

حسین برخه^۱، سعیده رنجبری بگلو^۲،
طاهره توحیدی مقدم^۲، و بیژن رنجبر^{۱*}

۱. گروه بیوفیزیک، دانشکده علوم زیستی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲. گروه نانوبیوتکنولوژی، دانشکده علوم زیستی،

دانشگاه تربیت مدرس، تهران

بررسی پایداری دمایی نانومیله‌های طلا با رویکرد طراحی نانوبیوسنسور

چکیده

امروزه ساخت نانوذرات با شکل کنترل شده، توجه دانشمندان بسیاری را در حوزه نانوزیست فناوری به خود اختصاص داده است. نانومیله طلا با شکل منحصر به فرد، خواص نوری ویژه‌ای دارد که حاصل تشدید پلاسمون سطحی موضعی در بعد طولی نانومیله طلا است. حساسیت بالای نوسانات پلاسمون طولی این نانوذره نسبت به تغییرات جزئی در محیط پیرامون، آنرا انتخاب مناسبی در طراحی زی حسگرها معرفی نموده است. از سوی دیگر، برای ساخت هرزی حسگری مقاومت و پایداری اجزای سازنده آن طی فرایند تشخیص از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. این پژوهش، به بررسی پایداری نانومیله‌های طلا در شرایط دمایی مختلف و احتمال حفظ مورفولوژی آن می‌پردازد. مطالعات انجام شده نشان داد که بر اثر اعمال حرارت در دماها و زمان‌های مختلف مورفولوژی میله‌ای نانوساختار همچنان محفوظ مانده و نانومیله طلا از مقاومت حرارتی بالایی برخوردار است. نتایج این پژوهش، بر کاربردپذیری نانومیله‌های طلا در طراحی نسل جدیدی از زی حسگرهای مبتنی بر نوسانات پلاسمون سطحی مهر تایید می‌زند.

کلمات کلیدی: نانومیله طلا، نوسانات پلاسمون سطحی، نانو زی حسگر

۱- مقدمه

با کوچکتر شدن ابعاد ماده و نزدیک شدن به گستره نانومتر، خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات، متفاوت از حالت توده آن‌ها می‌شود. در این مقیاس کوچک، ذرات اشکال مختلفی دارند و تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها حاصل حصر کوانتومی الکترون^۱ و افزایش نسبت سطح به حجم است. مجموعه نانوذرات حاصل با شکل ویژه خود خواصی متفاوت نشان می‌دهند که باعث ایجاد کاربری جدید آن‌ها در ابعاد نانو می‌شود. در سالهای اخیر، تلاش‌های قابل توجهی در زمینه نانوبیوتکنولوژی صورت گرفته است که هر یک اساس بسیاری از نوآوری‌های فناورانه در عصر حاضر به‌شمار می‌رود. در میان طیف وسیعی از نانوذرات با ویژگی‌های گوناگون، نانوذرات پلاسمونیک با دارا بودن خواص نوری منحصر به فرد که حاصل نوسانات پلاسمون سطحی^۲ (SPR) است، کاربردهای بالقوه روزافزونی یافته‌اند. به‌طور کلی، پدیده SPR نتیجه تابش پرتوالکترومغناطیس فرودی^۳ و میان‌کنش با الکترون‌های مستقر در لایه هدایت فلزات پلاسمونیک می‌باشد که در نهایت به نوسان دسته‌جمعی الکترون‌ها در یک طول موج خاص منجر می‌شود [۱، ۲]. این خاصیت عامل رنگ شاخص و ویژگی‌های منحصر بفرد در نانوذرات پلاسمونیک می‌باشد [۳] که خود از شکل و اندازه ذرات تأثیر پذیرفته

1. Electron confinement

2. Surface Plasmon Resonance

3. Incident electromagnetic (EM) radiation

و آن‌ها را نسبت به جزئی‌ترین تغییرات در محیط اطراف بسیار حساس می‌سازد. در سال‌های اخیر، کوشش پژوهشگران بر طراحی و ساخت نانومواد متمرکز است که شکل‌های گوناگون مانند میله‌ای، مکعبی، ستاره‌ای و منشوری دارند. در میان فلزات نجیب و پلاسمونیک، نانوذرات طلا با مورفولوژی میله‌ای شمار زیادی از جدیدترین گزارش‌های روز دنیا را به خود اختصاص داده است. الکترون‌های لایه هدایت این نانوساختارها بر اثر میان‌کنش با پرتو الکترومغناطیس، بسته به قطبش‌پذیری^۱ پرتو، در دو راستای نانوساختار نوسان می‌کنند که به پدیدار شدن دو باند جذبی در گستره مرئی و نزدیک مادون قرمز منجر می‌شود [۲]. برانگیختگی الکترون‌ها در قسمت عرضی نانومیله و نوسانات پلاسمون سطحی در این ناحیه مسئول پیدایش پیک جذبی در محدوده مرئی می‌باشد که به SPR عرضی^۲ (TSPR) معروف است [۴]. در این میان، الکترون‌های مستقر در طول نانوساختار رفتار نوسانی متفاوتی نشان می‌دهند که بر اثر آن یک پیک پلاسمونی جذبی قوی در محدوده نزدیک مادون قرمز ظاهر می‌شود که به SPR طولی^۲ (LSPR) شهرت دارد. محدوده این نوع جذب پلاسمونی به اندازه نانوساختار، شکل و شرایط ساخت آن وابسته است [۵-۹]. هم‌اکنون حساسیت بالای LSPR نانومیله‌های طلا به کوچکترین تغییرات در محیط اطراف/ضریب شکست به اثبات رسیده است. در مقایسه با SPR عرضی، تأثیر شرایط مختلف مانند قدرت یونی، pH، ترکیب بافریستی، دما و سایر عوامل برویژگی نوسانات پلاسمون طولی نانوساختار پرنرنگ‌تر است. بنابراین، پایش خصوصیات نوری آن‌ها در محیط‌های زیستی ضروری به نظر می‌رسد. نانومیله‌های طلا گستره وسیعی از کاربردها را در شاخه‌های مطالعاتی زیست‌شناسی مدرن و پزشکی از آن خود کرده‌اند. برای مثال، این نانوذرات در حوزه‌های ژنومیکس^۴ [۱۰]، زی‌حسگرها^۵، آنالیزایمی^۶، شیمی بالینی، تشخیص و انهدام نوری-حرارتی^۷ میکروارگانیزم‌ها و سلول‌های سرطانی، انتقال هدفمند ژن و دارو [۱۱]، تصویر برداری نوری عوامل زیستی و پایش سلول‌ها و بافت‌ها، وارد شده‌اند. در یکی از تازه‌ترین گزارشها پتانسیل استفاده از این نانوذرات در تشخیص ویروس هپاتیت ب^۸ (HBV) [۱۲] و ویروس نقص ایمنی انسانی^۹ (HIV) [۱۳] بررسی شده است. بنابراین، تقریباً در تمام زمینه‌های پزشکی اعم از تشخیص، درمان، پیشگیری و بهداشت، این نانوساختارهای جالب کاربردهای بالقوه و قابل سرمایه‌گذاری پیدا نموده‌اند [۱۴].

با در نظر گرفتن حساسیت نوسانات پلاسمون سطحی نانومیله‌های طلا نسبت به کوچکترین تغییرات محیطی، و کاربردپذیری در طراحی نانوبیوسنسورها، بررسی میزان پایداری این نانوساختارها در شرایط نامطلوب دمایی از اهمیت بسزایی برخوردار است. در صورتی‌که نانوساختار از مقاومت و پایداری مطلوبی برخوردار نباشد، در دمای بالا شکل میله‌ای و منحصر بفرد آن آسیب‌پذیر بوده و ممکن است به تجمع برگشت‌ناپذیر منتهی گردد. بنابراین، پیش از طراحی هرگونه زی‌حسگر مبتنی بر رزونانس پلاسمون سطحی نانومیله طلا، انجام یک سری مطالعات پایه‌ای در مورد پایداری و حفظ مورفولوژی میله‌ای آن ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش، با هدف طراحی یک نانوبیوسنسور پایدار، مقاومت حرارتی نانومیله‌های طلا در دماها و زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تجربی

پودر تترا کلرواورات^۱ (HAuCl₄.3H₂O) (۹۹/۹۰٪)، سدیم بوروهیدرید^{۱۱} (NaBH₄) (۹۹٪)، ستیل تری آمونیوم برومید^{۱۲} (CTAB)، اسید آسکوربیک (۹۹٪)، و نیترات نقره (AgNO₃) (۹۹٪) از شرکت سیگما خریداری شد. در تمام آزمایش‌ها از آب دیونیزه استفاده شد. کلیه ظروف شیشه‌ای با محلول رقیق سولفونیک اسید و شوینده تمیز و با آب دیونیزه شست و شو داده شد.

1. Polarization
2. Transverse Surface Plasmon Resonance
3. Longitudinal Surface Plasmon Resonance
4. Genomics
5. Biosensorics
6. Immunoanalysis
7. Photothermolysis
8. Hepatitis B virus
9. Human immunodeficiency virus
10. Chloroauric acid
11. Sodium tetrahydroborate
12. Cetyl trimethylammonium bromide

۲-۱ سنتز نانوميله طلا

در این مطالعه، نانوميله طلا بر اساس روش "رشد روی ذرات دانه"^۱ ساخته شد [۱۷-۲۰]. ابتدا نانوذرات کروی شکل دانه با اضافه نمودن ۲۵۰ میکرولیتر محلول طلا (۰/۰۱ مولار) به ۷/۵ میلی لیتر محلول سورفکتانت کاتیونی (۰/۰۹۵ مولار) و ۶۰۰ میکرولیتر از محلول خنک سدیم بورهیدرید (۰/۰۱ مولار) با تکان شدید ساخته شد. برای رشد دانه‌ها، محلول قهوه‌ای کم‌رنگ حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق نگه‌داری شد.

در مرحله بعد، ۹/۵۰ میلی لیتر CTAB (۰/۰۹۵ مولار)، ۴۰۰ میکرولیتر محلول طلا (۰/۰۱ مولار)، ۹۰ میکرولیتر نیترات نقره (۰/۰۲ مولار) و ۶۴ میکرولیتر آسکوربیک اسید (۰/۱ مولار) و سرانجام ۴۰ میکرولیتر از محلول دانه به محیط واکنش افزوده شده و پس از ۱۰ ثانیه تکان آرام، نانوذرات حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق نگهداری شدند. در این مرحله رنگ ارغوانی محلول گواه رشد میله‌ای نانوساختار خواهد بود. پیش از مطالعات پایداری، برای تخلیص نانوساختارها و جداسازی مولکول‌های اضافی و یون‌هایی که احتمالاً در واکنش شرکت نکرده‌اند، محلول نانوميله طلا دوبار به مدت ۷ دقیقه با سرعت ۱۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد. رسوب ته‌نشین شده با احتیاط خارج شده و در آب دیونیزه حل شد. برای همگن سازی، محلول حاوی نانوساختار به مدت ۲۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت.

۲-۲ پایش نوسانات پلاسمون سطحی نانوميله‌های طلا

سریعترین و ساده‌ترین روش برای تأیید ساخت نانوميله‌های طلا استفاده از طیف سنجی فرابنفش- مرئی است. پس از تخلیص، نوسانات پلاسمون سطحی نانوساختارها در گستره طول موج ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر توسط اسپکتروفوتومتر Carry-100 ثبت شد.

۲-۳ تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوميله طلا

برای تعیین مورفولوژی و اندازه دقیق نانوميله‌های طلا، از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل LEO 906 آلمان استفاده شد. نمونه آماده سازی شده بر روی شبکه مسی پوشیده از کربن نشانده شد و برای چند ساعت در مکانی آرام قرار داده شد تا خشک شده و برای تصویربرداری آماده شود.

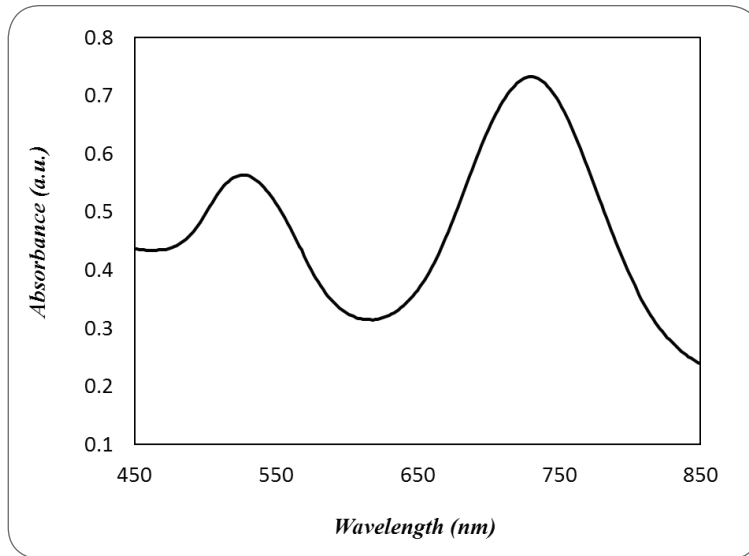
۲-۴ تیمار حرارتی نانوميله‌های طلا

بررسی پایداری دمایی نانوميله‌ها به دو طریق انجام شد. ابتدا نانوميله‌ها در حمام آب با دمای ۹۵ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت انکوبه شده و در بازه‌های زمانی مختلف نمونه‌برداری انجام شد (تیمار دمایی با اسکن زمانی). در روش مطالعاتی دیگر، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در سه دمای ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد انکوبه شدند. نوسانات پلاسمون نمونه‌ها پس از تیمار حرارتی با استفاده از اسپکتروفوتومتر ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

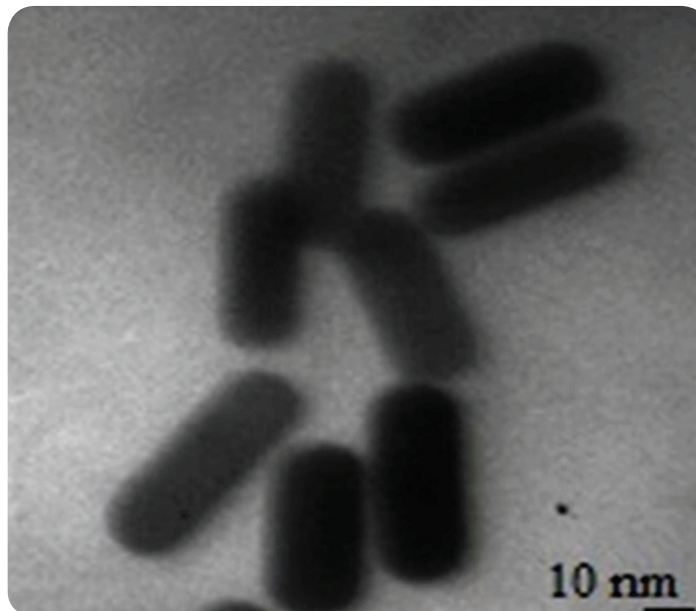
همان‌گونه که پیشتر ذکر شد، نخستین و بهترین روش برای تأیید ساخت نانوميله‌های طلا، پایش نوسانات پلاسمون سطحی این نانوساختارها توسط اسپکتروفوتومتر است. شکل ۱ باندهای جذبی ویژه نانوميله طلا را در گستره مرئی و نزدیک مادون قرمز نشان می‌دهد. بر اساس قطبش‌پذیری نور فرودی، رزونانس الکترون‌های لایه هدایت فلز می‌تواند در دو راستای طول و عرض نانوميله رخ دهد [۲۰]. به همین دلیل، برای یک نمونه نانوميله طلا دو پیک ویژه در گستره مرئی (حدود ۵۳۰ نانومتر) و نزدیک مادون قرمز (۷۳۰ نانومتر) پدیدار می‌گردد. باند جذبی نخست (TSPR) مربوط به رزونانس الکترون‌های لایه هدایت طلا در عرض نانوساختار می‌باشد و باند جذبی دوم (LSPR) که با شدت بیش‌تری مشاهده می‌شود، بر اثر رزونانس در قسمت طولی نانوميله به وجود می‌آید (شکل ۱).

از پیک جذبی LSPR می‌توان به اطلاعات مفیدی در زمینه طول نانومیله دست یافت، چرا که با افزایش طول نانومیله، یک جابجایی به سمت طول موج قرمز^۱ قابل مشاهده است [۲۱].



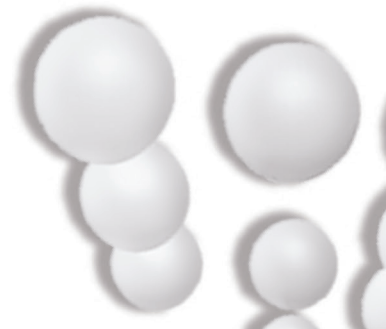
شکل ۱: طیف جذبی نانومیله طلا در بازه طول موجی ۴۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر

برای تعیین خصوصیات دقیق، مورفولوژی، اندازه و کیفیت ساخت نانومیله‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل ۲ تصویر TEM نانوساختارها را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر، نسبت طول به عرض نانومیله‌های طلا ۱:۳ محاسبه شده و براساس نوار مقیاس، میانگین طول نانوساختارها ۲۸ نانومتر به دست آمده است.

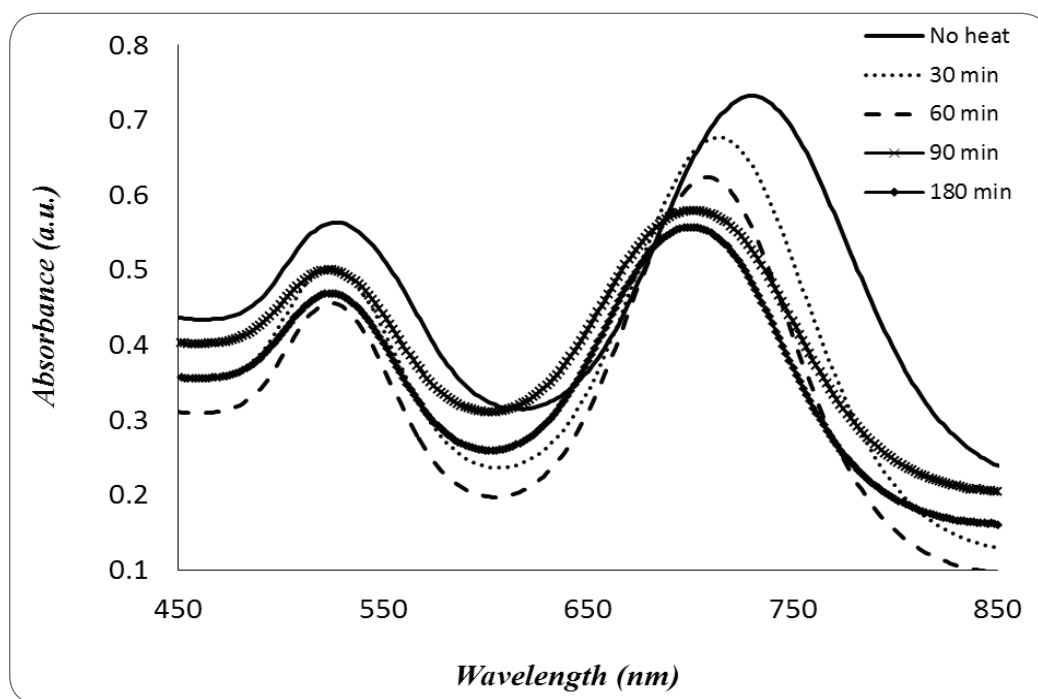


شکل ۲: تصویر TEM نانومیله طلا

1. Red shift

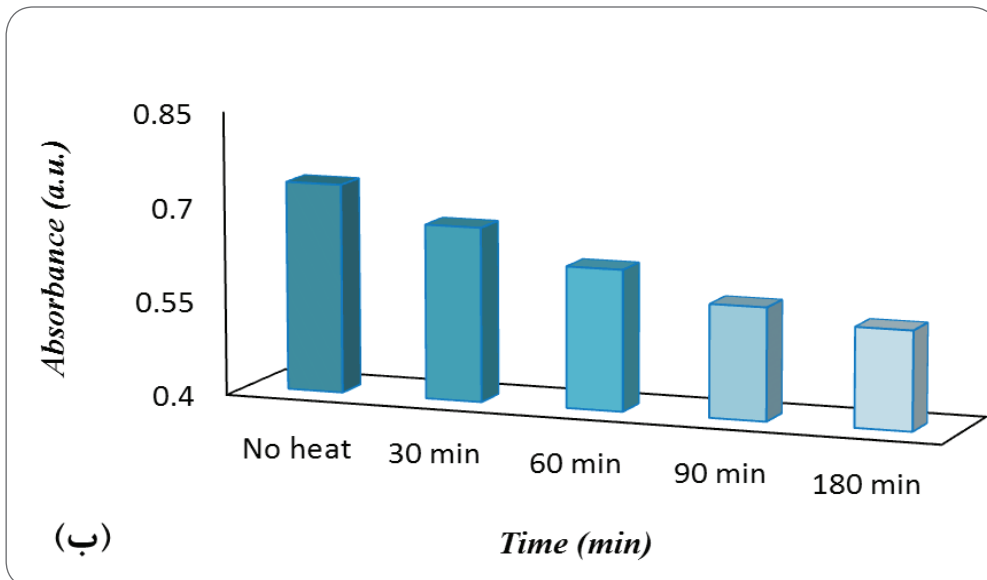
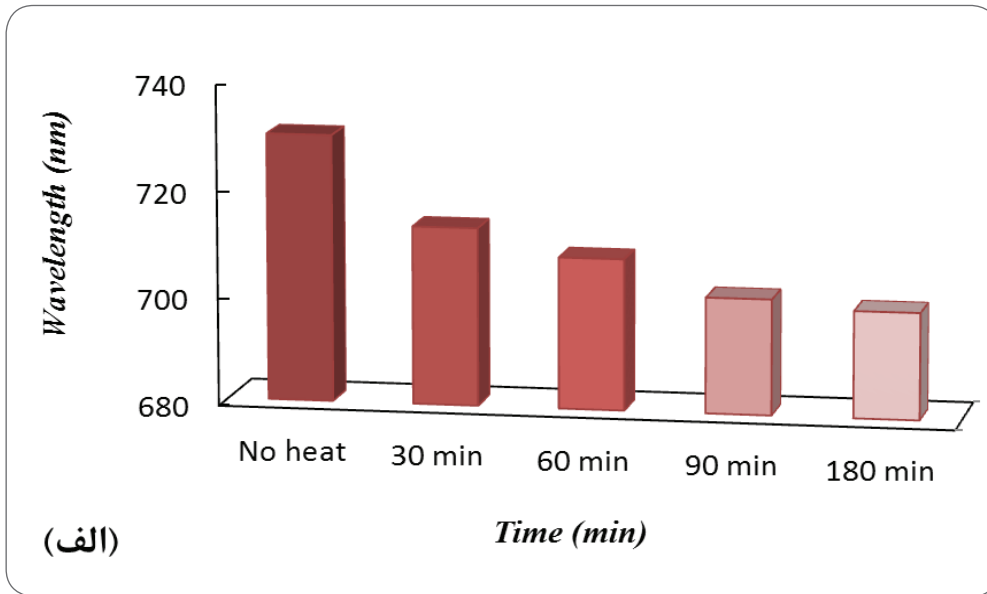


در مرحله بعد، به منظور پایش مقاومت حرارتی نانومیله‌ها، نوسانات پلاسمونیک نمونه‌های حرارت دیده در زمان‌های مختلف بررسی گردید (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک LSPR نانومیله طلا که دارای بیشینه جذب در طول موج ۷۳۰ نانومتر است، با گذر زمان کاهش شدت جذب و همچنین جابجایی آبی^۱ نشان می‌دهد (شکل ۴ الف و ب)؛ به طوری که پس از سه ساعت در طول موج ۷۰۰ نانومتر پدیدار می‌شود. با نگاهی دقیقتر به LSPR در زمان‌های مختلف دیده می‌شود که غالب تغییرات جذبی در بازه زمانی کم‌تر از یک ساعت رخ می‌دهد و زمان بیش‌تر بر شدت و جابه‌جایی آبی تاثیر چندانی چشم‌گیری ندارد. از سویی دیگر، تغییر طول موج برای پیک جذبی TSPR چندان قابل توجه نبوده و تنها کاهش شدت جذب وجود دارد. نتیجه حاصل، بیانگر تاثیرپذیری شدید پیک LSPR نسبت به تغییرات محیطی است. افزایش دما موجب کاهش میانگین نسبت طول به عرض نانومیله‌های طلا و همچنین توزیع آن‌ها در محلول می‌شود. در برخی موارد، جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر می‌تواند به دلیل پدیده خودآرایی^۲ نانومیله‌های طلا صورت پذیرد [۴]. به بیانی دیگر، گرما می‌تواند شکل‌پذیری مجدد^۳ نانومیله‌های طلا را موجب شود [۲۲]. طبق نظر زو^۴ و سایر همکاران، جابه‌جایی آبی در نوسانات پلاسمونی طولی نانومیله‌های طلا را می‌توان به چروک خوردگی^۵ نانوساختارها و ایجاد تغییراتی در طول و عرض آن‌ها نسبت داد [۲۳]. با وجود اینکه میزان جابه‌جایی آبی در این مطالعه قابل صرف‌نظر نیست (حدود ۳۰ نانومتر)، فرم میله‌ای نانوساختارها همچنان پس از حرارت محفوظ می‌ماند. انقباض یا چروک خوردگی نانومیله‌های طلا با دو پدیده "جاافتادگی استوالد"^۶ و "ذوب سطحی"^۷ قابل توجیه است. بر اثر حرارت، نانوساختارهایی که طول میله کوتاه‌تری دارند پیش از میله‌های بلندتر شروع به ذوب شدن نموده و روی بدنه میله‌های دیگر قرار می‌گیرند. نتیجه این فرایند، کاهش میانگین طول نانومیله‌های طلا می‌باشد. پدیده ذوب سطحی نیز به دنبال کاهش انرژی سطحی^۸ رخ می‌دهد. هرچند پدیده "جاافتادگی استوالد" عامل اصلی کوتاه‌تر شدن طول نانومیله‌ها به شمار می‌آید، اما در برخی مطالعات اثر ذوب سطحی نقش پررنگتری ایفا می‌کند. در هر صورت، با وجود اعمال حرارت در دمای بالا، مورفولوژی میله‌ای نانوساختارها همچنان محفوظ خواهد ماند.



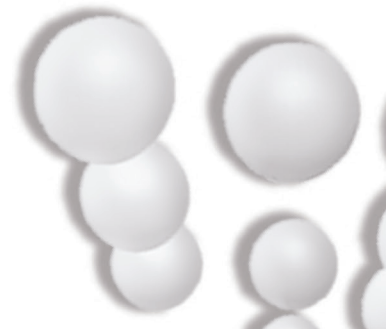
شکل ۳: نوسانات پلاسمونیک نانومیله طلا در دمای ۹۵°C، پس از ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۸۰ دقیقه اعمال حرارت

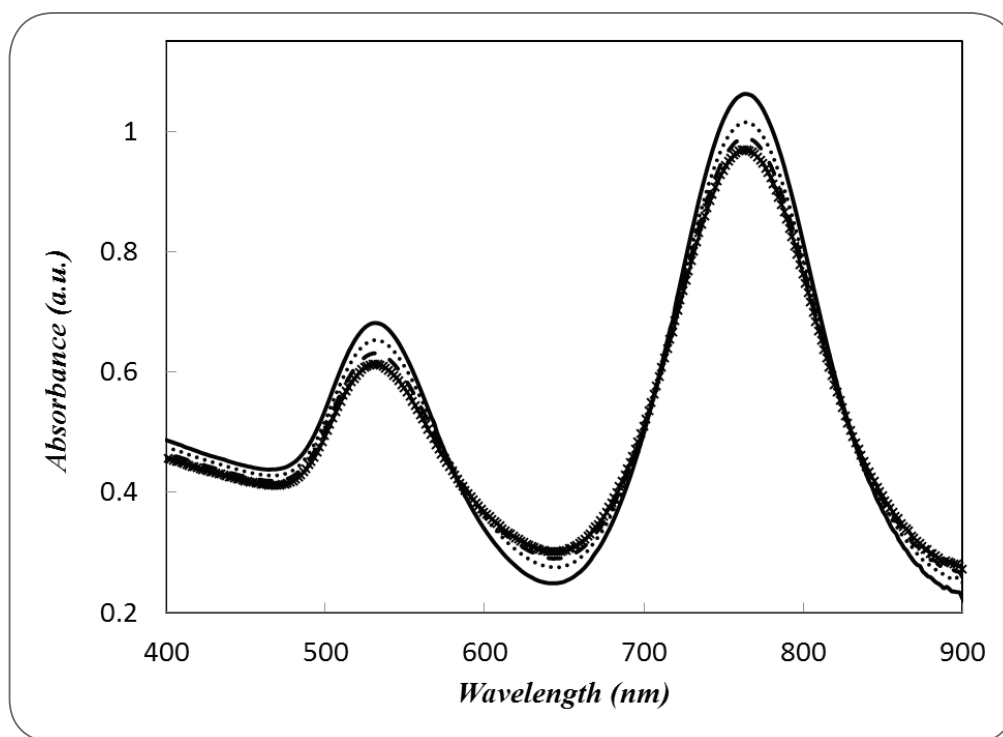
1. Blue shift
2. Self-assembly
3. Reshaping
4. Zou
5. Shrinkage
6. Ostwald ripening
7. Surface melting
8. Surface energy minimization



شکل ۴: نمودار تغییرات LSPR نانوميله طلا (الف) و شدت جذب آن (ب) در بازه زمانی مختلف.

در ادامه مطالعات، یک سری دیگر از نانوميله‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. شکل اسکن دمایی نانوميله‌های طلا را در زمان ثابت نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در مقایسه با نمونه شاهد (حرارت ندیده) تغییرات LSPR پس از اعمال حرارت چندان چشمگیر نبوده و فقط تا حدی از شدت جذب نوسانات پلاسمونیک نانوساختار کاسته شده است. با توجه به عدم مشاهده جابجایی آبی و تغییر قابل توجه در محل ظهور باندهای جذبی پلاسمونیک، می‌توان اظهار داشت که پایداری نانوميله‌های طلا به شدت متأثر از کیفیت ساخت، اندازه و تراکم آن می‌باشد. در این سری از آزمایش‌ها نیز نانوساختار مورد نظر شکل و ویژگی‌های پلاسمونیک خود را حفظ نموده است.





شکل ۵: طیف نانومیله‌های حرارت‌دیده به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای مختلف. از بالا به پایین: دمای اتاق، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانومیله طلا بر اساس روش رشد روی ذرات دانه سنتز شد و با در نظر گرفتن حساسیت نوسانات پلاسمون سطحی آن نسبت به کوچکترین تغییرات محیطی و کاربردپذیری در طراحی نانویوسنسورها، پایداری این نانوساختارها در شرایط نامطلوب دمایی مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات طیف‌سنجی نمونه‌های حرارت‌دیده (در دماها و زمان‌های مختلف) در گستره مرئی- نزدیک مادون قرمز نشان داد که نانوساختار از پایداری مطلوبی برخوردار است و شکل میله‌ای آن به همراه ویژگی‌های پلاسمونیک همچنان محفوظ مانده است. نتایج به دست آمده از این مطالعه بنیادین، بر کاربردپذیری این نانوساختارهای جالب در طراحی نانویوسنسورها مهر تأیید می‌زند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی دانشگاه تربیت مدرس و سرکار خانم نگار ندافی سمناوی کارشناس محترم آزمایشگاه بیوترمودینامیک و بیوفیزیک محاسباتی سپاسگزار می‌باشند.



- 1 P.N. Sisco, Gold Nanorods: Applications in Chemical Sensing, Biological Imaging and Effects on 3-dimensional Tissue Culture, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- 2 J. Stone, S. Jackson, D. Wright, Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology 3 (2011) 100.
- 3 K.E. Roskov, K.A. Kozek, W.-C. Wu, R.K. Chhetri, A.L. Oldenburg, R.J. Spontak, J.B. Tracy, Langmuir 27 (2011) 13965.
- 4 R. Becker, B. Liedberg, P.-O. Käll, Journal of Colloid and Interface Science 343 (2010) 25.
- 5 C.J. Murphy, N.R. Jana, Advanced Materials 14 (2002) 80.
- 6 S.K. Kang, S. Chah, C.Y. Yun, J. Yi, Korean J. Chem. Eng. 20 (2003) 1145.
- 7 T. a. El-Brolossy, T. Abdallah, M.B. Mohamed, S. Abdallah, K. Easawi, S. Negm, H. Talaat, The European Physical Journal Special Topics 153 (2008) 361.
- 8 L. Gou, C.J. Murphy, Chemistry of Materials 17 (2005) 3668.
- 9 A. Gulati, H. Liao, J.H. Hafner, J Phys Chem B 110 (2006) 22323.
- 10 C.C. Chen, Y.P. Lin, C.W. Wang, H.C. Tzeng, C.H. Wu, Y.C. Chen, C.P. Chen, L.C. Chen, Y.C. Wu, J Am Chem Soc 128 (2006) 3709.
- 11 L. Tong, Y. Zhao, T.B. Huff, M.N. Hansen, A. Wei, J.-X. Cheng, Advanced Materials 19 (2007) 3136.
- 12 X. Wang, Y. Li, H. Wang, Q. Fu, J. Peng, Y. Wang, J. Du, Y. Zhou, L. Zhan, Biosens Bioelectron 26 (2010) 404.
- 13 G.K. Darbha, U.S. Rai, A.K. Singh, P.C. Ray, Chemistry A European Journal 14 (2008) 3896.
- 14 L. Dykman, N. Khlebtsov, Chemical Society Reviews 41 (2012) 2256.
- 15 X. Huang, S. Neretina, M. a. El-Sayed, Advanced Materials 21 (2009) 4880.
- 16 B. Nikoobakht, M.A. El-sayed, Chem. Mater. 15 (2003) 1957.
- 17 A. Gole, C.J. Murphy, Chem. Mater. 16 (2004) 3633.
- 18 T. Tohidi Moghadam, B. Ranjbar, K. Khajeh, International Journal of Biological Macromolecules 51 (2012) 91.
- 19 T. Tohidi Moghadam, B. Ranjbar, K. Khajeh, S.M. Etezad, K. Khalifeh, M.R. Ganjalikhany, T.T. Moghadam, B. Ranjbar, K. Khajeh, S.M. Etezad, K. Khalifeh, M.R. Ganjalikhany, Int J Biol Macromol 49 (2011) 629.
- 20 J.E. Millstone, S.J. Hurst, G.S. Métraux, J.I. Cutler, C. a Mirkin, Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany) 5 (2009) 646.
- 21 S. Link, M. a El-Sayed, Annual Review of Physical Chemistry 54 (2003) 331.
- 22 A.S. a. Al-Sherbini, Journal of Nanomaterials 2010 (2010) 1.
- 23 R. Zou, Q. Zhang, Q. Zhao, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Yang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 372 (2010) 177.

