



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

Környezeti inhomogenitások hatása arany nanorudak optikai szórási tulajdonságaira

Tézisfüzet

Szerző:

Székrenyes Dániel Péter

Témavezető:

Dr. Deák András, tudományos főmunkatárs (EK MFA)

Belső konzulens:

Dr. Hórvölgyi Zoltán, egyetemi tanár (BME VBK FKAT)

Kémiai Nanoszerkezetek Laboratórium
Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
Energiatudományi Kutatóközpont



Energiatudományi
Kutatóközpont

1 Bevezetés

A nemesfém nanorészecskék egyedülálló optikai tulajdonságokkal rendelkeznek a lokalizált felületi plazmonrezonancia jelenségének köszönhetően, amit elsősorban a részecske geometriai jellemzői, valamint a beágyazó közeg dielektromos sajátságai befolyásolnak. A rezonanciafrekvenciánál az abszorpció- és szórási hatáskeresztmetszetük meglehetősen nagy értéket vesz fel, ilyenkor egy veszteséges nanoantennához hasonlóan viselkednek, ami kitűnő nanoméretű hőforrássá és fényszóró objektummá teszi őket. Az arany nanorudakban két, dipoláris plazmonmódus jöhet létre, ami a szabad elektronok kereszt- illetve hosszirányú rezgéseiből eredeztethető (transzverzális és longitudinális plazmonmódusok). A longitudinális rezonanciacsúcs pozíciója, ami nagymértékben függ a részecske tengelyarányától, széles frekvenciatartományban hangolható nedveskémiai szintézisek révén. Ezenfelül bármilyen változás a részecske közelterének optikai sűrűségében – például a részecske felületének módosítása következtében – az optikai szórási színkép további módosulásához vezet.^{1,2} Az arany nanorészecskék felületmódosítása kulcsfontosságú szerepet játszik a felhasználás során a felületen eredetileg jelenlévő CTA⁺ réteg citotoxicitása miatt.^{3,4} Az egyik lehetséges megoldás ennek a CTA⁺ rétegnek a részecske felületéről történő eltávolítására, hogy különféle tioltartalmú molekulákat alkalmazunk, melynek hatására egy ligandumcserés folyamat zajlik le az erős kén-arany kölcsönhatásának köszönhetően.⁵

Érdekesebb plazmonikus jelenségek jelennek meg a nanorudak környezetében fellépő, különböző környezeti inhomogenitások eredményeként, akár abban az esetben is, ha ezek az inhomogenitások jóval kisebbek a részecske méreténél. Ezen inhomogenitások keletkezési folyamatának mélyebb megértése, illetve kontrollált előállításuk nagy jelentőséggel bír különböző alkalmazások és kutatások szempontjából is. Segítségükkel pontosabban kézbentartathatók a nanorészecskék kolloid- és optikai tulajdonságai, továbbá tanulmányozható az inhomogenitás jellegének (felületkémiai, szerkezeti) és mértékének hatása a részecskék optikai tulajdonságaira. Számos stratégia áll rendelkezésre a nanorészecskék környezetében található inhomogenitások előállítására. Például felületkémiai inhomogenitások, úgynevezett „foltok” hozhatók létre a nanorészecske felületére bekötött molekulákból a natív felületi réteg ligandumcserés eltávolításával. A „foltos” nanorudak nagy jelentőséggel bírnak, hiszen ideális építőkövekként szolgálnak az önszerveződéssel kapcsolatos tanulmányokban a szabályozott és irányított kolloid kölcsönhatásoknak köszönhetően.⁶ Egy másik lehetőség a rúd optikai közelterében található inhomogenitás előállítására, ha a részecskéket egy nanostruktúrált szilárd hordozóra helyezük, amelyeken két, eltérő dielektromos tulajdonsággal rendelkező régió

¹ Huanjun Chen et al., “Gold Nanorods and Their Plasmonic Properties,” *Chem. Soc. Rev.* 42, no. 7 (2013): 2679–2724, <https://doi.org/10.1039/C2CS35367A>.

² Xiaohua Huang, Svetlana Neretina, and Mostafa A. El-Sayed, “Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications,” *Advanced Materials* 21, no. 48 (December 28, 2009): 4880–4910, <https://doi.org/10.1002/adma.200802789>.

³ A. Swarnapali D. S. Indrasekara, Robert C. Wadams, and Laura Fabris, “Ligand Exchange on Gold Nanorods: Going Back to the Future,” *Particle & Particle Systems Characterization* 31, no. 8 (August 2014): 819–38, <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400006>.

⁴ Nathan D. Burrows et al., “Surface Chemistry of Gold Nanorods,” *Langmuir* 32, no. 39 (October 4, 2016): 9905–21, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02706>.

⁵ Evangelina Pensa et al., “The Chemistry of the Sulfur–Gold Interface: In Search of a Unified Model,” *Accounts of Chemical Research* 45, no. 8 (August 21, 2012): 1183–92, <https://doi.org/10.1021/ar200260p>.

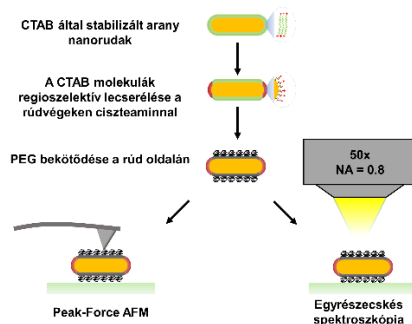
⁶ Lubin Zhong et al., “Rational Design and SERS Properties of Side-by-Side, End-to-End and End-to-Side Assemblies of Au Nanorods,” *Journal of Materials Chemistry* 21, no. 38 (2011): 14448, <https://doi.org/10.1039/c1jm11193k>.

található. Ezeket a régiókat egy jól meghatározható határvonal választja el egymástól, ami a rúd méreténél jóval kisebb. Továbbá egy másik részecske jelenléte a nanorúd közvetlen környezetében szintén a lokális dielektromos környezet inhomogenitásának tekinthető. Plazmonikus nanorészecskék esetén ez a szórési spektrum megváltozásához vezet a plazmonmódusok csatolásának, illetve a Fano-interferencia jelenségének köszönhetően. A kialakult részecskedimerek optikai válasza meglehetősen érzékeny a részecskék relatív, térbeli elhelyezkedésére.^{7,8,9,10}

2 Célkitűzés

Kutatómunkám során fő célom a különböző inhomogén szerkezeti változásoknak (felületkémi „foltok”, nanostrukturált hordozó jelenléte vagy heterodimerek képződése) a plazmonikus nanorészecskék optikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálata volt.

I. A dolgozatom során egyik célom az volt, hogy előállítsam és vizsgáljam ezeket a „foltos” nanorudakat mind tömbfázisbeli, mind az egyedi részecskék szintjén végzett kísérletek segítségével. A rudak oldalsó régióját egy neutrális polimer, az 5 kDa mPEG-SH, míg végeit a jóval kisebb ciszteamin borította. A tömbfázisbeli optikai kísérletekkel feltérképeztem a ligandumcsere szempontjából releváns koncentrációtartományokat, míg egyedi nanorészecskés vizsgálatok révén pontosabb képet alkothatok a folyamatról. Különböző pásztázó módszerek alkalmazása (pásztázó elektronmikroszkópia, atomi erő mikroszkópia) az egyrészecskés szórési kísérletekkel korreláltatva több információt nyújt a ligandumcsere folyamatáról, hiszen képes a kiválasztott foltos nanorúd geometriájának valamint a felületi réteg morfológiájának vizualizálására.



1. ábra: A „foltos” arany nanorudak előállítása és a kialakult felületkémi inhomogenitás vizsgálata egyrészecskés szórési spektroszkópia és atomi erő mikroszkópia (AFM) alkalmazásával

II. Kutatómunkám során az volt a másik célom, hogy megvizsgáljam két hasonló méretű de eltérő töltésállapotú, kisméretű tiol-molekulának, a ciszteaminnak és a 3-merkatopropánsavnak (MPA) az arany nanorudak felületére történő bekötődését. A kísérleti körülmények között a ciszteamin pozitívan, míg az MPA negatívan töltött. A tömbfázisbeli optikai és elektrokinetikai kísérletek mellett *in-situ* egyrészecskés szórési spektroszkópai méréseket is végeztem annak

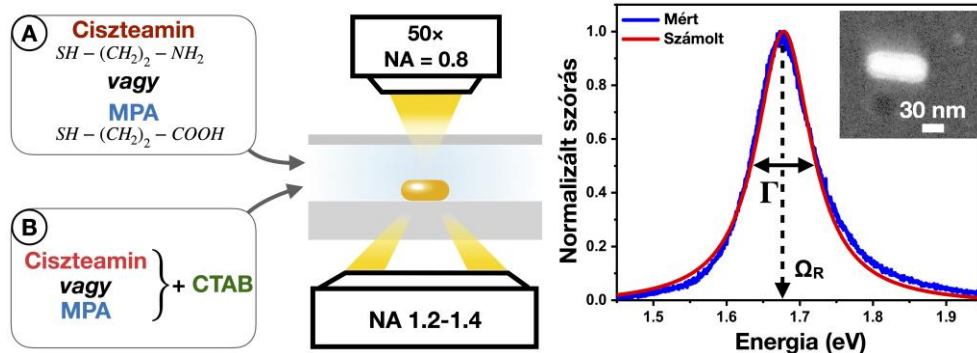
⁷ Peter Zijlstra et al., “Chemical Interface Damping in Single Gold Nanorods and Its Near Elimination by Tip-Specific Functionalization,” *Angewandte Chemie International Edition* 51, no. 33 (August 13, 2012): 8352–55, <https://doi.org/10.1002/anie.201202318>.

⁸ Indrasekara, Wadams, and Fabris, “Ligand Exchange on Gold Nanorods.”

⁹ Huanjun Chen et al., “Effect of the Dielectric Properties of Substrates on the Scattering Patterns of Gold Nanorods,” *ACS Nano* 5, no. 6 (June 28, 2011): 4865–77, <https://doi.org/10.1021/nn200951c>.

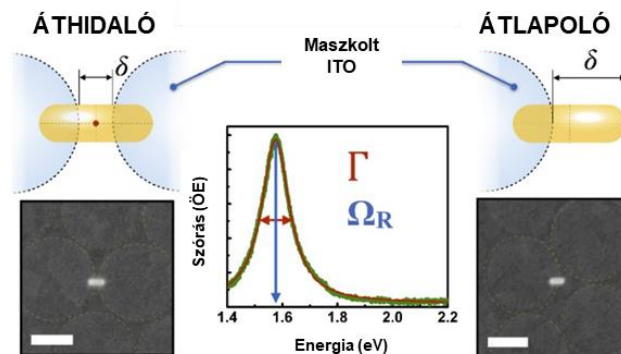
¹⁰ Boris Luk'yanchuk et al., “The Fano Resonance in Plasmonic Nanostructures and Metamaterials,” *Nature Materials* 9, no. 9 (September 2010): 707–15, <https://doi.org/10.1038/nmat2810>.

érdekében, hogy kiküszöböljem a plazmoncsúcs inhomogén vonalkiszélesedését, illetve a részecske-aggregációt. Az arany nanorudak rezonancia-hullámhosszának és a csúcshélesedésének vizsgálatával pontosabb képet kaphattam a két különböző töltésállapotú tiol-ligandum felületi felhalmozódásáról és a bekötődés folyamatáról. Az egyrészecskés kísérleteket különböző tömbfázisbeli CTAB koncentráció mellett is elvégeztem, hogy megállapítsam, hogy van-e kölcsönhatás az adott tiol-molekula és a natív felületi réteg között (2. ábra).



2. ábra: A hasonló méretű, de különböző töltésállapotú, kisméretű tiol-ligandumok bekötődésének in-situ vizsgálata egyrészecskés spektroszkópia alkalmazásával. A rezonanciafrekvencia mellett a plazmonkiszélesedés részletesebb információt szolgáltat a ligandumcsere folyamatáról.

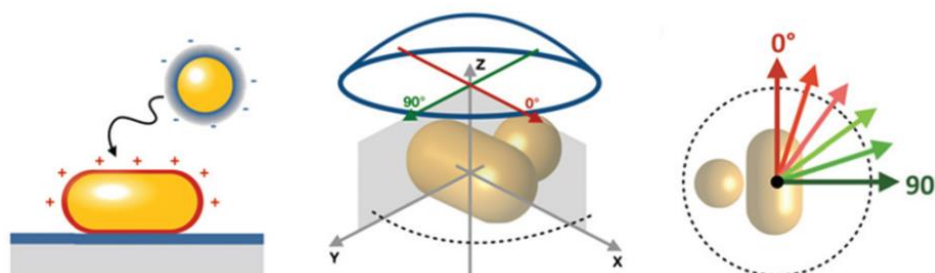
III. Szilika-nanogömb litográfia és Xe^+ ionimplantáció kombinálása révén olyan, nanoskálán mintázott indium-ón-oxid (ITO) hordozófelület állítható elő, ahol a különböző felületi régiók (implantált és a szilika részecskék által maszkolt) eltérő dielektromos sajátságokkal rendelkeznek. A besugárzott és a maszkolt területeket éles határvonalak különítik el egymástól.¹¹ Munkám során arany nanorudakat helyeztem ezekre a határvonalakra, amellyel környezeti inhomogenitást hoztam létre a rúd közvetlen környezetében, ami az részecske optikai szórás tulajdonságainak megváltoztatását eredményezte. A célom az volt, hogy megvizsgáljam, hogyan befolyásolja a nanorúd alatt elhelyezkedő besugárzott régió kiterjedése és elrendeződése az egyedi részecskék optikai viselkedését (rezonanciaenergia, csúcshéleség). Dolgozatomban két elrendeződést megkülönböztettem meg: az egyik a szimmetrikus, áthidaló elrendeződés, amikor a rúdvégek két, szomszédos nem-implantált régió felett találhatóak és a rúd közepe besugárzott régióban. A másik az átlapoló geometria, ahol a rudak egyik vége az implantált a másik vége a maszkolt területen található (3. ábra).



3. ábra: A nanomintázott hordozó hatásának vizsgálata az egyedi nanorészecskék optikai tulajdonságaira. Dolgozatomban két elrendeződést különböztettem meg: az áthidaló, illetve az átlapoló elrendeződést.

¹¹ N. Nagy et al., "Tunable Ion-Swelling for Nanopatterning of Macroscopic Surfaces: The Role of Proximity Effects," *Applied Surface Science* 259 (October 2012): 331–37, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.045>.

IV. A nanorészecskék kontrollált felületmódosításával tervezett önszerveződés valósítható meg, valamint a kolloid kölcsönhatások pontos hangolásával a gömb-rúd heterodimerek szerkezete tudatosan tervezhető.^{12,13} A heterodimerek esetén különféle csatolt plazmonmódusok jelennek meg, amelyek erőteljesen függenek az önszerveződött szerkezet geometriájától.¹⁴ Munkám során az volt a célom, hogy polarizációfelbontott egyrészecskés szórási spektroszkópia és korrelatív pásztázó elektronmikroszkópia segítségével megvizsgáljam az általam létrehozott heterodimerek optikai válaszát az egyedi részecskék szintjén és kapcsolatot létesítsek a szórási spektrum és a kialakult heterodimer-struktúra között (4. ábra). Dolgozatomban két heterodimer elrendeződést vizsgáltam: az egyik esetben a gömb a rúd tetején található (felső elrendeződés), míg a másik esetben a rúd mellett, a hordozó szintjén helyezkedik el (oldalsó elrendeződés). *In-situ* polarizációfelbontott egyrészecskés mérésekkel terveztem a relatív elhelyezkedés pontosabb meghatározását, vizes közegben, röviddel az önszerveződési folyamat után.



4. ábra: Elektromos kettősréteg által kontrollált önszerveződési folyamat révén létrejött arany rúd-gömb heterodimerek relatív, térbeli elrendeződésének vizsgálata. A képződött szerkezetek meghatározására *in-situ* polarizáció-felbontott szórási spektroszkópiát alkalmaztam.

3 Módszerek

A kutatómunkám során felhasznált arany nanorészecskék nedveskémiai szintézisek segítségével állítottam elő. Az 50 nm átmérőjű citrát-stabilizált arany nanorészecskék Ziegler és társai¹⁵ által publikált beoltásos technika alapján készültek el. A különböző geometriával rendelkező arany nanorudakat a szintézis körülményeinek és összetételének pontos szabályozása révén állítottam elő.¹⁶ A szintetizált arany nanorészecskék extinkciós spektruma az 5. ábrán látható.

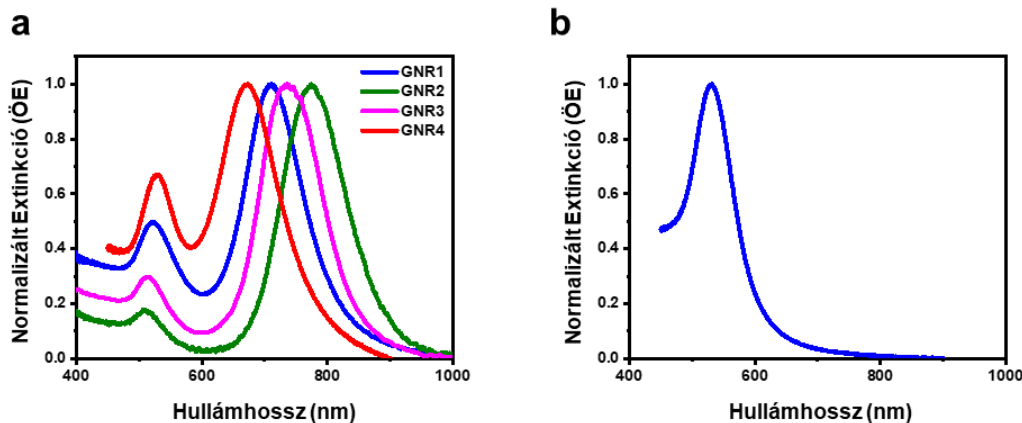
¹² S. Pothorszky et al., “Detecting Patchy Nanoparticle Assembly at the Single-Particle Level,” *Nanoscale* 9, no. 29 (2017): 10344–49, <https://doi.org/10.1039/C7NR02623D>.

¹³ Sz. Pothorszky et al., “Assembling Patchy Nanorods with Spheres: Limitations Imposed by Colloidal Interactions,” *Nanoscale* 8, no. 6 (2016): 3523–29, <https://doi.org/10.1039/C5NR08014B>.

¹⁴ Lei Shao et al., “Distinct Plasmonic Manifestation on Gold Nanorods Induced by the Spatial Perturbation of Small Gold Nanospheres,” *Nano Letters* 12, no. 3 (March 14, 2012): 1424–30, <https://doi.org/10.1021/nl2041063>.

¹⁵ Christoph Ziegler and Alexander Eychmüller, “Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 Nm,” *The Journal of Physical Chemistry C* 115, no. 11 (March 24, 2011): 4502–6, <https://doi.org/10.1021/jp1106982>.

¹⁶ Xingchen Ye et al., “Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods,” *Nano Letters* 13, no. 2 (February 13, 2013): 765–71, <https://doi.org/10.1021/nl304478h>.



5. ábra: A kutatómunka során felhasznált arany nanorudak (a) és nanogömbök (b) tömbfázisbeli optikai spektruma.

A rudak felületét a szintézist követően eredetileg borító CTAB kettősréteget ligandumcsere révén távolítottam el tiol-tartalmú molekulák segítségével. Ehhez a ligandum adott koncentrációjú oldatát adagoltam a CTAB által stabilizált arany nanorudakhoz. A felületmódosítási folyamatot követően a szolok centrifugálási-rediszpergálási ciklusokon keresztül tisztítottam, hogy a visszamaradó, reagálatlan tiol-molekulákat eltávolítsam a vizes fázisból. A ligandumcsere és tisztítási procedúrát egy szálcsatolt, diódasoros látható spektrométerrel (Thorlabs CCS200) és egy elektroforetikus mobilitás mérésével (Malvern Zetasizer NanoZS) követtem.

Azok a minták, melyek a felületkémi „folt” valamint a hordozó inhomogenitás hatásainak vizsgálatát célozták meg az egyedi részecskék szintjén, a rúdszol forgótárcsás rétegeképzési eljárásával készültek. Az egyedi részecskéket egy felső megvilágításban működtetett sötétlátóterű optikai mikroszkóp (Olympus BX51) segítségével választottam ki, majd a szórási spektrumukat egy aberráció-korrigált képalkotó spektrográf (Princeton Instruments Isoplane SCT320) segítségével vettem fel, ami egy érzékeny, hűtött CCD detektorral (Princeton Instruments PIXIS:400BRX) volt felszerelve. A minta és a részecskék precíz pozicionálásáért egy XYZ piezo asztal (Physik Instrumente, P-545.3R8S) felelt. Az egyrészecskés optikai kísérletek után ugyanazokat a részecskéket pásztázó módszerek (pásztázó elektronmikroszkópia, atomi erő mikroszkópia) segítségével is megvizsgáltam.

A folyadékfázisban kivitelezett egyrészecskés kísérletek esetén folyadékcellát használtam, amelynek alsó tárgylemezén a forgótárcsás rétegeképzési eljárás során átesett nanorészecskék találhatók. Ebben az esetben a mikroszkópot alsó megvilágítással alkalmaztam. A folyadékcellát (HybriWell HBW6021 - GraceBiolabs) a mikroszkópra rögzítettem, az alsó, sötétlátóteres megvilágításhoz egy dedikált olajimmerziós sötétlátóterű kondenzort használtam (Olympus U-DCW, NA = 1.2–1.4). A mikroszkópba történő beszerelés után a rudakat különböző koncentrációjú (10^{-4} - 10^2 mM) kismolekulás tiol-ligandum oldatban 20 percig kondicionáltam, majd ugyanazon nanorudak egyedi szórási spektrumát vettem fel. Ugyanezt az eljárást ismételtam meg más CTAB koncentráció mellett is.

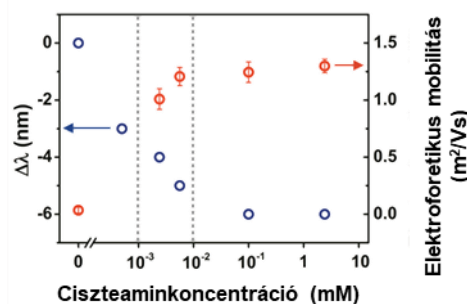
A heterodimerek létrehozása egy másik típusú folyadékcellában ment végbe. Ebben az esetben a felületmódosított nanorudak forgótárcsás rétegeképzési eljárás segítségével tisztított ITO-val bevont üveghordozóra kerültek. Ez volt az alsó része a folyadékcellának, míg a tetejének egy üveg fedőlemezt alkalmaztam, távtartóként Parafilm szolgált. A kiválasztott heterodimerek polarizáció-felbontott spektrumát egy motorizált lineáris polarizátor (Thorlabs LPVISC100-MP2) segítségével vettem fel, amit a képalkotó spektrográf belépő rése elé szereltem.

Az *ex-situ* SEM felvételek egy Zeiss LEO téremissziós elektronmikroszkóp segítségével készültek, ami 5 keV gyorsítófeszültség mellett történt a folyadékcella szétszerelése után.

4 Eredmények

4.1 Arany nanorudak végein képződött felületkémiai inhomogenitások vizsgálata

A felületkémiai inhomogenitással rendelkező arany nanorudakat egy kétlépcsős felületmódosítási folyamat eredményeként állítottam elő. A rudak végeit a kisméretű, pozitív töltésű ciszteamin borította, míg a paláston 5 kDa mPEG-SH (PEG) polimerreteg található. A ciszteamin szolhoz történő adagolása a tiol-ligandum tömbfázisbeli koncentrációjának növelésével a longitudinális plazmoncsúcs kékeltolódását, valamint az elektroforetikus mobilitás növekedését eredményezi. A longitudinális plazmoncsúcs pozíciója a rúdvégi optikai közeltér lokális optikai sűrűségről ad felvilágosítást, míg az elektroforetikus mobilitás a rúd felületének egészét jellemzi. A két tömbfázisbeli mérés kombinációjával a szelektív felületmódosítási folyamat nyomkövethető. A 6. ábrán látható, hogy mind a kékeltolódás mértéke, mind az elektroforetikus mobilitás a végső értékét veszi fel 10^{-2} mM ciszteamin-koncentráció mellett, ami a rúdvégek ciszteammal történő telítését jelzi. Ezek a megfigyelések összhangban vannak a kutatócsoport korábbi eredményeivel^{17,18} néhány szignifikáns különbség kivételével. Nagyobb rudak esetében a CTAB réteg jóval kompaktabbnak tekinthető (a részecskefelület kisebb görbültsége és a határozottabban kialakult kristálysíkok miatt), a ciszteamin bekötődése nagyobb mértékben gátolt folyamatává válik, amit a praktikusán állandó kékeltolódás és elektroforetikus mobilitás mutat a kritikus koncentráció felett.



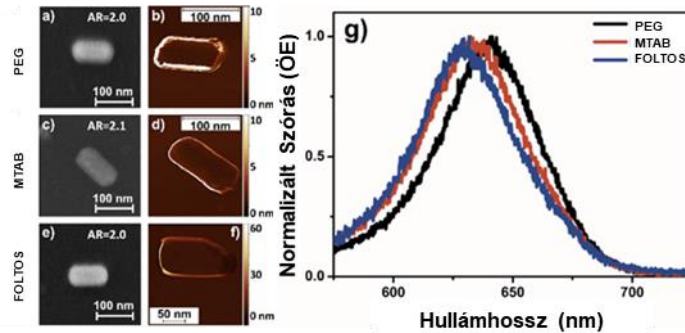
6. ábra: A longitudinális plazmoncsúcs kékeltolódása, illetve az elektroforetikus mobilitás növekedése a ciszteamin-koncentráció függvényében. Az eredmények értelmében a kritikus ciszteamin-koncentráció 10^{-2} mM.

Egyrészecskés spektroszkópia és pásztázó módszerek (SEM és AFM) kombinált alkalmazásával pontosabb képet kaptam a kialakult „folt” kiterjedéséről, helyéről és a szerkezeti tulajdonságairól. A korrelatív elektronmikroszkópos felvételek azt mutatják, hogy a kiválasztott részecskék jól meghatározható rúd alakúak rendelkeztek és nem található szennyeződés a részecske környezetében. A PEG és az MTAB (a ciszteaminhoz hasonló merev tiol-molekula) által borított nanorudak korrelatív AFM deformációs térképei két, eltérő sajátságokkal rendelkező felületi réteget mutatnak, ami a bekötött ligandumok közötti szerkezeti különbségekkel magyarázható. Egy közel 5 nm vastagságú réteg figyelhető meg a PEG segítségével borított rudak esetén, míg az MTAB-dal borított részecskéken egy sokkal merevebb és vékonyabb réteg található. A fent említett szerkezeti sajátságai a két molekularetegnek egyszerre láthatók a „foltos” részecskéken, azaz a rúd palástját mPEG-SH borította és a végeken egy jól meghatározott felületkémiai inhomogenitás található. A vizsgált egyedi részecskék rezonancia-hullámhosszának tendenciája összhangban van az AFM

¹⁷ Pothorszky et al., “Detecting Patchy Nanoparticle Assembly at the Single-Particle Level.”

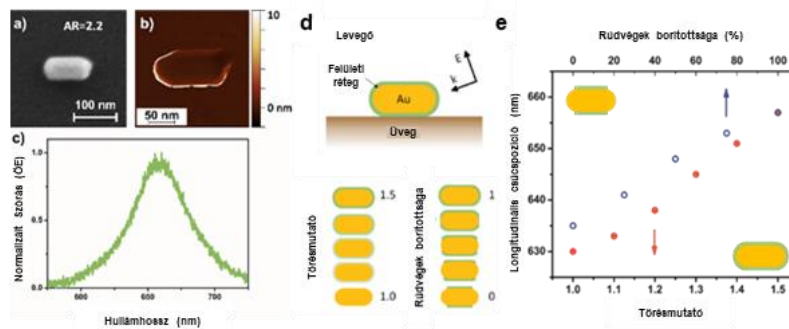
¹⁸ Pothorszky et al., “Assembling Patchy Nanorods with Spheres.”

kísérletek eredményeivel, azaz a rúdvégeken a legnagyobb optikai sűrűséggel rendelkező PEG segítségével borított részecskéknek a legnagyobb a rezonancia-hullámhossza, míg a legrövidebb rezonancia-hullámhossz a „foltos” részecskék esetén tapasztalható.



7. ábra: A kiválasztott arany nanorudak SEM felvételei (a, c, e), AFM deformációs térképei (b, d, f) és az optikai szórási spektrumai (g)

Az alacsonyabb ciszteaminkoncentráción (10^{-3} mM) módosított arany nanorúd AFM-felvételén nem látható felületkémi inhomogenitás. A tömbfázisbeli optikai kísérletek során azonban a longitudinális plazmonrezonancia jól mérhető kékeltolődása látható ezen ligandumkoncentráción is, ami a ciszteamin rúdvégi bekötődését jelzi. Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy ez az alacsonyabb ciszteamin-koncentráció nem elegendő egy jól meghatározott „folt” képződéséhez, a visszamaradt kötőhelyeket az mPEG-SH foglalta el. A végeelem módszeren alapuló optikai szimulációk megmutatták, hogy a beágyazó közeg optikai sűrűségének homogén változtatása, valamint az inhomogén „folt” kiterjedésének változtatása hasonló tendenciát eredményez a rezonancia-hullámhossz vonatkozásában, ami összhangban van az AFM mérések eredményeivel. Ennek következményeként kijelenthető, hogy egyedül mikrospektroszkópia alkalmazásával nem lehetséges a részecskék felületi rétegének szerkezetét egyértelműen meghatározni.

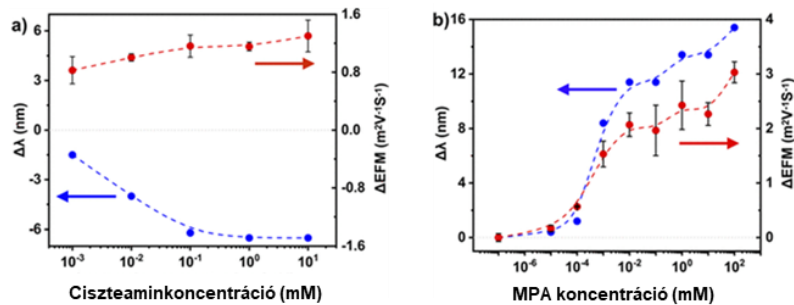


8. ábra: Az alacsonyabb ciszteaminkoncentráción (10^{-3} mM) felületmódosított arany nanorúd SEM felvétele (a), AFM deformációs térképe (b) és egyrészecskés szórási spektruma (c). A teljes felületi réteg effektív törésmutatójának valamint a rúdvég borítottságának hatásának vizsgálata. (d) A longitudinális plazmoncsúcs eltolódásának hasonló viselkedése a „folt” kiterjedésének és a teljes felületi réteg effektív törésmutatójának függvényében. (e)

4.2 A különböző töltésállapotú kismolekulás tiol-molekulák CTAB-val borított arany nanorudakra történő bekötődésének vizsgálata a kémiai felületi csillapítás változásain keresztül

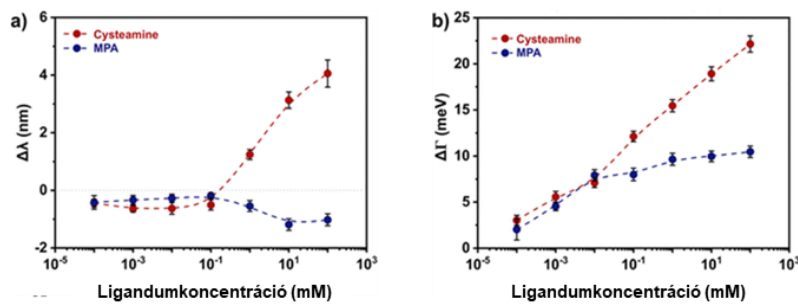
A különböző töltésállapotú, de hasonló méretű tiol-tartalmú kismolekulák (ciszteamin és a 3-merkaptopropánsav (MPA)) arany nanorudakra történő bekötődését vizsgáltam optikai mérés technikák segítségével mind tömbfázisbeli kísérletekkel, mind az egyedi nanorészecskék szintjén. Függetlenül a két ligandum töltésállapotától, a tömbfázisbeli eredmények érdekes módon azt mutatták, hogy mindkét molekula mennyiségének növelése az elektroforetikus

mobilitás növekedését okozza. A ciszteamin hozzáadása során a longitudinális plazmoncsúcs a korábban tapasztaltaknak megfelelően kékeltozódást szenved, az MPA bekötődése ugyanakkor szignifikáns vöröseltolódást eredményez. Ez a jelenség a tiol-molekula és a natív CTA⁺ réteg között fellépő elektrostatikus kölcsönhatással magyarázható, ami CTA⁺ molekulák felhalmozódását idézheti elő a rudak környezetében, ami az optikai közeltér optikai sűrűségének növekedését eredményezi.



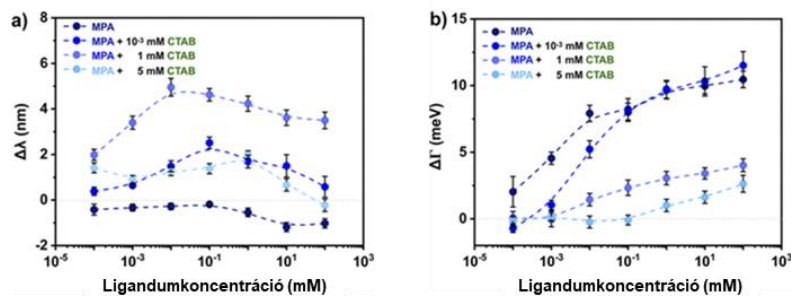
9. ábra: Az arany nanorudak longitudinális rezonanciacsúcsának eltolódása valamint elektroforetikus mobilitásuk megváltozása a ciszteamin (a) és az MPA (b) hozzáadásának következményeként.

Az előbb felvázolt bekötődési mechanizmus megerősítése, valamint az aggregáció hatásának kizárása végett a ligandumcserét az egyedi nanorészecskék szintjén is megvizsgáltam. A rezonancia-hullámhossz és a plazmoncsúcs félértékszélességének tendenciái az MPA ciszteaminhoz képesti gátoltabb bekötődését demonstrálják. Míg a ciszteamin hatékonyan képes a rudak felületén található CTA⁺ molekulák leszorítására, az MPA bekötődése jóval gátoltabb, ami a negatívan töltött MPA és a CTA⁺ molekulák közötti kölcsönhatásával magyarázható. Ez azt is jelzi, hogy a bekötött MPA stabilizálja a CTAB-t a részecskék felületén.



10. ábra: Egyedi nanorudak longitudinális csúcspozíciójának (a) és plazmon csúcsszélességének (b) változása a tiol-molekulák különböző koncentrációja mellett.

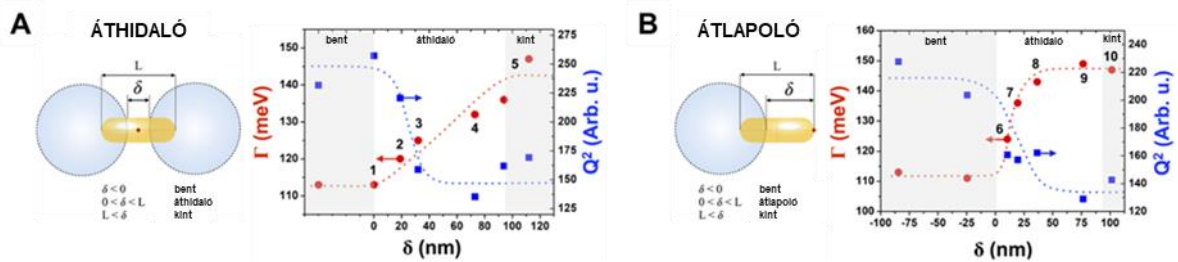
A CTAB tömbfázisbeli koncentrációjának hatásának vizsgálatára az MPA bekötődését különböző CTAB koncentráció mellett is elvégeztem. Az eredmények megerősítik a korábbi megfigyeléseket, miszerint a CTAB tömbfázisbeli koncentrációjának növelése a bekötődött MPA mennyiségének a csökkenését vonja maga után.



11. ábra: A plazmoncsúcs eltolódása (a) és a csúcs kiszélesedése (b) az MPA bekötődésének eredményeképp különböző CTAB koncentrációk mellett.

4.3 Nanomintázott hordozón elhelyezett arany nanorudak plazmoncsillapítási jelenségei

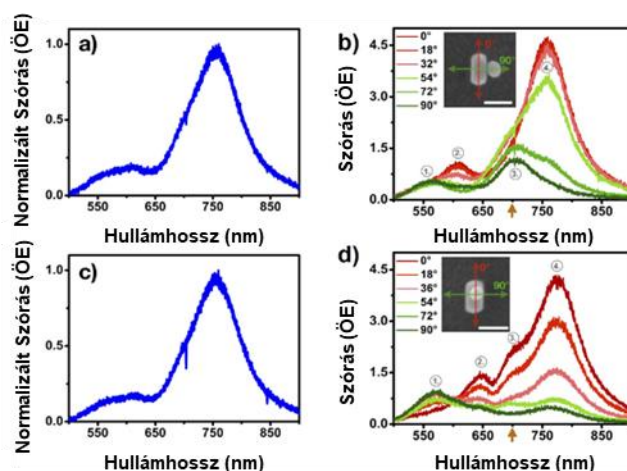
A nanoskálán ionimplantációval mintázott felületen elhelyezkedő nanorudaknál a két különböző részecskeelrendeződés (áthidaló és átlapoló elrendeződés) rezonanciafrekvenciájának és csúcsszélességének megváltozását vizsgáltam a részecske alatt található besugárzott terület kiterjedésének függvényében. Az inhomogenitás a „foltos” részecskékhez hasonlóan a részecske méreténél kisebb kiterjedésű. Az áthidaló elrendeződés esetén a nanorudak plazmoncsillapítása fokozatosan növekszik az implantált régió területének növelése mellett. Ezekkel a megfigyelésekkel ellentétben a plazmoncsúcs hirtelen kiszélesedése észlelhető az átlapoló elrendeződés esetén, ami eléri végső értékét, amint a rúd egyharmada a besugárzott régióban található. Az eltérő szimetriaviszonyoknál tapasztalt különbség lehetséges oka a hordozóban indukált, lokális dielektromos tulajdonságoktól függő, eltérő tükröltések létrejötte.



12. ábra: A plazmoncsillapítási tényező és a jósági tényező változása a hordozóban található inhomogenitás hatására az áthidaló- (a) és az átlapoló szerkezet (b) esetén.

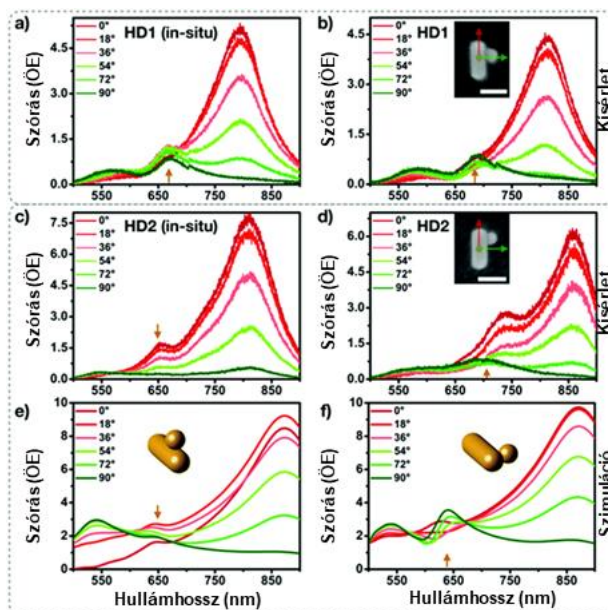
4.4 Arany nanögömb-nanorúd heterodimerek térbeli átrendeződése és polarizációfüggő optikai viselkedésük

A felületkémiai kölcsönhatások tudatos hangolásával előállított arany nanögömb-nanorúd heterodimereket egyrészecskés spektroszkópia segítségével vizsgáltam. A hagyományos, fehér-fényű szórás spektroszkópia alapján nem látható különbség a felső- és oldalsó elrendeződésű heterodimerek optikai válaszában a gömbök közel azonos rúdmenti elhelyezkedése mellett. A két elrendeződés optikai úton történő megkülönböztetése végett polarizáció-felbontott színeképeket is felvettem. Optikai szimulációk eredményei azt mutatták, hogy a gömb dipól-rúd transzverzális módusok csatolási tengelyének a két elrendeződés esetén tapasztalható eltérő térbeli orientációja információt nyújthat a részecskék relatív térbeli elhelyezkedéséről, amennyiben a szórás spektrumokat polarizáció felbontottan mérjük. Az oldalsó elrendeződés esetén a csatolt módushoz tartozó csúcs a csatolási tengellyel párhuzamos analizátorállásnál jól mérhető, felső elrendeződés esetén a függőleges tengelyorientáció miatt ezen módus hozzájárulása a spektrumhoz rendkívül kismértékű.



13. ábra: Oldalsó- és felső elrendeződésű arany gömb-rúd heterodimerek hagyományos szórási spektruma. (a, c) Ugyanazon heterodimerek polarizáció-felbontott szórási spektruma. (b, d) A két elrendeződés gömb dipól-rúd transzverzális csatolt módusának (narancssárga nyíllal jelölve) a különböző polarizációfüggő viselkedése többtinformációt szolgáltat a részecskék relatív térbeli elhelyezkedéséről.

Ezek a megfigyelések felhasználhatók arra, hogy az elektromos kettősréteg kölcsönhatás által irányított önszerveződés során létrejött részecske-szerkezeteket *in-situ* meghatározzam. Egyrészecskés szórási spektroszkópia és korrelatív elektronmikroszkópia alkalmazásával megmutattam, hogy mind a felső-, mind az oldalsó részecske-elrendeződés létrejöhet a heterodimerek képződési folyamata során, valamint hogy immerziós kapillaris erők hatására a rudak tetején elhelyezkedő gömb elmozdulhat a hordozó szintjére a rendszer száradása során.



14. ábra: Két kiválasztott heterodimer (HD1 és HD2) polarizáció-felbontott szórási spektruma az elektronmikroszkópos szerkezeti vizsgálatok előtt (a és c), illetve után (b és d). A (b) valamint a (d) jelzésű ábrákon a heterodimerek *ex-situ* meghatározott szerkezet látható. A HD2 heterodimer szimulált spektruma, valamint a hozzájuk tartozó feltételezett geometriai elrendeződés (e és f). A narancssárga nyíl jelzi a gömb dipól-rúd transzverzális csatolt módus pozícióját. A SEM képeken a skála 100 nm-t jelent.

5 Tézispontok

1. Korrelatív optikai mikrospektroszkópia és atomierő-mikroszkópia felhasználásával elsőként szolgáltattam közvetlen bizonyítékot arról, hogy kétlépcsős felületmódosítás alkalmazásával egy jól körülhatárolható, felületkémiailag inhomogén alakítható ki az általam vizsgált arany nanorudak (55×115 nm) végein 10^{-2} mM ciszteaminkoncentráció felett: a rudak végeit ciszteamin, míg palástjukat α -metoxi- ω -merkaptó polietilén glikol (5 kDa) borította. Megmutattam, hogy alacsonyabb ciszteaminkoncentráció mellett is történik molekulabekötődés az arany részecskén, de nem alakul ki jól körülhatárolt, ciszteaminnal borított régió a rudak végén. [T1]
2. Optikai szimulációk segítségével elsőként mutattam rá, hogy bár az egyedi nanorészecskék szórási spektruma érzékeny különböző ligandumoknak az arany nanorúd felületére történő bekötődésére, önmagában a szórási csúcs ezzel összefüggő hullámhossz-eltolódásából nem lehet egyértelműen következtetni a jól körülhatárolható, felületkémiailag inhomogén meglétére. Ennek oka, hogy a részecskefelszín közelében tapasztalható, térben homogén és inhomogén törésmutató-változások hasonló hullámhossz-eltolódást eredményeznek. [T1]
3. Elsőként alkalmaztam CTAB-dal borított egyedi arany nanorudak szórási spektrumából meghatározott kémiai felületi csillapítás változását a részecskén megvalósított ligandumcsere folyamatának tanulmányozásra. A kismolekulás tiolokat (ciszteamin és 3-merkaptopropánsav) 10^{-4} - 10^2 mM koncentrációtartományban alkalmazva megmutattam, hogy az adott kísérleti körülmények mellett pozitív töltésű ciszteamin és negatív töltésű 3-merkaptopropánsav adszorpciója eltérő mértékű a CTAB-dal szintetizált arany nanorudakon. [T2]
4. A tömbfázis CTAB koncentrációját 0-5 mM koncentrációtartományban változtatva a ciszteamin és a 3-merkaptopropánsav eltérő mértékű bekötődésének okaként a rudak felületén található CTA^+ -réteg és az eltérő töltésjelű tiol-molekulák közötti kölcsönhatást jelöltem meg: míg a ciszteamin hatékonyan leszorítja a CTAB-t, addig a 3-merkaptopropánsav stabilizálja a CTAB molekulákat a rudak felületén, így a ciszteaminhez képest azonos körülmények között kisebb mennyiség képes a felületen megkötődni. [T2]

5. Elsőként vizsgáltam hordozón elhelyezkedő arany nanorudakon, hogyan befolyásolja a szubsztrát lokális inhomogén dielektromos tulajdonsága a részecskék szórási spektrumát. Az ionimplantációval létrehozott, jól definiált határvonalon található részecskék szórási csúcshélessége eltérően függ a rudak alatti inhomogenitás mértékétől szimmetrikus és aszimmetrikus esetekben: az arany nanorúd közepe alatti implantált régió növelése a szórási csúcs félértékshélességének egyenesen arányos növekedését idézi elő, ha azonban a nanorúdnak csak az egyik vége található az implantált hordozó régió felett, e felületrésznövekedésével a félértékshélesség ugrásszerűen megnő, és a rúdhossz harmadát elérve a végső értékét veszi fel. Az eltérő szimetriaviszonyoknál tapasztalt különbség lehetséges okaként a hordozóban indukált, lokális dielektromos tulajdonságoktól függő tükröltéseket jelöltem meg. [T3]

6. Elsőként demonstráltam, hogy arany nanorúd/nanogömb heterodimerek esetén a gömbök rúdhoz viszonyított térbeli elhelyezkedése – azaz, hogy a nanogömb a rúd tetején, vagy mellette helyezkedik el – polarizációfelbontott szórási spektroszkópiával megállapítható. A konkrét mérési elrendeződést is figyelembe vevő optikai szimulációk alapján ennek okaként a rúd transzverzális/gömb dipól csatolt plazmonmódus dimerszerkezettől függő, eltérő térbeli orientációját jelöltem meg. [T4]

7. Elsőként alkalmaztam polarizációfelbontott optikai szórási mikrospektroszkópiát annak *in-situ*, folyadék-közegű vizsgálatára, hogy milyen elrendeződésben jönnek létre heterodimerek arany nanorúd és nanogömb önszerveződése során. A létrejövő egyedi heterodimerek szórási spektrumai alapján bizonyítottam, hogy a folyamat során a gömb alakú részecske a szilárd/folyadék határfelületen elhelyezkedő rúd folyadék közeg felé eső, felső, illetve a hordozóhoz közeli, oldalsó régiójához is kapcsolódhat. Korrelatív optikai mikrospektroszkópia/elektronmikroszkópia alkalmazásával megmutattam, hogy a heterodimerek szerkezete a száradás során fellépő kapilláris erők következtében átrendeződhet. [T4]

6 Publikációk listája

Doktori értekezés alapjául szolgáló publikációk

[T1] **Szekrényes, D. P.**; Pothorszky, S.; Zámbo, 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>.

[T2] **Szekrényes, D. P.**; Kovács, D.; Zolnai, Z.; Deák, A. Chemical Interface Damping as an Indicator for Hexadecyltrimethylammonium Bromide Replacement by Short-Chain Thiols on Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 2020, 124 (36), 19736–19742. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c04629>

[T3] 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. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122 (43), 24941–24948. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07521>.

[T4] **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>.

Egyéb publikációk

[1] Pothorszky, S.; Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.**; 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>.

[2] Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.**; Pothorszky, S.; Nagy, N.; Deák, A. SERS Activity of Reporter-Particle-Loaded Single Plasmonic Nanovoids. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122 (41), 23683–23690. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06716>.

[3] Albert, E.; Tegze, B.; Hajnal, Z.; Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.**; Deák, A.; Hórvölgyi, Z.; Nagy, N. Robust Contact Angle Determination for Needle-in-Drop Type Measurements. *ACS Omega* 2019, 4 (19), 18465–18471. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02990>.

[4] **Szekrényes, D. P.**. Az arany a nanotechnológia szolgálatában: Trükkös színektől a rákgyógyításig. *Élet és Tudomány*, 2020, (38), 1196-1198.

Szóbeli prezentációk

Szekrényes, D. P.; Pothorszky S.; Zámbo D.; Osváth Z.; Deák A. Investigating the self-assembly of molecules and nanoparticles on the surface of individual gold nanorods. *European Student Colloid Conference*, Varna, Bulgaria, 2019

Szekrényes, D. P.; Pothorszky S.; Zámbo D.; Hajnal Z.; Osváth Z., Deák A. Surface chemical patch formation and self-assembly studied at the single-nanoparticle level, *XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia, 2019

Szekrényes, D. P.; Zámbo, D.; Zolnai, Z.; Nagy, N.; Deák, A. Detecting short-chain thiol binding on CTAB-stabilised gold nanorods at single particle level, Mátraháza, Hungary, 2020

Zolnai, Z.; Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.** Deák, A. Radiative damping of surface plasmon resonance in gold nanoparticles: the effect of shape, size, and substrate material, *E-MRS 2019 Fall Meeting*, Warsaw, 2019

Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.;** Pothorszky, S.; Schlosser, A.; Rusch, P.; Lübke, F.; Wang, Y.; Nagy, N.; Deák, A.; Bigall, N. C. Two- and three-dimensional self-assembly of plasmonic and semiconductor nanoparticles: from nanopatterning to self-supported aerogels, *MUPHARM 2019*, Ain Sokhna, Egypt, 2019

Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Hajnal, Z.; Osváth, Z.; **Deák, A.** Patchy nanoparticles and their assemblies investigated at the single particle level, *11th Conference on Colloid Chemistry*, Eger, Hungary, 2018

Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Hajnal, Z.; Osváth, Z.; **Deák, A.** Surface chemical patch formation and self-assembly investigated at the single-particle level, *ECIS 2018*, Ljubljana, Slovenia, 2018

Pothorszky, S.; Zámbo D.; **Szekrényes, D.;** Deák, A. Region-selective self-assembly of patchy particles investigated at the single particle level, *2018 Early Career Scientist Summit*, Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom, 2018

Pothorszky, S.; Zámbo D.; **Szekrényes, D. P.;** Hajnal, Z.; Deák, A. Patchy nanoparticle preparation and assembly, *ECIS 2017*, Madrid, Spain, 2017

Poszter prezentációk

Szekrényes, D. P.; Pothorszky, P.; Zámbo, D.; Osváth, Z.; Deák, A. Patch formation on tip-selectively modified gold nanorods at the single particle level, *11th Conference on Colloid Chemistry*, Eger, Hungary, 2018

Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbo, D.; Hajnal, Z.; Deák, A. Detecting the spatial arrangement of gold nanoparticle heterostructures at the single particle level *15th Zsigmondy Colloquium*, Dresden, Germany, 2019

Zámbo, D.; **Szekrényes, D. P.;** Pothorszky, S.; Nagy, N.; Deák, A. Reporter-particle loaded single plasmonic nanovoids and their SERS activity *118th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry*, 2019, Jena, Germany, 2019

Szekrényes, D. P.; Pothorszky, S.; Zámbó, D.; Osváth, Z.; Zolnai, Z.; Deák, A. Nanoscale inhomogeneities characterized by the optical scattering spectra of individual gold nanoparticles, *33rd Conference of the European Colloid and Interface Society*, Leuven, Belgium, 2019

Albert, E.; Tegze, B.; Hajnal, Z.; Zámbó, D.; **Szekrényes, D. P.**; Hórvölgyi, Z.; Nagy, N. Simple and robust contact angle determination for sessile drops without apex, *XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia, 2019

Zámbó, D.; **Szekrényes, D. P.**; Pothorszky, S.; Nagy, N.; Deák, A. Reporter particle-loaded single plasmonic nanovoids and their SERS activity, *118th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry*, Jena, Germany, 2019

Zámbó, D.; Pothorszky, S.; Szekrényes, D. P.; Deák, A. Perturbation-induced clustering of PEGylated gold nanoparticles, *11th Conference on Colloid Chemistry*, Eger, Hungary, 2018