

استفاده از فنیل آلانین در تهیه نانو ذرات طلا و بررسی پایداری نانو ذرات پوشیده شده با سدیم دو دسیل سولفات

داود زارع*

باشگاه پژوهشگران جوان، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، ایران

عظیم اکبرزاده

بخش پایلوت بیوتکنولوژی، انستیتو پاستور ایران، تهران، ایران

شهرام تنگستانی نژاد، مجید مقدم

گروه شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

محمد اطیابی، علی فرهنگی

پایلوت بیوتکنولوژی، انستیتو پاستور ایران، تهران، ایران

رحمت الله رحیمی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

نسیم برارپور

پایلوت بیوتکنولوژی، انستیتو پاستور ایران، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق روش تهیه نانو ذره های طلا با روش شیمیایی و با استفاده از ال-فنیل آلانین به عنوان عامل کاهنده مورد بررسی قرار گرفته است. پیش ماده مورد استفاده برای تولید این ذره ها تتراکلرید طلا سه آبه بوده و به منظور پایدار کردن این ذره ها از سدیم دو دسیل سولفات استفاده شده است. نانو ذره های طلای بدست آمده توسط سه تکنیک طیف سنجی فرابنفش-مرئی، تفرق دینامیکی نور و میکروسکوپ الکترونی عبوری، شناسایی شده و نیز اندازه و شکل آنها مشخص گردید، که نتایج بدست آمده نشان داد اندازه این ذره ها بین ۲۰-۵ نانومتر و دارای شکلی کروی بودند؛ همچنین وجود باند جذبی متقارن با بیشینه جذب ۵۳۳ نانومتر حاکی از تشکیل این ذره ها بود. در این مقاله به بررسی پایداری نانو ذره های طلا در حضور پایدار کننده و بدون حضور آن پرداخته شده که نتایج

بیانگر پایداری این ذره‌ها به مدت یک هفته بدون حضور پایدار کننده و پایداری ۲۱ روزه در حضور پایدار کننده بود.

واژه های کلیدی: نانو ذره‌های طلا، کاهش شیمیایی، ال- فنیل آلانین، پایداری

مقدمه

مرور مطالب منتشر شده در رابطه با تحقیقات و کاربردهای فناوری نانو، حاکی از استفاده گسترده از طلا در صنایع مختلف می‌باشد. سؤال این است که، چه خصوصیتی طلا را به عنوان یک ماده ایده‌آل برای چنین کاربردهای گسترده‌ای مطرح می‌کند؟ خنثی بودن طلا و مقاومت آن در مقابل اکسیداسیون سطحی یکی از خصوصیات مهم این ماده است. همچنین خواص اپتیکی طلا در مقیاس نانو بسیار جالب است، به علاوه در حال حاضر ثابت شده است که نانو ذره‌های طلا در تعدادی از واکنش‌های مهم تجاری بصورت کاتالیتیکی فعال بوده و دارای شیمی سطح مناسبی برای الحاق ملکول‌های گوگرد، نظیر تیول‌ها، می‌باشند که منجر به آرایش از پایین به بالا در ساختارهای مفید و موردنظر می‌گردند. براساس این خصوصیات بی‌نظیر، کاربردهای جدید فناوری نانو با استفاده از طلا در حال گسترش است. این کاربردها شامل کشاورزی، مواد و تجهیزات الکترونیکی، کاربردهای نظامی، معالجه سرطان و تکنیک‌های داروهای زیستی، کاتالیست‌های جدید برای کنترل آلودگی، پیل‌های سوختی و فرآیندهای شیمیایی می‌باشد. (۱-۴)

طلا در حالت توده‌ای یک فلز زردرنگ، نرم، خنثی با ساختار مکعب مراکز وجوه پر fcc^۱ و دمای ذوب ۱۰۶۸°C می‌باشد. اما طلا در مقیاس نانو، خصوصیات و ویژگی‌هایی را بروز می‌دهد که آن را تبدیل به فلز مهمی در فرآیندها و محصولات متعدد فناوری نانو، می‌سازد. این نانوذره‌ها در زمینه‌های کشاورزی، الکترونیک، کاتالیزور، رنگ‌ها، پوشش‌دهی و داروهای زیستی کاربردهای زیادی داشته که در ادامه به تعدادی از آنها پرداخته شده است. (۵-۶)

از جمله مسائل دیگری که اهمیت تولید نانوذره‌های طلا را مشخص می‌کند، استفاده از این ذره‌ها به منظور ایجاد روش‌های نوین برای تشخیص انواع بیماری‌های ژنتیکی و پاتوژنیک می‌باشد؛ که معمولاً در این موارد از اتصال رشته‌های DNA به نانوذره‌های طلا و نیز اتصال آنتی‌بادی آنتی‌ژن بیماری‌ها به این نانوذره‌های استفاده می‌کنند. (۷-۸)

همچنین، با توجه به فعالیت بالای نانوذره‌های طلا و تمایل آنها به اتصال با زیست مولکول‌ها و درشت مولکول‌ها، می‌توان کاربردهای متعددی را برای این ذره‌ها در نظر گرفت^(۹-۱۰)؛ همچنین می‌توان با استفاده از نانوذره‌های طلا و اتصال این ذره‌ها به پپتیدها، پروتئین‌ها، DNAها و پلیمرهای زیست شیمیایی، کمپلکس‌ها و مواد جدیدی را تولید نمود که در شناسایی بیماری‌های مختلف و کاربردهای متعدد پزشکی مورد استفاده قرار گیرد. (۱۱-۱۳)

برای تهیه نانوذره‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد، که از این طریق می‌توان ذره‌هایی با ویژگی‌های خاص تولید نمود. اما در حالت کلی می‌توان گفت اندازه، شکل و توزیع نانوذره‌ها مهم‌ترین عوامل مورد توجه پژوهشگران در تهیه نانوذره‌ها محسوب می‌شود. از جمله روش‌های تهیه نانوذره‌های طلا، روش کاهش شیمیایی^۱ است که در این روش، به منظور کاهش یون‌های طلا از یک کاهنده استفاده می‌شود؛ تا به حال از کاهنده‌های آلی و معدنی متعددی از قبیل سدیم/پتاسیم بورهیدرات^(۱۴)، هیدرازین^(۱۵)، نمک‌های تارتارات^(۱۶)، سدیم سترات^(۱۷) و اسکوربیک اسید^(۱۹)-^(۱۸)، جهت کاهش و تولید نانوذره‌های طلا استفاده شده است. استفاده از اسید آمینه‌ها نیز به منظور تهیه نانوذره‌های طلا و پلاتین در مواردی گزارش شده است که در قسمت بحث و نتایج بیشتر بدین موضوع پرداخته می‌شود؛ یکی از روش‌های تهیه نانوذره‌های طلا روش ترکویج می‌باشد که این تحقیق با بهینه کردن این روش، استفاده از یک اسید آمینه (ال-فنیل آلانین) را بعنوان کاهش دهنده معرفی می‌نماید؛ که موضوعی نو و جدید در تهیه نانوذره‌های طلاست^(۲۰-۲۱)؛ همچنین پایدارکننده‌های مختلفی در تهیه نانوذره‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که می‌توان به پلیمرهایی مثل پلی اتیلن گلیکول (با جرم‌های مولکولی مختلف)^(۲۲-۲۳)، پلی‌وینیل‌الکل [۲۴]، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (با جرم‌های مولکولی مختلف)^(۲۵-۲۶) و سورفکتانت‌هایی از قبیل سدیم دودسیل سولفات^(۲۵-۲۶)، توئین^{۲۸}، تریتون^۳ و کربوهیدرات‌هایی از قبیل کیتوسان^(۲۸) اشاره کرد.

لذا با توجه به اهمیت اندازه ذره‌ها و توزیع مناسب آن‌ها و همچنین کاربردی که برای این ذره‌ها در نظر است (نانوپزشکی و نانوزیست فناوری) استفاده از ال-فنیل آلانین به منظور کاهش یون‌های طلا و تولید نانوذره‌های طلا مورد نظر قرار گرفت؛ که گزینه مناسبی برای کاربرد این ذره‌ها در تحقیقات پزشکی و زیست فناوری خواهد بود. در این تحقیق علاوه بر تولید به منظور پایدار نمودن این ذره‌ها برای مدت طولانی از سدیم دو سولفات^۵ (SDS) بعنوان پایدار کننده استفاده گردیده، که به عوامل مختلف در پایداری این ذره‌ها در این مقاله پرداخته می‌شود.

مواد و روشها

مواد

تتراکلروآئوریک اسید سه آبه^۶، ال-فنیل آلانین، سدیم دودسیل سولفات که از شرکت مرک آلمان تهیه شده- اند؛ لازم به ذکر است در تمام مراحل این آزمایش از آب یون زدایی شده استفاده شده است.

سنتز نانو ذره ها طلا

به منظور تهیه نانوذره‌ها بایستی از ظروف شیشه‌ای که همگی توسط محلول تازه‌ی تیزاب سلطانی (نسبت ۱ به ۳ از سولفوریک اسید و نیتریک اسید) شستشو داده شده‌اند استفاده شود.

- 1-Chemical Reduction
- 2- Tween 80
- 3-Triton
- 4- Chitosan

5- Sodium Dodecyl Sulfate = SDS

6- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

محلول‌های تتراکلروآئوریک اسید سه آبه، ال- فنیل آلانین و سدیم دودسیل سولفات به ترتیب با غلظت‌های ۵ میلی مولار، ۲۵ میلی مولار و ۳/۳٪ در آب دیونیزه تهیه شدند. سپس در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتر آب یون زدایی شده ریخته، بر روی آن ۱ میلی لیتر از محلول طلا افزوده و بر روی همزن-گرم کن مغناطیسی قرار داده و تا رسیدن محلول به نقطه جوش خود حرارت داده می‌شود؛ پس از رسیدن به این نقطه ۱/۵ میلی لیتر از محلول اسید آمینه بر محلول اضافه می‌گردد و حرارت دادن تا تغییر رنگ محلول از بی‌رنگ به قرمز مایل به صورتی ادامه می‌یابد؛ پس از تغییر رنگ (که نشانه کیفی تکمیل واکنش و تشکیل نانوذره های کلئیدی طلاست)، ظرف را به سرعت در حمام یخ/آب قرار داده و بر روی آن ۱ میلی لیتر از محلول سدیم دودسیل سولفات افزوده می‌گردد.

روش‌های شناسایی

الف) طیف‌سنجی فرا بنفش-مرئی^۱: بررسی تشکیل نانوذره‌های طلا با اسکن محلول کلئیدی نانوذره‌های طلا با استفاده از اسپکترومتر دو پرتوی مدل ۱۶۰۱ از شرکت شیمادزو^۲ در طول موج‌های بین ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر صورت گرفت.

ب) تکنیک تفرق دینامیکی نور (DLS)^۳: جهت تأیید اولیه سایز نانوذره های طلا، توسط دستگاه زتاسایزر مدل ۳۰۰۰ ساخت شرکت مالورن^۴ آنالیز DLS صورت پذیرفت.

ج) میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵: بررسی اندازه، شکل و توزیع نانوذره‌های طلا تهیه شده، بر روی فیلم پوشیده شده از قطرات نانوذره‌های طلا، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل جی-ای-او-ال ۲۰۱۰^۶ انجام شد.

نتایج و بحث

نانوذره‌های طلا را می‌توان با روش کاهش شیمیایی که یکی از معروفترین روش‌های آن روش ترکویچ است، سنتز نمود^(۲۹-۳۰). در روش کاهش شیمیایی یون‌های طلا توسط یک عامل کاهنده، کاهش یافته و به نانوذره‌های طلا تبدیل می‌گردند؛ به منظور کاهش یون‌های طلا از معرف‌های مختلفی می‌توان استفاده کرد، مثلاً کیم‌لینگ^۷ و همکارانش^(۳۱) با استفاده از روش ترکویچ نانو ذره‌هایی به اندازه ۹-۱۲۰ نانومتر را در حضور اسکوربیک اسید و سدیم سیترات بدست آوردند، در حالی که بارگاو^۸ و همکارانش^(۳۱) با استفاده از اسید آمینه‌های تیروزین^۹، آرژنین^۱ و مخلوط گلیسرین- تیروزین، نانوذره‌های طلائی به اندازه ۱۵-۵ نانومتر تهیه نمودند. گرچه روش‌های تولید نانوذره‌ها به روش کاهش شیمیایی از زمان تورکویچ تاکنون تکامل یافته است، اما استفاده از اسید آمینه‌ها به‌عنوان پیش ماده‌ای غیر سمی جهت کاهش یون‌های طلا و تولید نانوذره‌های طلا از اهمیت به‌سزایی برخوردار است.

1-UV-Vis Spectroscopy

2- Shimadzu

3- Dynamic Light Scattering

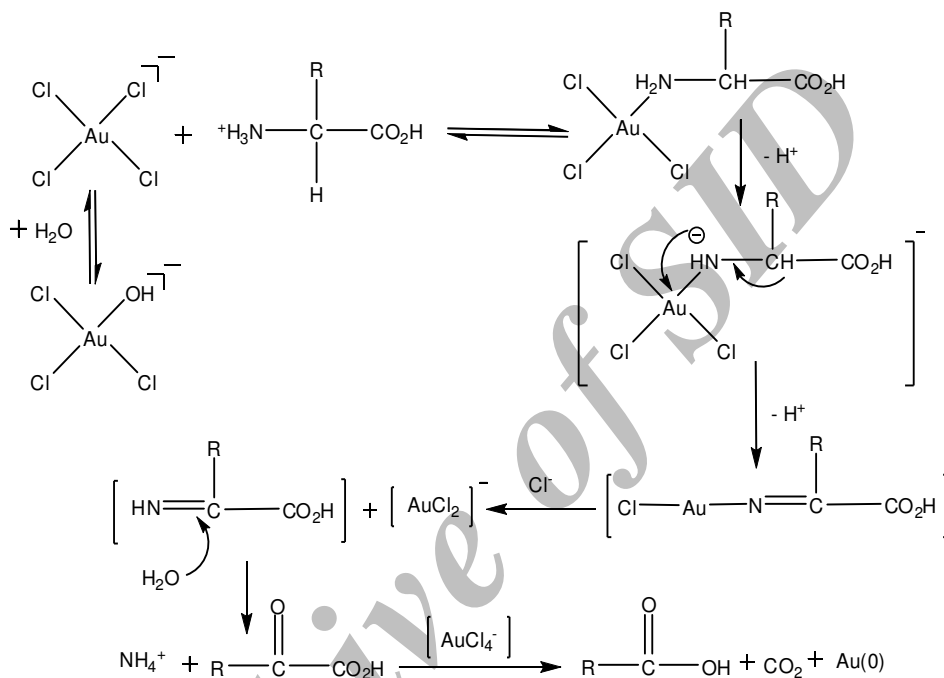
4- Malvern

5- Transmission Electron Microscopy

6-JEOL-JEN 2010

- 7- Kimling
- 8- Bhargava
- 9- Tyrosine
- 10-Arginine

ال-فنیل آلانین در حضور آنیون تترا کلرید طلا (AuCl_4^-) (که حاوی کاتیون طلا سه بار مثبت است)، اکسید شده و به فرم آلفا-کتو اسید تبدیل خواهند شد که این ترکیب در صورت دکربوکسیله شدن یک کربوکسیلیک اسید کوچکتر (دارای یک کربن کمتر) تولید خواهد کرد (مکانسیم واکنش در شکل ۱ نمایش داده شده است).



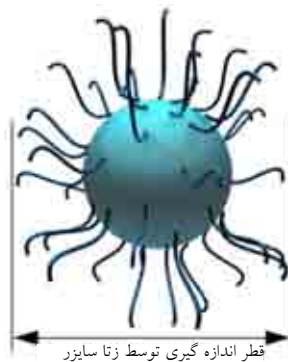
شکل ۱ - مکانسیم اکسایش آمینواسید و کاهش یون طلا

پس از تهیه نانوذره‌های طلا، جهت حصول اطمینان از تشکیل نانوذره‌های طلا، از محلول کلوئیدی آن طیف فرابنفش-مرئی در محدوده‌ی طول موج ۷۰۰-۴۰۰ نانومتر گرفته شد؛ که بیشینه جذب در طول موج ۵۳۳nm، نشان دهنده تشکیل شدن این ذره‌ها می‌باشد (شکل ۶a) (۳۲-۳۴). از آنجا که نانوذره‌ها در اندازه‌های مختلف تشکیل می‌شود، بسته به اندازه‌شان، دارای باندهای جذبی متفاوتی هستند. وانگر^۱ و همکارانش، هومبرت^۲ و همکارانش^۳ و کومار-جننا^۴ و همکارانش به ترتیب نانو ذره‌های طلائی با اندازه‌های ۵۰-۵۵ نانومتر، ۲۰ و 60 ± 5 نانومتر تهیه نمودند که به ترتیب در طول موج‌های ۵۲۷، ۵۲۵ و ۵۳۲ نانومتر دارای بیشینه جذب بودند؛ که بیان کننده تغییر بیشینه جذب نانوذره‌ها طلا با تغییر اندازه ذره‌هاست (۲۶،۳۲،۳۳).

به منظور تأیید این موضوع که اندازه ذره‌ها ایجاد شده در چه محدوده‌ای هستند، از نمونه‌ها آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری و تفرق دینامیکی نور گرفته شد.

- 1-Wanger
- 2-Humbert
- 3- Kumar jena

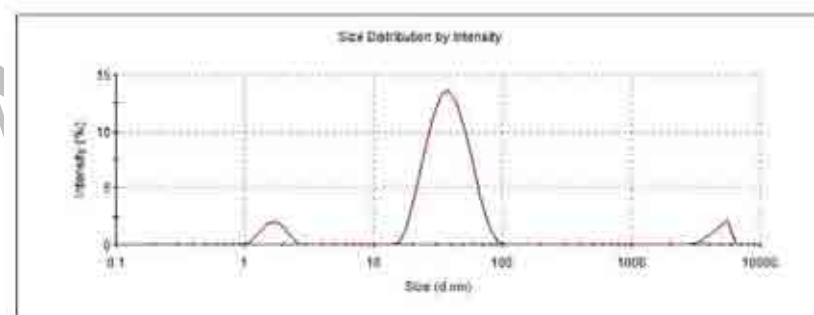
تکنیک تفرق دینامیکی نور (DLS) همانطور که در اساس آن نیز وجود دارد قطر دینامیکی ذره ها را به صورت میانگین اندازه گیری می کند و در واقع ذره ها با تمامی پوشش هایی که اطرافشان وجود دارد تشکیل یک ذره جدیدی را خواهند کرد که تکنیک تفرق دینامیکی نور، این قطر را اندازه گیری می نماید (شکل ۲).



شکل ۲ - تصویر قطر اندازه گیری شده توسط زتا سائزر^(۳۵)

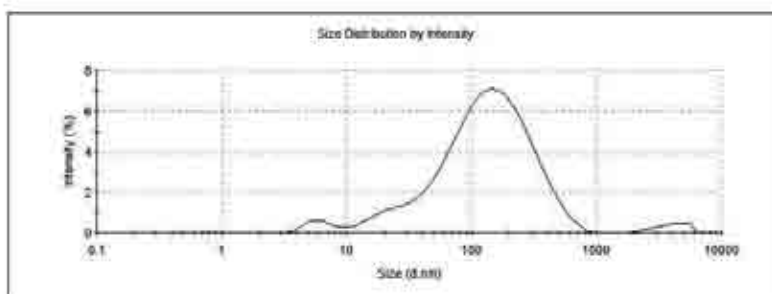
لذا اگر نتایج حاصل از نانو ذره های طلا با پوشش سدیم دودسیل سولفات با نتایج نانو ذره های طلا بدون سدیم دودسیل سولفات مقایسه شود، این مطلب کاملاً روشن خواهد شد؛ همان طور که در شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود، نانو ذره های طلا که در تهیه آنها از پایدارکننده استفاده نشده است دارای میانگین قطر دینامیکی ۳۱ نانومتر بوده در حالی که نانو ذره های تهیه شده و پایدار شده با سدیم دودسیل سولفات بدلیل چینش چندین لایه ای سورفکتانت ها (SDSها) بر روی هم قطر دینامیکی ذره ها تا ۸۹ نانومتر افزایش یافته است.

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 31.57	Peak 1: 39.79	87.5	13.89
PDI: 0.499	Peak 2: 1.701	7.4	0.3329
Intercept: 0.027	Peak 3: 4892	5.0	684.2



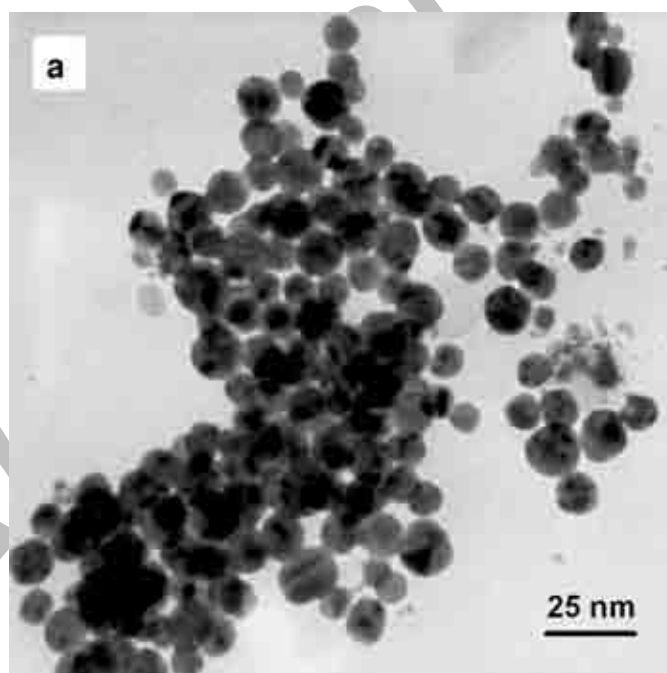
شکل ۳ طیف تفرق دینامیکی نور نانو ذره های طلا تهیه شده توسط فنیل آلانین بدون سدیم دودسیل سولفات

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 89.09	Peak 1: 156.3	94.4	127.8
Pdi: 0.506	Peak 2: 6.406	3.0	1.751
Intercept: 0.766	Peak 3: 4001	2.5	1004



شکل ۴- طیف تفرق دینامیکی نور مربوط به نانوذره های طلای تهیه شده توسط فنیل آلانین با استفاده از سدیم دودسیل سولفات

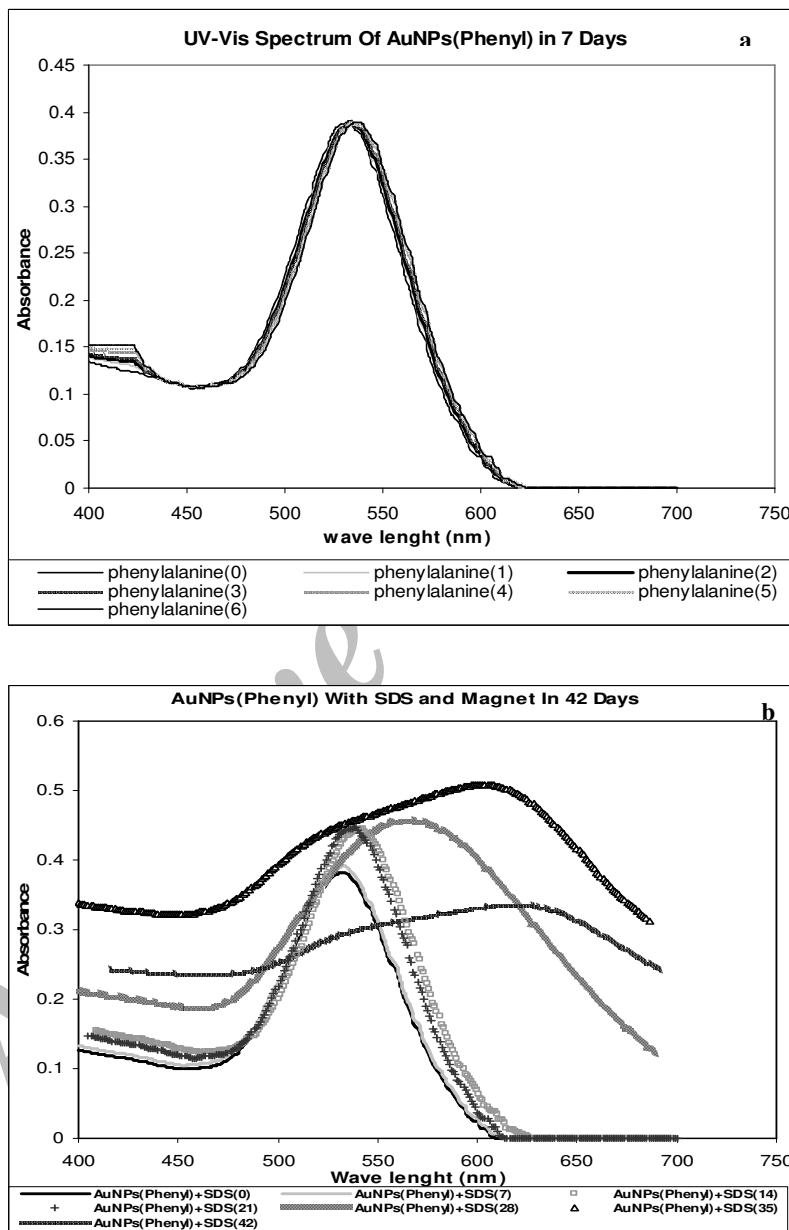
پس از انجام بررسی‌ها با تکنیک تفرق دینامیکی نور از نانوذره‌های طلا تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شد که نتایج نشان داد ذره‌ها به‌طور میانگین دارای قطر ۱۵ نانومتر هستند (۲۰-۵ نانومتر، که درصد ذره‌های ۱۵ نانومتری بیشتر از بقیه است) (شکل ۵)



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذره های طلا

از آنجائی که از این ذره‌ها در اتصال به پروتیین‌ها و آنزیم‌هایی خاص استفاده خواهند شد (به‌عنوان کاربرد آنها در تحقیقات آتی) پایداری این ذره‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بود؛ لذا به منظور بررسی پایداری این ذره‌ها و عدم توده-ای شدن^۱ آنها با استفاده از طیف سنج فرابنفش-مرئی پایداری ذرات در حضور پایدار کننده سدیم دودسیل

سولفات و بدون حضور آن مورد بررسی قرار داده شد. که پس از به مدت ۴۲ روز نانوذره‌هایی که دارای سدیم دودسیل سولفات بودند مورد بررسی قرار گرفت و نانوذره های طلا بدون سدیم دودسیل سولفات نیز به مدت یک هفته آنالیز و بررسی شدند؛ نتیجه حاصل شده حاکی از پایداری نانوذره های طلا در حضور سدیم دودسیل سولفات به مدت ۲۱ روز بوده و در عدم حضور آن، این ذره ها تقریباً به مدت یک هفته پایداری مناسبی داشتند (شکل ۶).



شکل ۶- طیف فرا بنفش-مربی نانوذره های طلا بدون حضور سدیم دودسیل سولفات (به مدت ۷ روز) (a) و در حضور سدیم دودسیل سولفات (به مدت ۴۲ روز) (b)

توضیح شکل

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، نانوذره‌هایی که دارای پایدار کننده هستند در مدت ۲۱ روز تغییر چندانی در λ بیشینه جذب نداشته و پس از آن رفته رفته جابجایی قرمز پیدا کرده که نشان از توده‌ای شدن آنهاست.

نتیجه گیری

تولید نانوذره‌های طلا به‌عنوان یکی از کاربردی‌ترین نانوذره‌ها، با روشی نسبتاً سریع و آسان و نیز استفاده از مواد اولیه بی‌خطر و غیر سمی از یک سو، تولید نانوذره‌های طلا در اندازه‌های بسیار کوچک از سوی دیگر، سبب گردیده که این روش و نانوذره‌ها تولید شده در آن پیشنهاد بسیار مناسبی برای استفاده و کاربرد این ذره‌ها در نانوپزشکی، نانوزیست فناوری و سایر زمینه‌های مرتبط، شود.

References

1. Watanabe, K., Menzel, D., Nilius, N., and Freund, H.J., *Chem. Rev.*, **106**, 4301 (2006).
2. Salata, O., *J. Nanobiotechnology*, **2**, 1 (2004).
3. Mirkin, C.A., and Taton, T.A., *Nature*, **405**, 626 (2000).
4. Yang, P., Zhang, W., Du, Y., and Wang, X., *J. Molecular Catalysis A*, **260**, 4 (2006).
5. Daniel, M.C., and Astruc, D., *Chem. Rev.*, **104**, 293 (2004).
6. Thompson, D.T., *Nanotoday*, **2(4)**, 40, (2007)
7. Nam, J., Thaxton, C.S., and Mirkin, C.A., *Science*, **301**, 1884 (2003)
8. Klein L., and Mirkin C.A. *PNAS*, **102(7)**, 2273 (2005)
9. Wei, H., Zhang, X.; Cheng, C., Cheng, S-X., and Zhuo, R-X. *Biomaterials*, **28**, 99 (2007).
10. Torchilin, V.P., *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1532 (2006).
11. Seeman, N.C. *Biochemistry*, **42**, 7259 (2003).
12. Vijayanathan, V., Thomas, T., Thomas, T., *J. Biochemistry*, **41**, 14085 (2002).
13. Okugaichi, A., Torigoe, K., Yoshimura, T., and Esumi, K., *Colloids and Surfaces A.*, **273**, 154 (2006).
14. Walker, C.H., John, J.V.St., and Wisian-Neilson, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3846 (2001).
15. Kawasaki, H., Nishimura, k., and Arakawa, R., *J. Phys. Chem. C.*, **111**, 2683 (2007).
16. Das, R.N., Pramanik, P., *Materials Letters*, **46**, 7 (2000).
17. Schulz-Dobrick, M, Sarathy, K.V., and Jansen, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12816 (2005).
18. Vemula, P.K., Aslam, U., Mallia, V.A.; and John, G., *Chem. Mater.*, **19**, 138 (2007).
19. Jana, N. R., Gearheart, L., and Murphy, C.J., *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 4065 (2001).
20. Joshi, H., Shirude, P.S., Bansal, V., Ganesh, K.N.; and Murali Sastry, M., *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 11535 (2004).
21. Bhargava, S.K., Booth, J.M.; Agrawal, S., Coloe, P., and Kar, G., *Langmuir*, **21**, 5949 (2005).
- Haba, Y., Kojima, C., Harada, A., Ura, T., Horinaka, H., and Kono, K., *Langmuir*, **23**, 5243 (2007).
22. Bodnar, M., Hartmann, J.F., and Borbely, J., *Biomacromolecules*, **7**, 3030 (2006).
23. Tripathy, P., Mishra, A., and Ram, S., *Mater.Chem.Phys.*, **106**, 379 (2007).

24. Salvati, R., Longo, A., Carotenuto, G., De Nicola, S., Pepe, G.P., Nicolais, L., and Barone, A., *Appl. Sur. Sci.*, **248**, 28 (2005).
25. Wagner, J., and Kohler, J.M., *Nano Lett.*, **5**(4), 685 (2005)
26. Lu, C., Zu, Y., and Yam, V.W.W., *J. CH. A*, **1163**, 328 (2007).
27. Huang, H., and Yang, X., *Biomacromolecules*, **5**, 2340 (2004).
28. Turkevich, J., Stevenson, P. C. , and Hillier, J., *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
29. Turkevich, J., *Gold Bull.*, **18**, 86 (1985).
30. Kimling, J., Maier, M., Okenve, B.; Kotaidis, V., Ballot, H., and Plech, A., *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 15700 (2006).
31. Humbert, C., Busson, B., Abid, J.P., Six, C., Girault, H.H.; and Tadjeddine, A., *Electrochimica Acta*, **50**, 3101 (2005).
32. Kumar Jena, B., and Raj, C.R., *Langmuir*, **23**, 4064 (2007).
33. Sardar, R., Park, J.W., and Shumaker-Parry, J.S., *Langmuir*, **23**, 11883 (2007).
34. Dynamic Light Scattering (DLS), Malvern Instruments, viewed 2007-12-04, Available at http://www.malvern.co.uk/LabEng/technology/dynamic_light_scattering/dynamic_light_scattering.htm

Archive of SID