

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <http://hdl.handle.net/1887/46596> holds various files of this Leiden University dissertation.

**Author:** Carattino, A.

**Title:** Gold nanorod photoluminescence : applications to imaging and temperature sensing

**Issue Date:** 2017-03-09

# SAMENVATTING

Gouden nanostaafjes zijn ideale kandidaten om fluoroforen te complementeren als labels. De *surface plasmon resonance* zorgt voor een grote werkzame doorsnede voor absorptie en verstrooiing, waardoor zelfs enkelvoudige nanodeeltjes onder een lichtmicroscopie zichtbaar zijn. Het plasmon van gouden nanostaafjes hangt af van de verhouding tussen hun lengte en breedte, en beslaat de golflengten tussen 540 nm voor sferische deeltjes, tot meer dan 800 nm voor langwerpige staafjes, oftewel bijna het gehele zichtbare en nabij-infrarode spectrum. Het oppervlakteplasmon biedt grote mogelijkheden voor (*bio*-)sensing, geamplificeerde spectroscopie, fothermische therapie en voor het concentreren van licht voorbij de diffractielimiet.

Hoofdstuk 1 van deze thesis biedt een kort overzicht van fluorescentiemicroscopie en de basiseigenschappen van gouden nanodeeltjes. Microscopie en specifiek fluorescentiemicroscopie zijn resultaten van een lange technische ontwikkeling van de optica en van lichtbronnen, maar ook van de labels die worden gebruikt om de monsters te prepareren. Het scala aan tegenwoordig beschikbare middelen is opmerkelijk: van simpele moleculen tot genetisch geëncodeerde eiwitten. Gouden nanodeeltjes verdienen hun plek tussen deze gereedschappen vanwege hun lange stabiliteit.

De resonantiefrequentie (of energie) van metallische nanodeeltjes wordt bepaald door hun geometrische eigenschappen en door de eigenschappen, zoals de brekingsindex, van het medium waarin ze zich bevinden. De geometrische eigenschappen worden bepaald tijdens het synthetiseren van de deeltjes, wanneer de gemiddelde lengte en breedte kunnen worden afgestemd. Wanneer de deeltjes op een substraat worden neergelaten, ligt hun al resonantie vast. Echter, het is mogelijk om de vorm aan te passen via chemische methoden.

Voorgaand werk heeft zich geconcentreerd op bulkmetingen in suspensie. In dit geval zijn de uiteinden van de deeltjes vaak meer reactief, omdat ze minder goed worden beschermd door de surfactanten die het aggregeren van deeltjes voorkomen. Dit leidt tot een anisotropische reactie die langzaam de langwerpige deeltjes tot sferische deeltjes zal reduceren, en die scherpe randen en punten zal eroderen, hetgeen leidt tot een blauwverschuiving van de resonantie.

Hoofdstuk 2 toont aan dat het ook mogelijk is, via welbekende chemische reacties tussen goud en cyanide-ionen, om een roodverschuiving teweeg te brengen. Dit proces kan worden gemodelleerd als het isotropisch etsen van de deeltjes, en we vinden een goede overeenkomst tussen onze berekeningen en experimentele waarnemingen. Het voornaamste verschil met voorgaand werk is de afwezigheid van een surfactant op het oppervlak van de deeltjes. Het beheerst aanpassen van de vorm van nanodeeltjes is van groot belang voor experimenten waar een specifieke resonantie vereist is.

Wanneer deeltjes worden aangeslagen door een monochromatische lichtbron, zoals een laser, zenden ze in het algemeen licht uit bij een andere golflengte dan die van de bron. Dit noemen we luminescentie en dit wordt veel gebruikt voor het afbeelden en

volgen van nanodeeltjes onder confocale microscopen. Wanneer de excitatiegolflengte gelijk is aan de resonantiefrequentie van het plasmon, vindt de emissie niet alleen plaats bij langere golflengten, i.e. lagere energieën, maar ook bij kortere golflengten. Dit noemen we anti-Stokes-emissie en dit proces kent intrigerende eigenschappen.

Hoofdstuk 3 toont aan dat het mogelijk is om gouden nanostaafjes te detecteren in biologisch relevante omstandigheden via hun anti-Stokes-emissie. Een short-pass filter in het detectiepad resulteert in een significante onderdrukking van de achtergrondruis, terwijl het luminescentiesignaal hoog blijft. Dit geldt zelfs voor cellen gekleurd met een dye met een hoge *quantum yield* die bij dezelfde golflengte licht absorbeert als de staafjes. Onder dergelijke omstandigheden is het niet mogelijk om losse nanodeeltjes zichtbaar te maken via conventionele Stokes-verschoven emissie, terwijl de anti-Stokesmethode een signaal-ruisverhouding oplevert van meer dan 10.

De techniek gepresenteerd in Hoofdstuk 3 kan eenvoudig worden geïmplementeerd in elke conventionele microscoop door de juiste filters toe te voegen. Er zijn geen speciale operaties of infrastructuur voor nodig. Bovendien kunnen analyse-tools voor het volgen, afbeelden, extraheren van zwaartepunten, etc. van enkelvoudige labels worden gebruikt zonder aanpassingen. De resultaten van Hoofdstuk 3 kunnen een grote impact hebben op de manier waarop nanodeeltjes worden gedetecteerd en afgebeeld in biologische omstandigheden.

Gedurende de laatste twee decennia is er een groeiende interesse geweest in gouden nanodeeltjes als mogelijke middelen in medische behandelingen. De sterke interactie tussen de deeltjes en licht maakt ze ideaal geschikt niet alleen als labels, maar ook om zeer gelokaliseerd warmte los te laten. Deze simpele toepassing kan bijvoorbeeld worden gebruikt om de dood van kankercellen te induceren, en wordt over het algemeen plasmonische fothermische therapie genoemd.

Hoofdstuk 4 is gericht op het karakteriseren van de mechanismen die anti-Stokes luminescentie veroorzaken. Behalve in processen waar meerdere fotonen mee gemoeid zijn, moet het systeem in contact staan met een thermisch reservoir om fotonen met een hogere energie dan de excitatie-fotonen uit te kunnen zenden. In een nanodeeltjes kunnen electronen en gaten ook met fononen interacteren, voordat ze recombineren en licht uitzenden. De distributie van fononen in goud volgt de Bose-Einsteinstatistiek, waarbij de temperatuur de enige vrije parameter is. We stellen daarom in Hoofdstuk 4 voor dat anti-Stokes-emissie ook kan worden gebruikt om op de nanoschaal temperaturen te meten.

Door zorgvuldig de luminescentiespectra van enkelvoudige gouden nanostaafjes en nanosferen te meten is het mogelijk om de oppervlaktetemperatuur van de deeltjes te bepalen. Het ad-hoc kalibreren van de methode uit Hoofdstuk 4 is niet nodig, en de methode kan worden uitgevoerd met elke confocale microscoop met een gekoppelde spectrometer. In dit hoofdstuk laten we zien hoe de temperatuur toeneemt met toenemend laser vermogen, en de veranderingen die de luminescentiespectra ondergaan wanneer we de temperatuur van het medium verhogen.

Deze kalibratievrije methode is een grote verbetering ten op zichte van voorgaande technieken in de nanothermometrie. De resultaten uit dit hoofdstuk kunnen een significante impact hebben op een opkomende gemeenschap die een van de meest dringende gezondheidskwesties van onze tijd probeert aan te pakken.

Luminescentie is niet de enige manier om gouden nanostaafjes te detecteren met een optische microscoop. Gouden nanodeeltjes hebben een grote verstrooiingsdoorsnede die samenvalt met de plasmonresonantie. Wanneer we nanodeeltjes aanslaan met wit licht kunnen we de verstrooiingsspectra meten in elke confocale microscoop met een gekoppelde spectrometer. Omdat de demping van het plasmon afhangt van de eigenschappen van het medium, kan ook dit worden aangewend om veranderingen in temperatuur te meten. Van de mechanismen die een rol spelen in deze demping hangt alleen de koppeling tussen electronen en fononen af van de temperatuur.

Hoofdstuk 5 is gericht op het karakteriseren van de plasmonresonantie van eenvoudige gouden nanostaafjes bij verschillende temperaturen. Bij de temperaturen die we hebben bestudeerd (tussen 293 K en 350 K) neemt de breedte van de resonantiepiek lineair toe met de temperatuur. Deze verbreding kennen we toe aan een versterkte electron-fonondemping. Het meten van deze verbreding kan daarom worden gerelateerd aan temperatuurveranderingen in het omringende medium. Het meten van verstrooiingsspectra kost veel minder vermogen dan het exciteren van de luminescentie van de deeltjes. Echter, in de studies van Hoofdstuk 5 vinden we dusdanig brede verdelingen van piekbreedtes, dat het meten van de absolute temperatuur niet mogelijk is, en we deze methode slechts kunnen aanwenden om veranderingen in temperatuur te meten.

