

Nanopartículas de plata y oro funcionalizadas *in situ* con el polímero conjugado fluorescente pPET3OC12-sqS. Síntesis, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas

H. Avila, K.J. Moreno, I. Moggio*, E. Arias, G. Castruita, R.A. Vazquez, D.I. Medellin, R.F. Ziolo, M.A.

*Centro de Investigación en Química Aplicada
Boulevard Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah. México.
Tel. 0052 844 438 98 30. Fax. 0052 844 438 98 39*

A. Giusti, G. Dellepiane
*INSTM and Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Dodecaneso 31, 16146, Genova, Italia*

E. Giorgetti
*INSTM and Istituto dei Sistemi Complessi – CNR
Via Madonna del Piano 10, 50019, Sesto Fiorentino, Italia*

M. A. Meneses-Nava, J.L. Maldonado
*Centro de Investigaciones en Óptica A.C.
Loma del Bosque # 115, Col. Lomas del Campestre, 37150,
León Guanajuato, México*

(Recibido: 31 de octubre de 2007; Aceptado: 15 de febrero 2008)

En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de oro y plata funcionalizadas *in situ* con un poli(fenilenoetileno) fluorescente y portador de la secuencia flexible $-C(O)S-(CH_2)_2S-(CH_2)_2S-C(O)-$. La síntesis se llevó a cabo por métodos de química coloidal y para la plata también por ablación láser. Todas las partículas se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), RMN de 1H , espectroscopia UV-Vis y fluorescencia. Se determinó que las partículas de oro son más pequeñas y aisladas mientras que las de plata presentan aglomeración y de forma más marcada para las que se obtuvieron por ablación láser. Debido a la aglomeración, las partículas de plata no permitieron formar películas homogéneas por lo que estas se elaboraron solamente para las nanopartículas de oro. La funcionalización de nanopartículas de oro mejora las propiedades morfológicas y eléctricas obteniendo películas con menor rugosidad y mayor conductividad eléctrica con respecto a las del polímero

Palabras claves: Nanopartículas metálicas; Polímero conjugado fluorescente; Propiedades ópticas

In this paper, we report on the synthesis of gold and silver nanoparticles *in situ* functionalized with a phenylene ethynylene polymer sequenced with a $-C(O)S-(CH_2)_2S-(CH_2)_2S-C(O)-$ moiety. The synthesis has been carried out by chemical colloidal methods and for silver, also by laser ablation. All particles were characterized by TEM, 1H NMR, UV-Vis and fluorescence spectroscopy. The gold nanoparticles are smaller and with a narrower size distribution than silver nanoparticles, for which agglomeration is observed with a higher degree for the laser obtained samples. Due to the problem of agglomeration, the films of silver nanoparticles are not homogeneous and thus only gold nanoparticles films were analyzed. The functionalization of the gold nanoparticles improves the morphological and electrical properties of the films showing a lower roughness and higher electrical conductivity with respect to those of the polymer.

Keywords: Metallic nanoparticles; Fluorescent conjugated polymer; Optical properties

1. Introducción

La optoelectrónica molecular orgánica ha tomado relevancia en los últimos 30 años como una tecnología intermediaria entre la electrónica y la fotónica en donde se produce corriente eléctrica a partir de luz (celdas solares) o bien luz a partir de corriente (diodos electroluminiscentes). Los polímeros y oligómeros conjugados son materiales ideales para aplicaciones en esta área debido a que combinan las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores inorgánicos con la ventaja que tienen los

plásticos de poder ser procesados. Entre los materiales orgánicos conjugados de mayor interés se encuentran los poli(fenilenoetilenos) (PFE) en los cuales la combinación de anillos aromáticos con triples enlaces conjugados da lugar a una elevada deslocalización electrónica y por consiguiente a peculiares propiedades ópticas de emisión [1]. Las nanopartículas metálicas por su parte presentan propiedades ópticas especiales debidas a la formación de ondas electromagnéticas superficiales llamadas plasmones [2]. Esta característica ha permitido desarrollar biosensores ópticos de absorción [3]. Además la plata presenta

*imoggio@ciqa.mx

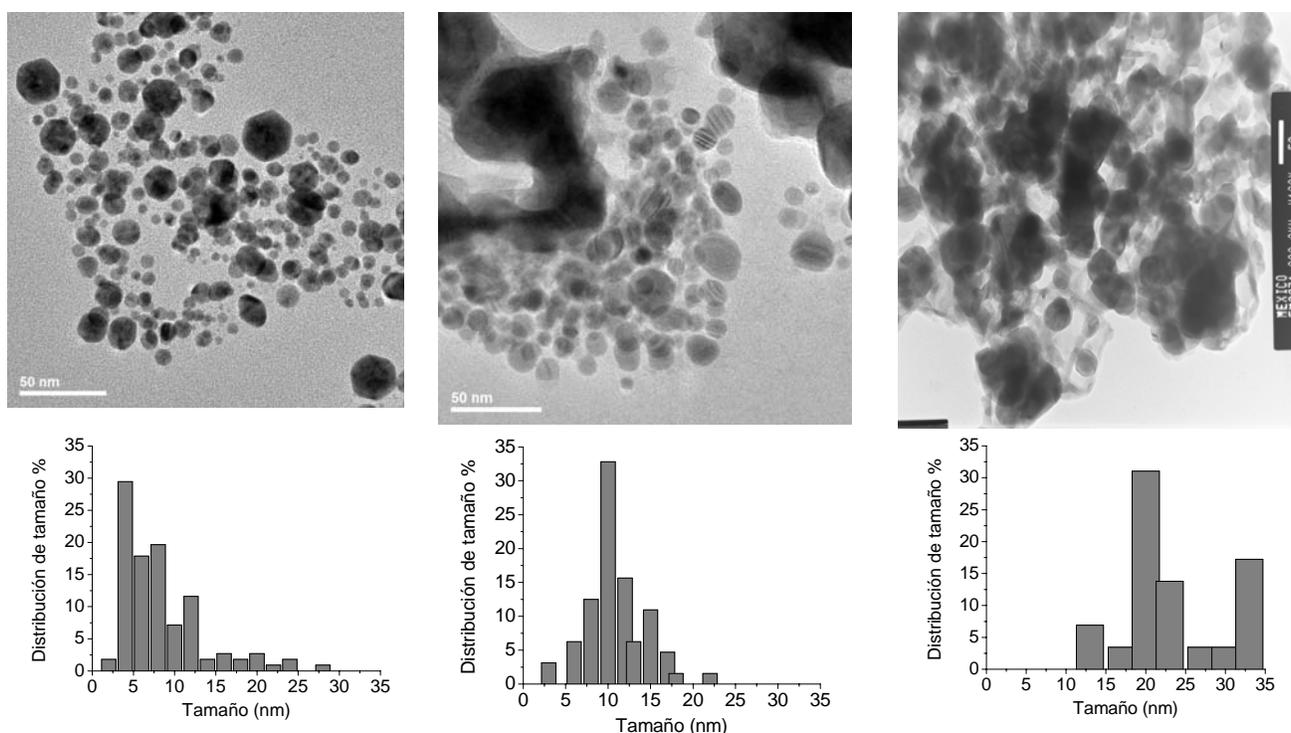


Figura 1. Imagen del MET (arriba) y distribución de tamaño (abajo) de las partículas de estudio. De izquierda a derecha; nanopartículas de oro: Au(pPET3OC12-sqS), nanopartículas de plata por síntesis química: Ag(pPET3OC12-sqS) y nanopartículas de plata por ablación láser: Ag(pPET3OC12-sqS)_L.

propiedades bactericidas y el oro propiedades catalíticas, así que también han sido propuestas para estas nanopartículas aplicaciones médicas [4] y de catálisis [5]. En cuanto a la optoelectrónica molecular, son pocos los estudios debido principalmente a las dificultades de sintetizar sistemas híbridos de nanopartículas metálicas con polímeros conjugados. En la literatura se encuentran dos posibles alternativas de preparación; 1) sintetizar las partículas y el polímero conjugado y mezclarlos obteniendo un nanocompuesto [6]. En este caso sin embargo queda un exceso de material conjugado por lo cual es difícil concluir sobre el efecto de la nanopartícula en las propiedades optoelectrónicas del polímero conjugado y viceversa. 2) Sintetizar nanopartículas funcionalizadas con el monómero y sucesivamente llevar a cabo la polimerización [7] lo cual normalmente involucra rutas de síntesis muy complejas. A partir del interés de estudiar el efecto de la funcionalización con nanopartículas metálicas en las propiedades ópticas y optoelectrónicas de poli(fenilenoetileno), en este trabajo se reporta por primera vez la síntesis de nanopartículas de oro y plata funcionalizadas in situ con un polímero conjugado del tipo PFE portador de una secuencia polar flexible (pPET3OC12-sqS) [8]. La funcionalización de las nanopartículas se llevó a cabo por métodos de química coloidal, para la plata se empleó también métodos físicos de ablación láser. Se estudió el efecto del tipo de metal (plata y oro) y de la metodología de síntesis (para la plata) en las propiedades ópticas intrínsecas en solución de las nanopartículas con respecto a las del poli(fenilenoetileno). Debido a que las películas obtenidas a partir de las

desionizada para eliminar el exceso de borato. La síntesis física de las nanopartículas de plata (sigla Ag(pPET3OC12-sqS)_L) se realizó por ablación láser. Dicha síntesis comportó incidir por 40 minutos, el haz de un láser de Nd:YAG (longitud de onda de 1064 nm, potencia de 15 mJ) sobre un blanco de plata, el cual se encontraba previamente sumergido en una solución de 1 g/L en cloroformo del polímero pPET3OC12-sqS dentro de una celda de cuarzo de 1 cm x 1 cm. El haz se enfocó con una lente puesta a 20 cm y el blanco se situó a 2 cm de dicha lente. Los espectros RMN de ¹H se obtuvieron en un equipo Jeol de 300 MHz en CDCl₃. Los espectros UV-Vis y de fluorescencia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu 2401 PC y un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS50B, en cloroformo grado espectroscópico. La caracterización por MET se realizó en un microscopio electrónico de transmisión FEI TECNAI G2 F20 X-TWIN, operado con un voltaje de aceleración de 200kV. La muestra se preparó depositando una gota de una solución diluida de las nanopartículas en una rejilla de carbón cubierta de cobre de 400 Mesh. La obtención de las películas delgadas se llevó a cabo por auto ensamblaje, utilizando el brazo mecánico del equipo Langmuir-Blodgett KSV Instruments, mediante inmersiones del sustrato (ITO) a una velocidad de 68.55 mm/min en la solución del material (partículas o polímero solo) por 20min. Las propiedades morfológicas se estudiaron por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) (Digital Instrument Dimension 3100) en modo tapping con velocidades de 0.5 Hz. La caracterización eléctrica se

Tabla 1. Propiedades ópticas en solución de CHCl₃.

Solución	λ_{obs} (nm)	λ_{emis} (nm)	ϕ_{rel}
pPET3OC12-sqS	328, 395	456	1
Au(pPET3OC12-sqS)	328, 393	456	0.82
Ag(pPET3OC12-sqS)	316, 402	456	0.89
Ag(pPET3OC12-sqS) _L	326, 387	456	1.14

realizo en un electrómetro Keithley 6517A de alta resistencia depositando en las películas contactos de pintura de plata a lo largo de la superficie, posteriormente se tomaron mediciones directas de resistividad de superficie en dos puntos, en un rango de voltaje aplicado de 2-10 V. Los valores de conductividad eléctrica de la superficie se obtuvieron de acuerdo a la ecuación

$$\sigma_s = \frac{d}{R_s L}$$

en donde σ_s es la conductividad eléctrica de la

superficie en Scm^{-1} , R_s es la resistividad de la superficie en Ω , d es la distancia entre los contactos en cm y L es la longitud de los contactos en cm.

3. Resultados y discusión

Todas las nanopartículas fueron caracterizadas por MET para obtener la morfología, tamaño y distribución de tamaño. En la Figura 1 se muestra una imagen MET característica de cada tipo de partícula con su respectiva grafica de distribución de tamaño. El tamaño promedio de partícula se dobla pasando de oro (5.8 nm) a plata química (10.1 nm) y de ésta a las de ablación láser (21.2 nm). Sin embargo las diferencias más marcadas se encuentran en la distribución de tamaño y morfología. Como se puede observar de la Figura 1, para Au(pPET3OC12-sqS), existe un bajo porcentaje de partículas con tamaño mayor a 10 nm, la mayoría se encuentra alrededor de 2-5 nm como se ha reportado para nanopartículas funcionalizadas con ariltioles [10] además no se observan aglomerados. Por el contrario, hay una fuerte presencia de aglomeración para el caso de las partículas de plata obtenidas ya sea por síntesis química o bien por ablación láser. Para Ag(pPET3OC12-sqS) se puede visualizar todavía un porcentaje de partículas aisladas además de las aglomeradas mientras que todas las de ablación láser se ven rodeadas por un halo de aglomeración. En cuanto a la morfología, las de oro son principalmente del tipo icosaédrico como se ha reportado para partículas funcionalizadas con tioles [10] mientras que para la plata la morfología es difícilmente distinguible y parece más bien del tipo esférico alargado. Entre las partículas de plata obtenidas por síntesis química y las de ablación láser, el método físico además de dar lugar a mayor grado de aglomeración también produce partículas con mayor tamaño promedio, de hecho no fue posible distinguir partículas con tamaño menor de 20 nm. Ambas síntesis son poco prometedoras para aplicaciones en optoelectrónica ya que la aglomeración provoca que las soluciones concentradas, necesarias para obtener las películas, sean poco estables. Durante la formación de las

películas ocurre la precipitación del material en forma de aglomerados que se observan como puntos visibles a simple vista. Por lo tanto para estas partículas se realizó únicamente la caracterización óptica en solución.

Para poder entender las diferencias observadas por MET, se llevó a cabo un estudio detallado por RMN de ¹H. En la Figura 2a se muestra la región alifática de un espectro de RMN de ¹H para la muestra Ag(pPET3OC12-sqS)_L obtenidas por ablación láser. Las señales de los grupos metilenos designados como M₁ y M₂ alfa al grupo SC(O)- y alfa al azufre del grupo -S- de las nanopartículas fueron comparadas con las observadas para el polímero libre [8], encontrando que las señales sufren un cambio muy notorio en el desplazamiento químico y en el ancho de la señal, este efecto ha sido documentado en varios trabajos [10, 11]. Esto se considera que es originado por la interacción de los ligantes con la nanopartícula, reduciendo los tiempos de relajación T_1 y T_2 de los grupos atómicos más cercanos al cúmulo metálico. Por medio de un experimento H-H COSY (Figura 2b), se pudo demostrar la presencia de los grupos metilenos alfa y beta al oxígeno del grupo ester y su correlación. También es evidente la correlación entre los metilenos alfa a los átomos de azufre (M₁ y M₂) a pesar de que dan lugar a una señal muy ancha que casi se confunde con la línea de base. La señal correspondiente al grupo M₁ sufrió un desplazamiento de 3.30 ppm a 3.15 ppm por la interacción con las nanopartículas, mientras que la señal para M₂ se desplazó de 2.90 ppm a 1.40 ppm. El resultado de este análisis permite suponer que el polímero interactúa con las nanopartículas de plata a través de los átomos de azufre. También se propone, que los metilenos M₂ se ven más afectados por la interacción con las nanopartículas que los metilenos M₁, debido a que teóricamente la interacción principal se lleva a cabo a través del azufre de la secuencia CH₂-S- y los grupos CO de acuerdo con el modelo teórico propuesto en la Figura 3, el notorio cambio en el desplazamiento químico observado, se debe probablemente a un efecto de protección de las partículas de plata [12, 13]. La región aromática del espectro no amerita discusión pues no hubo cambios en el desplazamiento y solo se observa el ensanchamiento esperado por las interacciones $\pi-\pi$ entre las cadenas conjugadas de una cadena polimérica con la de otra según el modelo hipotético esquematizado en la Figura 3. Estas interacciones son probablemente las responsables de la aglomeración. En cuanto a las partículas de oro, el espectro RMN muestra bandas muy anchas características de partículas metálicas pero no permite evidenciar ningún tipo de interacción específica. Debido a esto y a los resultados del MET es posible pensar que el grado de

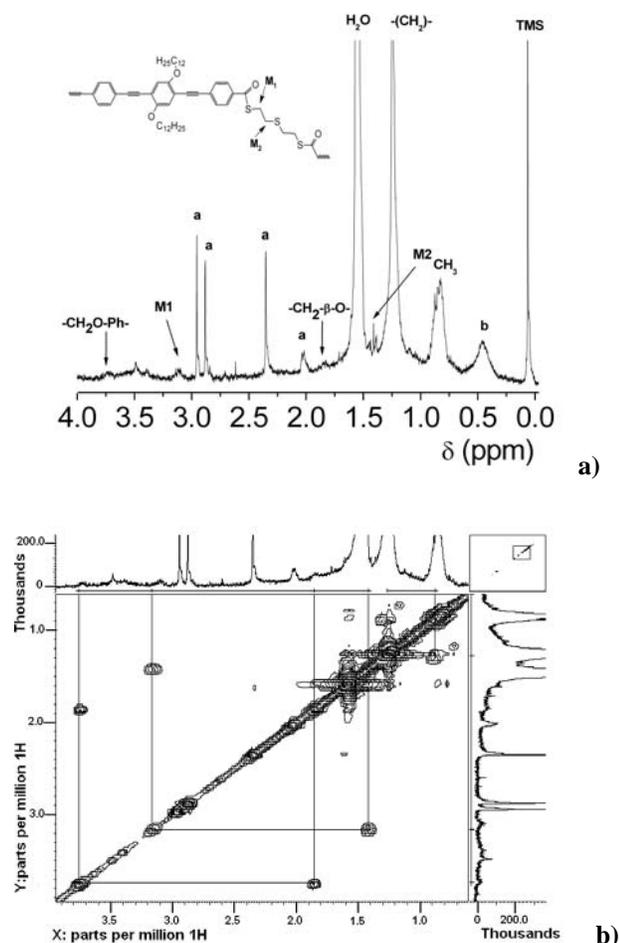


Figura 2. a). Región alifática del espectro ^1H RMN en CDCl_3 de $\text{Ag}(\text{pPET3OC12-sqS})_n$ y asignación de los picos de acuerdo a la estructura química de la unidad de repetición del polímero. a: solventes residuales, b: ruido de la sonda, TMS: tetrametilsilano b). Correspondiente H-H COSY RMN.

funcionalización del corazón metálico sea diferente al de las partículas de plata.

Las propiedades ópticas en solución se reportan en la Tabla 1. Los espectros UV-Vis en CHCl_3 (Figura 4) de las partículas presentan las dos bandas características del polímero (ver espectro en la figura insertada) y debidas a las transiciones electrónicas del anillo aromático sustituido con las cadenas dodecyloxi y del esqueleto conjugado respectivamente a aprox. 320 nm y 395 nm [8]. Los picos se encuentran en las mismas longitudes de onda para las partículas de oro mientras que pequeños desplazamientos se observan para las de plata sugiriendo que la funcionalización con el metal en el caso del oro no involucra la parte conjugada mientras que para la plata sí aunque el efecto en la conjugación no es muy notable. Estos resultados respaldan los datos de resonancia. Para todas las partículas, se puede también notar una absorción muy extendida en todo el visible, más marcada para el oro y que se puede asignar a la banda del plasmón [14]. Las propiedades de emisión se deben al polímero por lo que los

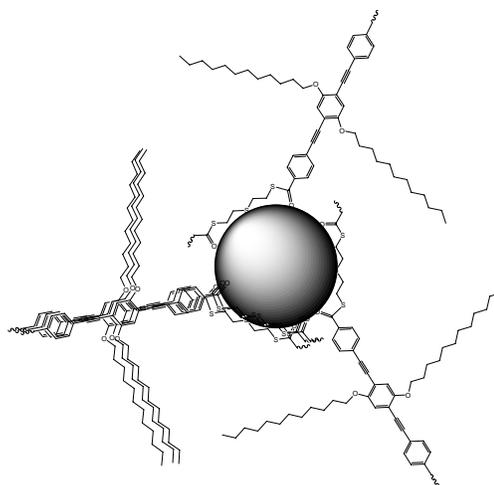


Figura 3. Modelo esquemático para representar las interacciones entre el polímero pPET3OC12-sqS y el corazón metálico de las nanopartículas de plata.

espectros de fluorescencia de todas las partículas dan una banda ancha con un máximo a 456 nm como la del pPET3OC12-sqS (ver figura insertada). Sin embargo hay un efecto en el rendimiento cuántico \square .

Relativamente al valor de \square de pPET3OC12-sqS (\square_{rel}), el cual presenta un valor de rendimiento cuántico de 0.59 [8], las nanopartículas obtenidas por síntesis química ya sea de oro o bien de plata presentan un menor valor de rendimiento cuántico mientras que para las partículas de plata por ablación láser hay un incremento. Ya que en los espectros RMN, no vimos cambios significativos entre las partículas de plata obtenidas por síntesis química o por ablación láser, se puede descartar que este efecto se deba a la forma en que se funcionaliza el polímero con el metal. Los procesos de decaimiento de los estados excitados de las nanopartículas funcionalizadas con fluoróforos no son aún muy claros [15], obteniendo en algunos casos disminución “quenching” o por el contrario un aumento. Es necesario realizar estudios de fluorescencia resuelta en el tiempo para poder establecer la cinética de de-excitación y así explicar estos resultados. Por lo pronto siendo que la diferencia sustancial entre las partículas obtenidas por síntesis química y las de ablación láser se encuentra en el tamaño, podríamos suponer que las de ablación láser se comportan como si fueran una superficie metálica recubierta de una película del polímero dando lugar así al incremento de la fluorescencia como se ha reportado en literatura [16]. Debido a la inestabilidad antes mencionada para las soluciones concentradas de partículas de plata, se realizó el estudio en película solamente para las nanopartículas de oro, logrando llegar a formar nanopelículas de alrededor de 100 nm por autoensamblaje. En la Figura 5 se muestra el espectro UV-Vis de una película de $\text{Au}(\text{pPET3OC12-sqS})$ y de pPET3OC12-sqS. Para ambas muestras se pueden observar los dos picos característicos del polímero a 328 y 400 nm para pPET3OC12-sqS y a 329 y 397 nm para $\text{Au}(\text{pPET3OC12-sqS})$ es decir prácticamente no hay desplazamientos en estos picos de acuerdo con lo que se ha visto para las

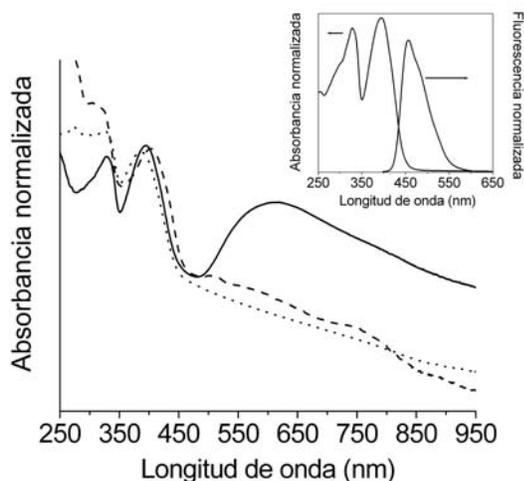


Figura 4. Espectros UV-Vis en CHCl_3 de las nanopartículas de estudio. Línea continua; Au(pPET3OC12-sqS). Línea interrumpida; Ag(pPET3OC12-sqS). Línea punteada; Ag(pPET3OC12-sqS). Línea insertada; espectro UV-Vis y de fluorescencia de pPET3OC12-sqS en CHCl_3 .

soluciones. Para la película de oro se presenta también el plasmón con máximo a 712 nm cuya absorbancia es mucho más intensa que las bandas debidas al polímero. En general, el rango de absorción de la película de las partículas abarca una región del visible más amplia con respecto al polímero que absorbe únicamente en el azul. El pPET3OC12-sqS emite en película a 520 nm [8] es decir su fluorescencia se traslapa con la absorción del plasmón, posiblemente por eso, para las películas de Au(pPET3OC12-sqS) no se pudo obtener un espectro de fluorescencia.

La funcionalización del polímero con la nanopartícula de oro tiene un efecto no solamente en las propiedades ópticas en película sino también en la morfología. En la figura 6 se muestra una imagen bidimensional de una película del polímero y una de las partículas funcionalizadas, preparadas en condiciones similares de espesor (alrededor de 100 nm) y sustrato (ITO). La película de pPET3OC12-sqS presenta una morfología tipo gusano, mientras que la de Au(pPET3OC12-sqS) es de tipo granular de acuerdo a la formación de cumulos de partículas. La rugosidad disminuye notablemente pasando de 15.087 nm para la muestra de pPET3OC12-sqS a 2.369 nm para las partículas es decir se incrementa considerablemente la homogeneidad.

La Figura 7 muestra la conductividad en función del voltaje aplicado para el pPET3OC12-sqS y para el Au(pPET3OC12-sqS). Se puede observar que la conductividad permanece prácticamente constante e independiente del voltaje aplicado para los dos sistemas, con valores alrededor de $6.15 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ para la película de pPET3OC12-sqS, mientras que la película de Au(pPET3OC12-sqS) presenta valores de alrededor $1.21 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$, mostrando un incremento de casi un orden de magnitud. Los resultados de conductividad y de propiedades ópticas (con un rango de absorción en las

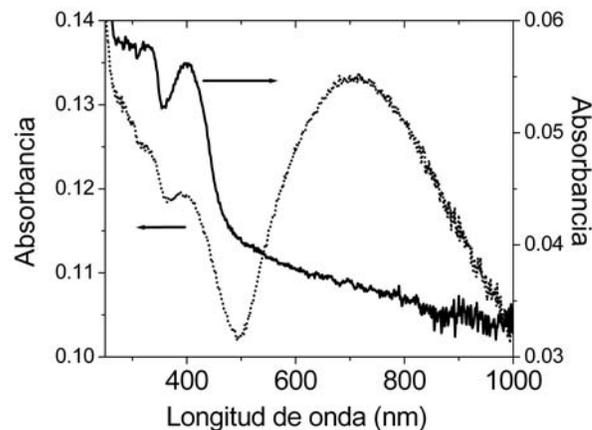


Figura 5. Espectros UV-Vis de películas de Au(pPET3OC12-sqS) (línea punteada) y de pPET3OC12-sqS (línea continua).

partículas más amplio que las del puro polímero y una considerable disminución en el rendimiento cuántico) son muy prometedores para aplicaciones de las nanopartículas Au(pPET3OC12-sqS) en celdas solares ya que el diseño básico en éstos dispositivos está determinado en gran medida por las propiedades ópticas del material semiconductor, como lo es que presenten un amplio rango de absorción.

4. Conclusiones

En este trabajo se reporta por primera vez la síntesis de nanopartículas de oro y plata funcionalizadas con un polímero conjugado fluorescente por medio de un método químico de síntesis coloidal y en el caso de la plata también por ablación láser. Se pudo observar que las partículas de plata se aglomeran fácilmente precipitando en las soluciones, las de oro por el contrario presentan un menor tamaño promedio (alrededor de 6 nm) y una mayor homogeneidad en la morfología, además de no observarse aglomerados por Microscopía Electrónica de Transmisión. Se pudo observar que existe una influencia del metal en las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas. Las películas de polímero presentaron una morfología de tipo gusano. Al funcionalizar el polímero con el metal, las películas exhibieron un cambio en su topografía mostrando una morfología de tipo granular con menor rugosidad y con espesores de hasta 100 nm. Por otro lado, las películas de Au(pPET3OC12-sqS) presentaron una disminución en su rendimiento cuántico de aproximadamente el 20% con respecto al del polímero, sin embargo la conductividad eléctrica de la superficie aumentó aproximadamente un orden de magnitud. Con base a las propiedades eléctricas y ópticas encontradas, se podría plantear la aplicación de estas películas en celdas solares. Como última nota, es importante subrayar que las partículas de plata obtenidas por ablación láser, a pesar de presentar aglomeración y por lo tanto no dar películas homogéneas, presentan un incremento notable en el rendimiento cuántico lo cual podría permitir su aplicación

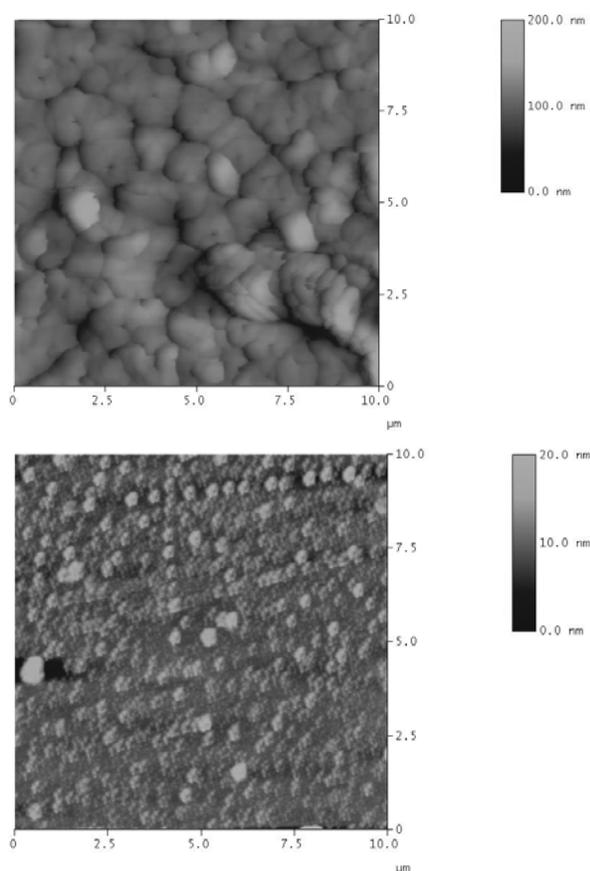


Figura 6. Imágenes bidimensionales MFA por tapping $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ de una película en ITO de pPET3OC12-sqS (arriba) y Au(pPET3OC12-sqS) (abajo)

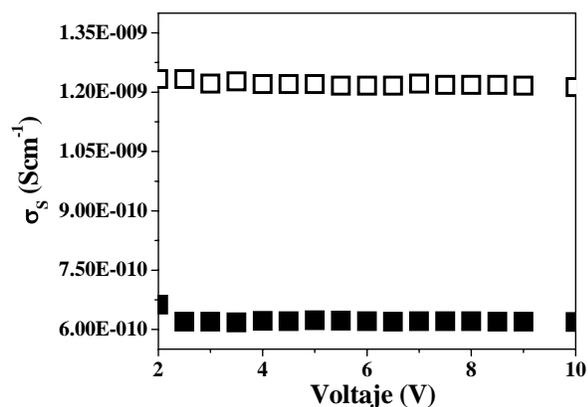


Figura 7. Curvas de conductividad eléctrica de la superficie en función de voltaje para pPET3OC12-sqS (cuadrados llenos) y Au(pPET3OC12-sqS) (cuadrados vacíos)

como marcadores fluorescentes. Para aplicaciones en estado sólido como biosensores o diodos electroluminiscentes, se está actualmente considerando la posibilidad de cambiar la metodología de purificación buscando una técnica que permita no solamente eliminar el exceso de polímero que no ha reaccionado sino también reducir la distribución de tamaños.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del programa de VIII Verano de la Ciencia Región Centro y como parte del proyecto SEP-CONACyT U51504-R, proyecto CIQA F70633 y de colaboración bilateral CONACyT-CNR "Síntesis y caracterización de nuevas moléculas conjugadas para aplicaciones ópticas". Se agradece el apoyo técnico de Gabriela Padrón, S. Sepulveda, Silvia Torres y Marcelina Sanchez.

Referencias

- [1] E. Arias-Marin, J. C. Arnault, D. Guillon, T. Maillou, J. Le Moigne, B. Geffroy and J. M. Nunzi, *Langmuir* **16**, 4139 (2000).
- [2] F. Frederix, J.-M. Friedt, K.-H. Choi, W. Laureyn, A. Campitelli, D. Mondelaers, G. Maes and G. Borghs, *Anal. Chem.* **75**, 6894 (2003).
- [3] N. Nath and A. Chilkoti, *J. Fluorescence* **14**, 377 (2004).
- [4] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramírez and M.J. Yacaman, *Nanotechnology* **16**, 1 (2005).
- [5] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pstryakov, M. Avalos, M.H. Farias, A. Tompos and V. Gurin, *J. Nanoscience and Nanotechnol.* **7**, 1882 (2007).
- [6] C. Fan, S. Wang, J. W. Hong, G. C. Bazan, K. W. Plaxco and Alan J. Heeger, *PNAS* **100**, 6297 (2003).
- [7] a) H. Skaff, K. Sill and T. Emrick, *Polym. Preprints* **45**, 615 (2004). b) M. Alloisio, A. Demartini, C. Cuniberti, M. Muniz-Miranda, E. Giorgetti, A. Giusti and G. Dellepiane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2214 (2008).
- [8] E. Vazquez, A. Esquivel Aguilar, I. Moggio, E. Arias, J. Romero, H. Barrientos, J.R. Torres and M. Reyes Vega, *Mater. Sci. Eng.* **2**, 787 (2007).
- [9] M. Brust, M. Walter, D. Bethell, D.J. Schiffrin and R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 801 (1994).
- [10] M. Busby, C. Chiorboli and F. Scandola, *J. Phys. Chem. B* **110**, 6020 (2006).
- [11] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignall, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans and R.W. Murray, *Langmuir* **14**, 17 (1998).
- [12] F. Dassenoy, K. Philippot, T.O. Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.J. Casanove and B. Chaudret, *New J. Chem.* **703** (1998).
- [13] A. Badia, W. Gao, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia and L. Reven, *Langmuir* **12**, 1262 (1996).
- [14] M. M. Alvarez, J.T. Khoury, T.G. Schaaff, M.N. Shafiqullin, I. Vezmar and R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 3706 (1997).
- [15] K.G. Thomas and P.V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **36**, 888 (2003).
- [16] K. Sokolov, G. Chumanov and T.M. Cotton, *Anal. Chem.* **70**, 3898 (1998).