

19
**Оптическая анизотропия пленок из поливинилового спирта
с металлическими наностержнями при одноосном растяжении**

© Д.А. Кафеева¹, И.А. Гладских^{1,¶}, Д.Р. Дададжанов¹, А.В. Афанасьева¹, А.А. Сапунова¹, Н.А. Маслова²,
Т.А. Вартанян¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

¶e-mail: 138020@mail.ru

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

В окончательной редакции 02.05.2023 г.

Принята к публикации 10.05.2023 г.

Показана возможность получения макромасштабных анизотропных тонких пленок из поливинилового спирта с включенными металлическими наностержнями при одноосном растяжении в условиях, не приводящих к изменению морфологии металлических наночастиц. Серебряные и золотые наностержни были получены методом направленного роста из зародышей, а затем внедрены в полимерную матрицу на основе поливинилового спирта. Изначально изотропные пленки с поглощением, не зависящим от поляризации зондирующего света, после растяжения становились анизотропными, что проявлялось в зависимости спектров экстинкции от поляризации зондирующего излучения. Ослабление моды продольного дипольного плазмонного резонанса с одновременным усилением поперечного дипольного плазмонного резонанса при повороте поляризации света от 0° к 90° свидетельствует об ориентации наностержней в плёнке вдоль направления ее растяжения. Помимо изменения поглощения в полосах дипольных мод была обнаружена сильная ориентационная зависимость поглощения в полосе квадрупольной моды плазмонного резонанса металлических наностержней.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, металлические наностержни, анизотропия, поливиниловый спирт.

DOI: 10.21883/OS.2023.07.56137.4950-23

Введение

Многолетние исследования металлических наночастиц привели к разработке разнообразных предложений по их применению в фотонике и электронике. Применения в фотонике преимущественно основаны на существовании локализованного поверхностного плазмона, возбуждение которого в металлической наночастице приводит к многократному усилению падающего излучения вблизи ее поверхности. Возможность управления спектральным положением плазмонного резонанса от ближнего УФ до ближнего ИК диапазонов путем изменения размера и формы самих частиц, а также диэлектрической проницаемости окружающей их среды открывает перспективы их использования в таких различных областях, как биомедицина, создание химических и биологических сенсоров, фотовольтаика, фотокатализ, и другие [1–4]. В последние годы большое внимание уделяется управлению поляризацией и амплитудой электромагнитного излучения с помощью двумерных упорядоченных наноструктур — метаповерхностей [5].

Хорошо известно, что вытянутые металлические наночастицы, в частности наностержни (НС), имеют в спектре поглощения два резонанса, которые соответствуют коллективным колебаниям электронов вдоль и поперек частицы [6–8]. Эти резонансы наблюдались экс-

периментально и хорошо описываются квазистатической теорией для сфероидальных частиц [9,10]. Разумеется, степень проявления каждого из резонансов в спектре поглощения НС зависит от его ориентации относительно поляризации падающего излучения. Это позволяет применять НС при условии их ориентации для создания дихроичных метаповерхностей.

Методы получения металлических НС разработаны достаточно хорошо. Это могут быть как методы химического синтеза [11,12], так и литографические методы [13,14]. Последние позволяют получать двумерные структуры практически любой желаемой конфигурации, но достаточно затратны и в настоящее время не поддаются масштабированию. Химический синтез позволяет получать большие объемы частиц с узким распределением по размеру и форме, но необходимым условием для использования образующихся в коллоидном растворе частиц является их пространственное упорядочивание.

Одним из зарекомендовавших себя методов упорядочивания НС является внедрение их в полимерную пленку с последующим ее растяжением [15–18]. В качестве полимерной матрицы часто выбирают поливиниловый спирт (ПВС), так как плёнки из него достаточно легко получить при обычной сушке, они прозрачны в видимом диапазоне, имеют низкую температуру стеклования, а величина возможного растяжения зависит от длины мо-

лекул [19]. Ориентация стержней в общем направлении осуществляется при нагревании полимерной плёнки с включенными в нее НС до температуры размягчения и последующем растяжении [20]. В этом процессе НС, соприкасающиеся с полимерными цепями, сцепляются с молекулами и разворачиваются вдоль направления растяжения, причем степень их ориентации при таком способе может быть близка к 100%.

Несмотря на низкую температуру стеклования для растяжения ПВХ пленок, их нагревают до температуры примерно 80–150°C. При 150°C может меняться форма золотых НС [21], а серебряным наночастицам достаточно 70°C для изменения формы со значительными изменениями оптических свойств [22], что является достаточно серьезной проблемой. Для её преодоления мы исследовали влияние растяжения пленок ПВХ с серебряными и золотыми НС на их оптические свойства при температуре, близкой комнатной, а размягчение полимерной пленки осуществляли за счет ее увлажнения с помощью паровой бани.

Методы и материалы

НС серебра были получены путём двухстадийного синтеза методом направленного роста из сферических зародышей [23]. Затравочный раствор был изготовлен при смешивании 50 ml раствора 0.25 mM AgNO_3 и 0.25 mM тринатрийцитрата (покрывающий агент) с 1.2 ml охлаждённого льдом 0.01 M NaBH_4 (сильный восстановитель), при этом раствор энергично перемешивался в течение 30 s. При смешении ионов Ag^+ с тринатрийцитратом ионы Ag^+ покрываются группой COO^- , что приводит к образованию комплекса серебра и последующему восстановлению комплекса до нанозародышей серебра в присутствии боргидрида натрия. При введении восстановителя в среду цвет раствора моментально изменяется на светло-жёлтый, что указывает на образование наночастиц серебра размером менее 10 nm. Зародыши использовали через 1–2 h после приготовления.

Для получения НС серебра с различным соотношением сторон к раствору, содержащему 0.25 ml 10 mM AgNO_3 , 10 ml 0.05 M ЦТАБ в качестве направляющего агента и 7 mM аскорбиновую кислоту в качестве слабого восстановителя, добавлялось различное количество свежеприготовленного раствора зародышей серебра (0.05–1 ml). Затем к этой смеси добавлялось 0.1 ml 1 M раствора NaOH . Наконец, раствор осторожно перемешивался для распределения NaOH в объеме раствора. В течение 1–10 min окраска растворов постепенно менялась от оранжевой до зелёной в зависимости от количества добавленных зародышей [12].

Для получения золотых НС сначала изготавливался затравочный раствор восстановлением ионов Au^{3+} из HAuCl_4 . Свежеприготовленный 0.5 ml 0.01 M NaBH_4 добавлялся к раствору, содержащему 0.20 ml 0.025 M

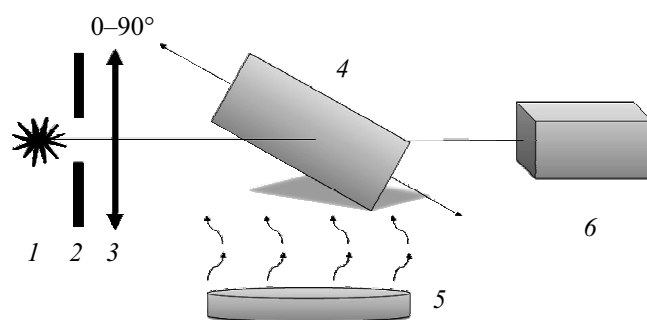


Рис. 1. Схема установки для растяжения пленок на основе автоматического XYZ координатного столика и многоканального фотонного анализатора РМА-12. 1 — источник света, 2 — диафрагма, 3 — поляризатор, 4 — образец, прикрепленный к автоматическому XYZ координатному столику, 5 — паровая баня, 6 — детектор.

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 8.0 ml 0.10 M ЦТАБ. Цвет раствора сразу изменялся с жёлтого на коричневатый. Перед использованием раствор выдерживался при комнатной температуре в течение 1.5 h. Затем такое же количество растворов золота и ЦТАБ использовалось для приготовления ростового раствора вместе с 40 μl 0.10 M AgNO_3 . Далее добавляли 40 μl 1 M соляной кислоты и 0.50 ml 0.10 M гидрохинона [12]. Раствор выдерживался без перемешивания двое суток.

Для получения полимерной пленки полностью гидролизованный ПВХ с молекулярной массой 89000–98000 постепенно смешивался с деионизированной водой и медленно нагревался до 70°C при перемешивании до получения чистого прозрачного 10% водного раствора ПВХ. Затем раствор охлаждался до 35°C. Наконец, раствор ПВХ смешивался с коллоидным раствором НС (1:4) и хорошо перемешивался в течение 30 min. Далее раствор НС-ПВС распределялся на предметном стекле и высушивался до затвердевания в течение 48 h при комнатной температуре. Полученная таким образом плёнка затем выдерживалась в печи при температуре 40°C в течение 24 h для полного высыхания [24].

Ориентацию хаотично расположенных металлических НС в полученной композитной плёнке осуществляли одноосным растяжением образца при слабом нагреве и лёгком увлажнении. Для измерения спектров экстинкции непосредственно в процессе растяжения пленки была собрана установка на основе автоматизированного трёхкоординатного столика и многоканального фотонного анализатора (рис. 1). Коллимированный линейно-поляризованный пучок света проходил через образец и регистрировался приемником. Угол поляризации света изменялся от 0° (вдоль растяжения) до 90° (поперек растяжения) с помощью линейного поляризатора. Растяжение пленок производилось с интервалом 0.5 mm. Незначительный нагрев пленок и увлажнение производились с помощью паровой бани.

Спектры экстинкции коллоидных растворов металлических НС и полимерных пленок регистрировали на спектрофотометрах 3600 UV/Vis-NIR (Shimadzu, Япония) и СФ56 (ЛОМО, Россия) и многоканальном фотонном анализаторе РМА-12 (Hamamatsu, Япония). Для получения образцов использовались следующие реактивы: нитрат серебра (AgNO_3 , 99.9%), цитрат натрия дигидрат (99%), боргидрид натрия (NaBH_4 , 99%), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ, 98%), l-аскорбиновая кислота (99%), гидроксид натрия (NaOH , 98%), поливиниловый спирт (ПВС, Mw 89000–98000, 99% гидролизованый). Все реагенты использовались без дополнительной очистки.

Результаты и обсуждение

Спектры экстинкции водных растворов зародышей и НС представлены на рис. 2.

В спектре поглощения затравочного раствора серебра (рис. 2, *a*) наблюдается характерная полоса с максимумом поглощения при 390 nm, типичная для сферических частиц размером 7–9 nm. В спектрах поглощения НС обычно наблюдаются несколько полос поглощения разной интенсивности, две из которых связаны с дипольными плазмонными колебаниями вдоль оси наностержня (продольный резонанс) и в перпендикулярном направлении (поперечный резонанс) [25], а остальные с модами высших порядков [26,27]. В нашем случае длинноволновый максимум обусловлен возбуждением продольного плазмонного резонанса, а коротковолновые максимумы с возбуждением поперечного (самого коротковолнового) и квадрупольного резонансов.

На оптические свойства плазмонных НС оказывает сильное влияние изменение соотношения сторон [28]. В частности, увеличение соотношения сторон НС уменьшает частоту продольного резонанса. Важно отметить, что изменение соотношения сторон НС в растворе зависит от концентрации зародышей, добавляемых в раствор. По мере уменьшения количества добавляемых затравок отношение длины образующихся НС к диаметру увеличивалось, что проявлялось в спектрах поглощения смещением длинноволнового пика в длинноволновую сторону. Изменения в спектрах поглощения приводили к видимым изменениям окраски коллоидов.

Спектр поглощения НС золота (рис. 2, *b*) был измерен в тяжёлой воде (D_2O) в качестве растворителя, с тем чтобы избежать влияния высокого поглощения обычной воды в ИК области спектра. Так же, как и в случае Ag НС, в спектрах поглощения Au НС присутствуют три полосы поглощения, соответствующие возбуждению продольной и поперечной дипольных плазмонных мод и квадрупольной моды.

На рис. 3 представлены спектры экстинкции стокового коллоидного раствора металлических наночастиц, раствора после смешения полимера с частицами и

непосредственно самой плёнки после высыхания, нормированные на длинноволновый максимум. На вставках приведены изображения НС, полученные на сканирующем электронном микроскопе.

Спектры поглощения на каждом этапе изготовления образцов сохраняют три плазмонные полосы, что позволяет судить о стабильности НС при переводе из стокового раствора в матрицу. Смещение пиков в более длинноволновую область связано с увеличением показателя преломления ПВС (1.53) относительно воды (1.33) [28,29].

Процесс растяжения полимерной плёнки с частицами осуществляли при постоянном спектральном контроле. Были зарегистрированы спектры поглощения полимерных пленок при разной ориентации поляризации падающего света относительно направления растяжения с интервалом 10° как первичной плёнки, так и в процессе растяжения, где 0° соответствует поляризации зондирующего излучения вдоль направления растяжения, а 90° — в перпендикулярном направлении. Растяжение плёнок проводили плавно без резких рывков с шагом 0.5 mm на паровой бане во избежание повреждения хрупкой тонкой плёнки. На рис. 4 показаны спектры экстинкции пленок изначальных и растянутых в 2 и 3 раза.

Изначальные пленки с НС были не чувствительны к поляризации света, и спектры экстинкции, снятые при различных линейных поляризациях падающего излучения, совпадают друг с другом. Так, пленка с НС серебра (рис. 4, *a*) интенсивно поглощает свет в областях коротковолнового (386 nm), центрального (470 nm) и длинноволнового (667 nm) пиков поглощения независимо от направления поляризации света. Растяжение пленки приводит к появлению значительной анизотропии поглощения. При зондировании светом, поляризованным перпендикулярно направлению растяжения, длинноволновый пик двукратно растянутой пленки значительно уменьшается, а в трехкратно растянутой пленке он практически полностью пропадает. Амплитуда коротковолнового максимума (386 nm), напротив, возрастет при изменении угла поляризации от 0° до 90° , а величина изменений также максимальна при трехкратном растяжении.

Аналогичные результаты были получены для пленки, содержащей золотые НС (рис. 4, *b*). В отличие от пленок с серебряными НС длинноволновый максимум экстинкции пленок с золотыми НС находится за границей измеряемого диапазона длин волн. Увеличение оптической плотности может быть связано с изменением оптического пути при деформации пленки или осаждением водяного пара. Основные изменения наблюдаются для максимума на длине волны 660 nm, а характер изменений был сопоставим со средним максимумом для серебряных НС — при изменении угла поляризации от 0° до 90° наблюдалось значительное уменьшение поглощения пленки.

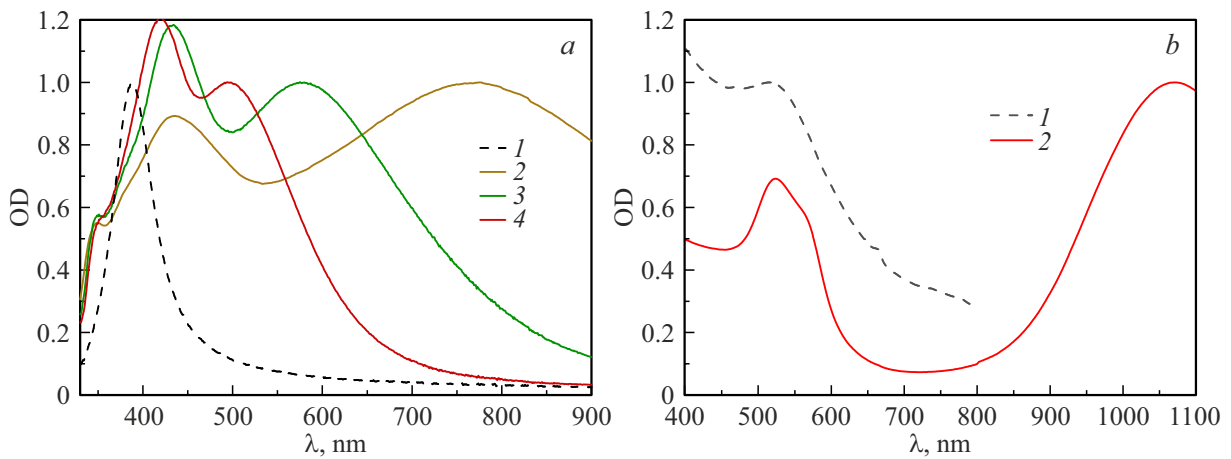


Рис. 2. (а) Спектры экстинкции серии образцов сферических зародышей (1) и НС серебра при различном добавлении зародышей (0.5 (2), 0.1 (2), 0.05 ml (3)), нормированные на максимум продольного локализованного продольного резонанса (ЛПП). (b) Нормированные спектры экстинкции свежеприготовленных золотых сферических зародышей (1) и НС (2).

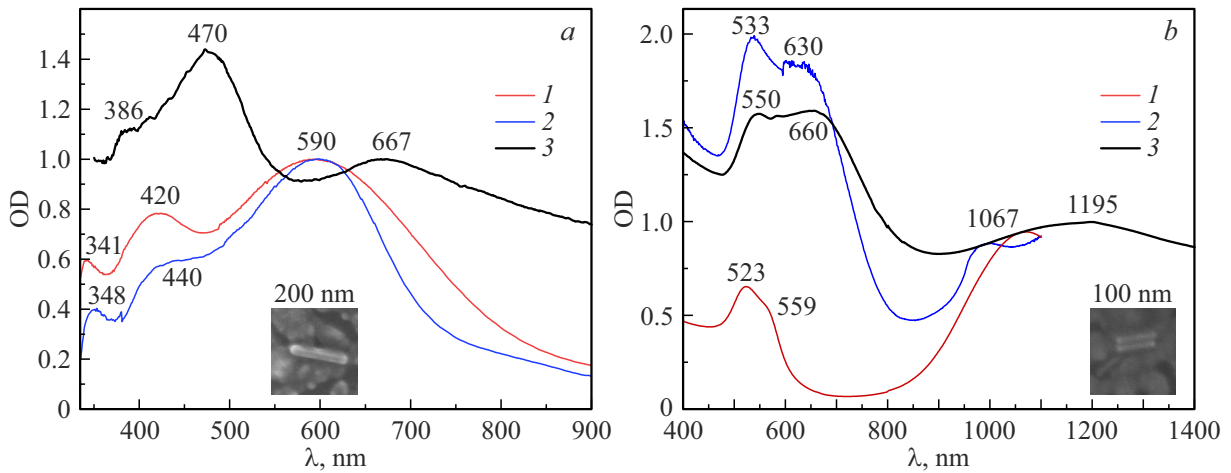


Рис. 3. Спектры поглощения стокового коллоида НС (1), смеси растворов ПВС+НС (2) и высушенной плёнки (3), нормированные на максимум продольного ЛПП для серебряных (а) и золотых (b) НС.

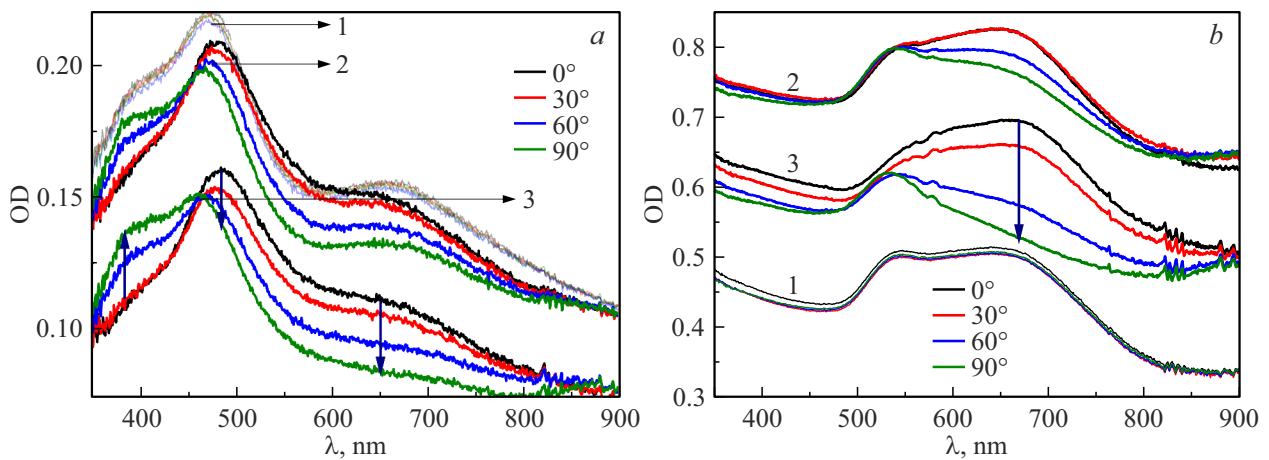


Рис. 4. Спектры поглощения плёнки Ag (а) и Au (b) НС-ПВС без растяжения (1) и при растяжении в 2 и 3 раза, измеренные при поляризации зондирующего излучения вдоль направления растяжения (0°) и перпендикулярно ему (90°).

Как было сказано, спектры поглощения металлических наностержней состоят из нескольких максимумов, спектральное положение которых определяется геометрическим фактором [29,30]. Обычно НС имеют два максимума, соответствующие плазмонным модам, возбуждаемым вдоль и поперек частицы, причем эффективность поглощения НС зависит от направления поляризации света и максимальна при совпадении с возбуждаемым плазмонным резонансом. Кроме того, помимо дипольных плазмонных колебаний в длинных наностержнях и частицах размером более 100 nm возможно возбуждение мод более высоких порядков [26]. В нашей работе спектр оптической плотности НС на всех этапах изготовления образцов спектр состоит из трех максимумов, коротковолновый и длинноволновый связаны с дипольными резонансами вдоль короткой и длинной осей НС, а средний пик можно связать с возбуждением квадрупольного резонанса, также обусловленного коллективными колебаниями электронов вдоль оси наностержня.

В полученных в результате сушки пленках ПВС наностержни расположены хаотично, как в растворе, что подтверждается отсутствием зависимости поглощения от направления линейной поляризации зондирующего излучения. При растяжении длинные молекулы ПВА раскручиваются, поворачивая металлические НС вдоль направления растяжения. При этом появляется сильная анизотропия спектров поглощения при зондировании линейно поляризованным светом, которая возрастает по мере растяжения пленки. Поглощение в полосе коротковолнового поперечного плазмонного резонанса у серебряных НС было максимально, когда электрический вектор падающего излучения **E** был перпендикулярен направлению растяжения, а в полосе длинноволнового продольного плазмонного резонанса — когда **E** совпадал по направлению с направлением растяжения. Поведение среднего пика при изменении поляризации света было аналогично длинноволновому максимуму. У золотых НС изменения поглощения в полосе коротковолнового поперечного резонанса были незначительными. В то же время длинноволновый максимум был за пределами измеряемого диапазона длин волн. Но, как и в случае с серебряными НС, наблюдалось значительное снижение интенсивности центрального пика при изменении поляризации от 0° до 90°. В работе [31] показано, что в НС моды более высоких порядков не могут быть возбуждены, когда вектор **E** направлен поперек НС. Поэтому, неудивительно, что данный пик тоже очень чувствителен к изменению поляризации света при условии, что все НС ориентированы вдоль направления растяжения пленки.

Заключение

Показана возможность получения сильно анизотропных ПВС пленок с металлическими НС при их ориентации в процессе растяжения при температуре, близкой к комнатной. Такие условия получения образцов

предотвращают изменение морфологии НС, которые могут происходить при их нагреве. Измеренные спектры экстинкции подтверждают, что нерастянутые композитные плёнки в оптическом отношении изотропны из-за хаотической ориентации внедренных в полимерную матрицу металлических наностержней. Растянутые плёнки, напротив, оптически анизотропны на макромасштабе из-за вызванной растяжением единой ориентацией металлических наностержней. Созданная в процессе работы установка позволяет отслеживать появление и развитие анизотропии полимерных пленок с внедренными металлическими наностержнями непосредственно в процессе их механической деформации.

Благодарности

СЭМ-исследования проводились на оборудовании Междисциплинарного ресурсного центра „Нанотехнологии“ Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-72-10098, <https://rscf.ru/project/21-72-10098/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Cao, T. Sun, K.T. Grattan. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **195**, 332–351 (2014). DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.056
- [2] J. Wang, H.Z. Zhang, R.S. Li, C.Z. Huang. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **80**, 429–443 (2016). DOI: 10.1016/j.trac.2016.03.015
- [3] I. Uechi, S. Yamada. *Analyt. and Bioanalyt. Chem.*, **391**, 2411–2421 (2008). DOI: 10.1007/s00216-008-2121-x
- [4] H. Liao, C.L. Nehl, J.H. Hafner. *Nanomedicine (London)*, **1** (2), 201–8 (2006). DOI: 10.2217/17435889.1.2.201
- [5] I.A. Gladskikh, D.R. Dadadzhyanov, R.A. Zakoldayev, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **130** (9), 1153–1157 (2022). DOI: 10.21883/EOS.2022.09.54837.3649-22
- [6] J. Zheng, X. Cheng, H. Zhang, X. Bai, R. Ai, L. Shao, J. Wang. *Chem. Rev.*, **121** (21), 13342–13453 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00422
- [7] H. Baida, D. Mongin, D. Christofilos, G. Bachelier, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée. *Phys. Rev. Lett.*, **107** (5), 057402 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.057402
- [8] S. Biswas, D. Nepal, K. Park, R.A. Vaia. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3** (18), 2568–2574 (2012). DOI: 10.1021/jz3009908
- [9] S.W. Prescott, P. Mulvaney. *J. Appl. Phys.*, **99** (12), 123504 (2006). DOI: 10.1063/1.2203212
- [10] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney. *Coordination Chemistry Reviews*, **249** (17–18), 1870–1901 (2005). DOI: 10.1016/j.ccr.2005.01.030

- [11] Z. Wu, Y. Liang, L. Cao, Q. Guo, S. Jiang, F. Mao, J. Sheng, Q. Xiao. *Nanoscale*, **11** (47), 22890–22898 (2019). DOI: 10.1039/C9NR07949A
- [12] H.H. Chang, C.J. Murphy. *Chemistry of Materials*, **30** (4), 1427–1435 (2018). DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b05310
- [13] M.R. Shcherbakov, P.P. Vabishchevich, M.I. Dobynde, T.V. Dolgova, A.S. Sigov, C.M. Wang, A.A.E. Fedyanin. *JETP Lett.*, **90** (6), 433 (2009). DOI: 10.1134/S0021364009180064
- [14] M. Ren, E. Plum, J. Xu, N.I. Zheludev. *Nature Commun.*, **3** (1), 1 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1805
- [15] O. Wilson, G.J. Wilson, P. Mulvaney. *Advanced Materials*, **14** (13–14), 1000–1004 (2002). DOI: 10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<1000::AID-ADMA1000>3.0.CO;2-E
- [16] J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán. *Advanced Functional Materials*, **15** (7), 1065–1071 (2005). DOI: 10.1002/adfm.200400591
- [17] H. Nur, S.M. Nasir. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, **4** (1) (2008). DOI: 10.11113/mjfas.v4n1.33
- [18] L. Dai, X. Lu, L. Song, Y. Huang, B. Liu, L. Zhang, J. Zhang, S. Wu, T. Chen. *Advanced Materials Interfaces*, **5** (11), 1800026 (2018). DOI: 10.1002/admi.201800026
- [19] S. Stoenescu, M. Packirisamy, V.V. Truong. *International J. Theoretical and Applied Nanotechnology*, **1** (2), 26–29 (2013). DOI: 10.11159/ijtan.2013.003
- [20] P.R. Yadav, M.H. Rizvi, B. Kuttich, S.R. Mishra, B.S. Chapman, B.B. Lynch, T. Kraus, A.L. Oldenburg, J.B. Tracy. *ACS Applied Nano Materials*, **4** (4), 3911–3921 (2021). DOI: 10.1021/acsanm.1c00309
- [21] S. Stoenescu, V.V. Truong, M. Packirisamy. *Plasmonics*, **9**, 299–307 (2014). DOI: 10.1007/s11468-013-9623-x
- [22] N.B. Leonov, I.A. Gladskikh, V.A. Polishchuk, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **119**, 450–455 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15090179
- [23] M.R. Hormozi-Nezhad, M. Jalali-Heravi, H. Robotjazi, H. Ebrahimi-Najafabadi. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **393**, 46–52 (2012). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2011.10.023
- [24] B.M. van der Zande, L. Pages, R.A. Hikmet, A. van Blaaderen. *J. Physical Chemistry B*, **103** (28), 5761–5767 (1999). DOI: 10.1021/jp9847383
- [25] A.V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G.A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V.A. Podolskiy, A.V. Zayats. *Nature Materials*, **8** (11), 867–871 (2009). DOI: 10.1038/NMAT2546
- [26] I.O. Sosa, C. Noguez, R.G. Barrera. *J. Phys. Chem. B*, **107** (26), 6269–6275 (2003). DOI: 10.1021/jp0274076
- [27] E.R. Encina, E.A. Coronado. *J. Phys. Chem. C*, **111** (45), 16796–16801 (2007). DOI: 10.1021/jp075880j
- [28] D.L. Fedlheim, C.A. Foss. *Metal Nanoparticles Synthesis, Characterization, and Applications*, 1st Edition (CRC Press, Boca Raton, 2001). DOI: 10.1201/9780367800475
- [29] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B*, **107** (3), 668 (2003). DOI: 10.1021/jp026731y
- [30] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragó, M.A. Iatf. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **29** (20), 203002 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa60f3
- [31] B.N. Khlebtsov, N.G. Khlebtsov. *J. Phys. Chem. C*, **111** (31), 11516–11527 (2007). DOI: 10.1021/jp072707e