllal jelölt egyedi részecskék mérése történt (g).^{16T}

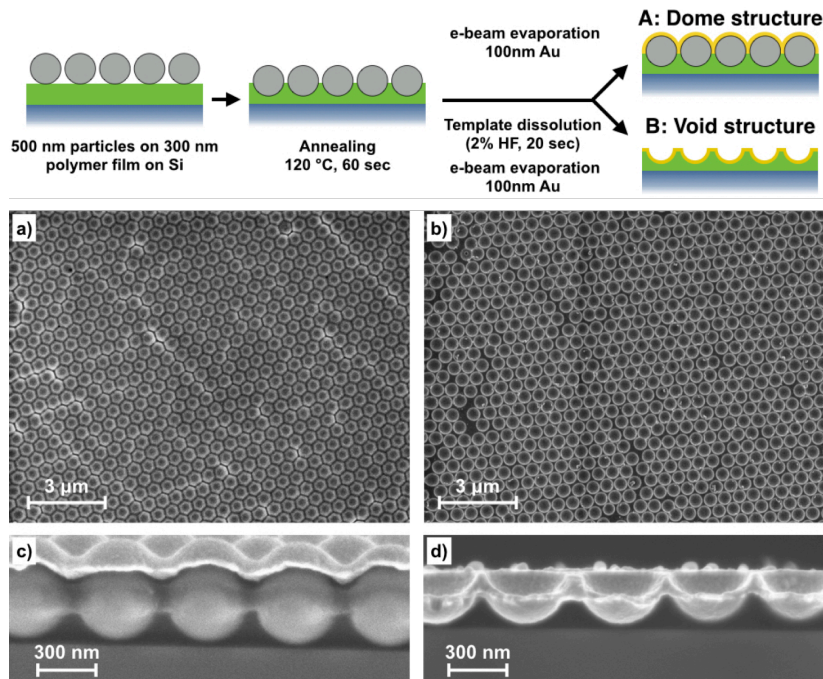
Ezt jól szemlélteti a konkrét részecskeszerkezetekre a konkrét mérési geometriát (detektálás numerikus apertúráját és a sötétlátótér jellemző megvilágítási szögét) is figyelembe vevő szimulációs eredmény (79. ábra). A szórási spektrumok a mértékkel jó egyezést mutatnak, bár a szilika borítottság függvényében számolt vöröseltolódás kisebb a mért értékekhez képest, de a trendet jól visszaadja. A kisebb vöröseltolódás okai elsősorban a valós rendszerben a részecske/hordozó kontaktus környezetében PEG és/vagy polisztirol (bomlástermék) maradványok jelenléte illetve kapilláris kondenzáció miatti lokális törésmutató növekedés lehetnek. Az optikai szimuláció ezeket nem veszi figyelembe, így a számoláskor implementált lokális törésmutató kisebb lehet a valósnál. A számolt közeltér térképeken (79.b,c ábrák) megmutatkozik egyrészt a már eleve széles rezonancia és a csillapítás kismértékű függése a konkrét szilika borítottságtól. A hordozó oldalon erős a kölcsönhatás a hordozóval, a szilika bevonatnál pedig szinte a teljes nagyintenzitású rész a kéregben összpontosul.



79. ábra: Az optikai szimulációk eredménye bevonat nélküli és a 33% illetve 50%-ban szilikával borított nanorészecskékre (a). Az optikai közeltérben a nagy intenzitású rész elsősorban részecske és a hordozó, másodsorban szilika héjba koncentrálódik.^{16T}

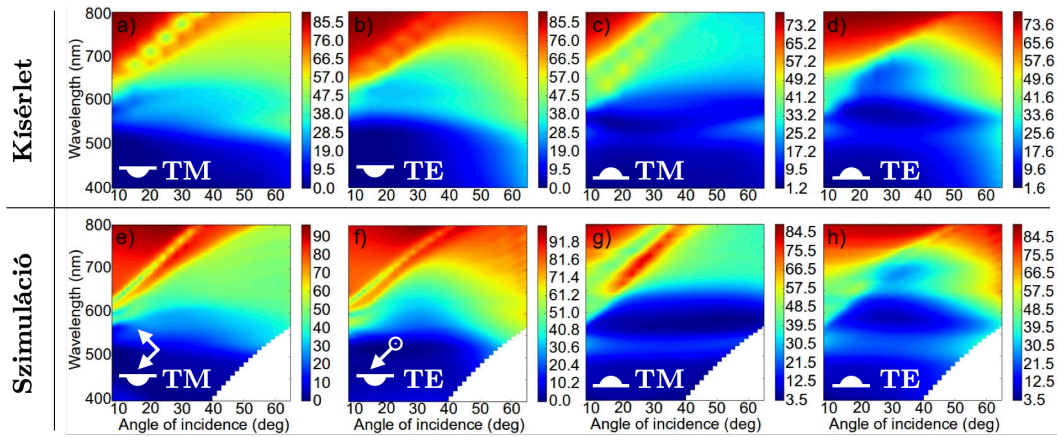
5.5 Határfelületi arany nanostruktúrák

A részecskék polimer filmbe ágyazása nem csak a fent bemutatott részleges szilika bevonat kialakítására alkalmas. Amennyiben nem a polimer réteget, hanem a részecskéket távolítjuk el, egy makroszkopikus kiterjedésű, templát részecskék által meghatározott nanostrukturált határfelületi réteget kaphatunk. Egy ilyen felületet vékony aranyréteggel borítva a 2. ábránál említetteknek megfelelően külön csatoló optikai nélkül is lehetséges lokalizált és felület mentén terjedő plazmonok gerjesztése. Erre a célra kidolgozott preparációs sémát mutat be a 80. ábra.



80. ábra: A határfelületi arany nanoszerkezetek kialakításának sémája. Annak függvényében, hogy az arany réteg leválasztása előtt a templát réteg eltávolításra kerül-e vagy sem, egy pozitív (A) és egy negatív (B) mintázat is kialakítható. Az „A” (a, c) és „B” (b, d) típusú arany nanostruktúrák felülnézeti és keresztmetszeti SEM felvételei.^{18T}

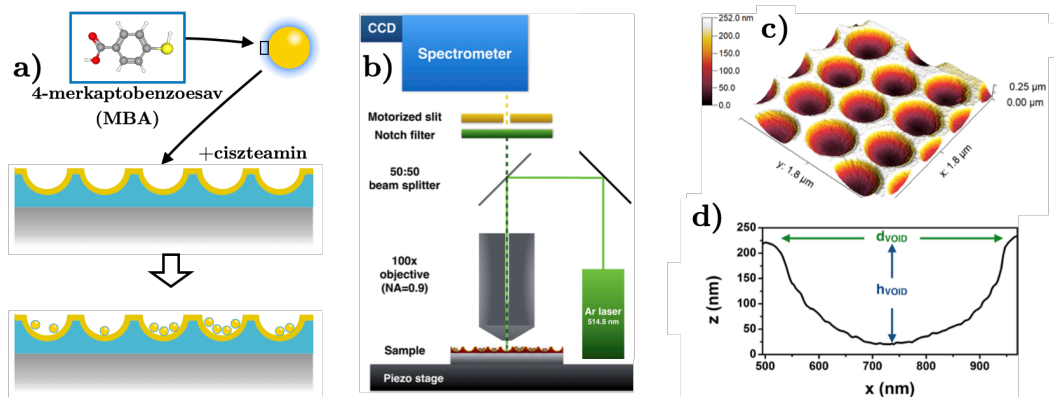
A kvázi-rendezett periodikus szerkezetet 500 nm átmérőjű szilika gömbök LB-monorétege adja. A pozitív vagy negatív mintázatú, plazmonikai szempontból 'aktív' felület a struktúra 100 nm arannyal fedésével álltható elő. A 81. ábra foglalja össze a létrehozott szerkezetek reflexiós tulajdonságait. A polarizációtól és a geometriától függetlenül minden szerkezetnél megfigyelhető egy ~600 nm körül induló határozott szögdiszperziót mutató elnyelési sáv, ami konzisztens a beeső fénynek a hatszöges rácsban elhelyezkedő szórócentrumok miatti Bragg-plazmonokkal való csatolásával.¹¹⁸ A mintákon 500-550 nm körüli, beesési szögtől független sáv pedig a lokalizált módusnak feleltethető meg. Az LB-filmekben a részecskék rendezett doménekbe tömörülnek, melyek tipikus mérete meghaladja az adott arany filmvastagságra jellemző, 20 μm körüli haladó plazmon hatótávolságot. Így bár maga a minta 'multikristályos' és a makroszkopikus fényfolt egyszerre valamennyi orientációjú doménnel kölcsönhat, a Bragg-módus jól megfigyelhető a mérések során. A szimuláció során az eltérő domén-orientációt a szerkezet változó irányú megvilágítás mellett kapott görbéinek átlagolásával lehet figyelembe venni. Az így számolt intenzitás-térképek jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel, ami a minta kiváló minőségére utal.



81. ábra: A kísérletileg meghatározott TM és TE reflexiós spektrumok a beesési szög (θ) függvényében az „A” típusú, negatív (a,b) és a „B” típusú, pozitív mintázat esetén. Alsó sorban (e-h) ugyanezen szerkezetek megfelelő szimulációs eredményei láthatók (Szimulációk: Sepsi Örs, BME).^{18T}

♦ ♦ ♦

Az ilyen, nanostrukturált felületek egyik potenciális alkalmazási lehetősége felületerősített Raman-spektroszkópia területén hordozóként történő felhasználása. Ugyanakkor – csakúgy mint a nanorészecske aggráción alapuló random hot-spotok esetén – nehézséget jelent az erősítés mértékének és így a felület hatékonyságának jellemzésében, hogy a minta különböző részein eltérő az elektromágneses közeltér intenzitása. A fent bemutatott határfelületi struktúrán a felületi erősítés jellemzése egyértelműbben megvalósítható, amennyiben Raman-aktív molekulákkal kontrolláltan felületmódosított jelző(‘riporter’)-részecskéket alkalmazunk. E részecskék ugyanis a molekulákkal ellentétben közvetlenül láthatóvá tehetők elektronmikroszkóppal. Ezt a koncepciót hivatott bemutatni a 82. ábra.

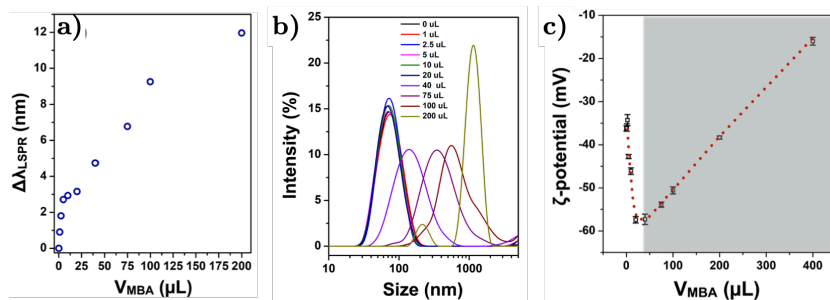


82. ábra: A 4-mercaptobenzoesavval felületmódosított arany nanorészecskék véletlenszerű felhalmozódása érhető el a mélyedésekben (a). Az így kialakult szerkezeten a saját építésű Raman mikroszkóppal lehetséges egyedi mélyedéseken SERS méréseket végezni (b). A mélyedéseket tartalmazó arany felületről készült AFM-es felvétel (c), valamint egy tipikus mélyedés geometriája (d).^{19T}

A mérésekhez 4-merkatobenzoosav (MBA) molekulákkal kontrolláltan felületmódosított ~60 nm átmérőjű arany nanorészecskéket állítottunk elő. Az arany nanorészecskék alkalmazásának oka nem plazmonikus tulajdonságuk, hanem hogy az irodalomból ismert MBA Raman-riporter molekula tiol-csoportján keresztül könnyen köt a felülethez. A részecskéket a plazmonikailag aktív, negatív felületi mintázatra pörgetve a részecskék véletlenszerű felhalmozódása következik be (82.a ábra). A mintázat optikai vizsgálata, és a Raman-szórás mérése lokálisan, a templát részecskék geometriája által determinált egyedi üregek szintjén valósítható meg (82.b-d ábra). Mivel a részecskék felvitele után a minta kényelmesen vizsgálható elektronmikroszkópiával, a korrelatív optikai mérések feltételei adottak, korreláció állítható fel a mért Raman jel intenzitása és a jel forrásaként szolgáló riporter részecskék – és így indirekt módon a molekulák – száma között

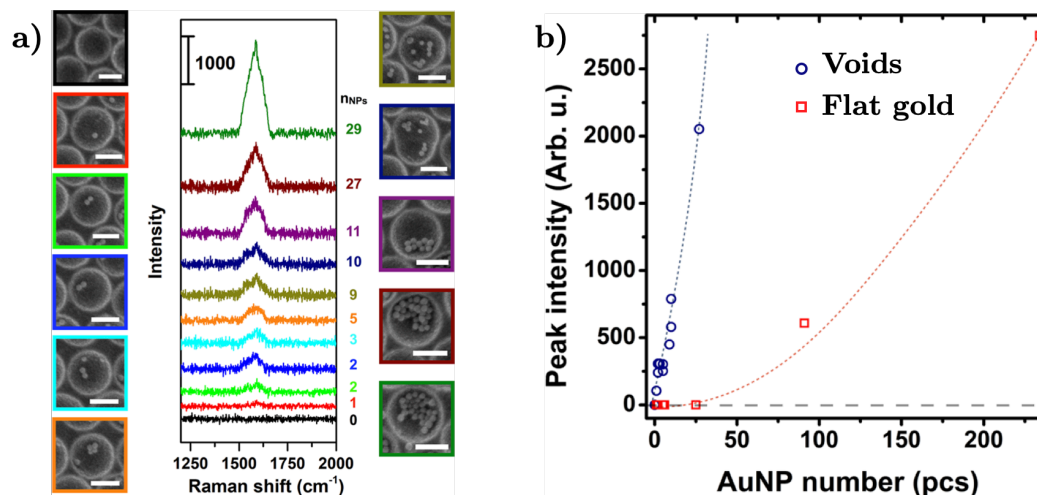
Az arany gömbök MBA-val történő felületmódosítása során a 83.a ábrán láthatók szerint történik a dipól módus vöröseltolódása. Hozzávetőleg 20 μ l MBA mennyiség mellett az adott rendszerben a vöröseltolódás 3 nm-nél látszólag telítésbe megy majd ismét nagymértékben növekszik, mely utóbbit csúcshévesedés is kísér. A vöröseltolódás a plató előtti szakaszon az MBA molekulák felületre történő bekötődésének, utána pedig a részecskeaggregáció következménye – utóbbit a DLS mérések is megerősítik (83.b ábra). Az MBA molekulák hatására az aggregáció előtti tartományban a mért elektroforetikus mobilitás és az abból származtatott ζ -potenciál nagymértékű csökkenése tapasztalható (83.c ábra). A csökkenés egyrészt összhangban van az optikai mérésekkel és az MBA molekulák bekötését jelzik, a konkrét érték a minimumban (~ -57 mV) ugyanakkor szokatlan egy kismértékben felületmódosított citrátos részecske esetén. Ennek oka, hogy az MBA molekulát etanolban kell oldani, és ez az etanol önmagában is -44 mV (-8 mV változás) körülre csökkenti a ζ -potenciált, mely csökkenés minimuma 20 μ l körül található.^{19T} Ennek oka, hogy az etanol hatására megváltozhat elektromos kettősréteg szerkezete, a citrát molekulák felületi konformációja illetve szorpciós viszonyai.³⁰ Mivel az MBA pK_a értéke szinte azonos a citrát molekulák pK_{a2} értékével (4,79 vs. 4,76), a kezdeti szakaszon tapasztalható csökkenés az arany felületén található szabad kötőhelyek feltöltésére utal (a ligandumcsere a felületi töltéssűrűség csökkenését, azaz pozitívabb ζ -potenciált kell hogy eredményezzen).

A nagy negatív ζ -potenciál mellett fellépő aggregáció az MBA molekulák jelenlétével összefüggő hidrogén kötések dominánssá válásával magyarázható.¹¹⁹ A fenti mérési eredmények és modellszámítások alapján az egyetlen részecskén található MBA molekulák száma 210 körüli.^{19T}



83. ábra: Az arany részecskék LSPR csúcsának a felületmódosítás során használt MBA mennyiség függvényében (a). A részecskék ζ -potenciálja ugyancsak az MBA (b), valamint az etanol mennyiség függvényében (c). A satírozott részen a részecskék elvesztik stabilitásukat és aggregálnak, így a konkrét számértékek nem relevánsak.^{19T}

Ezeket a nanorészecskéket a negatív mintázaton elosztatva jellemezhető a Raman aktivitás, részecskeszám függése, valamint a nanostruktúra hozzájárulása a mért jelhez. A részecskék gödrökben való elosztatásához az arany felület előzetes felületmódosítása szükséges ciszteaminnal, e nélkül a gömbök többsége a struktúra felső, sík részén száradási frontvonalak mentén tömörül. A 84.a ábrán látható a korrelatív optikai/SEM mérések eredménye. Az üregben található részecskék darabszámával egyértelműen növekszik a jel intenzitása, és már egyetlen részecske jelenléte (pontosabban a felületén található molekulák Raman jele) is detektálható. Ezen a ponton kell hangsúlyozni, hogy a nanostrukturált felületen a lézer hullámhosszán lokalizált, úgynevezett üreg-módus gerjeszthető, mely az arany film/közeg felületén lokalizált közelteret eredményez, csatolt részecske/felület, vagy több részecske esetén részecske/részecske csatolt módusok nem jönnek létre.^{118,120} Továbbá az arany nanorészecske szórási keresztmetszete ezen a hullámhosszon kicsi, így a mért jel szempontjából – amennyiben a felületi erősítés számottevő – a felület nanostrukturáltsága lesz meghatározó. A felület Raman erősítés szempontjából mutatott teljesítményét jól demonstrálja a Raman csúcs intenzitások összevetése hasonló részecskeszám esetén sík arany felületen kapott értékekkel (84.b ábra). A kimutathatósági határ közelében a nanostrukturált felület legalább 25-ször jobb eredményt ad.

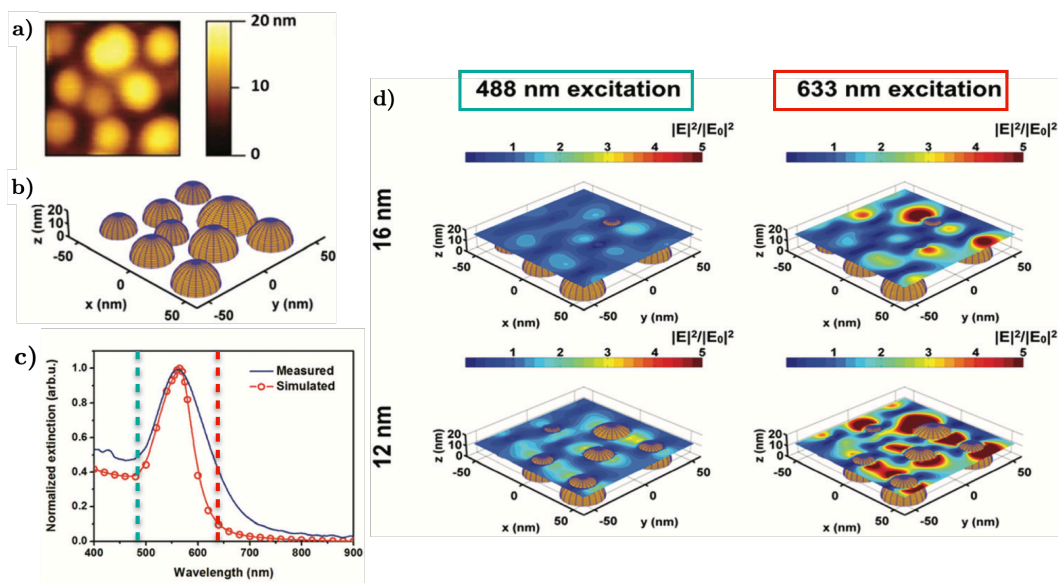


84. ábra: Egyedi üregekben található, különböző darabszámú részecske gerjesztése során kapott Raman spektrumok az MBA 1587 cm⁻¹ csúcsa környezetében (a). A mért csúcsintenzitások összevetése a gerjesztett részecskeszám függvényében nanostrukturált és sík arany felületek esetén (b).^{19T}

♦ ♦ ♦

A plazmonikus nanoszerkezeteken létrejövő lokális közelterek a Raman jelintenzitás modulálására grafén esetén is kihasználhatók.^{20T} Az Osváth Zoltán csoportjában vezetett projekt célja az arany nanoszerkezeten elhelyezett grafén monoréteg és annak hőkezelés hatására megváltozó Raman spektrumának tanulmányozása volt. Ehhez a hagyományos spektroszkópai és optikai szimulációs munkával járultam hozzá (a munka előzménye a szilika részecskéken elért korábbi eredményeink voltak^{5S}). A fenti példával ellentétben a hordozó egy pozitív mintázat, az arany üregek helyett apró arany 'dóm' részecskék helyezkednek el a felületen (85.a ábra). A megnövekedett közel tér nem az egyedi objektumok és a besugárzó fény kölcsönhatása, hanem a szomszédos részecskék között kialakuló (és gerjesztett) csatolt módusok miatt jön létre. Az optikai szimulációhoz létrehozott szerkezet geometriája valós AFM felvételeken alapul (85.b ábra). A kísérletileg mért, és a szimulációval meghatározott kioltási spektrumok jó egyezést mutatnak, bár a számolt görbe a korlátozott számban figyelembe vett (és a valóságban kissé szabálytalanabb alakú) részecske miatt keskenyebb (85.c ábra). A mérések alapján a nanoszerkezetre helyezett grafén monoréteg Raman jelintenzitása a hőkezelést követően megnő, valamint az AFM felvételek szerint a monoréteg deformálódik; a dóm-részecskéket konformabban borítja a grafén és jobban behatol a részecskék közötti térrészbe.^{20T} A tapasztaltakat jól magyarázzák az optikai szimulációk eredményeként megalkotható közel tér intenzitás térképek (85.d ábra). Az

intenzitás térképeken az adott geometrián kialakuló lokális közelítő intenzitás növekedés látható a hordozó síkjától 12 illetve 16 nm magasságban. A két hullámhossz megfelel a berendezésben használt két lézer hullámhossznak, és a 85.c ábrán szaggatott vonallal jelölteknek megfelelően a rezonancia két ellentétes oldalán található. Mint látható, 633 nm-es gerjesztés mellett a lokális tér jóval intenzívebb, mivel a rezonancia kék oldalán az elnyelés dominál (ld. még előző példában gömbök az üregben 514 nm-en gerjesztve). Ugyanakkor a dóm részecskék között mélyebben (12 nm távolság a hordozósíktól) a közelítő jóval nagyobb és az erősített térfogat is meghaladja a nanostruktúra tetején található, ami jól magyarázza az AFM-mel kiegészített Raman mérések eredményeit. Későbbi kísérleteinkben demonstráltuk hogy a grafénnel borított arany nanorészecskéken kapilláris kondenzáció miatt különböző szerves oldószerek optikai úton detektálhatók.⁶⁵

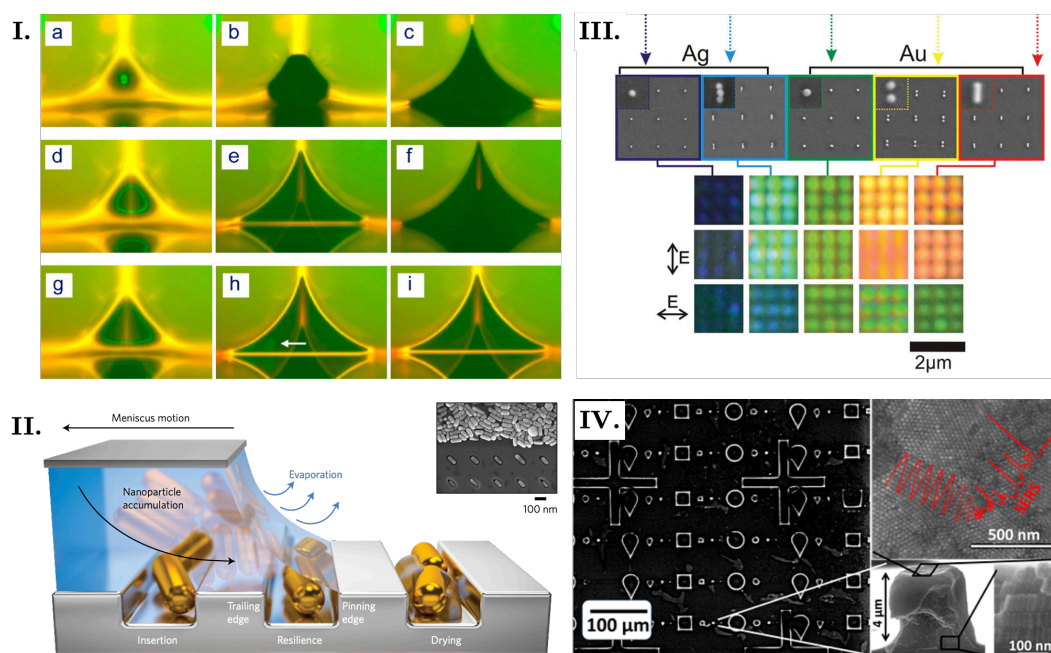


85. ábra: Az arany nanoszerkezetről készült AFM felvétel (100×100 nm) (a) és a felvétel alapján az MNPBEM környezetben rekonstruált szerkezet (b). A makroszkopikus mintán mért, valamint a (b) ábrán mutatott szerkezet szimulált kioltási spektrum (c). A mintán két különböző gerjesztési hullámhossz (488 és 633 nm) esetén a felület közelében létrejövő lokális térerősség térképek a hordozó síkja felett 16 illetve 12 nm távolságban (d).^{20T}

◆ ◆ ◆

A részecskék közötti kapillárisok arra is használhatók, hogy segítségükkel fizikokémiai alapokon hozunk létre irányítottan önszerveződött nanoszerkezeteket. Egymáshoz közeli részecskéken folyadékhidak tudnak kialakulni, melyek száradás közben vékonyodnak, felszakadnak és átrendeződnek (86.I ábra). Amennyiben a

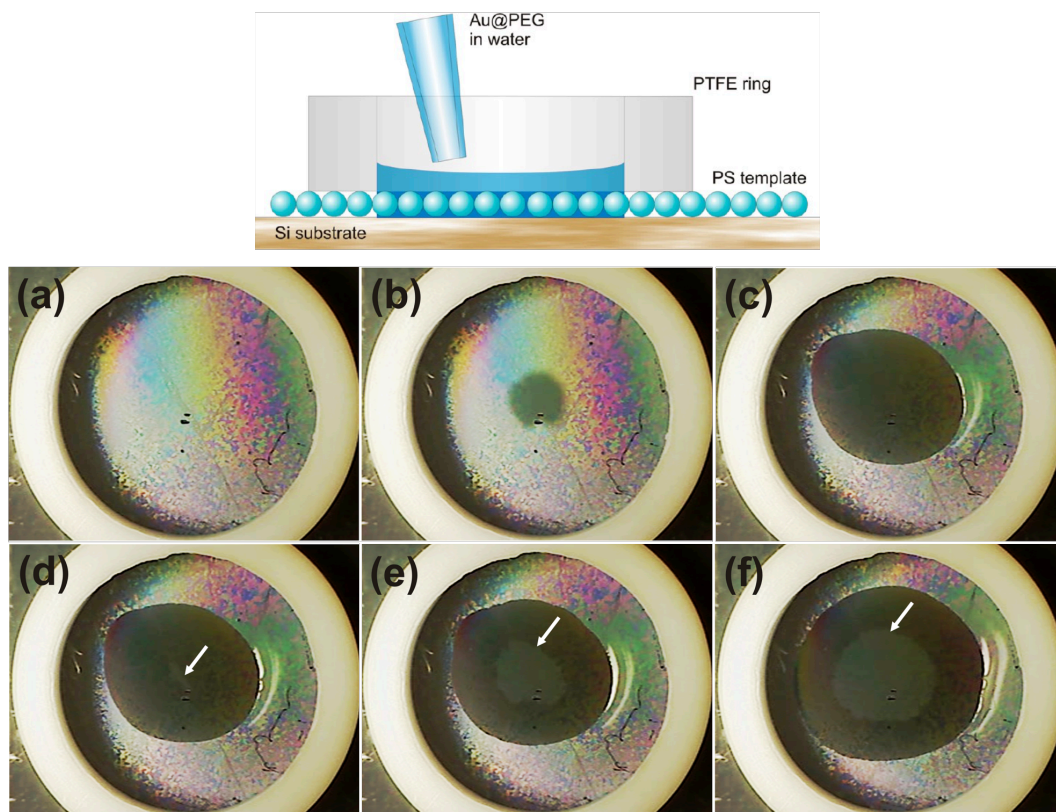
folyadékban részecskék is találhatóak, a folyadék párolgása/visszahúzódása során a felületi energiáknak és az anyagtranszportnak megfelelően jöhetnek létre részecskelerakódások a felületen (86.II ábra). Felületi és felületkémi inhomogenitásokkal a folyadék visszahúzódása és a részecske/részecske kölcsönhatás valamint a részecskék határfelületi adszorpciója szabályozható, így a kialakuló részecskelerakódás szerkezete irányítható, valamint plazmonikus részecskék esetén a lerakódásoknál új, kollektív tulajdonságok is megjelenhetnek (86.III-IV ábrák).



86. ábra: Két mikrorészecske valamint a hordozó között kialakuló folyadékhidak változása a száradás során (I).¹²¹ Nanorészecskék a visszahúzódó meniszkusz környezetében kapillaris erőknek köszönhetően lokális topológiai egyenetlenségekkel lokalizálhatók és orinétálhatók (II).¹²² Plazmonikus részecskék esetén a plazmoncsatolás és polarizált emisszió miatt nagy sűrűségű színkódolás is lehetséges (III),¹²³ valamint a részecskelerakódások SERS felületként is hasznosíthatók (IV).¹²⁴

A kapillaris litográfias munkánk során azt vizsgáltuk, hogyan lehet arany nanorészecskékből egyetlen részecskesorból álló gyűrűk létrehozása, illetve a folyamat során a lerakódó nanorészecskéket mint nyomjelző objektumok pozíciójából hogyan lehet a száradási folyamat menetére következtetni. Kísérleteinkhez a szilícium hordozókon létrehozott LB-monorétegeken történt az arany nanorészecskés szol beszárítása, egy teflon gyűrűbe adott térfogatú szol pipettázását követően (87. ábra). Az 1,3 mm vastagságú folyadék réteg száradása során elsőként egy sötét folt megjelenése figyelhető meg közvetlenül a filmszakadás előtt (87.b ábra). Ez a gyors (40 ms-nál rövidebb idő alatt megtörténő)

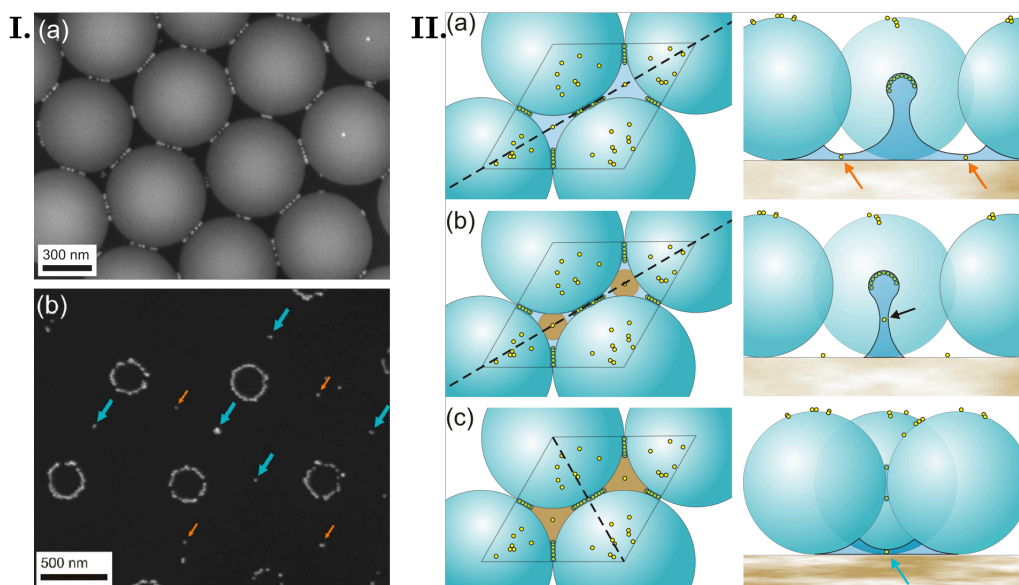
filmszakadás után is megmarad és az LB-monoréteg átnedvesedett állapotára utal ('posztkurzor' film),¹²⁵ majd a további száradást követően ez is megszűnik, és az ábrán fehér nyíllal jelölt fronttal határolt terület mérete fokozatosan növekszik.



87. ábra: Az arany nanorészecskés szolok kapilláris litográfiával létrehozott arany nanoszerkezetek előállításának sematikus vázlatja. A fotókon a szol beszáradása 2,48 μm -es polisztirol részecskék LB-monorétegén történt, a diffrakciós színek a részecskeméretből és monoréteg rendezettségéből adódnak (a). A vékonyodással megjelenő sötét film (b), majd ~ 40 ms múlva a makroszkopikus film felszakad (c). Megjelenik egy második határvonal (d), majd a monoréteg lassan kiszárad (e,f). A nyílak a posztkurzor film határát jelölik.^{21T}

A száradást követően a minta felülnézeti SEM képein egyértelműen kivehetők a szomszédos PS részecskék közötti arany nanorészecske gyűrűk (88.Ia ábra). A templát monoréteg eltávolítását követően a hordozón három jellegzetes struktúra figyelhető meg (88.Ib ábra): (i) templát részecskék alatti térrészben jól definiált átmérővel rendelkező, gyűrű alakú részecskelánc alakult ki, (ii) a szomszédos templát részecskéket összekötő vonal mentén a felezőpont körül (kék nyíllal jelölve), valamint (iii) a templát részecskék közötti hármaspontokon (narancs nyíllal jelölve) kialakuló részecskelerakódások. A lerakódások pozíciója a templát részecskék és a hordozó között kialakuló folyadékhidak geometriájának, és a folyadék párolgásával összefüggő anyagtranszportjának következménye. A 88.II ábrán látható száradás

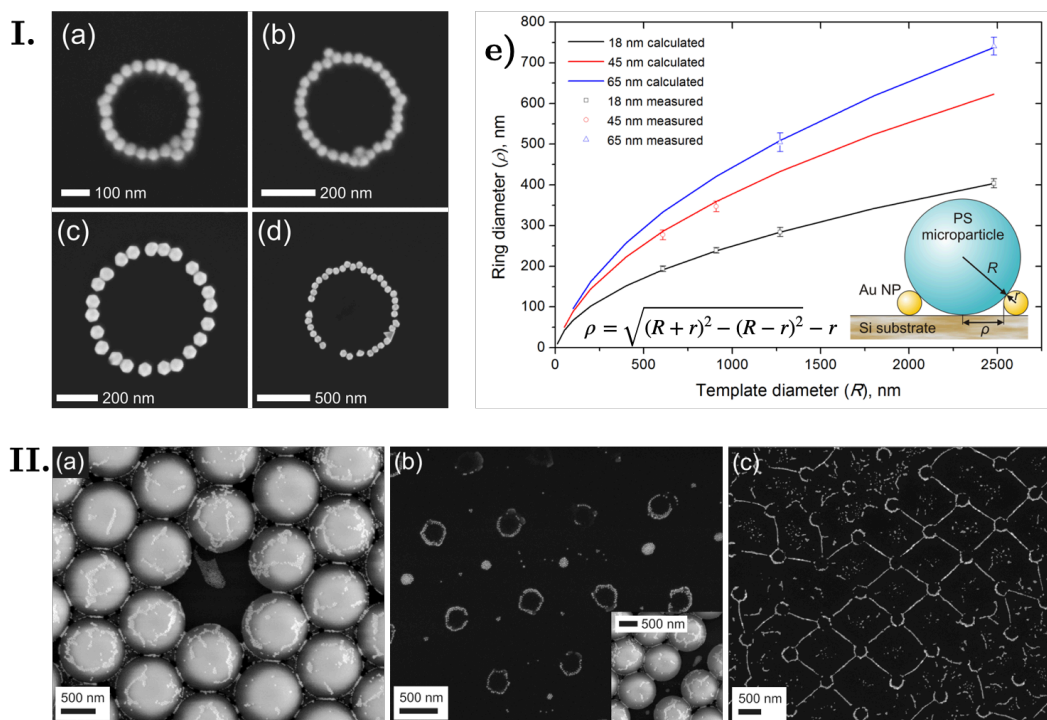
különböző stádiumaiban a folyadékprofil. A hármaspontokon lerakódó részecskék a görbült, hármasponton minimális vastagsággal rendelkező folyadékfilm vastagság, és az ebbe az irányba ható, párolgás következtében a folyadék fázisban kialakuló konvektív anyagtranszport¹²⁶ eredménye. A folyadékfilm vastagságának részecskeátmérő alá csökkenésével ezek a részecskék a hármaspontokon csapdázódnak – a lerakódás kiterjedése pedig a lokális részecskekoncentrációval korrelál (88.IIa ábra). A szilárd/levegő határfelület nukleációs pontok kialakulását követően a szomszédos templát részecskék között kialakuló folyadékhidakra helyeződik hangsúly (88.IIb ábra). A függőleges hidak megszűnésével a hordozón a templát részecskéket összekötő vonal mentén a folyadékfilm még megmarad,¹²¹ ennek vastagsága pedig a felező környékén a legkisebb, így itt várható a nanorészecskék csapdázódása (88.IIc ábra). Végül a templát alatti (és közötti) térrészbe történik meg a folyadék visszahúzódása, melynek száradását követően az arany nanogömbök hátramaradnak, gyűrű alakú struktúrát hozva létre.



88. ábra: Arany részecskék beszáradása polisztirol részecskék monorétegén – felülnézeti SEM a templát részecskék eltávolítása előtt (Ia) valamint után (Ib). A templát réteg fele alatti régióban a száradási folyamat főbb szakaszai (IIa-c) – a baloldali képek felülnézetből mutatnak egy elemi cellát, míg a jobboldali oszlop a szaggatott vonal menti metszetet ábrázolja.^{21T}

A módszerrel ténylegesen alulról felfelé haladva valósítható meg az irányított önszerveződés. Természetesen az ilyen szerkezetek soha nem tökéletesek, a felülről létrehozott, ún. top-down nanostruktúrákhoz képest jóval kevésbé definiáltak. Ez látható a 88.Ia ábrán is, értelemszerű geometriai okokból kifolyólag a gyűrűk

mérete rendkívül érzékenyen függ a szomszédos részecskék közötti távolságtól. A hordozón létrejövő gyűrűk esetében ugyanakkor más a helyzet, hiszen a templát részecskék eltávolításuk előtt közvetlen érintkezésben vannak a hordozóval, a kialakuló gyűrűk átmérője jóval inkább meghatározott. Ezt szemlélteti a 89.I ábra. A kísérletet különböző templát és arany nanorészecske mintákkal elvégezve a létrehozott gyűrűsugár, valamint egyszerű geometriai modellből számolható értékek rendkívül jó korrelációt mutatnak. Az ábrán bemutatott egyetlen részecskesorból álló gyűrű létrejöttének feltétele az arany nanorészecskék tömbfázisbeli koncentrációjának finomhangolásán kívül a templát monoréteg minél inkább hibamentes szerkezete. Az LB-réteg hibahelyei ugyanis a száradási folyamat során lokális koncentráció-inhomogenitásokhoz vezetnek az egységnyi felületre jutó kisebb mennyiségű nanorészecske „gyűjtőpont” miatt. Ennek megfelelően réteg pont, vonalhibái mentén, valamint a doménhatároknál így olyan lokális részecskefelhalmozódások jönnek létre, mint egyébként a rendezett szerkezeteken nagyobb arany nanorészecskekoncentráció mellett (89.II ábra).



89. ábra: Különböző templátrészecske átmérők esetén kapott egyetlen részecskesorából álló gyűrű alakú mintázatok (I.a-c), valamint a részecskeátmérők alapján számolt elméleti és kísérletileg megállapított gyűrűátmérők összehasonlítása (I.e). A templátrétegben megtalálható pont (II.a) és vonalhibák (II.b), valamint a doménhatáron jellemző eltérő rendezettség (II.c) hatása a kialakuló szerkezetre.^{21T}

6 Összefoglalás

Az arany nanorészecskék és nanoszerkezetek optikai tulajdonságaikon keresztül lehetőséget teremtenek a kolloidkémia szempontjából releváns, 100 nm-nél kisebb mérettartományokban lejátszódó folyamatok tanulmányozására. A dolgozatban több területet érintve bemutattam, hogyan ötvözhető az optikai spektroszkópiai, anyagtudományi és kolloidkémiai megközelítés kis méretskálán, akár egyedi nanorészecskék szintjén lejátszódó fizikai-kémiai folyamatok nyomon követésére és tervezett, szabályozott befolyásolására.

Arany nanorudakat mezopórusos szilika réteggel borítva olyan kompozit rendszer hozható létre, mely ötvözi a plazmonikus nanorészecskékre épülő alkalmazások szempontjából fontos kolloid és termikus stabilitás szempontokat valamint az arany részecske molekulák, ionok számára biztosított hozzáférhetőséget. Az arany nanorészecskék beágyazóközeg és geometria függő plazmonrezonanciájának vizsgálata alapján mindkét aspektus tanulmányozható. Mivel az LSPR jelensége elválaszthatatlan az elektronoszillációval összefüggő disszipációs folyamatoktól, maguk a nanorészecskék is felhasználhatók lokális hőforrásként, melyre az egyre népszerűbb – és számos gyakorlati alkalmazással kecsegtető – termoplazmonika területe épül. Ezen optotermális hatás felhasználásával azt demonstráltuk, hogyan tanulmányozhatók gyenge akusztikus jelek folyadék közegben. Megközelítésünk alkalmas akár egyedi baktériumokon megvalósított fiziológiai vizsgálatokra is.

Az egyedi nanorészecskék LSPR-módusainak kölcsönhatása jellegzetes spektrális változásokkal jár, amennyiben például egy aggregációs folyamat során a részecskék kellően közel kerülnek egymáshoz. Az új kollektív tulajdonságokkal rendelkező rendezett belső szerkezettel jellemezhető nanorészecskés klaszterek szempontjából ugyanakkor egyértelmű szerkezeti információ egyedül optikai mérésekből nem nyerhető, egyéb független szerkezetvizsgálati módszerekre is szükség van. Ilyen módon már tervezhetővé válik az irányított önszerveződéshez szükséges kolloid-kölcsönhatási profilon keresztül a nanorészecskék felületi kémiája, ami meghatározza a kialakuló részecske-klaszter szerkezetét.

A nanorészecske felületi kémia és az irányított önszerveződés egyik, a nanorészecskés rendszerek alkalmazhatósága szempontjából kiemelt jelentőségű

metszete az egyedi nanorészecskék szintjén tervezett módon megvalósított felületkémiail inhomogenitás. Ez egy olyan heterogén részecskefelületet jelent, ahol térben jól körülhatárolható módon a részecske felületi kémiája eltérő (foltosság vagy „patchiness”). Megfelelő molekulák megválasztásával, valamint a részecske felületmódosítási folyamat finomhangolásával lehetséges például arany nanorudak felületének régió-szelektív felületmódosítása. Ez – a kolloid-kölcsönhatásokon keresztül – lehetőséget teremt olyan részecske aggregátumok létrehozására, melyekben a részecskék relatív elrendeződése előre tervezett módon befolyásolható. A bemutatott *in situ* optikai mérések jelentősége abban áll, hogy akár egyedi nanorészecskék szintjén is lehetőség nyílik az önszerveződés során kialakuló struktúra meghatározására, illetve szerkezeti átrendeződések detektálására.

Nedveskémiail és nanofizikai módszerek kombinálásával viszonylag kis számú lépés mellett létrehozhatók olyan felületek, melyek nanostrukturáltsággal összefüggő nanofotonikai jelenségeknek köszönhetően felhasználhatók akár szenzorikail akár alapkutatási célokra. A határfelületi polimerrétegbe süllyesztett nanorészecskéken alapuló újfajta eljárással lehetséges precízen szabályozott geometriájú plazmonikus felületek, valamint Janus-típusú plazmonikus nanorészecskék létrehozása. Míg utóbbi részecskék rendkívül jól definiált szerkezetük miatt ideális modellrészecskék lehetnek önszerveződési és más fizikai-kémiail alapjelenségek tanulmányozásához, addig a határfelületi arany nanostrukturák a nagy lokális elektromágneses terek miatt optikai és optoelektronikai alapjelenségek vizsgálatára vagy jelerősítésre használhatók fel. A részecske-monorétegeken megvalósított száradási kísérletek pedig a nedveskémiail úton létrehozott összetett nanostrukturák létrehozásához adnak támpontot.

7 Tézisek

Nanorészecskék termikus manipulációja

1. Elsőként állítottuk elő arany nanorúd/mezopórusos szilika mag/héj nanorészecskék Langmuir- és Langmuir–Blodgett típusú filmjeit. A mag/héj részecskék a szilikabevonatnak köszönhetően gyengén kohezív filmet alkotnak a víz/levegő határfelületen. Mivel a szilikahéj megakadályozza a részecskék közötti plazmoncsatolást, a szilárd hordozós filmek kioltási spektruma a részecskék szintjén tervezhető. Optikai spektroszkópiai mérésekkel igazoltuk, hogy a szilikakéreg pórusai az oldatban lévő színezékmolekulák (Rodamin 6G) számára hozzáférhetőek, a mag/héj részecskék filmje által megkötött molekulák 62%-a a kéreg pórusaiban helyezkedik el.^{1T,2T}
2. Kísérletileg igazoltuk széles (300 °C – 900 °C) hőmérséklettartományban, hogy a szilárd hordozón kialakított, arany/mezopórusos szilika mag/héj nanorudak filmjeiben az arany magok deformációval szemben megmutatkozó stabilitása jelentősen nagyobb, mint a héj nélküli arany nanorudaké.^{3T} A kompozit részecskéknek arany olvadáspontja alatti hőkezelésével elsőként demonstráltuk, hogy gömb alakú mag/héj részecskékké alakíthatók – a folyamat során a szilikahéj követi a magrészecske alakváltozását.^{4T}
3. Megállapítottuk, hogy az aranyrészecske mezopórusos szilikahéjon belüli növekedése során a héj nélküli arany részecskékre vonatkozó növekedési szabályok érvényesek, így a hőkezeléssel előállított mag/héj gömbök rúd alakúvá növeszthetők. A növekedési folyamatnak a szilikahéj felrepedése szab határt.^{4T}
4. Elsőként demonstráltuk, hogy egy optikai csipesszel csapdázott nanorészecske folyadék-közegben felhasználható akusztikus források detektálására. Egy periodikus optotermális akusztikus forrás hatását vizsgálva a módszer érzékenységére -60 dB adódott.^{5T}

Nanorészecskék tömbfázisú klaszterképződése

5. Eljárást dolgoztunk ki polietilén-glikollal stabilizált arany diszperzók vizes közegű, kontrollált aggregáltatására. Az aggregáció mechanizmusát modellszámítások révén tanulmányoztuk, és megállapítottuk, hogy az aggregáció az adott hőmérsékleten – feltehetően – a stabilizáló polimerláncok konformációváltozása miatt a kölcsönhatási potenciál néhány kT -értékű minimumára vezethető vissza, ami a kialakuló aggregátumok kompakt és rendezett szerkezetét is magyarázza.^{6T,7T} Megállapítottuk továbbá, hogy a klaszterképződés kinetikája szabályozható, növekvő hőmérséklet és ionerősség hatására az aggregátumok mérete növelhető.^{9T}
6. Gömb alakú arany nanorészecskék aggregációja szempontjából releváns szerkezetek (láncok, valamint két illetve három dimenziós klaszterek) kioltási spektrumainak optikai szimulációi alapján megállapítottuk, hogy kizárólag optikai spektrum alapján nem lehet egyértelműen következtetni az aggregáció során létrejövő szerkezetre, mivel a különböző részecskeszámokhoz, távolságokhoz illetve elrendeződésekhez rendelhető domináns kioltási csúcsok nagymértékben átfedhetnek.^{8T}

Inhomogén felületi tulajdonságú nanorészecskék és részecske heterodimerek

7. Kétlépcsős felületmódosítással elsőként állítottunk elő olyan rúd alakú arany nanorészecskéket tömbfázisban, melyek vége ciszteaminnal, palást régiója mPEG-SH molekulákkal borított.^{10T,11T,12T} Végeselem szimulációval megmutattuk, hogy e rudak és gömb alakú nanorészecskék irányított önszerveződéssel létrehozott heterodimerjeinek szerkezetét alapvetően a rudak oldalán elhelyezkedő PEG-láncok által kifejtett sztérikus taszítás határozza meg.^{13T} Tömbfázisú, valamint egyedi heterodimerreken *in situ* megvalósított optikai mérésekkel és vonatkozó szimulációkkal rámutattunk, hogy a megfelelően felületmódosított nanorészecskékkel tervezett módon irányítható a gömbök bekötődése a rudak végeire, vagy palást régiójába.^{11T,13T}
8. Egyedi rúd/gömb heterodimerek mikrospektroszkópai és korrelatív elektronmikroszkópos vizsgálatával elsőként mutattuk ki, hogy a polarizációs irány függvényében mért szórási spektrumok alapján lehetséges a heterodimerek térbeli elrendeződésének pontosabb megállapítása, azaz

hogyan helyezkedik el. Optikai szimulációk segítségével rámutattunk, hogy ennek alapja a csatolt módusokhoz rendelhető dipólusok eltérő térbeli orientációja. Az elvet sikeresen alkalmaztuk annak demonstrálására, hogy az *in situ*, folyadékfázisban meghatározott heterodimer szerkezet a rendszer száradása során fellépő kapilláris kölcsönhatások következtében átrendeződhet.^{14T}

9. Elsőként mutattuk meg, hogyan változik egyedi arany nanorudak szórási spektruma, amennyiben a részecske olyan éles határvonalakon helyezkedik el, melynek két oldalán a hordozó dielektromos függvénye – ionimplantáció következményeként – eltérő. Rámutattunk, hogy a lokális közeg-inhomogenitás hatása az optikai tulajdonságokra elrendezés-függő. Amennyiben a nanorúd mindkét végén ugyanolyan felülettel érintkezik, a longitudinális szórási csúcs félértékszélessége arányosan változik a rudak alatti, laterális hordozó inhomogenitással. Ugyanakkor, ha a rúd csak egyik vége érintkezik az implantált régióval, a longitudinális csúcs félértékszélessége 1/3 rúdhossznyi átfedésnél már a végső értéket veszi fel.^{15T}
10. Új eljárást dolgoztunk ki olyan gömb alakú, arany/szilika mag/héj szerkezetű nanorészecskék előállítására, melyeken az egyébként összefüggő szilika héj az arany részecske felületének csak egy bizonyos hányadát borítja. A határfelületi módszer szilárd hordozón rögzített arany mag részecskék polimer vékonyréteggel történő részleges maszkolásán alapul. Az eljárással nanométeres skálán kontrollálható az arany magrészecske szilikahéjjal való borítottsága, a nedveskémiai szilikaleválasztás időtartamával pedig a héj vastagsága szabályozható.^{16T}
11. Elsőként használtuk fel egyedi arany nanorudak longitudinális szórási csúcsának félértékszélesség-változását annak tanulmányozására, hogyan befolyásolja a részecskék felületén inherensen jelenlévő kationos ligandumréteg (CTAB) kismolekulás tiolok (ciszteamin, 3-merkaptopropionsav) bekötődését. Megállapítottuk, hogy a CTAB-val azonos töltéselőjelű ciszteamin megfelelő koncentrációban alkalmazva képes leszorítani a CTAB-t a rudak felületéről, míg azonos koncentrációban alkalmazva az ellentétes töltéselőjelű 3-merkaptopropionsav stabilizálja a részecske felületén a CTAB réteget.^{17T}

Határfelületi arany nanostruktúrák

12. Kolloidkémiai és nanofizikai módszerek kombinálásával új eljárást dolgoztunk ki periodikus mintázatú, plazmonikus tulajdonságú határfelületi nanostruktúrák létrehozására.^{18T} Egy ilyen felület üregeibe Raman-aktív molekulákkal (4-merkatobenzoésav) felületmódosított nanorészecskéket ültetve kimutattuk, hogy az aranyfilm nanostrukturáltsága a Raman-szórás intenzitásának 25-szörös növekedését eredményezi.^{19T}
13. Valós szerkezeteket alapul véve optikai szimulációkkal megmutattuk, hogy arany/grafén heteroszerkezetekben a grafén Raman-szórásának intenzitásváltozása milyen kapcsolatban van az arany nanorészecskék közötti, plazmoncsatolásból eredő lokális térerősséggel, valamint azzal, hogy az aranyrészecskék rétegéhez illeszkedő grafénréteg milyen mértékben tölti ki az intenzív közeltérrel jellemezhető régiókat az aranyrészecskék között.^{20T}
14. Polietilén-glikollal felületmódosított, meghatározott méretű (18 és 65 nm), gömb alakú aranyrészecskéket alkalmazva elsőként állítottunk elő egyetlen részecskesorból álló gyűrűk kétdimenziós mintázatát kapilláris litográfiás technikával. Megmutattuk, hogy a mintázatok az egyedi templátrészecskék környezetében kialakuló folyadékhidak kialakulására vezethetők vissza, ezért elrendeződésük a templátrészecskék monorétegének szerkezetétől függ.^{21T}

8 Tézispontokhoz kapcsolódó saját publikációk

- 1T Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A.; Bársony, I. Langmuir–Blodgett Films of Gold/Silica Core/Shell Nanorods. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (23), 7002–7005. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.097>.
- 2T Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A. Langmuir-Blodgett Films of Gold Nanorods with Different Silica Shell Thicknesses. *Periodica Polytechnica-Chemical Engineering* **2015**, *59* (2), 104–110. <https://doi.org/10.3311/PPch.7596>.
- 3T Gergely-Fülöp, E.; Zámbo, D.; Deák, A. Thermal Stability of Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods with Different Aspect Ratios. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *148* (3), 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.069>.
- 4T Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A. Reversible Shape Transition: Plasmonic Nanorods in Elastic Nanocontainers. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141* (1), 343–347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.05.020>.
- 5T Ohlinger, A.; Deák, A.; Lutich, A. A.; Feldmann, J. Optically Trapped Gold Nanoparticle Enables Listening at the Microscale. *Physical Review Letters* **2012**, *108* (1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.018101>.
- 6T Stolarczyk, J. K.; Deák, A.; Brougham, D. F. Nanoparticle Clusters: Assembly and Control Over Internal Order, Current Capabilities, and Future Potential. *Advanced Materials* **2016**, *28* (27), 5400–5424. <https://doi.org/10.1002/adma.201505350>.
- 7T Zámbo, D.; Radnóci, G. Z.; Deák, A. Preparation of Compact Nanoparticle Clusters from Polyethylene Glycol-Coated Gold Nanoparticles by Fine-Tuning Colloidal Interactions. *Langmuir* **2015**, *31* (9), 2662–2668. <https://doi.org/10.1021/la504600j>.
- 8T Zámbo, D.; Deák, A. Optical Simulations of Self-Assembly Relevant Gold Aggregates: A Comparative Study. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering* **2016**, *60* (4), 244–251. <https://doi.org/10.3311/PPch.9101>.
- 9T Zámbo, D.; Pothorszky, Sz.; Brougham, D. F.; Deák, A. Aggregation Kinetics and Cluster Structure of Amino-PEG Covered Gold Nanoparticles. *RSC Adv.* **2016**, *6* (32), 27151–27157. <https://doi.org/10.1039/C6RA03902B>.
- 10T Striolo, A.; Kim, J.; Liz-Marzán, L.; Tadiello, L.; Pauly, M.; Murphy, C.; Roig, A.; Gracias, D.; Xia, Y.; Reguera, J.; Mueller, A.; Critchley, K.; Brust, M.; Scarabelli, L.; Mayer, M.; Thiele, M.; Buzza, M.; Deák, A.; Bago Rodriguez, A. M.; Kuttner, C.; Wolf, H.; Kay, E.; Stocco, A.; Portehault, D.; Mattoussi, H.; Heatley, K.; Kumacheva, E.; González, G.; Hanske, C.; Tong, W.; Tahir, M. N.; Abécassis, B.; Granick, S.; Duguet, E.; Synytska, A.; Velikov, K. Janus and Patchy Nanoparticles: General Discussion. *Faraday Discuss.* **2016**, *191*, 117–139. <https://doi.org/10.1039/C6FD90048H>.
- 11T Pothorszky, Sz.; Zámbo, D.; Deák, T.; Deák, A. Assembling Patchy Nanorods with Spheres: Limitations Imposed by Colloidal Interactions. *Nanoscale* **2016**, *8* (6), 3523–3529. <https://doi.org/10.1039/C5NR08014B>.
- 12T Szekrenyes, D. P.; Pothorszky, S.; Zambo, D.; Osváth, Z.; Deák, A. Investigation of Patchiness on Tip-Selectively Surface Modified Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (3), 1706–1710. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11211>.

- 13T Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Szekrényes, D.; Hajnal, Z.; Deák, A. Detecting Patchy Nanoparticle Assembly at the Single-Particle Level. *Nanoscale* **2017**, *9* (29), 10344–10349. <https://doi.org/10.1039/C7NR02623D>.
- 14T Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Deák, A. Detecting Spatial Rearrangement of Individual Gold Nanoparticle Heterodimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (19), 10146–10151. <https://doi.org/10.1039/C9CP01541H>.
- 15T Zolnai, Z.; Zámbo, D.; Osváth, Z.; Nagy, N.; Fried, M.; Németh, A.; Pothorszky, S.; Szekrényes, D. P.; Deák, A. Gold Nanorod Plasmon Resonance Damping Effects on a Nanopatterned Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (43), 24941–24948. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07521>.
- 16T Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Deák, A. Structural and Optical Properties of Gold/Silica “Mushroom” Particles Prepared by Interfacial Templating. *Particle & Particle Systems Characterization* **2017**, *34* (2), 1600291. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600291>.
- 17T Szekrényes, D. P.; Kovács, D.; Zolnai, Z.; Deák, A. Chemical Interface Damping as an Indicator for CTAB Replacement by Short-Chain Thiols on Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2020**, acs.jpcc.0c04629. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04629>.
- 18T Sepsi, Ö.; Pothorszky, S.; Nguyen, T. M.; Zámbo, D.; Ujhelyi, F.; Lenk, S.; Koppa, P.; Deák, A. Preparation and Characterization of Two-Dimensional Metallic Nanoparticle and Void Films Derived from a Colloidal Template Layer. *Optics Express* **2016**, *24* (2), A424. <https://doi.org/10.1364/OE.24.00A424>.
- 19T Zámbo, D.; Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Nagy, N.; Deák, A. SERS Activity of Reporter-Particle-Loaded Single Plasmonic Nanovoids. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (41), 23683–23690. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06716>.
- 20T Osváth, Z.; Deák, A.; Kertész, K.; Molnár, Gy.; Vértesy, G.; Zámbo, D.; Hwang, C.; Biró, L. P. The Structure and Properties of Graphene on Gold Nanoparticles. *Nanoscale* **2015**, *7* (12), 5503–5509. <https://doi.org/10.1039/C5NR00268K>.
- 21T Nagy, N.; Zámbo, D.; Pothorszky, S.; Gergely-Fülöp, E.; Deák, A. Identification of Dewetting Stages and Preparation of Single Chain Gold Nanoparticle Rings by Colloidal Lithography. *Langmuir* **2016**, *32* (4), 963–971. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04084>.

9 További szorosan kapcsolódó saját publikációk

- 1S Bohner, B.; Schuszter, G.; Nakanishi, H.; Zámbo, D.; Deák, A.; Horváth, D.; Tóth, Á.; Lagzi, I. Self-Assembly of Charged Nanoparticles by an Autocatalytic Reaction Front. *Langmuir* **2015**, *31* (44), 12019–12024. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03219>.
- 2S Zámbo, D.; Suzuno, K.; Pothorszky, S.; Bárdfalvy, D.; Holló, G.; Nakanishi, H.; Wang, D.; Ueyama, D.; Deák, A.; Lagzi, I. Self-Assembly of like-Charged Nanoparticles into Voronoi Diagrams. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (36), 25735–25740. <https://doi.org/10.1039/C6CP04297J>.
- 3S Nakanishi, H.; Deák, A.; Hólló, G.; Lagzi, I. Existence of a Precipitation Threshold in the Electrostatic Precipitation of Oppositely Charged Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (49), 16062–16066. <https://doi.org/10.1002/anie.201809779>.
- 4S Deschler, F.; Riedel, D.; Deák, A.; Ecker, B.; von Hauff, E.; Da Como, E. Imaging of Morphological Changes and Phase Segregation in Doped Polymeric Semiconductors. *Synthetic Metals* **2015**, *199*, 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.11.037>.
- 5S Osváth, Z.; Gergely-Fülöp, E.; Nagy, N.; Deák, A.; Nemes-Incze, P.; Jin, X.; Hwang, C.; Biró, L. P. Controlling the Nanoscale Rippling of Graphene with SiO₂ Nanoparticles. *Nanoscale* **2014**, *6* (11), 6030. <https://doi.org/10.1039/c3nr06885d>.
- 6S Piszter, G.; Kertész, K.; Molnár, G.; Pálinkás, A.; Deák, A.; Osváth, Z. Vapour Sensing Properties of Graphene-Covered Gold Nanoparticles. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1* (6), 2408–2415. <https://doi.org/10.1039/C9NA00110G>.

10 Hivatkozások

- (1) Fujiwara, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*; John Wiley & Sons: Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2007.
- (2) *Handbook of Ellipsometry*; Tompkins, H. G., Irene, E. A., Eds.; William Andrew Pub.; Springer: Norwich, NY ; Heidelberg, Germany, 2005.
- (3) Pogány, B. Über spezifischen Widerstand und optische Konstanten dünner Metallschichten. *Ann. Phys.* **1916**, *354* (5), 531–568. <https://doi.org/10.1002/andp.19163540503>.
- (4) Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. Surface Plasmon Subwavelength Optics. *Nature* **2003**, *424* (6950), 824–830. <https://doi.org/10.1038/nature01937>.
- (5) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2009.
- (6) Olmon, R. L.; Slovick, B.; Johnson, T. W.; Shelton, D.; Oh, S.-H.; Boreman, G. D.; Raschke, M. B. Optical Dielectric Function of Gold. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (23). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.235147>.
- (7) Barker, A. S. Optical Measurements of Surface Plasmons in Gold. *Phys. Rev. B* **1973**, *8* (12), 5418–5426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5418>.
- (8) Kelf, T.; Sugawara, Y.; Cole, R.; Baumberg, J.; Abdelsalam, M.; Cintra, S.; Mahajan, S.; Russell, A.; Bartlett, P. Localized and Delocalized Plasmons in Metallic Nanovoids. *Phys. Rev. B* **2006**, *74* (24). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245415>.
- (9) Foerster, B.; Rutten, J.; Pham, H.; Link, S.; Sönnichsen, C. Particle Plasmons as Dipole Antennas: State Representation of Relative Observables. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (33), 19116–19123. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06350>.
- (10) Sönnichsen, C. Plasmons in Metal Nanostructures. PhD Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, Munich, Germany, 2001.
- (11) Spesyvtseva, S. E. S.; Dholakia, K. Trapping in a Material World. *ACS Photonics* **2016**, *3* (5), 719–736. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00023>.
- (12) Urban, A. S.; Carretero-Palacios, S.; Lutich, A. A.; Lohmüller, T.; Feldmann, J.; Jäckel, F. Optical Trapping and Manipulation of Plasmonic Nanoparticles: Fundamentals, Applications, and Perspectives. *Nanoscale* **2014**, *6* (9), 4458. <https://doi.org/10.1039/c3nr06617g>.
- (13) Chen, H.; Shao, L.; Li, Q.; Wang, J. Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2679. <https://doi.org/10.1039/c2cs35367a>.
- (14) Taylor, A. B.; Zijlstra, P. Single-Molecule Plasmon Sensing: Current Status and Future Prospects. *ACS Sens.* **2017**, *2* (8), 1103–1122. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00382>.
- (15) Prodan, E. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **2003**, *302* (5644), 419–422. <https://doi.org/10.1126/science.1089171>.
- (16) Nordlander, P.; Oubre, C.; Prodan, E.; Li, K.; Stockman, M. I. Plasmon Hybridization in Nanoparticle Dimers. *Nano Lett.* **2004**, *4* (5), 899–903. <https://doi.org/10.1021/nl049681c>.

- (17) Deng, T.-S.; Parker, J.; Yifat, Y.; Shepherd, N.; Scherer, N. F. Dark Plasmon Modes in Symmetric Gold Nanoparticle Dimers Illuminated by Focused Cylindrical Vector Beams. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (48), 27662–27672. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10415>.
- (18) Yang, Z.-J.; Hao, Z.-H.; Lin, H.-Q.; Wang, Q.-Q. Plasmonic Fano Resonances in Metallic Nanorod Complexes. *Nanoscale* **2014**, *6* (10), 4985. <https://doi.org/10.1039/c3nr06502b>.
- (19) Foerster, B.; Joplin, A.; Kaefer, K.; Celiksoy, S.; Link, S.; Sönnichsen, C. Chemical Interface Damping Depends on Electrons Reaching the Surface. *ACS Nano* **2017**, *11* (3), 2886–2893. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b08010>.
- (20) Lee, S. Y.; Tsalu, P. V.; Kim, G. W.; Seo, M. J.; Hong, J. W.; Ha, J. W. Tuning Chemical Interface Damping: Interfacial Electronic Effects of Adsorbate Molecules and Sharp Tips of Single Gold Bipyramids. *Nano Lett.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00338>.
- (21) Foerster, B.; Spata, V. A.; Carter, E. A.; Sönnichsen, C.; Link, S. Plasmon Damping Depends on the Chemical Nature of the Nanoparticle Interface. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (3), eaav0704. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav0704>.
- (22) Antosiewicz, T. J.; Käll, M. A Multiscale Approach to Modeling Plasmonic Nanorod Biosensors. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (37), 20692–20701. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01897>.
- (23) Olson, J.; Dominguez-Medina, S.; Hoggard, A.; Wang, L.-Y.; Chang, W.-S.; Link, S. Optical Characterization of Single Plasmonic Nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (1), 40–57. <https://doi.org/10.1039/C4CS00131A>.
- (24) Siedentopf, H.; Zsigmondy, R. Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. *Ann. Phys.* **1902**, *315* (1), 1–39. <https://doi.org/10.1002/andp.19023150102>.
- (25) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology. *Gold Bull.* **2007**, *40* (4), 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (26) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.
- (27) Schulz, F.; Homolka, T.; Bastús, N. G.; Puntès, V.; Weller, H.; Vossmeier, T. Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2014**, *30* (35), 10779–10784. <https://doi.org/10.1021/la503209b>.
- (28) Ziegler, C.; Eychmüller, A. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 Nm. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (11), 4502–4506. <https://doi.org/10.1021/jp1106982>.
- (29) Xia, H.; Xiahou, Y.; Zhang, P.; Ding, W.; Wang, D. Revitalizing the Frens Method To Synthesize Uniform, Quasi-Spherical Gold Nanoparticles with Deliberately Regulated Sizes from 2 to 330 Nm. *Langmuir* **2016**, *32* (23), 5870–5880. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01312>.
- (30) Park, J.-W.; Shumaker-Parry, J. S. Structural Study of Citrate Layers on Gold Nanoparticles: Role of Intermolecular Interactions in Stabilizing Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (5), 1907–1921. <https://doi.org/10.1021/ja4097384>.

- (31) Burrows, N. D.; Lin, W.; Hinman, J. G.; Dennison, J. M.; Vartanian, A. M.; Abadeer, N. S.; Grzincic, E. M.; Jacob, L. M.; Li, J.; Murphy, C. J. Surface Chemistry of Gold Nanorods. *Langmuir* **2016**, *32* (39), 9905–9921. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02706>.
- (32) Lohse, S. E.; Murphy, C. J. The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (8), 1250–1261. <https://doi.org/10.1021/cm303708p>.
- (33) Walsh, M. J.; Barrow, S. J.; Tong, W.; Funston, A. M.; Etheridge, J. Symmetry Breaking and Silver in Gold Nanorod Growth. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 715–724. <https://doi.org/10.1021/nn506155r>.
- (34) Walsh, M. J.; Tong, W.; Katz-Boon, H.; Mulvaney, P.; Etheridge, J.; Funston, A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (12), 2925–2935. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313>.
- (35) Tong, W.; Walsh, M. J.; Mulvaney, P.; Etheridge, J.; Funston, A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (6), 3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343>.
- (36) Pazos-Perez, N.; Garcia de Abajo, F. J.; Fery, A.; Alvarez-Puebla, R. A. From Nano to Micro: Synthesis and Optical Properties of Homogeneous Spheroidal Gold Particles and Their Superlattices. *Langmuir* **2012**, *28* (24), 8909–8914. <https://doi.org/Ziegler>.
- (37) Meena, S. K.; Sulpizi, M. From Gold Nanoseeds to Nanorods: The Microscopic Origin of the Anisotropic Growth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (39), 11960–11964. <https://doi.org/10.1002/anie.201604594>.
- (38) Janicek, B. E.; Hinman, J. G.; Hinman, J. J.; Bae, S. hyun; Wu, M.; Turner, J.; Chang, H.-H.; Park, E.; Lawless, R.; Suslick, K. S.; Murphy, C. J.; Huang, P. Y. Quantitative Imaging of Organic Ligand Density on Anisotropic Inorganic Nanocrystals. *Nano Lett.* **2019**, *19* (9), 6308–6314. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02434>.
- (39) Caswell, K. K.; Wilson, J. N.; Bunz, U. H. F.; Murphy, C. J. Preferential End-to-End Assembly of Gold Nanorods by Biotin–Streptavidin Connectors. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (46), 13914–13915. <https://doi.org/10.1021/ja037969i>.
- (40) Nie, Z.; Fava, D.; Kumacheva, E.; Zou, S.; Walker, G. C.; Rubinstein, M. Self-Assembly of Metal–Polymer Analogues of Amphiphilic Triblock Copolymers. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (8), 609–614. <https://doi.org/10.1038/nmat1954>.
- (41) Chen, G.; Gibson, K. J.; Liu, D.; Rees, H. C.; Lee, J.-H.; Xia, W.; Lin, R.; Xin, H. L.; Gang, O.; Weizmann, Y. Regioselective Surface Encoding of Nanoparticles for Programmable Self-Assembly. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (2), 169–174. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0231-1>.
- (42) Pensa, E.; Cortés, E.; Corthey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. A.; Salvarezza, R. C. The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (8), 1183–1192. <https://doi.org/10.1021/ar200260p>.
- (43) Indrasekara, A. S. D. S.; Wadams, R. C.; Fabris, L. Ligand Exchange on Gold Nanorods: Going Back to the Future. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31* (8), 819–838. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400006>.

- (44) Zhong, L.; Zhou, X.; Bao, S.; Shi, Y.; Wang, Y.; Hong, S.; Huang, Y.; Wang, X.; Xie, Z.; Zhang, Q. Rational Design and SERS Properties of Side-by-Side, End-to-End and End-to-Side Assemblies of Au Nanorods. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (38), 14448. <https://doi.org/10.1039/c1jm11193k>.
- (45) Tan, S. F.; Anand, U.; Mirsaidov, U. Interactions and Attachment Pathways between Functionalized Gold Nanorods. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 1633–1640. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07398>.
- (46) Wang, F.; Cheng, S.; Bao, Z.; Wang, J. Anisotropic Overgrowth of Metal Heterostructures Induced by a Site-Selective Silica Coating. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (39), 10344–10348. <https://doi.org/10.1002/anie.201304364>.
- (47) Gorelikov, I.; Matsuura, N. Single-Step Coating of Mesoporous Silica on Cetyltrimethyl Ammonium Bromide-Capped Nanoparticles. *Nano Lett.* **2008**, *8* (1), 369–373. <https://doi.org/10.1021/nl0727415>.
- (48) Fernández-López, C.; Mateo-Mateo, C.; Álvarez-Puebla, R. A.; Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir* **2009**, *25* (24), 13894–13899. <https://doi.org/10.1021/la9016454>.
- (49) Nooney, R. I.; Thirunavukkarasu, D.; Chen, Y.; Josephs, R.; Ostafin, A. E. Self-Assembly of Mesoporous Nanoscale Silica/Gold Composites. *Langmuir* **2003**, *19* (18), 7628–7637. <https://doi.org/10.1021/la034522e>.
- (50) Chang, Y.-T.; Liao, P.-Y.; Sheu, H.-S.; Tseng, Y.-J.; Cheng, F.-Y.; Yeh, C.-S. Near-Infrared Light-Responsive Intracellular Drug and siRNA Release Using Au Nanoensembles with Oligonucleotide-Capped Silica Shell. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (25), 3309–3314. <https://doi.org/10.1002/adma.201200785>.
- (51) Angelomé, P. C.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Zelcer, A.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Liz-Marzán, L. M. Growth and Branching of Gold Nanoparticles through Mesoporous Silica Thin Films. *Nanoscale* **2012**, *4* (3), 931–939. <https://doi.org/10.1039/C2NR11547F>.
- (52) Buffat, Ph.; Borel, J.-P. Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles. *Phys. Rev. A* **1976**, *13* (6), 2287–2298. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2287>.
- (53) Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z.; Meisel, D. Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (10), 2312–2317. <https://doi.org/10.1021/ja017281a>.
- (54) Taylor, A. B.; Siddiquee, A. M.; Chon, J. W. M. Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion. *ACS Nano* **2014**, *8* (12), 12071–12079. <https://doi.org/10.1021/nn5055283>.
- (55) Liu, Y.; Mills, E. N.; Composto, R. J. Tuning Optical Properties of Gold Nanorods in Polymer Films through Thermal Reshaping. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (18), 2704. <https://doi.org/10.1039/b901782h>.
- (56) Ng, K. C.; Cheng, W. Fine-Tuning Longitudinal Plasmon Resonances of Nanorods by Thermal Reshaping in Aqueous Media. *Nanotechnology* **2012**, *23* (10), 105602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/10/105602>.

- (57) Petrova, H.; Perez Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Hartland, G. V.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P. On the Temperature Stability of Gold Nanorods: Comparison between Thermal and Ultrafast Laser-Induced Heating. *Phys Chem Chem Phys* **2006**, *8* (7), 814–821. <https://doi.org/10.1039/B514644E>.
- (58) Chen, L.-C.; Wei, C.-W.; Souris, J. S.; Cheng, S.-H.; Chen, C.-T.; Yang, C.-S.; Li, P.-C.; Lo, L.-W. Enhanced Photoacoustic Stability of Gold Nanorods by Silica Matrix Confinement. *J. Biomed. Opt.* **2010**, *15* (1), 016010. <https://doi.org/10.1117/1.3292574>.
- (59) Chen, Y.-S.; Frey, W.; Kim, S.; Homan, K.; Kruizinga, P.; Sokolov, K.; Emelianov, S. Enhanced Thermal Stability of Silica-Coated Gold Nanorods for Photoacoustic Imaging and Image-Guided Therapy. *Opt. Express* **2010**, *18* (9), 8867. <https://doi.org/10.1364/OE.18.008867>.
- (60) Albrecht, W.; Deng, T.-S.; Goris, B.; van Huis, M. A.; Bals, S.; van Blaaderen, A. Single Particle Deformation and Analysis of Silica-Coated Gold Nanorods before and after Femtosecond Laser Pulse Excitation. *Nano Lett.* **2016**, *16* (3), 1818–1825. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04851>.
- (61) Omura, N.; Uechi, I.; Yamada, S. Comparison of Plasmonic Sensing between Polymer- and Silica-Coated Gold Nanorods. *Anal. Sci.* **2009**, *25* (2), 255–259. <https://doi.org/10.2116/analsci.25.255>.
- (62) Parsegian, V. A. *Van Der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*; Cambridge University Press: New York, 2006.
- (63) Parsegian, V. A.; Weiss, G. H. Spectroscopic Parameters for Computation of van Der Waals Forces. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81* (1), 285–289.
- (64) Stolarczyk, J. K.; Deák, A.; Brougham, D. F. Nanoparticle Clusters: Assembly and Control Over Internal Order, Current Capabilities, and Future Potential. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (27), 5400–5424. <https://doi.org/10.1002/adma.201505350>.
- (65) Novotny, L.; Henkel, C. Van Der Waals versus Optical Interaction between Metal Nanoparticles. *Opt. Lett.* **2008**, *33* (9), 1029. <https://doi.org/10.1364/OL.33.001029>.
- (66) Stenhammar, J.; Linse, P.; Wennerström, H.; Karlström, G. An Exact Calculation of the van Der Waals Interaction between Two Spheres of Classical Dipolar Fluid. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (42), 13372–13380. <https://doi.org/10.1021/jp105754t>.
- (67) Sharp, K. A.; Honig, B. Calculating Total Electrostatic Energies with the Nonlinear Poisson-Boltzmann Equation. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (19), 7684–7692.
- (68) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, MA, 2011.
- (69) Zheng, Y.; Rosa, L.; Thai, T.; Ng, S. H.; Gómez, D. E.; Ohshima, H.; Bach, U. Asymmetric Gold Nanodimer Arrays: Electrostatic Self-Assembly and SERS Activity. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (1), 240–249. <https://doi.org/10.1039/C4TA05307A>.
- (70) Likos, C. N.; Vaynberg, K. A.; Löwen, H.; Wagner, N. J. Colloidal Stabilization by Adsorbed Gelatin. *Langmuir* **2000**, *16* (9), 4100–4108. <https://doi.org/10.1021/la991142d>.
- (71) Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. *Particles at Fluids Interfaces and Membranes: Attachment of Colloid Particles and Proteins to Interfaces and Formation of Two-Dimensional Arrays*; Studies in interface science; Elsevier: Amsterdam ; New York, 2001.

- (72) Kralchevsky, P. A.; Nagayama, K. Capillary Interactions between Particles Bound to Interfaces, Liquid Films and Biomembranes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85* (2–3), 145–192. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00016-0).
- (73) Klotsa, D.; Jack, R. L. Predicting the Self-Assembly of a Model Colloidal Crystal. *Soft Matter* **2011**, *7* (13), 6294. <https://doi.org/10.1039/c1sm05456b>.
- (74) Mihut, A. M.; Stenqvist, B.; Lund, M.; Schurtenberger, P.; Crassous, J. J. Assembling Oppositely Charged Lock and Key Responsive Colloids: A Mesoscale Analog of Adaptive Chemistry. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (9), e1700321.
- (75) Walker, D. A.; Wilmer, C. E.; Kowalczyk, B.; Bishop, K. J. M.; Grzybowski, B. A. Precision Assembly of Oppositely and Like-Charged Nanoobjects Mediated by Charge-Induced Dipole Interactions. *Nano Lett.* **2010**, *10* (6), 2275–2280. <https://doi.org/10.1021/nl1012079>.
- (76) Baumberg, J. J.; Kelf, T. A.; Sugawara, Y.; Cintra, S.; Abdelsalam, M. E.; Bartlett, P. N.; Russell, A. E. Angle-Resolved Surface-Enhanced Raman Scattering on Metallic Nanostructured Plasmonic Crystals. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2262–2267. <https://doi.org/10.1021/nl051618f>.
- (77) Reineck, P.; Brick, D.; Mulvaney, P.; Bach, U. Plasmonic Hot Electron Solar Cells: The Effect of Nanoparticle Size on Quantum Efficiency. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (20), 4137–4141. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b01884>.
- (78) Thomann, I.; Pinaud, B. A.; Chen, Z.; Clemens, B. M.; Jaramillo, T. F.; Brongersma, M. L. Plasmon Enhanced Solar-to-Fuel Energy Conversion. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3440–3446. <https://doi.org/10.1021/nl201908s>.
- (79) Lal, N. N.; Soares, B. F.; Sinha, J. K.; Huang, F.; Mahajan, S.; Bartlett, P. N.; Greenham, N. C.; Baumberg, J. J. Enhancing Solar Cells with Localized Plasmons in Nanovoids. *Opt. Express* **2011**, *19* (12), 11256. <https://doi.org/10.1364/OE.19.011256>.
- (80) Song, L.; Huang, Y.; Nie, Z.; Chen, T. Macroscopic Two-Dimensional Monolayer Films of Gold Nanoparticles: Fabrication Strategies, Surface Engineering and Functional Applications. *Nanoscale* **2020**, *12* (14), 7433–7460. <https://doi.org/10.1039/C9NR09420B>.
- (81) Ohno, K.; Koh, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Fabrication of Ordered Arrays of Gold Nanoparticles Coated with High-Density Polymer Brushes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (24), 2751–2754. <https://doi.org/10.1002/anie.200250850>.
- (82) Tao, A.; Sinsersuksakul, P.; Yang, P. Tunable Plasmonic Lattices of Silver Nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2* (7), 435–440. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.189>.
- (83) Deák, A. Nanoparticulate Langmuir and Langmuir-Blodgett films: preparation and characterisation. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, 2007.
- (84) Hohenester, U.; Trügler, A. MNPBEM – A Matlab Toolbox for the Simulation of Plasmonic Nanoparticles. *Comput. Phys. Commun.* **2012**, *183* (2), 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.09.009>.
- (85) Johnson, P. B.; Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B* **1972**, *6* (12), 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.

- (86) Waxenegger, J.; Trügler, A.; Hohenester, U. Plasmonics Simulations with the MNPBEM Toolbox: Consideration of Substrates and Layer Structures. *Comput. Phys. Commun.* **2015**, *193*, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.03.023>.
- (87) Crut, A.; Maioli, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F. Optical Absorption and Scattering Spectroscopies of Single Nano-Objects. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (11), 3921. <https://doi.org/10.1039/c3cs60367a>.
- (88) Tolnai, G.; Agod, A.; Kabai-Faix, M.; Kovács, A. L.; Ramsden, J. J.; Hórvölgyi, Z. Evidence for Secondary Minimum Flocculation of Stöber Silica Nanoparticles at the Air–Water Interface: Film Balance Investigations and Computer Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (40), 11109–11116. <https://doi.org/10.1021/jp0344949>.
- (89) Gergely-Fülöp, E. Arany Nanorészecskés Szerkezetek. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, 2014.
- (90) Nagy, N.; Pap, A. E.; Horvath, E.; Volk, J.; Barsony, I.; Deak, A.; Horvolgyi, Z. Large Area Self-Assembled Masking for Photonic Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (6). <https://doi.org/10.1063/1.2335668>.
- (91) Fu, Q.; Rao, G. V. R.; Ista, L. K.; Wu, Y.; Andrzejewski, B. P.; Sklar, L. A.; Ward, T. L.; López, G. P. Control of Molecular Transport Through Stimuli-Responsive Ordered Mesoporous Materials. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (15), 1262–1266. <https://doi.org/10.1002/adma.200305165>.
- (92) Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J. Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24* (10), 5233–5237. <https://doi.org/10.1021/la800305j>.
- (93) Zijlstra, P.; Chon, J. W. M.; Gu, M. White Light Scattering Spectroscopy and Electron Microscopy of Laser Induced Melting in Single Gold Nanorods. *Phys Chem Chem Phys* **2009**, *11*, 5915–5921.
- (94) Baffou, G.; Quidant, R. Thermo-Plasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nano-Sources of Heat. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7* (2), 171–187. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200003>.
- (95) Jauffred, L.; Samadi, A.; Klingberg, H.; Bendix, P. M.; Oddershede, L. B. Plasmonic Heating of Nanostructures. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (13), 8087–8130. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00738>.
- (96) Ba, H. Plasmonic Heating of Gold Nanoparticles in an Optical Trap and on the Cell Membrane. PhD Thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München, Munich, Germany, 2012.
- (97) Hansen, P. M.; Bhatia, V. K.; Harrit, N.; Oddershede, L. Expanding the Optical Trapping Range of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2005**, *5* (10), 1937–1942. <https://doi.org/10.1021/nl051289r>.
- (98) Dziedzic, J. M.; Bjorkholm, J. E.; Chu, S. Observation of a Single-Beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles. 3.
- (99) Albaladejo, S.; Marqués, M. I.; Laroche, M.; Sáenz, J. J. Scattering Forces from the Curl of the Spin Angular Momentum of a Light Field. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (11), 113602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.113602>.

- (100) Urban, A. S.; Lutich, A. A.; Stefani, F. D.; Feldmann, J. Laser Printing Single Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **2010**, *10* (12), 4794–4798. <https://doi.org/10.1021/nl1030425>.
- (101) Tong, L.; Miljković, V. D.; Johansson, P.; Käll, M. Plasmon Hybridization Reveals the Interaction between Individual Colloidal Gold Nanoparticles Confined in an Optical Potential Well. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4505–4508. <https://doi.org/10.1021/nl1036116>.
- (102) Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511794193>.
- (103) Kirchner, S. R.; Nedev, S.; Carretero-Palacios, S.; Mader, A.; Opitz, M.; Lohmüller, T.; Feldmann, J. Direct Optical Monitoring of Flow Generated by Bacterial Flagellar Rotation. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (9), 093701. <https://doi.org/10.1063/1.4867196>.
- (104) Kenkare, P. U.; Hall, C. K. Modeling of Phase Separation in PEG–Salt Aqueous Two-Phase Systems. *AIChE J.* **1996**, *42* (12), 3508–3522.
- (105) Backmann, N.; Kappeler, N.; Braun, T.; Huber, F.; Lang, H.-P.; Gerber, C.; Lim, R. Y. H. Sensing Surface PEGylation with Microcantilevers. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 3–13. <https://doi.org/10.3762/bjnano.1.2>.
- (106) Lim, R. Y. H.; Deng, J. Interaction Forces and Reversible Collapse of a Polymer Brush-Gated Nanopore. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 2911–2918. <https://doi.org/10.1021/nn900152m>.
- (107) Taylor, R. W.; Esteban, R.; Mahajan, S.; Coulston, R.; Scherman, O. A.; Aizpurua, J.; Baumberg, J. J. Simple Composite Dipole Model for the Optical Modes of Strongly-Coupled Plasmonic Nanoparticle Aggregates. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (47), 25044–25051. <https://doi.org/10.1021/jp308986c>.
- (108) Pothorszky, S. Régió-Szelektíven Felületmódosított Arany Nanorészecskék Tervezett Előállítás, Vizsgálata És Önszerveződése. PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, 2017.
- (109) Zijlstra, P.; Paulo, P. M. R.; Yu, K.; Xu, Q.-H.; Orrit, M. Chemical Interface Damping in Single Gold Nanorods and Its Near Elimination by Tip-Specific Functionalization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (33), 8352–8355. <https://doi.org/10.1002/anie.201202318>.
- (110) Almog, I. F.; Bradley, M. S.; Bulovic, V. The Lorentz Oscillator and Its Applications. In *6.007 Electromagnetic Energy: From Motors to Lasers*; MIT OpenCourseWare; 2011.
- (111) Shao, L.; Fang, C.; Chen, H.; Man, Y. C.; Wang, J.; Lin, H.-Q. Distinct Plasmonic Manifestation on Gold Nanorods Induced by the Spatial Perturbation of Small Gold Nanospheres. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1424–1430. <https://doi.org/10.1021/nl2041063>.
- (112) Lloyd, J. A.; Ng, S. H.; Davis, T. J.; Gómez, D. E.; Bach, U. Size Selective Adsorption of Gold Nanoparticles by Electrostatic Assembly. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (4), 2437–2443. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10218>.
- (113) Knight, M. W.; Wu, Y.; Lassiter, J. B.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Substrates Matter: Influence of an Adjacent Dielectric on an Individual Plasmonic Nanoparticle. *Nano Lett.* **2009**, *9* (5), 2188–2192. <https://doi.org/10.1021/nl900945q>.
- (114) Qin, F.; Cui, X.; Ruan, Q.; Lai, Y.; Wang, J.; Ma, H.; Lin, H.-Q. Role of Shape in Substrate-Induced Plasmonic Shift and Mode Uncovering on Gold Nanocrystals. *Nanoscale* **2016**, *8* (40), 17645–17657. <https://doi.org/10.1039/C6NR06387J>.

- (115) Nagy, N.; Zolnai, Z.; Fülöp, E.; Deák, A.; Bársony, I. Tunable Ion-Swelling for Nanopatterning of Macroscopic Surfaces: The Role of Proximity Effects. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *259*, 331–337. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.045>.
- (116) Miyanohta, R.; Matsushita, T.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Akamatsu, K. A Facile Template Synthesis of Asymmetric Gold Silica Heteronanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *416*, 147–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.10.055>.
- (117) Chen, T.; Chen, G.; Xing, S.; Wu, T.; Chen, H. Scalable Routes to Janus Au–SiO₂ and Ternary Ag–Au–SiO₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (13), 3826–3828. <https://doi.org/10.1021/cm101155v>.
- (118) Cole, R. M.; Baumberg, J. J.; Garcia de Abajo, F. J.; Mahajan, S.; Abdelsalam, M.; Bartlett, P. N. Understanding Plasmons in Nanoscale Voids. *Nano Lett.* **2007**, *7* (7), 2094–2100. <https://doi.org/10.1021/nl0710506>.
- (119) Ni, W.; Mosquera, R. A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M. Evidence for Hydrogen-Bonding-Directed Assembly of Gold Nanorods in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (8), 1181–1185. <https://doi.org/10.1021/jz1002154>.
- (120) Huang, F. M.; Wilding, D.; Speed, J. D.; Russell, A. E.; Bartlett, P. N.; Baumberg, J. J. Dressing Plasmons in Particle-in-Cavity Architectures. *Nano Lett.* **2011**, *11* (3), 1221–1226. <https://doi.org/10.1021/nl104214c>.
- (121) Vakarelski, I. U.; Marston, J. O.; Thoroddsen, S. T. Foam-Film-Stabilized Liquid Bridge Networks in Evaporative Lithography and Wet Granular Matter. *Langmuir* **2013**, *29* (16), 4966–4973. <https://doi.org/10.1021/la400662n>.
- (122) Flauraud, V.; Mastrangeli, M.; Bernasconi, G. D.; Butet, J.; Alexander, D. T. L.; Shahrabi, E.; Martin, O. J. F.; Brugger, J. Nanoscale Topographical Control of Capillary Assembly of Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2016**. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.179>.
- (123) Chen, T.; Reinhard, B. M. Assembling Color on the Nanoscale: Multichromatic Switchable Pixels from Plasmonic Atoms and Molecules. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (18), 3522–3527. <https://doi.org/10.1002/adma.201506179>.
- (124) Hamon, C.; Novikov, S.; Scarabelli, L.; Basabe-Desmonts, L.; Liz-Marzán, L. M. Hierarchical Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Patterned Plasmonic Nanostructures. *ACS Nano* **2014**, *8* (10), 10694–10703. <https://doi.org/10.1021/nn504407z>.
- (125) Thiele, U.; Vancea, I.; Archer, A. J.; Robbins, M. J.; Frastia, L.; Stannard, A.; Pauliac-Vaujour, E.; Martin, C. P.; Blunt, M. O.; Moriarty, P. J. Modelling Approaches to the Dewetting of Evaporating Thin Films of Nanoparticle Suspensions. *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21* (26), 264016. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/26/264016>.
- (126) Georgiadis, A.; Routh, A. F.; Murray, M. W.; Keddie, J. L. Bespoke Periodic Topography in Hard Polymer Films by Infrared Radiation-Assisted Evaporative Lithography. *Soft Matter* **2011**, *7* (23), 11098–11102. <https://doi.org/10.1039/C1SM06527K>.