Ứng dụng phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt trên cơ sở nano vàng biến tính bằng polyme nhạy nhiệt poly(*N*-isopropylacrylamit)

Surface-Enhanced Raman Scattering based on Thermosensitive Poly(*N*-isopropylacrylamide) Modified Nano-Gold

Nguyễn Thị Tuyết Mai[1*], Nguyễn Lê Huy[1], Claire Mangeney[2], Nordin Felidj[2]

[1]Trường Đại học Bách khoa Hà Nội - Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

[2] Viện ITODYS, Trường Đại học Paris 7, Cộng hòa Pháp

Đến Tòa soạn: 18-5-2018; chấp nhận đăng: 20-3-2019

Tóm tắt

Bài báo này mô tả quy trình tổng hợp và đặc trưng vật liệu lai trên cơ sở nano vàng được biến tính bằng polyme nhạy nhiệt poly(N-Isopropylacrylamit) (pNIPAM) ứng dụng trong phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Nano vàng với tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt có hoạt tính SERS rất mạnh. Lớp pNIPAM nhạy nhiệt được coi là một đầu thu với khả năng bẫy các chất cần phân tích có tính kị nước hoặc ưa nước và kéo chúng lại gần bề mặt nano vàng tùy thuộc vào việc điều khiển nhiệt độ làm việc của mẫu. Kết quả của quá trình này làm khuếch đại mạnh cường độ phổ Raman của chất cần phân tích. Mặt khác, nhờ vào tính chất nhạy nhiệt của pNIPAM, hoạt tính SERS của vật liệu lai có thể được kiểm soát đồng thời cho phép bắt - nhả chất phân tích bằng cách thay đổi nhiệt độ môi trường. Hiệu ứng SERS trên cơ sở vật liệu plasmonic cấu trúc nano và poly(N-Isopropylacrylamit) là hướng nghiên cứu tiềm năng trong phát triển các vi linh kiện phân tích thế hệ mới có độ nhạy siêu cao.

Từ khóa: SERS, plasmonic, hạt nano vàng, pNIPAM, nhạy nhiệt

Abstract

In the study, we developed an attractive hybrid plasmonic platform based on thermosensitive poly(N-Isopropylacrylamide) (pNIPAM) coated lithographic gold nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). Gold nanoparticles with remarkable surface plasmon resonance properties demonstrate a very high SERS active. The pNIPAM brushes are able to trap efficiently hydrophobic or hydrophilic analytes close to the gold nanoparticles surface by changing the external temperature leading to strongly increasing their Raman scattering signal. The hybrid nanostructure thus can be used as an ultrasensitive SERS sensing platform. Interestingly, the thermosensitive property of the pNIPAM allows tuning the activity of SERS of the hybrid nanoplasmonic structures. This work demonstrates a possibility of using hybrid plasmonic substrates as ultrasensitive SERS platform for pollutants monitoring.

Keywords: SERS, plasmonic, gold nanoparticles, pNIPAM, thermosensitive

1. Mở đầu

Kể từ khi được phát hiện cách đây bốn thập kỷ, phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman scattering, SERS) được đánh giá là một trong những công cụ mạnh nhất có khả năng phát hiện siêu nhạy các phân tử mà không cần điều kiện chuẩn bị mẫu đặc biệt [1-3].. Kỹ thuật này cho phép tăng cường mạnh mẽ tín hiệu phổ Raman của các phân tử bị hấp thu trên các bề mặt các kim loại đặc biệt như vàng, bạc, đồng... nhờ hiệu ứng trường điện từ bên trong các kim loại đó [4, 5]. Đặc biệt, các kim loại như vàng, bạc, đồng ở cấu trúc nano và khi kích thước của chúng nhỏ hơn bước sóng của bức xạ tới sẽ xuất hiện hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (surface plasmon resonance, SPR) [6, 7]. Hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt với bước sóng tương ứng của phổ Raman kích thích là điểm mấu chốt khuếch đại tín hiệu trong hiệu ứng SERS.

Trong các nghiên cứu trước đây, khi sử dụng hệ nano phân tán trong dung dịch thường khó tránh khỏi hiện tượng keo tụ khiến bề mặt vật liệu không còn đồng đều và khó kiểm soát được sự tăng cường tín hiệu Raman cho vùng khảo sát. Để giải quyết vấn đề này, chúng tôi đã chế tạo các hạt nano vàng (AuNPs) với kích thước xác định và được sắp xếp đồng đều trên bề mặt phiến oxit thiếc indi (Indium Tin Oxide, ITO) bằng kỹ thuật quang khắc chùm điện tử (Electron-Beam Lythography, EBL). Và để có được tín hiệu SERS với cường độ mạnh liên quan tới phân tử cần phân tích, đồng nghĩa với việc chúng phải có ái lực mạnh đối với bề mặt AuNPs. AuNPs cần được chức năng hóa bề mặt nhằm bẫy và/hoặc làm giàu chất cần phân tích gần sát với bề mặt AuNPs [8-11].

Trong nghiên cứu này, poly(N-isopropylacrylamit) (pNIPAM) được sử dụng như vật

[*] Địa chỉ liên hệ: Tel.: (+84) 962.109.680
Email: mai.nguyenthituyet1@hust.edu.vn

liệu chức năng có khả năng bẫy các chất cần phân tích, làm cho chất phân tích gần với bề mặt nano kim loại hơn và nhờ vậy tín hiệu tán xạ Raman được khuếch đại mạnh hơn [12-14]. Đặc biệt hơn nữa, pNIPAM là polyme nhạy nhiệt có khả năng thay đổi tính chất lý-hóa khi nhiệt độ thay đổi. Cụ thể, khi nhiệt độ thấp hơn 32°C, nhiệt độ chuyển pha của pNIPAM, các chuỗi polyme ở trạng thái duỗi và được hydrat hóa. Trong khi đó, ở nhiệt độ trên 32°C, các chuỗi polyme co lại và có tính kỵ nước. Sự thay đổi tích chất thú vị này của pNIPAM có thể cho phép bắt - nhả chất phân tích thông qua việc thay đổi nhiệt độ môi trường.

Trong báo cáo dưới đây, quá trình chế tạo vật liệu lai giữa AuNPs và polyme nhạy nhiệt pNIPAM sẽ được trình bày cụ thể. Các kết quả bước đầu đánh giá khả năng phát hiện siêu vết thuốc nhuộm Nile blue A trên cơ sở hiệu ứng SERS cũng sẽ được trình bày.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và Thiết bị

Các hóa chất và dung môi chính yếu sử dụng trong nghiên cứu như 2-bromoisobutyryl bromide, triethylamine (TEA), CuBr, N,N,N′,N″,N″-pentamethyldiethyltriamine (PMDETA), N-Isopropylacrylamide (NIPAM), 2-(4-Aminophenyl)ethanol, tert-butyl nitrite, Nile blue A (NBA) đều ở dạng tinh khiết phân tích được mua từ Sigma Aldrich, Acros và Alfa Aesar. 4-(2-hydroxyethyl)-benzene diazoniumtetrafluoroborate, viết tắt HEBDT ($+N_2–C_6H_4–CH_2–CH_2–OH$) được tổng hợp theo quy trình đã được trình bày chi tiết tại các công trình đã được công bố trước đây của chúng tôi [6, 15].

Vật liệu sau khi tổng hợp được tiến hành đặc trưng qua phổ UV-vis MS 260i có gắn kính hiển vi quang học (OLYMPUS BX 51). Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) được tiến hành trên máy SPM Nanoscope III, Veeco, Bruker. Phương pháp phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) được tiến hành trên phổ kế Raman phân giải cao (Jobin-Yvon LABRAM HR 800) sử dụng nguồn sáng là laser He–Ne (bước sóng 632,8 nm), có gắn kính hiển vi quang học để định vị vùng đo.

2.2. Tổng hợp vật liệu lai pNIPAM bọc nano vàng (AuNPs@pNIPAM)

Phiến nano vàng được biến tính bằng pNIPAM theo quy trình đã được công bố trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [6] bao gồm 3 bước: (i) phản ứng giữa bề mặt phiến nano vàng với 4-hydroxyethylbenzene diazonium tetra-fluorborate (HEBDT) nhằm tạo ra nhóm –OH được gắn trên bề mặt vàng. Trong bước này, phiến nano vàng được nhúng trong dung dịch HEBDT 0,003 M tại nhiệt độ phòng trong 5 giờ, sau đó được rửa bằng nước cất và sấy khô. (ii) Phản ứng este hóa giữa nhóm –OH gắn trên bề mặt vàng với 2–bromoisobutyryl bromide (0,1 M trong toluen), có mặt TEA (0,12 M) trong 5 phút nhằm tạo ra nhóm –Br trên bề mặt hạt vàng. Lúc này có thể ký hiệu mẫu là Au–Br. (iii) Phản ứng trùng hợp gốc chuyển nguyên tử (Atomic Transfer Radical Polymerization, ATRP) giữa các nhóm –Br tại bề mặt AuNPs và monome N-Isopropylacrylamide (NIPAM) nhằm gắn các chuỗi polyme lên bề mặt vàng. Cách tiến hành phản ứng ATRP: Chuẩn bị bốn bình khô và kín: bình A chứa 30 mg CuBr (0,2 mmol); bình B chứa 200 µL PMDETA trong 5 ml MeOH; bình C chứa monome NIPAM (2 g, 18 mmol) trong 9 mL nước cất; bình D chứa phiến nano vàng đã được gắn các nhóm –Br trên bề mặt (Au–Br). Sau khi cả bốn bình được đuổi oxy bằng dòng khí Ar trong khoảng 15 phút, dùng xi lanh hút nhanh dung dịch trong bình B bơm vào bình A, sau đó tiếp tục đuổi khí và khuấy bình A. Tiếp theo, 3 ml dung dịch trong bình A được hút và bơm nhanh vào bình C trong khi vẫn khuấy đều và thổi Ar cho bình C. Tiếp tục hút nhanh dung dịch từ bình C và bơm và bình D chứa mẫu Au-Br cần polyme hóa. Phản ứng polymer hóa diễn ra tại nhiệt độ phòng, dưới dòng khí Ar trong 20 phút. Sau khi polyme hóa, mẫu sẽ được rửa bằng nước và ethanol, sau đó sấy khô sản phẩm trong dòng khí Ar.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng vật liệu lai AuNPs@pNIPAM

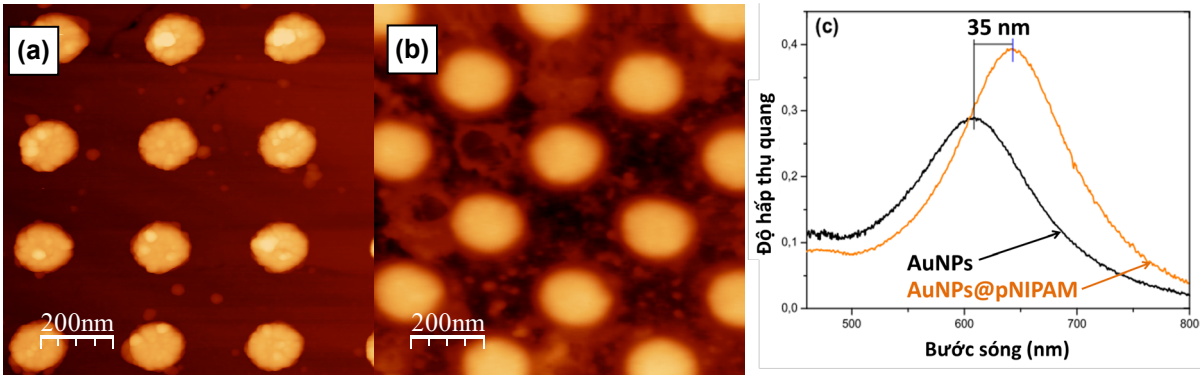
Phiến nano vàng sau khi chế tạo được đặc trưng bằng phương pháp kính hiển vi lực nguyên tử (AFM). Kết quả trên hình 1a cho thấy hạt nano vàng điều chế được có đường kính khoảng 150 nm. Do được tổng hợp bằng phương pháp EBL nên các hạt nano vàng có kích thước đồng đều và được sắp xếp đều đặn trên bề mặt kính. Nhờ vậy, ta có thể dễ dàng điều khiển và kiểm soát được các đặc tính của mẫu. Kết quả quang phổ UV-vis của phiến nano vàng cho thấy bước sóng cực đại hấp phụ ở 600 nm (hình 1c-đường màu đen).

Sau khi tiến hành bọc phiến nano vàng bằng pNIPAM thông qua quy trình 3 bước như mô tả ở trên, kết quả được đánh giá bằng cách so sánh hình ảnh AFM đo trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng của phiến nano vàng trước và sau khi được biến tính bởi pNIPAM (hình 1a và 1b, tương ứng). Kết quả chỉ ra rằng, sau khi được biến tính bằng pNIPAM, độ dày của AuNPs tăng lên ~10±2 nm. Trong không khí, pNIPAM ở trạng thái co cụm có độ dày h_{co} ~10±2 nm. Trong môi trường nước ở 20°C (dưới nhiệt độ chuyển pha), pNIPAM ở trạng thái duỗi còn khi ở 40°C (trên nhiệt độ chuyển pha), pNIPAM trở lại trạng thái co cụm như khi ở trong môi trường không khí. Hệ số giãn nở do quá trình trương đẳng hướng được định nghĩa là tỷ lệ giữa

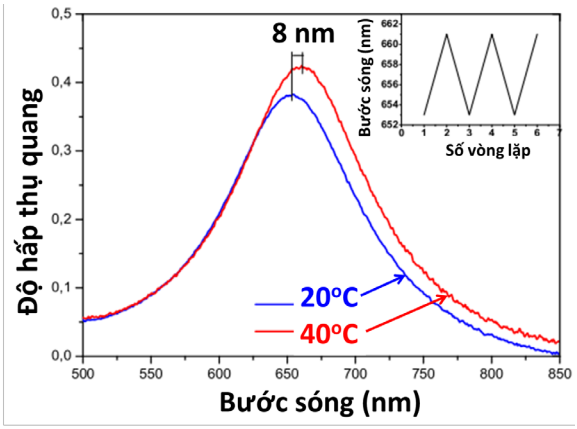
chiều dày của polyme ở trạng thái duỗi và trạng thái co ($\alpha = h_{duỗi}/h_{co}$) được suy ra từ các báo cáo trước đây là $\alpha \sim 2$. Do đó, chiều dày pNIPAM ở trạng thái duỗi có thể được suy ra là $h_{duỗi} \sim 20\pm2$ nm.

Kết quả đo phổ UV-vis của vật liệu lai AuNPs@pNIPAM (hình 1c) cho thấy AuNPs trước (hình 1c, đường màu đen) và sau khi được bọc bằng pNIPAM (hình 1c, đường màu vàng) có sự chuyển dịch mạnh (35 nm) về phía bước sóng đỏ khi có mặt pNIPAM trên bề mặt. Điều này có thể được giải thích là do sự tăng chiết suất của môi trường xung quanh AuNPs khi được gắn các chuỗi pNIPAM.

Khi AuNPs được bọc bởi polyme nhạy nhiệt pNIPAM, những thay đổi cấu trúc của polyme do nhiệt gây ra có thể thay đổi đáng kể chiết suất của môi trường xung quanh AuNPs, dẫn đến thay đổi về các tính chất quang học của AuNPs. Do đó, để đặc trưng tính chất nhạy nhiệt của AuNPs@pNIPAM, chúng tôi đã theo dõi sự biến đổi tính chất quang học của mẫu vật liệu lai này theo nhiệt độ. Phổ hấp phụ của mẫu AuNPs@pNIPAM trong nước ở 20°C và 40°C trên hình 2 chỉ ra rằng có sự chuyển dịch bước sóng về phía bước sóng dài hơn (redshift - chuyển dịch đỏ) ~ 8 nm khi tăng nhiệt độ từ 20°C đến 40°C. Sự chuyển dịch đỏ này có thể được giải thích là do sự tăng chiết suất của môi trường bao quanh AuNPs khi các chuỗi pNIPAM co lại ở nhiệt độ cao trên nhiệt độ chuyển pha (40°C). Ngược lại, khi giảm nhiệt độ môi trường về 20°C, các chuỗi pNIPAM duỗi ra đồng thời làm giảm chiết suất của môi trường bao quanh AuNP dẫn tới việc bước sóng cực đại hấp phụ chuyển dịch lại về vị trí ban đầu. Đặc biệt, khi tiến hành nhiều vòng lặp tăng-giảm nhiệt độ, ta thấy sự chuyển dịch này là thuận nghịch (hình chèn trong hình 2). Điều này chứng tỏ các chuỗi polyme được gắn lên bề mặt vàng bằng liên kết bền, nhờ vậy, tính chất của hệ vật liệu lai rất ổn định và đồng nhất với độ lặp lại cao, thuận lợi cho việc nghiên cứu sự tăng cường phổ tán xạ Raman.



Hình 1. Ảnh AFM của mẫu AuNPs (a); AuNPs@pNIPAM (b) và phổ UV-vis tương ứng (c).

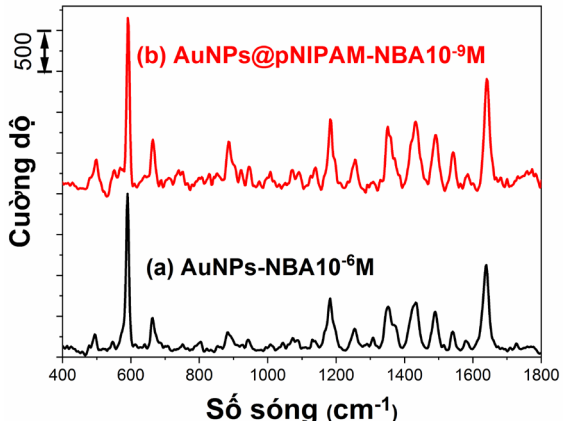


Hình 2. Phổ UV-vis của mẫu AuNPs@pNIPAM trong nước ở 20°C (đường màu xanh) và 40°C (đường màu đỏ). Hình chèn: sự thay đổi bước sóng cực đại hấp thụ theo nhiều vòng lặp tăng-giảm nhiệt độ.

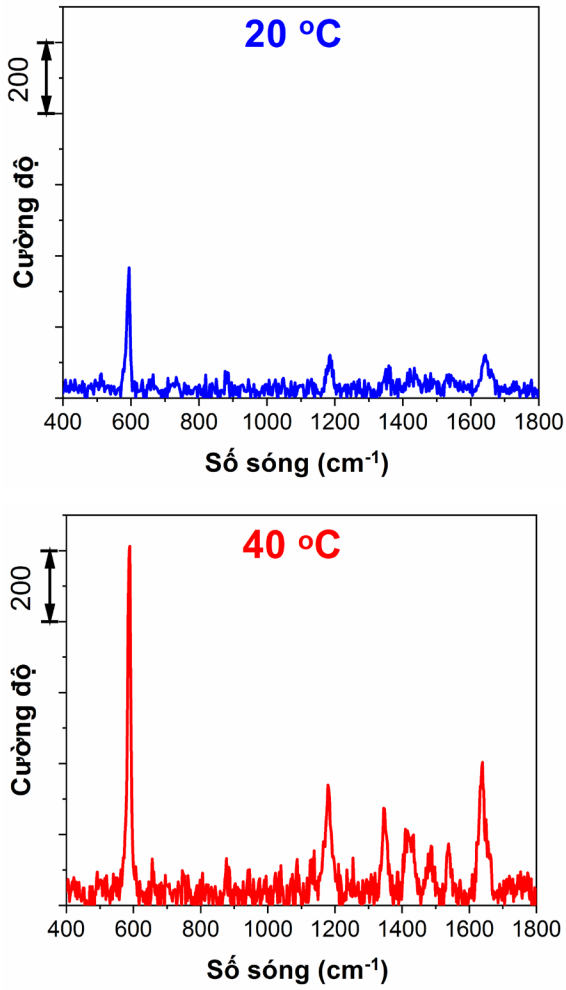
3.2. Khả năng tăng cường tín hiệu phổ tán xạ Raman của vật liệu lai AuNPs@pNIPAM

Các thí nghiệm đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu phổ tán xạ Raman của mẫu AuNPs@pNIPAM được tiến hành thông qua việc sử dụng Nile Blue A (NBA) như một chất phân tích. Mẫu AuNPs@pNIPAM được nhúng trong dung dịch NBA (1.10^{-9} M) trong 5 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước, tráng bằng ethanol và sấy khô. Hình 3 mô tả phổ tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đo trong không khí ở 20°C của NBA trên chất nền là phiến AuNPs (phổ màu đen, đường a) và phiến AuNPs@pNIPAM (phổ màu đỏ, đường b). Các dải Raman thể hiện dao động hóa trị trong vòng thơm (1643, 1542, 1493, 1435, 1419, và 1357 cm^{-1}); dao động uốn CH (1256 và 1186 cm^{-1}); các dao động biến dạng trong mặt phẳng CCC và NCC (665 cm^{-1}), CCC và CNC (591 cm^{-1}) và CCC (498 cm^{-1}), tương ứng với dải phổ Raman đặc trưng của Nile Blue A được báo cáo trong tài liệu [14]. Kết quả Raman cho thấy khả năng tăng cường mạnh mẽ tín hiệu phổ của các phân tử NBA khi chúng được bám trên các chất nền AuNPs và AuNsP@pNIPAM. Đặc biệt, chất nền AuNPs@pNIPAM cho phép phát hiện NBA ở nồng

độ cực thấp (1.10^{-9} M) với tín hiệu phổ có cường độ cao và rõ nét.



Hình 3. Phổ SERS đo trong không khí ở 20°C của NBA (1.10^{-6}M) trên phiến AuNPs (đường a) và NBA (1.10^{-9}M) trên phiến AuNPs@pNIPAM (đường b).



Hình 4. Phổ SERS của NBA (10^{-9}M) trên phiến AuNPs@pNIPAM được đo trong nước ở 20°C (hình trên) và 40°C (hình dưới)

Đặc biệt, tín hiệu phổ Raman của NBA 1.10^{-9}M trên chất nền là phiến AuNPs@pNIPAM có cường độ tương đương với tín hiệu phổ Raman của NBA 1.10^{-6}M trên chất nền là phiến AuNPs. Có thể nói rằng, khi có mặt pNIPAM, phổ Raman của NBA được tăng cường tín hiệu lên tới 10^3 lần so với khi không có mặt pNIPAM. Điều này có thể được giải thích là do pNIPAM có khả năng bắt và giữ các phân tử NBA. Do đó, các phân tử NBA được tiếp xúc tốt hơn với về mặt AuNPs và nhờ vậy mà tín hiệu phổ Raman được tăng cường mạnh hơn.

Để đánh giá ảnh hưởng của tính chất nhạy nhiệt của chất nền AuNPs@pNIPAM lên tín hiệu SERS của NBA, chúng tôi đã tiến hành đo phổ SERS của NBA trên chất nền AuNPs@pNIPAM trong nước theo các nhiệt độ khác nhau. Để thực hiện thí nghiệm này, phiến AuNPs@pNIPAM được nhúng trong dung dịch NBA (1.10^{-9} M) trong 5 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước, tráng bằng ethanol và sấy khô. Sau đó mẫu được nhúng trong nước và được điều khiển nhiệt độ trong khi tiến hành đo phổ SERS.

Hình 4 thể hiện phổ SERS của NBA (1.10^{-9} M) được đo trên nền AuNPs@pNIPAM trong nước ở nhiệt độ dưới và trên nhiệt độ chuyển pha của pNIPAM (20 và 40°C). Kết quả chỉ ra sự khuếch đại (~3 lần) của tín hiệu SERS của NBA khi tăng nhiệt độ lên trên nhiệt độ chuyển pha của pNIPAM (40°C) so với khi ở điều kiện dưới nhiệt độ chuyển pha (20°C). Điều này có thể được giải thích là do khoảng cách giữa AuNPs và NBA giảm đi khi các chuỗi pNIPAM co lại ở 40°C, nhờ vậy tín hiệu SERS của NBA càng được tăng cường mạnh hơn nữa.

4. Kết luận

Vật liệu lai thế hệ mới trên cơ sở phiến nano vàng và pNIPAM cho phép tăng cường tín hiệu phổ SERS của chất phân tích như Nile blue A lên rất nhiều lần nhờ sự có mặt của AuNPs với tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt và khả năng bắt giữ các chất phân tích của pNIPAM. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu lai AuNPs@pNIPAM cho phép phát hiện NBA ở nồng độ cực thấp (1.10^{-9} M) với tín hiệu phổ rõ nét và độ phân giải cao. Đặc biệt, khi có mặt pNIPAM, các phân tử NBA được kéo về gần hơn với bề mặt nano vàng làm tăng cường hơn nữa tín hiệu phổ SERS lên tới 10^3 lần so với trường hợp không có pNIPAM. Bên cạnh đó, với tính chất nhạy nhiệt của pNIPAM, vật liệu lai AuNPs@pNIPAM trở thành công cụ thông minh, cho phép tăng/giảm cường độ tín hiệu SERS bằng cách thay đổi nhiệt độ môi trường. Hơn nữa, sự thay đổi trạng thái của pNIPAM theo nhiệt độ có thể giúp bắt-nhả chất cần phân tích, nhằm tái sử dụng vật liệu, đây là đặc tính hữu ích trong chế tạo cảm biến xác định theo thời gian thực tại hiện trường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội trong đề tài mã số T2017-TT-007.

Tài liệu tham khảo

[1] M. Moskovits, Surface-enhanced spectroscopy, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 783-826.

[2] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 163-166.

[3] S. Schlücker, SERS Microscopy: Nanoparticle Probes and Biomedical Applications, ChemPhysChem. 10 (2009) 1344-1354.

[4] A. Merlen, F. Lagugné-Labarthet, E. Harté, Surface-Enhanced Raman and Fluorescence Spectroscopy of Dye Molecules Deposited on Nanostructured Gold Surfaces, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 12878-12884.

[5] G.Q. Wallace, F. Pashaee, R. Hou, M. Tabatabei, F. Lagugné-Labarthet. Plasmonic nanostructures for enhanced Raman spectroscopy: SERS and TERS of thiolated monolayers. Proceedings Volume 9126, Nanophotonics V; 912610 (2014).

[6] M. Nguyen, X. Sun, E. Lacaze, P.M. Winkler, A. Hohenau, J.R. Krenn, C. Bourdillon, A. Lamouri, J. Grand, G. Lévi, L. Boubekeur-Lecaque, C. Mangeney, N. Félidj, Engineering Thermoswitchable Lithographic Hybrid Gold Nanorods as Plasmonic Devices for Sensing and Active Plasmonics Applications, ACS Photonics. 2 (2015) 1199-1208.

[7] M. Nguyen, N. Felidj, C. Mangeney, Looking for Synergies in Molecular Plasmonics through Hybrid Thermoresponsive Nanostructures, Chem. Mater. 28 (2016) 3564-3577.

[8] S. Bandyopadhyay, S. Chattopadhyay, A. Dey, The protonation state of thiols in self-assembled monolayers on roughened Ag/Au surfaces and nanoparticles, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 24866-24873.

[9] L. Guerrini, J.V. Garcia-Ramos, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, Nanosensors Based on Viologen Functionalized Silver Nanoparticles: Few Molecules Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Interparticle Hot Spots, Anal. Chem. 81 (2009) 1418-1425.

[10] L.L. Qu, Y.T. Li, D.W. Li, J.Q. Xue, J.S. Fossey, Y.T. Long, Humic acids-based one-step fabrication of SERS substrates for detection of polycyclic aromatic hydrocarbons, Analyst. 138 (2013) 1523-1528.

[11] C. Fang, N.M. Bandaru, A.V. Ellis, N.H. Voelcker, Beta-cyclodextrin decorated nanostructured SERS substrates facilitate selective detection of endocrine disruptorchemicals, Biosens. Bioelectron. 42 (2013) 632-639.

[12] H.G. Schild, M. Muthukumar, D.A. Tirrell, Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide), Macromolecules. 24 (1991) 948-952.

[13] I.B. Malham L. Bureau, Density Effects on Collapse, Compression, and Adhesion of Thermoresponsive Polymer Brushes, Langmuir. 26 (2010) 4762-4768.

[14] M. Nguyen, A. Kanaev, X. Sun, E. Lacaze, S. Lau-Truong, A. Lamouri, J. Aubard, N. Felidj, C. Mangeney, Tunable Electromagnetic Coupling in Plasmonic Nanostructures Mediated by Thermoresponsive Polymer Brushes, Langmuir. 31 (2015) 12830-12837.

[15] M. Nguyen, A. Lamouri, C. Salameh, G. Levi, J. Grand, L. Boubekeur-Lecaque, C. Mangeney, N. Felidj, Plasmon-mediated chemical surface functionalization at the nanoscale, Nanoscale. 8 (2016) 8633-8640.