

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. Ломоносова

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Низамов Тимур Радикович

**Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных
наночастиц серебра**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:

к.х.н., в.н.с. Оленин А.Ю.

МОСКВА – 2014

Содержание

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	8
1. Обзор литературы.....	13
1.1 Методы получения сферических наночастиц благородных металлов.....	13
1.1.1. Физические методы получения.....	13
1.1.2. Химические методы синтеза наночастиц благородных металлов.....	17
1.1.3. Методы синтеза несферических наночастиц благородных металлов	23
1.2. Физико-химические механизмы формирования и роста наночастиц серебра.....	27
1.2.1. Формирование и рост сферических наночастиц серебра.....	29
1.2.2. Формирование и рост несферических наночастиц серебра.....	30
1.3. Вторичные процессы, происходящие в металлических наночастицах.....	37
1.4. Состояние поверхности при получении и последующих трансформациях металлических наночастиц.....	38
1.5. Химическое модифицирование наночастиц благородных металлов.....	38
1.5.1. Электростатическое взаимодействие с поверхностью.....	40
1.5.2. Координационное взаимодействие с поверхностью.....	41
1.5.3. Самоупорядоченные монослои.....	42
1.5.4. Строение самоупорядоченных монослоев.....	47
1.5.5. Частицы-янусы.....	49
1.6. Оптические свойства наночастиц серебра.....	50
1.6.1. Поверхностный плазмонный резонанс.....	51
1.6.2. Рассеяние на наночастицах серебра.....	54
1.6.3. Флуоресценция вблизи поверхности металлических наночастиц.....	56
2. Экспериментальная часть.....	58
2.1. Реактивы и растворители.....	58
2.2. Оборудование.....	58
2.3. Методики синтеза.....	59
2.3.1. Получение коллоидов серебра.....	59
2.3.2. Синтез сферических наночастиц серебра в водной среде.....	59
2.3.3. Полиольный синтез.....	60
2.3.4. Фракционирование НЧ, полученных полиольным синтезом.....	61
2.3.5. Синтез несферических наночастиц серебра в мицеллярных средах.....	61
2.3.6. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра.....	65

2.3.7. Получение наносфер серебра с анизотропией поверхности.....	65
2.4. Методы исследования образцов.....	67
2.4.1. Получение и обработка микрофотографий.....	67
2.4.2. Спектрофотометрия.....	67
2.4.3. Регистрация данных динамического светорассеяния.....	67
2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	67
2.4.5. Регистрация данных вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния.....	68
2.4.6. Локализованное усиленное комбинационное рассеяние.....	68
3. Обсуждение результатов.....	69
3.1. Получение несферических наночастиц серебра.....	69
3.2. Полиольный синтез.....	69
3.2.1. Влияние типа органического растворителя на выход несферических частиц серебра	69
3.2.2. Влияние температуры реакционной среды.....	73
3.2.3. Влияние золотых зародышей на выход несферических наночастиц серебра	75
3.2.4. Влияние времени синтеза.....	76
3.2.5. Влияние молекулярной массы ПВП на выход несферических частиц.....	79
3.2.6. Седиментационное разделение частиц золей, полученных в условиях полиольного синтеза.....	82
3.3. Получение наностержней в мицеллярной среде.....	83
3.3.1. Синтез зародышей.....	84
3.3.2. Оптимизация методики получения зародышевых частиц.....	85
3.3.3. Влияние кислорода на процесс формирования зародышевых частиц.....	85
3.3.4. Влияние введения золота на синтез зародышевых частиц.....	87
3.3.5. Оптимизация концентрации исходных веществ при формировании зародышевых частиц.....	89
3.3.6. Синтез биметаллических зародышей с использованием соединений золота (I)	91
3.3.7. Механизм образования зародышей.....	91
3.4. Получение несферических наночастиц серебра в мицеллярной среде.....	92
3.4.1. Влияние концентрации внесенных зародышей на формирование несферических наночастиц.....	93
3.4.2. Влияние pH на процесс восстановления ионов серебра.....	96
3.4.3. Влияние концентрации исходного соединения серебра на формирование несферических наночастиц.....	97
3.4.4. Влияние концентрации аскорбиновой кислоты на формирование несферических	

наночастиц.....	98
3.4.5. Влияние концентрации ПАВ на формирование несферических наночастиц.....	99
3.4.6. Влияние противоиона катионного ПАВ на процесс роста наночастиц.....	101
3.4.7. Влияние соотношения нитрат-бромид противоионов на восстановление серебра.....	102
3.4.8. Влияние соотношения хлорид-бромид противоионов на восстановление серебра.....	105
3.4.9. Влияние комплексообразования серебра на формирование наночастиц серебра.....	107
3.4.10. Влияние тиосульфат-иона на формирование наночастиц серебра.....	108
3.4.11. Влияние роданид-иона на формирование наночастиц серебра.....	111
3.4.12. Получение несферических наночастиц серебра путем введения реагентов в реакционную среду с контролируемой скоростью.....	112
3.4.13. Исследование кинетики формирования несферических наночастиц.....	112
3.5. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра.....	120
3.6. Получение наночастиц-янусов.....	125
3.6.1. Химическое модифицирование поверхности сорбента.....	126
3.6.2. Получение наночастиц-янусов.....	127
3.7. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние водных золь наночастиц серебра.....	130
3.8. Локально усиленное комбинационное рассеяние на наночастицах серебра.....	133
4. Выводы.....	137
5. Список литературы.....	139

Список сокращений и условных обозначений

Сокращения:

% мол. – молярный процент;

УФ – ультрафиолет;

НЧ – наночастицы;

ППР – поверхностный плазмонный резонанс;

ТООАБ - тетраоктиламмоний бромид;

ЦТМА – цетилтриметиламмоний

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;

ПВП - поливинилипирролидон;

ЦТМАБ - бромид цетилтриметиламмония;

ПЭТ – полиэтилентерефталат;

ААО – анодированный оксид алюминия;

Na-ПАК - полиакрилат натрия;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

КР – комбинационное рассеяние;

ГКР – гигантское комбинационное рассеяние;

ВНЧКР - вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния;

кДа – килодальтон;

РФЭС - рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;

Аск. к-та – аскорбиновая кислота;

ККМ - критическая концентрация мицеллообразования;

ПР – произведение растворимости;

МПС - 3-меркаптопропансульфонат натрия;

МЯК - меркаптоянтарная кислота;

ДДТ - 1-додекантиол;

БКС - Бутилксантогенат калия;

АПТЭС - 3-аминопропилтриэтоксисиланом;

СНЧКР – спонтанное низкочастотное комбинационное рассеяние;

ВРМБ - вынужденное рассеяние Мандельштама – Бриллюэна;

БКСК - бриллиантового крезилового синего красителя;

АСМ – атомно-силовая микроскопия.

Условные обозначения:

π – число «пи»;

r – радиус сферы;

σ — поверхностное натяжение;

S – энтропия;

R – универсальная газовая постоянная;

ΔG – энергия Гиббса;

V – объем;

V_m – молярный объем;

x – размер отдельной наночастицы;

μ - средний размер;

σ - стандартное отклонение;

a – параметры решетки в кристалле;

C_{ext} – экстинкция;

R – радиус;

λ – длина волны;

ϵ_0 – постоянная диэлектрической проницаемости окружающей среды;

ϵ_i - мнимая компонента постоянной диэлектрической проницаемости окружающей среды;

ϵ_r – реальная компонента постоянной диэлектрической проницаемости окружающей среды;

p – индуцированный дипольный момент;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$ – соответствующие линейная и нелинейные восприимчивости;

l - угловой момент;

n - квантовое число;

$^{\circ}C$ – температура в градусах Цельсия;

АОТ - бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия;

DPPE - 1, 2–бис(дифенилфосфино)этан;

DPPP - 1, 3–бис(дифенилфосфино)пропан;

SAMs - самоупорядоченные монослои (self-assembled monolayers);

ADDL - амилоидные бета-производные лиганды;

pH – водородный показатель;

$E_{св}$ - энергией связи;

τ - время;

E_{max} – максимальная энергия;

Q – Q-фактор;

I – интенсивность поглощения;

$W_{1/2}$ – ширина пика на полувысоте поглощения;

k_s - константа реакции;

Ac – ацетат;

E^0 – стандартный потенциал;

pK_a - константа диссоциации;

$\lg K_{уст}$ – логарифм константы устойчивости комплекса;

Ox – окисленная форма вещества;

Red – восстановленная форма вещества;

k_I – эмпирический коэффициент пропорциональности между интенсивностью поглощения и концентрацией восстановленного серебра;

v – скорость;

τ – время;

η – максимум конверсии ВНКЧР;

P – мощность;

$\Delta\nu$ - сдвиг частоты первой стоксовой компоненты;

D – теоретический размер частиц, соответствующий моде низшего порядка для сфер;

D_1 – экспериментальный размер частиц, определенный из гистограмм;

Введение

Наноразмерное состояние для очень многих веществ существенным образом отличается от массивного состояния. Из-за большой доли поверхностных атомов, присущей наночастицам, их физико-химические параметры могут претерпевать значительные изменения относительно параметров, свойственных массивному состоянию. Вместе с тем, основу многих функциональных материалов составляют именно наночастицы с присущими им наноразмерными эффектами. Так, нанобъекты серебра и других благородных металлов благодаря высокоразвитой поверхности, уникальным оптическим и биологическим свойствам, таким как поверхностно плазмонный резонанс, гигантское комбинационное рассеяние, гашение или усиление флуоресценции, активно применяются в оптике, аналитической химии, биологии и медицине [1, 2]. Одной из наиболее интенсивно развивающихся областей использования наночастиц благородных металлов являются плазмоника – манипулирование электромагнитным излучением ниже дифракционного предела [3]; и создание метаматериалов – материалов, обладающих отрицательным коэффициентом оптического преломления [4].

Физико-химические свойства наночастиц благородных металлов определяются геометрией и состоянием поверхности. В зависимости от предъявляемых требований к свойствам целевых наночастиц их форма и свойства поверхности могут, как варьировать в широком диапазоне, так и быть строго заданными. С постановкой все более сложных и комплексных задач возрастают требования к синтезируемым коллоидам, при этом довольно часто возникает потребность в разработке новых методов синтеза.

В настоящее время проблема синтеза устойчивых наночастиц благородных металлов, обладающих определенными физико-химическими свойствами, в препаративных количествах решена далеко не во всех случаях. Для получения препаративных количеств коллоидов практически единственным направлением является восстановление исходных соединений металлов в конденсированной (как правило, жидкой) среде. В таких условиях невозможно формирование "голых" частиц, не содержащих поверхностного слоя адсорбированного вещества, химически связанных с поверхностью молекул-модификаторов. В большинстве работ в данной области подобные вопросы не затрагиваются. В работах, посвященных химическому модифицированию поверхности, как правило, не обсуждаются вопросы конкурентной сорбции, вытеснения одного вещества другим. К моменту начала данной работы в литературе практически не было сведений о целевом формировании упорядоченного поверхностного слоя,

образованного двумя соединениями с образованием структур, соответствующих частицам-янусам.

Сферические частицы, обладая минимумом поверхностной энергии на единицу объема, являются продуктами большинства препаративных методик. Вместе с тем, в ряде случаев удается получать с высоким выходом несферические наночастицы благородных металлов в препаративных количествах.

Данная работа посвящена исследованию механизмов формирования и роста несферических наночастиц серебра и влиянию условий синтеза на геометрию конечного продукта. Кроме этого в работе содержится исследование процессов формирования поверхностного слоя, его химического модифицирования, управления распределением молекул модификатора двух разных типов с образованием наночастиц-янусов.

Объектами исследования данной работы являлись монометаллические серебряные и биметаллические золото-серебряные коллоидные системы с наночастицами сферической и несферической геометрии в диапазоне размеров от единиц нм до единиц мкм. Также объектами исследования являлись композиты, представляющие собой наночастицы, адсорбированные на поверхности силикагеля.

Цель работы была сформулирована следующим образом: получение и химическое модифицирование поверхности серебряных наночастиц с регулируемой геометрией и анизотропией поверхности.

Для реализации цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез сферических и несферических наночастиц серебра в водных и неводных средах;
2. Исследование зависимости геометрии наночастиц от условий синтеза;
3. Изучение механизмов формирования новой фазы;
4. Исследование кинетических аспектов и механизмов анизотропного роста;
5. Химическое модифицирование поверхности сераорганическими соединениями;
6. Получение серебряных частиц Януса, обладающих анизотропией поверхностного слоя;
7. Исследование морфологии и оптических свойств полученных наночастиц.

Научная новизна работы:

- при проведении полиольного синтеза образование одномерных наночастиц серебра наблюдается только в среде многоатомных спиртов (этиленгликоль, глицерин).

- с ростом молекулярной массы поливинилпирролидона наблюдается рост аспект-фактора частиц. В условиях синтеза не удается получать частицы длиной менее 1 мкм.

- в мицеллярном синтезе на стадии формирования зародышей при отсутствии кислорода и добавлении малых количеств соединений золота (III) уменьшается полидисперсность и агрегационная устойчивость зародышей.

- анизотропный рост на второй стадии мицеллярного синтеза наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы галогенида серебра.

- при выполнении химического модифицирования поверхности наночастиц серебра модификаторы с несколькими группами с высокой координирующей способностью приводят к сшиванию наночастиц друг с другом и конечной агрегации коллоида.

- впервые для золей наночастиц серебра со средним размером менее 10 нм получены частицы-янусы.

- для аквазолей серебра зафиксирован эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения.

- на настержнях серебра с аспект-фактором 2 усиление оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученные в работе данные могут быть использованы для синтеза наночастиц и ансамблей серебра с заданными физико-химическими свойствами. Такие наночастицы имеют большие перспективы, в частности, могут применяться для усиления сигнала комбинационного рассеяния, получения метаматериалов и использования в биовизуализации.

Лично автором выполнен синтез образцов, проведены эксперименты по модифицированию их поверхности и обработаны результаты, получены спектры поглощения, динамического светорассеяния, выявлены закономерности влияния модификаторов на рост частиц, устойчивость модифицированных коллоидов и их коллоидно-химические и оптические свойства.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты исследования факторов синтеза на формирование и рост нанопроволок серебра в условиях полиольного синтеза;
2. Результаты исследования закономерностей формирования новой фазы биметаллических зародышей и влияния условий среды на их монодисперсность и стабильность;
3. Результаты исследования закономерностей анизотропного роста в мицеллярной среде и влияние присутствия фазы галогенида серебра на формирование несферических наночастиц серебра;
4. Предложенный метод получения серебряных наночастиц-янусов.

Апробация результатов

Основное содержание работы изложено в 6 печатных работах (3 статьи и тезисы 3-х докладов). Материалы диссертации были представлены на 3-х конференциях:

1. Низамов Т.Р., Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В. Образование анизотропных наночастиц серебра в условиях полиольного синтеза // X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», Звенигород, 2010, С. 41.

2. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Геометрия и оптические свойства серебряных наночастиц, образующихся при восстановлении нитрата серебра в мицеллярной среде. // V Всероссийская конференция “Химия поверхности и нанотехнологии”, 2012, Санкт-Петербург, С. 93-94.

3. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Геометрия и оптические свойства серебряных наночастиц, формирующихся при восстановлении нитрата серебра в мицеллярной среде. // XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, Звенигород, С. 34.

По результатам работы были опубликованы 3 статьи:

1. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Формирование моно- и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро. // Коллоидный журнал, 2014, Т. 76, №4, С. 513-518.

2. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Кнотько А.В., Лисичкин Г.В. Анизотропный рост наночастиц серебра на предварительно синтезированных зародышах. // Российские нанотехнологии, 2014, Т. 9, № 7-8, С. 40-44.

3. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов. // Российские нанотехнологии, 2014, Т. 9, № 9-10, С. 19-24.

1. Обзор литературы

В настоящее время в литературе описаны многочисленные методы получения наночастиц благородных металлов. В большинстве случаев формируются наиболее устойчивые с точки зрения термодинамики сферические частицы. Однако с использованием ряда синтетических подходов удается получать препаративные количества несферических частиц палочкообразной, треугольной, кубической формы. Вне зависимости от геометрии частиц в конечном продукте условно методы получения можно разбить на две группы:

- 1) Физические методы синтеза, основанные на формировании наночастиц путем физического воздействия;
- 2) Химические методы синтеза, в которых процесс формирования наночастиц инициируется химическим воздействием.

К последним довольно близко примыкают биотехнологические методы, основанные на восстановлении соединений благородных металлов соединениями, содержащимися в живых организмах, либо вырабатываемых ими в процессе жизнедеятельности.

1.1. Методы получения сферических наночастиц благородных металлов

Методы синтеза нанодисперсных систем по фундаментальным принципам получения можно разделить на методы диспергирования макроскопических объектов («сверху-вниз») и конденсационные методы («снизу-вверх»). Диспергирование, как правило, происходит за счет жесткого физического воздействия на металл (лазерная абляция и др.). Конденсационные методы основаны на формировании нанообъектов из металлосодержащих соединений путем физического (радиолиз, сонолиз и др.) или химического воздействия (восстановление и др.). Соответственно, все диспергационные и часть конденсационных методов относятся к физическим методам, а большинство конденсационных методов – к химическим методам получения нанообъектов.

1.1.1. Физические методы получения

Принципиально физические методы синтеза можно разбить на две категории:

- 1) Метод «сверху-вниз» или диспергирование массивного металлического серебра

(криохимический синтез, метод лазерной абляции, электроконденсационный метод Сведберга);

2) Инициирование процесса восстановления серебра путем физического воздействия на прекурсоры (радиолиз, сонолиз, фотолиз).

Методы диспергирования

Общие принципы данной группы методов синтеза основаны на диспергировании макроскопического металла путем жесткого физического воздействия и стабилизации полученного диспергированного металла в конденсированной среде. Из методов диспергирования наиболее распространен криохимический синтез [5-8], лазерная абляция [9-15] и электроконденсация [16-18].

В основе криохимического синтеза лежит испарение металла в вакууме с его последующей соконденсацией с парами органического соединения на охлажденной жидким азотом поверхности (рис. 1). При соконденсации органическое соединение (стабилизатор) формирует твердую матрицу с атомами металла, которая при дальнейшем нагреве плавится с образованием органозоля. В целом метод довольно универсален используется для синтеза широкого спектра металлических коллоидов [5-7]. Также данный метод позволяет получать биметаллические коллоидные системы [8]. Данный метод эффективен для металлов, обладающих достаточной летучестью в вакууме, но практически неприемлем в случае тугоплавких металлов. Для реакционноспособных металлов в качестве криоматрицы не подходят спирты и соединения, содержащие галогены, из-за формирования алкоголятов или реактивов Гриньяра. Еще одним ограничением метода является формирование достаточно высокоустойчивых индивидуальных металлоорганических или металлокомплексных соединений. Оптимальными являются системы металл – органическое соединение, в которых формируются относительно устойчивые интермедиатные соединения, позволяющие контролировать скорость образования атомарного металла в жидкой среде. Следовательно, для таких целей в меньшей степени подходит вода, спирты и галогеналканы, а наиболее подходят ароматические углеводороды за счет обратимого образования бисареновых комплексов, способные управляемо разлагаться при разрушении криоматрицы с формированием относительно монодисперсного коллоида металла.

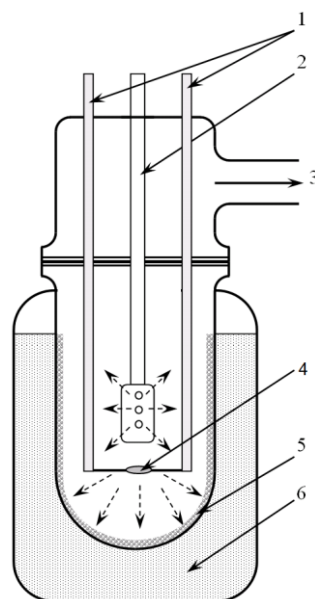


Рис. 1. Схема установки для криохимического синтеза: 1 – электроды испарителя металла, 2 – подача органического стабилизатора, 3 – вакуумная линия, 4 – испаритель металла, 5 – криоматрица, 6 – жидкий азот.

Метод лазерной абляции основан на облучении массивного металла пучком высококогерентного излучения большой интенсивности, приводящего к испарению металла и дальнейшем осаждении его в конденсированной среде (рис. 2).

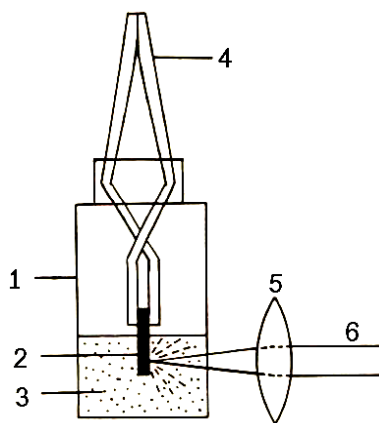


Рис. 2. Схема установки для лазерной абляции [8]

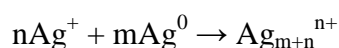
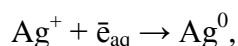
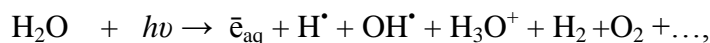
В качестве конденсированной среды могут быть, как чистые среды (метанол [9], этанол [10, 11], этиленгликоль [10], дихлорэтан [11], ацетон [9] и др.), так и растворы, содержащие стабилизаторы, например, цитрат [12], ПАВ [13], полимеры [12, 14]. Преимущество метода заключается в получении коллоидов с минимальным числом компонентов в среде.

Следующим физическим методом получения золей металлов, в основе которого лежит процесс конденсации (принцип «сверху вниз»), является электроконденсационный метод Сведберга. Высокочастотный ток диапазона 800-900 кГц пропускают через порошок серебра, диспергированный в органическом растворителе [15, 16]. При этом формируется атомарный металл, образующий наночастицы, стабилизируемые компонентами окружающей средой.

На базе данного метода М.А. Лунина и сотр. разработали метод синтеза дисперсий металлов в органической среде путем пропускания импульсного тока высокой частоты [17]. В ряде случаев удается получать высокодисперсные коллоиды. Так практически вне зависимости от природы металла в водноацетоновой среде средний размер синтезированных наночастиц составляет 1,5 нм. Однако, в процессе синтеза органическая среда частично подвергается деструкции и продукты распада загрязняют поверхность наночастиц.

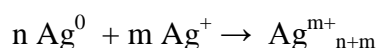
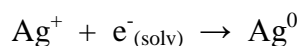
Физическое инициирование восстановления серебра

В качестве источника энергии при восстановлении соединений благородных металлов может быть использовано внешнее излучение, индуцирующее цепную радикальную реакцию, приводящую к получению металлических золей:



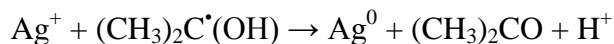
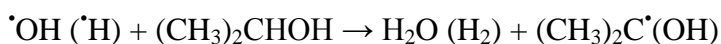
Из-за удобного контроля параметров обработки ионизирующим излучением (время, интенсивность и доза) реакционной среды данный метод представляется перспективным.

Электромагнитное излучение УФ-диапазона, способно запускать каскад химических реакций, приводящих к восстановлению ионов серебра [18, 19]:

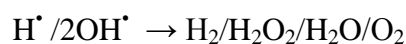
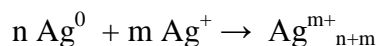
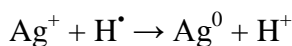


Источником света являются обычные и УФ-лампы, а также лазеры. Вариантом данной методики является восстановление соединений серебра в водном растворе, содержащем органическое вещество. Высокоэнергетическое излучение вызывает

диссоциацию связи О-Н в воде образование свободных радикалов, которые формируют органические свободнорадикальные частицы, восстанавливающие ионы серебра [20]:



Аналогичные процессы может вызвать обработка реакционной среды ультразвуком высокой интенсивности. При этом формируются и схлопываются кавитационные пузырьки, приводящие к генерации свободных радикалов, провоцирующих каскад химических процессов, восстанавливающих ион серебра:



1.1.2. Химические методы синтеза наночастиц благородных металлов

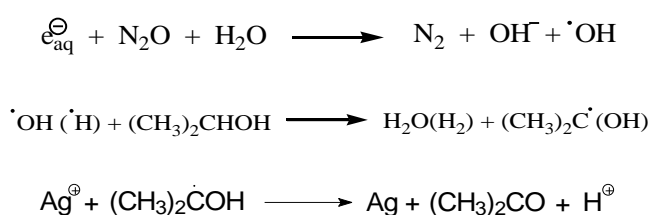
Химические методы синтеза коллоидов серебра больше распространены по сравнению с физическими методами из-за более широких возможностей контроля процесса путем использования широкого спектра химических соединений (восстановителей, стабилизаторов), а также варьированием концентраций и условий. Кроме того для реализации химических методов синтеза, как правило, не требуется высокотехнологическое оборудование, что существенно расширяет круг исследователей, использующих их в качестве основных.

Цитратный метод

Первоначально данный метод был разработан Туркевичем для получения золей золота [21]. Золотохлористоводородная кислота восстанавливается при кипячении в водном растворе цитрата натрия с образованием наночастиц золота со средним диаметром $20 \pm 1,5$ нм. Позже по аналогичной методике были получены наночастицы серебра существенно большего диаметра и большим разбросом по размерам [22-24]. Несмотря на больший размер частиц и меньшую воспроизводимость по отношению к золотым, данный метод активно применяется при синтезе серебряных золей.

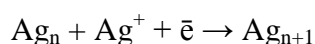
Главным недостатком данного метода является одновременное использование цитрат-иона и в качестве восстановителя и в качестве стабилизатора. По этой причине невозможно независимо управлять, как формированием, ростом и стабилизацией наночастиц, так и скоростью восстановления.

Процесс окисления цитрата можно нивелировать путем внесения в реакционную среду более активного восстановителя, тем самым цитрат-ион будет играть только роль стабилизатора. Хейнгляйн и др. [19] восстанавливали ионы серебра гидроксиалкильными радикалами, генерируемыми *in situ* гамма-излучением в водном растворе пропанола в присутствии оксида диазота и перхлората серебра (рис. 3):



Было выявлено, что в диапазоне концентраций $1\text{-}5 \cdot 10^{-4}$ М цитрат-иона происходит образование монодисперсных сферических наночастиц серебра размером 8-11 нм. При концентрациях $>1,5 \cdot 10^{-3}$ М и $<5 \cdot 10^{-5}$ М образуются золи полидисперсных агрегатов серебра размером 15-30 нм. Скорее всего, в данной системе в процессе восстановления ионов серебра и формировании новой твердой фазы реализуются различные механизмы роста и стабилизации наночастиц цитрат-ионами. Авторами [19] был предложен механизм реакции путем образования заряженных кластеров серебра Ag_{n+m}^{m+} (рис. 3). Данное предположение было подтверждено данными импульсного радиолиза [25] и масс-спектрометрии [26]. Сначала в системе происходит образование заряженных кластеров, а лишь затем они взаимодействуют с цитрат-ионами, выполняющими роль стабилизатора.

Рост по вышеописанному механизму конденсации идет вплоть до достижения кластерами размера 1 – 1,5 нм (50 – 100 атомов). В области низких концентраций цитрат-ионы не препятствуют агрегации кластеров, что приводит к формированию крупных наночастиц. В системе с высокой концентрацией цитрат-ионов большая ионная сила приводит к дестабилизации двойного электрического слоя наночастиц, приводящего к разрушению коллоида. Аналогичный процесс наблюдается в случае систем с низкой концентрацией цитрата. При оптимальных концентрациях после формирования кластеров основной рост наночастиц идет путем восстановления ионов серебра на их поверхности [27, 28]:



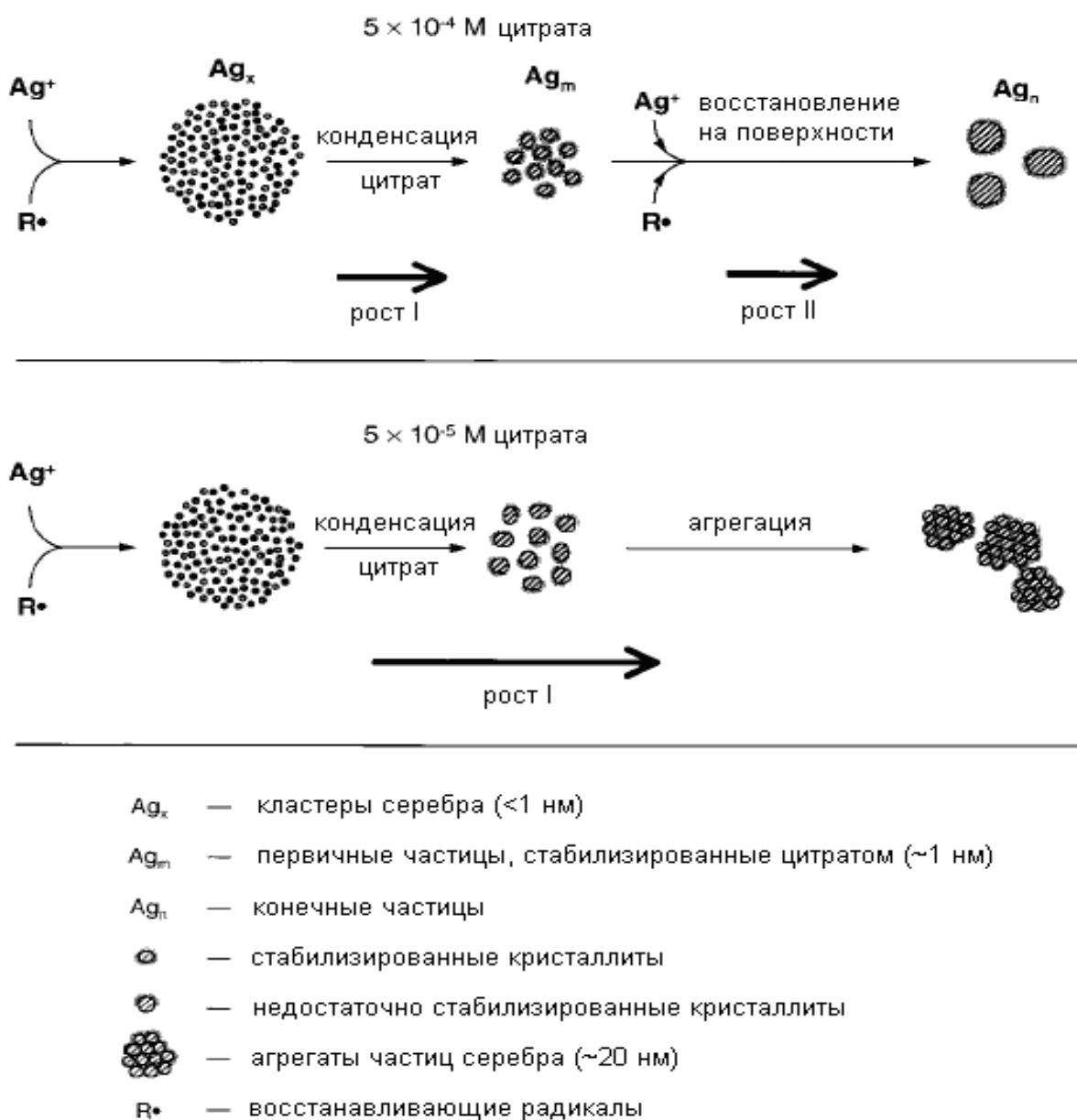
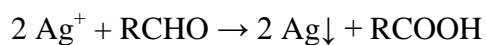


Рис. 3. Предложенные механизмы роста НЧ серебра, стабилизированных цитрат-анионом [19].

Методы восстановления альдегидами

Серебро в виде аммиачных комплексов восстанавливают формальдегидом в водной среде с образованием наночастиц серебра [29] (реакция Толленса):



Синтезированные коллоиды, как правило, демонстрируют высокую устойчивость к коагуляции. Помимо альдегидов при восстановлении серебра используют углеводы [30], позволяющие получать золи наночастиц серебра размером около 10 нм. Фруктоза по

сравнению с глюкозой больше подходит для данного процесса. Это возможно связано с большей восстановительной способностью альдоспиртов, что приводит к быстрому формированию и агрегации сформированных кластеров. При восстановлении фруктозой формируется меньшее количество устойчивых кластеров большего размера, и дальнейший рост идет по механизму ЛаМера-Динегара [31], т.е. ионы серебра восстанавливаются на уже сформированных кластерах серебра аналогично тому, как это описано выше для цитратного восстановления.

Восстановление боргидридом

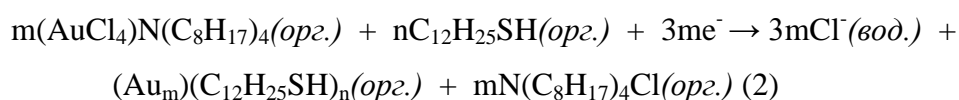
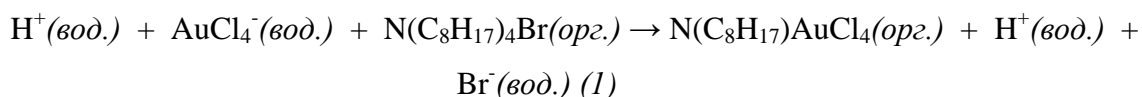
В настоящее время данный метод является наиболее широко распространенным и активно применяется при синтезе коллоидных систем, содержащих серебро. Из-за высокой восстановительной способности иона боргидрида довольно часто реакцию пороводят при пониженной температуре. В работе [32] описана методика восстановления боргидридом. Растворенный в воде нитрат серебра при 0⁰C восстанавливали при активном перемешивании раствором боргидрида, взятом в шестикратном молярном избытке. Синтезированный коллоид серебра демонстрировал пик поглощения ППР в области 400 нм, размер наночастиц варьировал в интервале 1-10 нм.

Длительное время механизм формирования и роста наночастиц серебра был неясен; так, по данным [33, 34] стадия агрегации кластеров критично влияет на формирование конечного коллоида. В работе [35] исследовали процесс образования наночастиц серебра при восстановлении боргидридом перхлората серебра в воде. При этом, согласно данным элементного анализа концентрация ионов серебра не зависит от времени. Следовательно, процесс восстановления происходит мгновенно, это исключает последующий рост наночастиц по механизму восстановления ионов на поверхности наночастиц, описанном выше для органических восстановителей.

Метод Бруста-Шиффрина

Данный метод двухфазного синтеза коллоидов благородных металлов в водно-органической среде, стабилизированных тиосоединениями, был опубликован Брустом и Шиффином в 1992 г [36]. Основной принцип синтеза состоит в разделении реагентов по разным фазам системы. Формирующиеся наночастицы экстрагируются межфазным переносчиком (четвертичной аммонийной солью, как правило) из водной среды в органическую, где дополнительно стабилизируются и гидрофобизируются алкантиолами с

образованием чрезвычайно устойчивых самособирающихся монослоев. Кинетически процесс ограничивается двумя факторами: величиной поверхности раздела фаз; и скоростью межфазового переноса веществ. Средний размер синтезированных наночастиц 1-3 нм. В оригинальной работе Бруста и Шифрина [36] для получения наночастиц золота использовалась система толуол-вода, а роль межфазного переносчика выполнял тетраоктиламмоний бромид (ТОАБ):



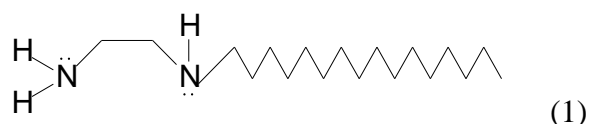
Данный метод может быть использован для получения коллоидов серебра [37-39]. Механизм восстановления серебра имеет свои особенности. В присутствии ТОАБ ионы серебра формируют устойчивый золь бромида серебра, далее восстанавливающийся в водной фазе и экстрагирующийся в органическую фазу межфазовым переносчиком.

В качестве межфазных переносчиков и стабилизаторов поверхности наночастиц серебра могут выступать некоторые четвертичные аммонийные соединения (ЦТМА и т.д.) [40]. Положительно заряженный фрагмент четвертичного аммония способен к устойчивым электростатическим взаимодействиям с отрицательно заряженной поверхностью серебряных наночастиц, а алкильный углеводородный радикал придает ей гидрофобные свойства.

При общей недостаточной изученности механизмов роста в двухфазных реакционных средах на основании данных спектральных исследований было выявлено, что первоначально формируются крупные агрегаты наночастиц, далее распадающиеся с образованием более мелких отрицательно заряженных наночастиц, которые далее переносятся в органическую среду. Особенностью серебра при использовании данного метода является одновременный рост наночастиц как бромида, так и нульвалентного металла серебра. Следовательно, существует проблема их одновременного контроля в процессе синтеза. На конечный размер наночастиц может влиять размер наночастиц бромида серебра и константа распределения компонентов между водной и органической фазами. Шиффрин и соавторы [36] разделили процессы формирования галогенида и металлического серебра. В данной системе в процессе синтеза была обнаружена полоса поглощения в области 516 нм с постепенно уменьшающейся интенсивностью от времени. Также в статье [39] было обнаружено, что наночастицы состоят из металлического ядра и

субнанометровой оболочки бромида серебра. Причем оптическая активность обусловлена наличием металлического ядра. По завершении процесса восстановления оболочки исчезает длинноволновый пик поглощения, и формируются наночастицы диаметром 3-6 нм.

Использование большого числа реагентов, загрязняющих конечный продукт, является одним из главных недостатков вышеописанного метода. Данная проблема была решена в работе [41] путем синтеза коллоида серебра из его комплекса нитрата серебра с N-гексадецилэтилендиамином (форм. 1).



Наличие неполярного углеводородного фрагмента придает ему хорошую растворимость в органической среде, а хелатная структура позволяет стабилизировать поверхность серебряных наночастиц. Путем изменения концентрации комплекса удается контролировать размер наночастиц в диапазоне от 7 до 14 нм.

Методы синтеза в обратных мицеллах

В основе данного метода синтеза лежит формирование мицелл в реакционной среде мицеллообразующими ПАВ, играющих роль микро- и нанореакторов. При смешивании двух систем с разным составом солюбилизированных фаз происходит обмен содержимым мицелл и протекание химической реакции с формированием наночастиц, как правило, ограниченных средним размером мицелл.

В абсолютном большинстве случаев применяются обратные мицеллы, т.к. реагенты, как правило, лучше растворяются в воде. Данный метод позволяет получать наночастицы в широком диапазоне размеров, причем размером легко управлять варьированием соотношения вода/ПАВ, задающего размер мицелл [42].

Авторы [43] предложили следующий поэтапный механизм формирования наночастиц в мицеллярной среде (рис. 4):

- 1) слияние мицелл;
- 2) химическая реакция содержимого мицелл;
- 3) формирование новой фазы;
- 4) внутримицеллярный рост образовавшегося кластера по модели Смолуховского.

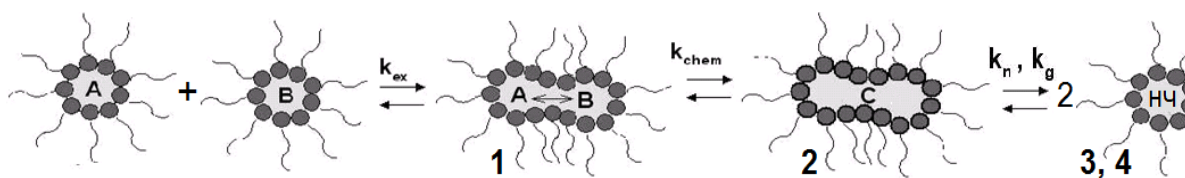


Рис. 4. Схематическое изображение механизма формирования НЧ в обратных микроэмульсиях [42].

Мольное соотношение вода/органическая фаза и тип органической фазы, а также концентрация прекурсора металла и восстановителя в солюбилизированной фазе определяют механизм формирования и размер наночастиц металла. Различные органические растворители по-разному взаимодействуют с алкильными радикалами ПАВ, что влияет на кинетику межмицеллярного взаимодействия и определяет параметры конечного продукта [41, 42].

Помимо обычных неполярных органических веществ в качестве реакционной среды могут быть использованы сверхкритические флюиды. Данные флюиды имеют ряд преимуществ, так точным варьированием давления и температуры можно контролировать физические свойства системы (плотность, растворяющая способность, сжимаемость и т.д.), и влиять на скорость взаимодействия мицелл и кинетику образования наночастиц. В работе [43] описан синтез наночастиц серебра диаметром 2-4 нм в сверхкритическом пропане, роль мицеллообразующего ПАВ выполнял АОТ. В целом, механизмы формирования и роста наночастиц в неполярных органических системах и сверхкритических жидкостях принципиально не отличаются.

1.1.3. Методы синтеза несферических наночастиц благородных металлов

Несферические наночастицы из-за большего относительного количества поверхностных атомов в целом являются метастабильными и не могут быть получены при термодинамическом контроле прохождения реакции. Вместе с тем в ряде случаев при изменении некоторых параметров, таких как состав и пространственное строение среды, вероятность их образования повышается вплоть до уровня основного продукта синтеза [1].

Формирование несферических объектов может быть обусловлено рядом процессов, как первичных, так и вторичных. В случае первичных процессов восстановление ионов серебра непосредственно приводит к формированию геометрической анизотропии (электроосаждение в порах). В случае вторичных процессов первично сформированные

наночастицы подвергаются вторичной перестройке, например освальдову созреванию с образованием несферических наночастиц [44].

Процесс формирования объектов условно можно разбить на две стадии: формирование новой фазы; рост наночастиц на образовавшихся зародышах. При этом условия образования новой фазы и анизотропного роста сильно отличаются, как кинетически, так и термодинамически. Так, в случае реализации механизма гомогенного зародышеобразования при использовании сильных восстановителей и (или) более «жестких» условий проведения реакции контролировать анизотропный рост практически невозможно. В более «мягких» условиях, повышается вероятность кинетического контроля реакции и связанного с ним селективного анизотропного роста, в то время как в таких условиях гомогенное образование новой фазы затруднено. Поэтому в большинстве случаев методы синтеза несферических наночастиц разделены две стадии: синтез зародышевых частиц; получение на основе синтезированных зародышей целевых несферических объектов.

Для обеспечения анизотропного роста обычно применяются приемы, связанные с использованием пространственно-диффузионных и сорбционных механизмов. В основе первого подхода лежит пространственное ограничение области роста зародыша, в то время как второй подход реализуется путем блокирования роста по определенным граням зародышей соединениями, селективно сорбирующимися на них.

Синтез в пространственно-ограниченных средах

В качестве пространственно ограниченных сред могут использоваться как «мягкие» (мицеллярные среды), так и «жесткие» матрицы (поры, мембраны).

Мягкие матрицы в реакционной среде получают самоорганизацией трехкомпонентных систем вода-масло-мицеллообразующее ПАВ с образованием структур разнообразной геометрии: цилиндрической, кубической и сферической и пр. [45]. В этих самоорганизованных структурах возможен синтез наночастиц контролируемой геометрии. Авторами [46] был проведен синтез нанопластин серебра в мицеллярной среде вода – октиламин/амиламин с мольным соотношением октиламина к амиламину 25 к 1 (рис 5). По данным рентгенофазового анализа амины образуют слоистую структуру с толщиной слоя воды 2,7 нм и толщиной органической фазы 1 нм.

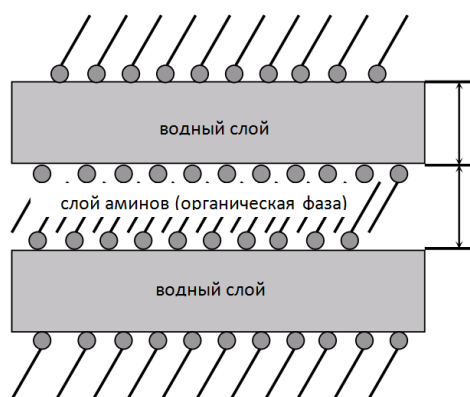


Рис. 5. Схематическое изображение ламинарной мицеллярной среды [46].

При проведении синтеза восстановитель (гидразин) и ионы серебра находятся в водной фазе, из-за пространственных ограничений восстановление протекает только слое воды, а образующиеся наночастицы приобретают пластинчатую геометрию толщиной от 10 до 80 нм.

Роль «мягкой» матрицы также могут выполнять жидкокристаллические системы. В работе [47] описан метод электроосаждения серебра в гексагональных жидкокристаллических мицеллах с порами, заполненными водяной фазой (рис. 6).

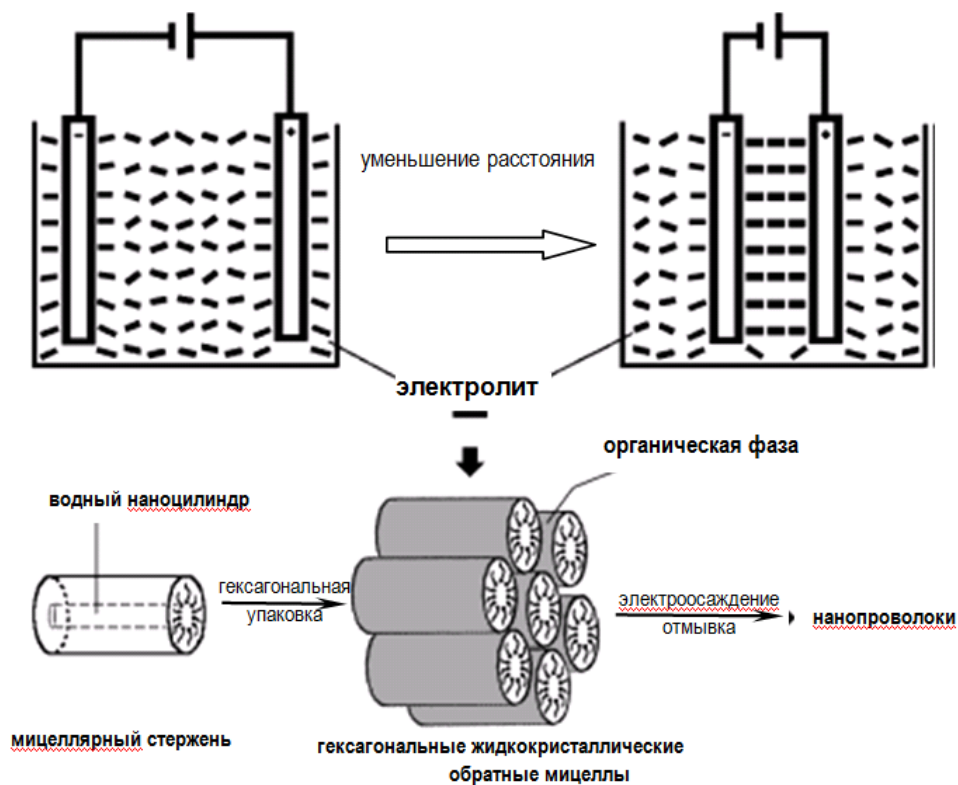


Рис. 6. Схема выстраивания гексагональных жидкокристаллических мицелл при электроосаждении серебряных нанопроволок [47].

Данный метод позволяет получать нанопроволоки серебра с высоким аспектно-фактором (соотношением длины к диаметру наночастицы).

Помимо «мягких» матриц довольно широко применяется синтез в различных порах мембран анодированного оксида алюминия [48, 49] и полимерных мембран [50]. В зависимости от условий восстановление может проводиться как электрохимическими [51, 52], так и неэлектрохимическими методами [53].

Роль, аналогичную жидкокристаллическим средам, могут выполнять биополимеры (ДНК и др.). Ионы металлов могут координироваться по функциональным группам макромолекул и восстанавливаться. Эти процессы в дальнейшем могут приводить к формированию анизотропных наночастиц, повторяющих форму исходной полимерной цепи [54].

Методы синтеза, основанные на селективной сорбции

Помимо методов, реализующих механизм пространственного ограничения среды, существуют методы синтеза несферических наночастиц за счет селективной сорбции компонентов среды на гранях зародыша. Это приводит к стерическому блокированию определенных кристаллических граней формирующейся наночастицы и неравномерной скорости восстановления ионов металла на ее поверхности в разных направлениях.

В литературе широко представлен так называемый полиольный метод синтеза, основанный на получении нанообъектов серебра различной геометрии в органической среде полиолов в присутствии полимера-стабилизатора, как правило, поливинилипирролидона (ПВП) [1] (рис. 7).

В качестве полиола используют, как правило, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль или 1,5-пентандиол. В синтезе они играют роль, как растворителя, так и восстановителя ионов серебра [55, 56]. Синтез протекает при высокой температуре около 150⁰С в течение времени порядка единиц часов. Для формирования анизотропных структур критично наличие кислорода в реакционной среде, окисляющего полиолы до альдозей (гликолевый альдегид и др.). Далее образованные альдоли в свою очередь инициируют восстановление ионов серебра [57].

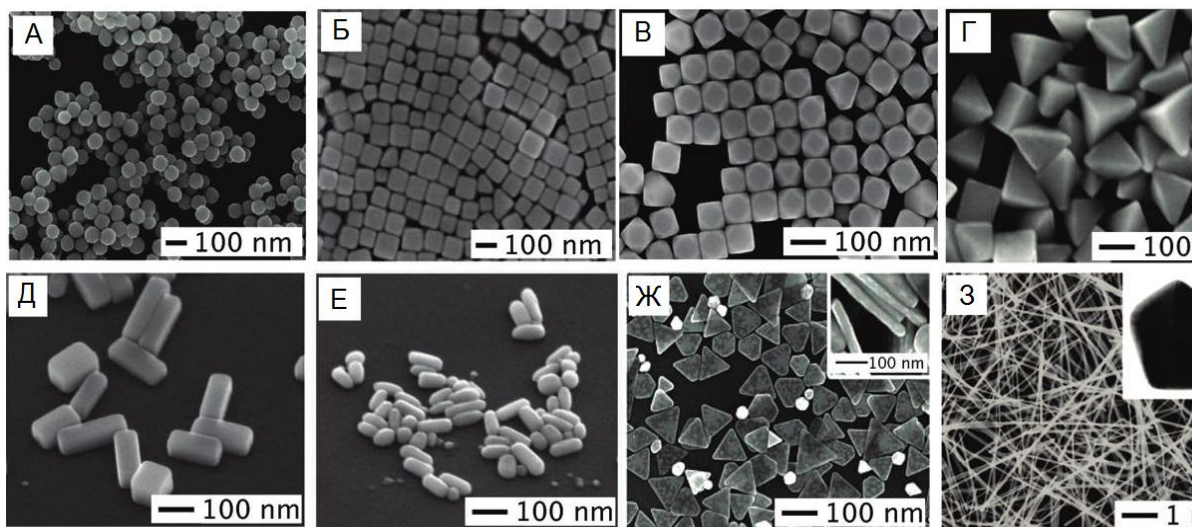
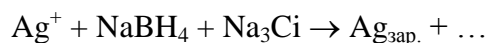
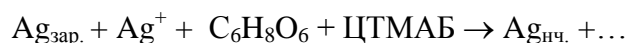


Рис. 7. Нанообъекты серебра, формирующиеся в условиях полиольного синтеза: А) сферы; Б) кубы; В) кубы со скошенными гранями; Г) тетраэдры; Д) брусочки; Е) стержни; Ж) треугольники; З) нанопроволоки

Альтернативным полиольному в литературе представлен двустадийный синтез неферических наночастиц благородных металлов с использованием пространственно ограниченных сред, формируемых поверхностно активными веществами в области их высоких концентраций [58 - 62]. На первой стадии синтезируются зародыши диаметром 2-4 нм с применением активного восстановителя, такого как борогидрид натрия:



Далее на второй стадии на получившихся зародышах идет «медленное» селективное восстановление ионов металла с образованием конечного продукта с выраженной анизотропией формы. Роль восстановителя выполняют соединения с существенно менее выраженной восстановительной активностью (аскорбиновая кислота и др.), а стабилизатора и пространственного ограничителя – различные ПАВ, например бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ). Размер и форма наночастиц контролируется молярным соотношением ионов металла к зародышам, концентрацией стабилизатора и восстановителя, а также pH:



1.2. Физико-химические механизмы формирования и роста наночастиц серебра

Фундаментальной причиной, обуславливающей большинство характерных кинетических и термодинамических аспектов образования и трансформации вещества в

наноразмерном состоянии, является чрезвычайно высокоразвитая поверхность объектов, и, следовательно, наличие высокой удельной поверхностной энергии. Для нанообъектов присуще общее свойство, связанное с понижением удельной поверхности (коагуляция, переконденсация и др.) и (или) уменьшением удельной поверхностной энергии за счет химического взаимодействия с компонентами среды (стабилизаторы, модификаторы поверхности, ПАВ). Данные особенности наносистем влияют, как на стадии образования новой фазы, так и на стадии роста и изменения образованной коллоидной системы.

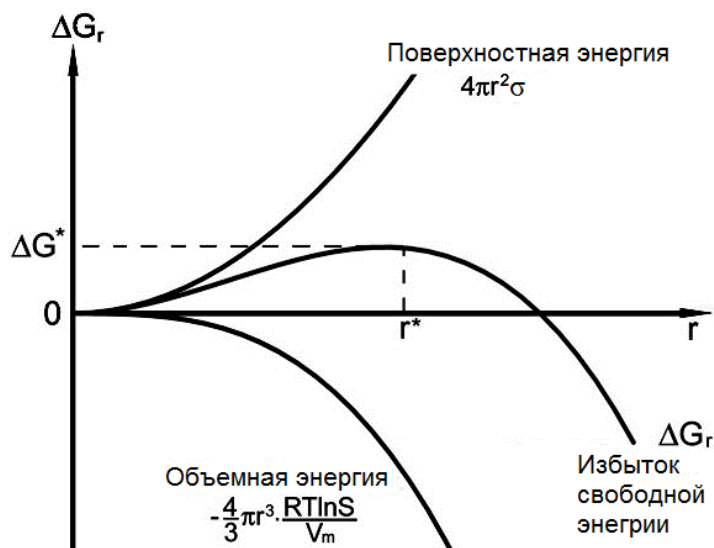
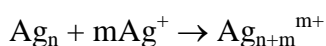
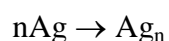
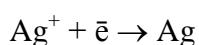
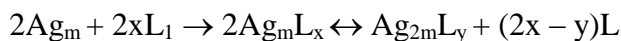


Рис. 8. Зависимость поверхностной и объемной энергии Гиббса от радиуса нанокластера при гомогенном зародышеобразовании [63].

В процессе гомогенного образования новой фазы при восстановлении ионов металлов первоначально формируются атомы металла с очень высокой энергией (рис. 8). Понижение общей энергии системы происходит, как правило, за счет формирования метастабильных нанокластеров, образования химических связей поверхностных атомов с компонентами окружающей среды. Нанокластеры, не достигшие критического радиуса r^* , распадаются т.к. не преодолевают потенциальный барьер. По достижении критического размера r^* на образовавшихся зародышах начинают лавинообразно конденсироваться атомарный металл, кластеры и докритические кластеры. Помимо атомарного металла с кластерами взаимодействуют также ионы металла, тем самым придавая им положительный заряд и электростатически препятствуя их коагуляции:



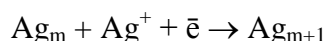
При наличии в реакционной среде соединений, проявляющих высокое сродство к металлу, идут конкурентные реакции между ростом объемной фазы и стабилизацией поверхности. Это приводит формированию метастабильной системы с развитой поверхностью, блокированной стабилизатором. По достижении равновесия между этими двумя процессами процесс «быстрого» образования и роста новой фазы прекращается:



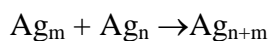
1.2.1. Формирование и рост сферических наночастиц серебра

Образование сферических наночастиц, в общем случае, обусловлено минимальной удельной поверхностью, и связанной с ней минимизацией поверхностной энергии гетерогенной системы. При отсутствии ограничивающих сорбционных или пространственных факторов рост зародыша протекает во всех направлениях равновероятно. После образования исходных зародышей дальнейший рост может протекать по двум механизмам:

- 1) Последовательное восстановление ионов серебра на кластере:



- 2) Агрегация кластеров:



В реальных системах при образовании наночастиц совместно реализуются оба механизма роста.

Для наночастиц, сформированных только по механизму последовательного восстановления, статистически характерно нормальное распределение по размерам (форм. 2) [64, 65]:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2)$$

где x – размер отдельной наночастицы, μ - средний размер, σ - стандартное отклонение.

В случае формирования конечных наночастиц по механизму агрегации характерно логнормальное распределение (форм. 3):

$$f_X(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\ln x - \mu)^2 / 2\sigma^2} \quad (3)$$

где x – размер отдельной наночастицы, μ - средний размер, σ - стандартное отклонение.

По характеру распределения частиц в конечном продукте можно оценить вклад каждого типа процессов и представить приблизительный механизм роста.

1.2.2. Формирование и рост несферических наночастиц серебра

При описании методов синтеза несферических наночастиц серебра уже упоминались два основных механизма достижения анизотропии формы:

- 1) синтез в пространственно-ограниченных средах;
- 2) получение геометрической анизотропии путем селективной сорбции на гранях зародыша.

Для реализации первого механизма используются разнообразные «мягкие» и «жесткие» матрицы, в полостях которых идет формирование целевых наночастиц. Соответственно, конечная форма наночастиц зависит от геометрии полостей матрицы. В водноорганических системах с мицеллообразующим ПАВ образуются «мягкие» матрицы с контролируемой геометрией. Путем варьирования концентрациями и составом компонентов среды можно задавать определенную геометрию матриц. Таким образом, «мягкие» матрицы формируются в реакционной среде. Этим методом получают нанопластины [66], полые наносферы [67], наностержни [68], нанопроволоки [69], дендритные структуры [70].

Помимо «мягких» матриц используются и так называемые «жесткие» матрицы. Их структура формируется заранее, а не *in situ*, как в случае с «мягкими» матрицами. Наиболее широко распространен метод электроосаждения в поры органических (ПЭТ, поликарбонат) и неорганических (ААО) мембран.

Для нанообъектов, полученных в пространственно-ограниченных средах, характерна в целом большая поликристалличность. Это связано с одновременным ростом множества центров зародышеобразования в пределах одной полости [55, 71, 72]. Однако, при подборе более «мягких» условий возможно образование монокристаллических наночастиц [56, 73, 74] и нивелирование процессов вторичного зародышеобразования.

Другим принципом получения несферических нанобъектов является синтез в присутствии соединений, селективно сорбирующихся на гранях растущего зародыша. Данный механизм реализуется за счет разницы энергий сорбции стабилизатора на разных гранях. Разница в энергиях сорбции, как правило, не превышает единиц кДж на моль [75], соответственно, данный процесс возможен в узком диапазоне концентраций и физических условий так называемого «медленного» селективного роста. На стадии анизотропного роста не применяются сильные восстановители (боргидрид натрия), вместо них используются более «мягкие» с контролируемым восстановительным потенциалом (аскорбиновая кислота). В качестве стабилизаторов используют вещества, селективно координирующиеся с поверхностью. Так, эффект селективной сорбции на грани {100} ярко выражен у ПВП [1], ЦТМАБ [76], а для цитрат-иона [1], полиакриловой [77] и аскорбиновой кислот [78] характерна преимущественная сорбция на грани {111}. В системах такого рода гомогенное зародышеобразование затруднено из-за невозможности преодоления потенциального барьера образования новой фазы, а применение более жестких условий чревато усилением вклада изотропного роста. Для решения этой проблемы в реакционную среду вносят либо готовые зародыши, как в двухстадийных методах [78], либо вводят соединение другого металла в качестве «затравки», способного в «мягких» условиях к гомогенному образованию новой фазы за счет меньшей величины потенциального барьера. В полиольном синтезе для достижения этих целей в реакционную среду вносят соединения золота или платины [79, 80]. Также систему нагревают до температур в диапазоне 100-200 °С для инициирования процесса восстановления. При восстановлении и последующей конденсации атомарный металл изначально формирует тетраэдрические нанокластеры, которые в дальнейшем претерпевают разнообразные превращения, определяющие геометрию конечного продукта (рис. 9). При многократном сдваивании формируются пентагональные бипирамиды с небольшим дефектом, т.к. двугранный угол тетраэдра составляет $70,5^{\circ}$, и, следовательно, величина зазора будет равна $7,5^{\circ}$ [81]. Данный кластер образован гранями {111} и при дальнейшем росте он формирует нанопроволоки и наностержни, а также квазисферы. При простом сдваивании формируются правильные бипирамиды и нанобрусочки. При отсутствии сдваивания происходит дальнейшее образование квазисферических, кубических и октаэдрических нанобъектов.

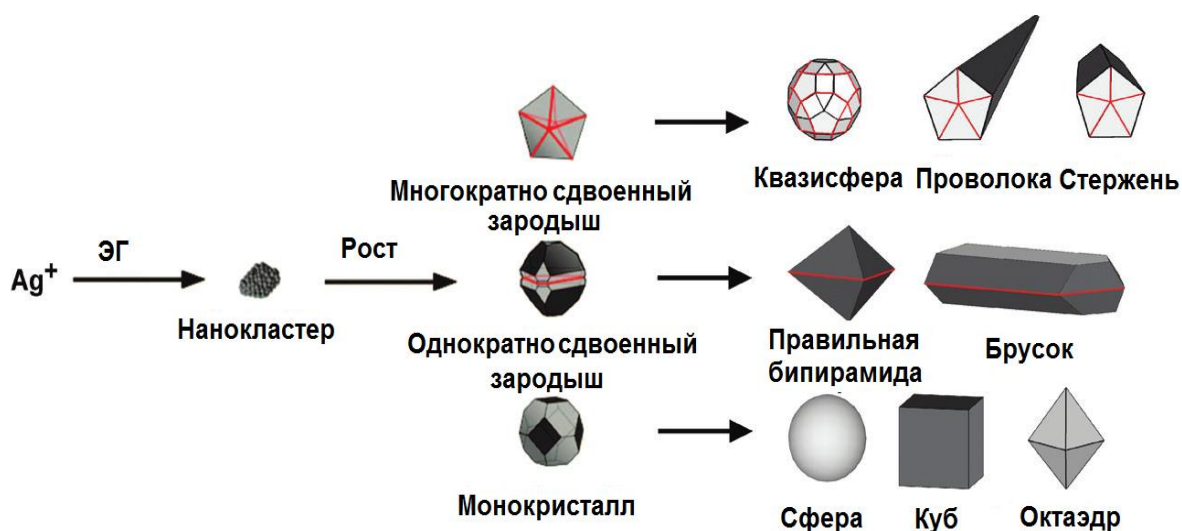


Рис. 9. Механизм формирования наночастиц серебра разнообразной геометрии в условиях полиольного синтеза [3]

Наностержни и нанопроволоки

Как уже было упомянуто выше, рост наностержня начинается с зародышей, имеющих форму пентагональной бипирамиды, образованной тетраэдрическими кластерами, соединенными по своим боковым граням. При образовании последующего слоя атомов помимо граней $\{111\}$ на структурных дефектах при росте декаэдра в основании пятиугольной пирамиды образуются грани $\{100\}$. ПВП селективно сорбируется на новообразованных гранях $\{100\}$, блокируя их дальнейший рост [1]. В результате встраивание атомов Ag происходит преимущественно на кристаллографических плоскостях $\{111\}$, и в итоге формируются наностержни с пентагональными основаниями, состоящими из граней $\{111\}$, а боковыми плоскостями $\{100\}$ оказываются блокированными за счет сорбции ПВП.

Если формирование первичных частиц происходит довольно быстро (порядка одной или нескольких минут), то время вторичного роста составляет 20-60 минут. По данным рентгенофазового анализа в системе образуются хорошо упорядоченные кристаллы серебра с гранецентрированной кубической решеткой (параметр ячейки 4,092 Å) с обогащенным содержанием $\{111\}$ кристаллографических плоскостей. Уменьшение концентрации первичных зародышей платины вызывает снижение диаметра нанопроволок. [79]. В случае использования зародышей платины или золота для роста серебра распределение по размерам частиц конечного продукта является бимодальным. Наиболее вероятна одновременная реализация механизмов гомогенного и гетерогенного зародышеобразования. Показано, что синтез может протекать и с использованием

собственных зародышей металлического серебра. Путем подбора параметров введения в реакционную массу исходного соединения металла можно достичь таких условий, при которых скорость образования зародышей окажется равной, будет больше или меньше скорости роста анизотропных частиц. Этим можно достичь простого и воспроизводимого способа эффективного управления синтезом нанопроволок заданной длины [80].

Рост преимущественно в одном направлении $\{111\}$ приводит к образованию «одномерных» наночастиц. Авторами [82] по аспект-фактору (соотношение длины к диаметру наночастицы) была предложена следующая классификация наночастиц:

- 1) наночастицы ($a \sim 1$);
- 2) короткие наностержни ($a < 5$);
- 3) длинные наностержни ($5 < a < 25$);
- 4) нанопроволоки ($a > 25$).

Соотношение концентраций ионов серебра к ПВП является одним из факторов, определяющих аспект-фактор конечного продукта. Внесение в систему бóльших количеств ПВП способствуют формированию частиц с высоким соотношением длины к диаметру. Однако, при достижении высоких отношений концентраций ПВП и Ag^+ (≥ 18) наностержни не формируются, в то время как при низких ($\leq 1,5$) значениях они являются основным продуктом.

По данным работы [82] возможен, как кинетический, так и термодинамический контроль формирующейся системы. Введение в состав исходной смеси аскорбиновой кислоты способствует формированию однородных (по размеру) наностержней и нанопроволок с воспроизводимым соотношением длины к ширине [78].

Механизм анизотропного роста в водной среде на заранее сформированных зародышах в целом схож с вышеописанными механизмами для полиольного синтеза (рис. 10).

большими стерическими затруднениями, чем на гранях $\{111\}$. Конечный продукт имеет выраженную монокристалличность и превалирование в структуре граней $\{111\}$ [76].

Нанокубы

Авторами [1] рассмотрены особенности медленного роста серебряных монокристаллических частиц в ходе полиольного синтеза. Для синтеза нанокубов необходимо наличие исходной высокой концентрации соли серебра (0,125 - 0,25 М). В таких условиях формирование нанобъектов кубической геометрии будет преобладать. Первоначально кубические частицы формируются из-за преобладающего роста граней $\{111\}$ кубооктаэдра, так как все кристаллографические плоскости $\{100\}$ блокированы молекулами ПВП. Далее рост идет путем наслаивания на грани куба атомов металла или небольших плоских частиц. Размер нанокубов варьирует в области 80-175 нм и контролируется исходной концентрацией прекурсора металла.

Нанопризмы, нанопластины, нанополоски

Образование нанопластин начинается с формирования треугольных нанопризм. Треугольная нанопризма по существу представляет собой срез куба в $\{111\}$ – направлении (рис. 11). В дальнейшем треугольные призмы могут трансформироваться в многогранные симметричные плоские пластины или в анизотропные полоски.

Плоские нанопластины образуются преимущественно за счет роста кристалла серебра в $\{111\}$ направлениях. Наряду с ПВП ключевую роль здесь играет цитрат натрия, сорбирующийся селективно на гранях $\{111\}$. В его присутствии вторичные процессы кристаллизации приводят к формированию треугольных призм, которые способны переходить в плоские пластины различной геометрии (чаще всего круглые). При этом с увеличением продольного размера частиц происходит небольшое увеличение их толщины [44]. Авторами [84] синтезирован ряд образцов серебряных нанопластин толщиной около 30 нм и средним размером от 25 до 1000 нм.

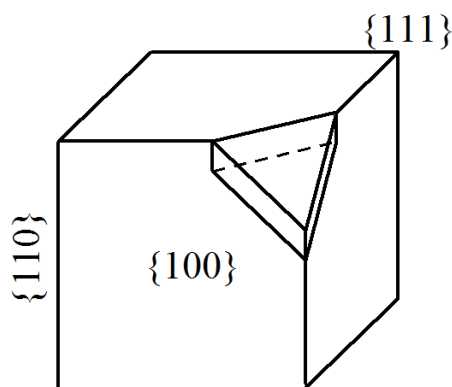


Рис. 11. Схематическое изображение плоскостей и их взаимное положение в кристалле кубической сингонии.

В свежеполученных образцах максимум линии поглощения поверхностного плазмонного резонанса смещался в красную область с увеличением размера. Так, для частиц размером 25 нм максимум находится при 458 нм, а для частиц размером 1000 нм - > 2400 нм [84]. С помощью рентгеновских исследований полученных нанопластинок удалось зарегистрировать всего один пик дифракции $\{111\}$ плоскости.

Авторами [85] описан способ получения нанопризм контролируемой морфологии путем достижения концентрации цитрата натрия в реакционной среде выше 0,1 М. В области более низких концентраций формируются треугольные и шестиугольные структуры с широким распределением по размерам. Полимеры с концевыми гидроксильными группами могут быть использованы в качестве идеальных восстановителей для кинетически контролируемого роста металлических наноструктур. Наиболее широко используемым для этих целей является ПВП, как реагент, содержащий концевые гидроксильные группы. Авторы использовали ПВП в качестве универсального агента при синтезе плоских частиц многих металлов (золота, серебра, платины, палладия). В результате получались частицы практически правильной треугольной и шестиугольной формы [86, 87].

Авторами [77] описан метод получения плоских нанополосок путем восстановления водных растворов нитрата серебра аскорбиновой кислотой в присутствии полиакрилата натрия (Na-ПАК) при 4°C. В ряде экспериментов после смешения реагентов в реакционную массу вводилась уксусная кислота. Продукт реакции представляет собой нанополоски, состоящие из послойно сращенных друг с другом нанопластинок диаметром от 60 до 100 нм и высотой 30-40 нм. Рентгеновские исследования показывают наличие в них монокристаллов серебра с кубической гранцентрированной решеткой.

Преимущественный рост нанополосок происходит за счет $\{110\}$ направления и блокирован на $\{111\}$ и $\{211\}$ направлениях. Существует область оптимальных концентраций Na-ПАК для синтеза нанопластинок. При концентрации ниже 0,5 мг/л влияния Na-ПАК на геометрию частиц не наблюдается. Концентрация на уровне 1,6 мг/л вызывает существенное увеличение выхода нанополосок. Дальнейшее повышение концентрации до 160 мг/л приводит к формированию субмикронных разветвленных структур из наночастиц толщиной 20-30 нм. Это феномен связан с селективной сорбцией Na-ПАК на разных кристаллографических плоскостях металлического серебра. Na-ПАК прочно сорбируется на $\{111\}$ плоскости, менее прочно - на $\{211\}$. В области средних концентраций происходит преимущественное образование $\{110\}$ - ориентированных нанополосок. Подобное послойное наращивание структуры монокристаллов известно для ряда неорганических соединений. Для металлов они описаны впервые.

1.3. Вторичные процессы, происходящие с металлическими наночастицами

Под вторичными процессами, как правило, понимают постсинтетические изменения коллоидных систем после их образования. В данном контексте под вторичными процессами понимаются разнообразные трансформации геометрии и состояния поверхности наночастиц после завершения реакции восстановления ионов металла. Все рассматриваемые коллоидные системы является метастабильными, т.е. они находятся в локальном энергетическом минимуме, что не исключает дальнейшей минимизации энергии системы путем разнообразных изменений геометрии наночастиц, переконденсации более мелких частиц и других процессов.

В некоторых случаях данные трансформации намеренно индуцируются для получения коллоидных систем, обладающих целевыми свойствами. В работе [88] описано получение серебряных нанодисков с высоким выходом, формирующихся в ходе вторичных процессов. Синтез включает в себя образование треугольных нанопластинок (нанопризм) за счет роста частиц серебра на зародышах в присутствии ЦТМАБ с последующим их старением при повышенной (40°C) температуре в течение 4 часов.

Для получения нанопризм в работе [89] использовалось электромагнитное излучение. После проведения цитратного синтеза, приводящего к формированию сферических наночастиц система подвергалась воздействию светового излучения в присутствии кислорода воздуха. На основании данных просвечивающей электронной

микроскопии был сделан вывод, что фотоокисление приводит к перестройке наносфер в нанопластицы.

1.4. Состояние поверхности при получении и последующих трансформациях металлических наночастиц

Металлическая поверхность без слоя сорбированных молекул встречается только в высоком вакууме. В конденсированных средах на поверхности металла всегда содержатся стабилизирующие слои адсорбата, связанные с атомами металла физическими и (или) химическими взаимодействиями. Следовательно, поверхность наночастиц изначально находится в химически модифицированном состоянии. Все дальнейшие трансформации поверхности корректнее называть ее химическим перемодифицированием.

Наночастицы металла, покрытые адсорбционным слоем, представляют собой метастабильную систему, обладающую избыточной энергией, которая со временем стремится перейти в более устойчивое состояние. Основными факторами, способствующими стабилизации наночастиц, являются электростатический и стерический факторы. В их основе лежит адсорбция компонентов, препятствующих коагуляции, которые образуют электростатические, ковалентные и координационные связи с поверхностными атомами, что понижает поверхностную энергию и препятствует контакту металлических поверхностей друг с другом. Молекула адсорбата в одних условиях может быть электронейтральной, в других заряженной, а неподеленная электронная пара функциональной группы может переходить на вакантные орбитали металла и образовывать комплекс. В результате механизм стабилизации конечной системы оказывается смешанным, поэтому выделить из него ту или иную составляющую в большинстве случаев можно только условно.

1.5. Химическое модифицирование наночастиц благородных металлов

Химическое модифицирование поверхности наночастиц проводят с целью изменения существующих, придания им новых свойств. В зависимости от поставленных целей выбирается модификатор соответствующей природы. При этом принципиально важно выбрать модификатор, образующий более прочную связь с поверхностью, и в ряде случаев способный вытеснить прежний модификатор.

Как правило, молекула химического модификатора поверхности состоит из трех элементов (рис. 12):

а) якорная группа с высоким сродством к модифицируемой поверхности;

б) линкер или спейсер, пространственно разделяющий функциональную концевую группу и поверхность;

в) концевая функциональная группа, определяющая новые свойства модифицированной поверхности (в ряде модификаторов выражена неявно, например, в алкильных хвостах тиолов или ПАВ).

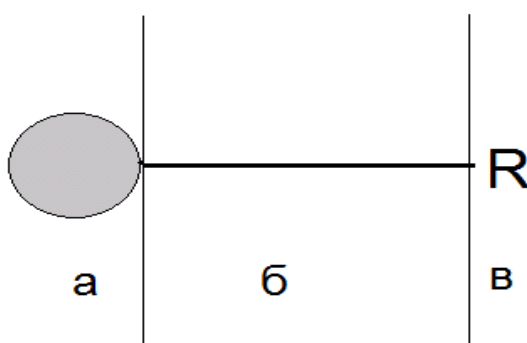


Рис. 12. Строение химического модификатора поверхности: а) якорная группа; б) линкер или спейсер; в) концевая функциональная группа

По типу взаимодействия с поверхностью металла модификаторы можно условно разбить на три группы:

а) электростатическое взаимодействие (ионные ПАВ, полиэлектролиты и др.);

б) координационное взаимодействие (амины, фосфиновые производные, диалкилсульфиды и др.);

в) ковалентное взаимодействие (тиолы, дисульфиды и др.).

По величине разницы энергии, возникающей за счет стабилизации, типы взаимодействий можно выстроить в следующий ряд: ковалентное взаимодействие > донорно-акцепторное взаимодействие > электростатическое взаимодействие. Наличие ковалентных связей между поверхностными атомами и функциональными группами модификатора приводит к наиболее эффективной стабилизации систем, как в кинетических, так и термодинамических аспектах.

1.5.1. Электростатическое взаимодействие с поверхностью

Поверхность коллоидов благородных металлов, как правило, несет заряд, знак которого зависит от природы среды, сродства металла к ионам или ионогенным функциональным группам, присутствующим в среде. Наночастицы серебра обычно заряжены отрицательно из-за адсорбции галогенид-анионов, которые в большинстве случаев присутствуют в составе исходных реагентов (например, в составе катионных ПАВ). Галогенид-ионы (кроме фторида) вследствие высокого сродства к кристаллической решетке серебра, сорбируются на поверхности нанокластеров и придают им отрицательный заряд. Далее на отрицательно заряженную частицу сорбируется катион модификатора, тем самым стабилизируя поверхность. Подобный механизм рассмотрен в работе [90], где серебряные наночастицы стабилизированы катионным ПАВ ЦТМА в водной среде. На поверхности отрицательно заряженного нанокластера сорбируются катионы ПАВ гидрофобными углеводородными радикалами наружу, придавая ей гидрофобные свойства. Далее на гидрофобизированную поверхность сорбируются молекулы ЦТМА цетильными фрагментами внутрь и гидрофильными заряженными триметиламмониевыми фрагментами наружу. В результате на поверхности наночастицы формируется бислой молекул ПАВ (рис. 13)

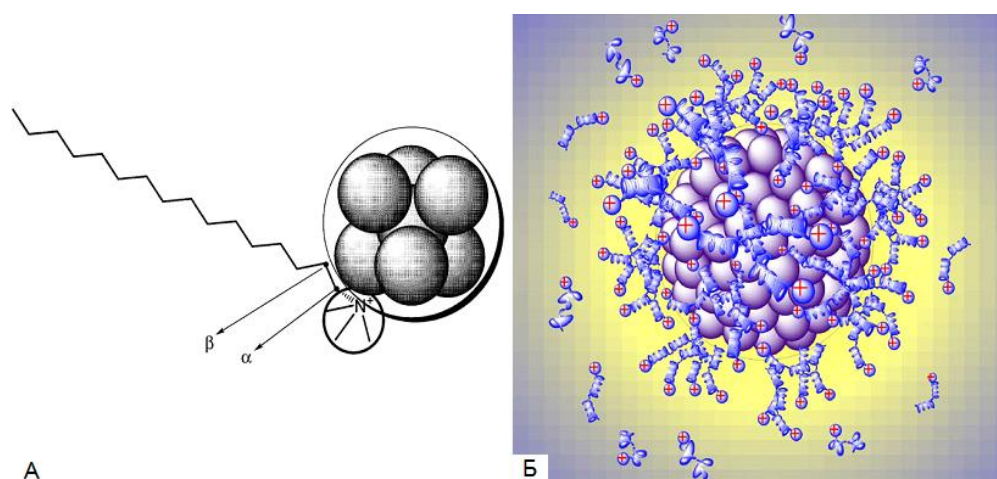


Рис. 13. А) Модель НЧ серебра с сорбированным на ней катионом ЦТМА (по данным ЯМР)
Б) Трехмерная модель НЧ серебра с сорбированным на ней катионов ЦТМА в водной среде [90]

В работе [91] наночастицы серебра получают в двухфазной системе вода/неполярный растворитель, а бромид тетраоткиламмония (ТООБ) играет роль стабилизатора и межфазового переносчика. По данным ЯМР катионы тетраоткиламмония

на поверхности металлических наночастиц в органической фазе формируют монослои, расположенные гидрофильными фрагментами внутрь.

1.5.2. Координационное взаимодействие с поверхностью

Более эффективное модифицирование происходит за счет координационного взаимодействия модификатора с металлической поверхностью. В работе [92] синтезировали нанокластеры палладия и сразу же *in situ* модифицировали их низкомолекулярными органическими производными фосфина (трифенилфосфин, триоктилфосфин). По данным просвечивающей электронной микроскопии диаметр полученных наночастиц составлял 5 нм и характеризовался узким распределением по размерам. Далее методом лигандного обмена стабилизатор на поверхности был заменен на высокомолекулярные полидентатные агенты (DPPE, DPPP и др.). Данная процедура приводила к большей стабилизации полученных наночастиц, т.к. у полидентатных органических производных фосфина сильнее выражены стабилизационные свойства по сравнению с монодентатными производными.

В работе [93] получали наночастицы серебра и золота методом двухфазного синтеза в системе вода/толуол. В качестве восстановителя использовали бутанол, а роль модификатора поверхности нанокластеров выполнял гексадециламин, который координировался аминогруппой по поверхности металла неполярными углеводородными радикалами наружу (рис. 14). По данным просвечивающей электронной микроскопии получались вытянутые наноструктуры серебра и наносферы золота размером около 10 нм.

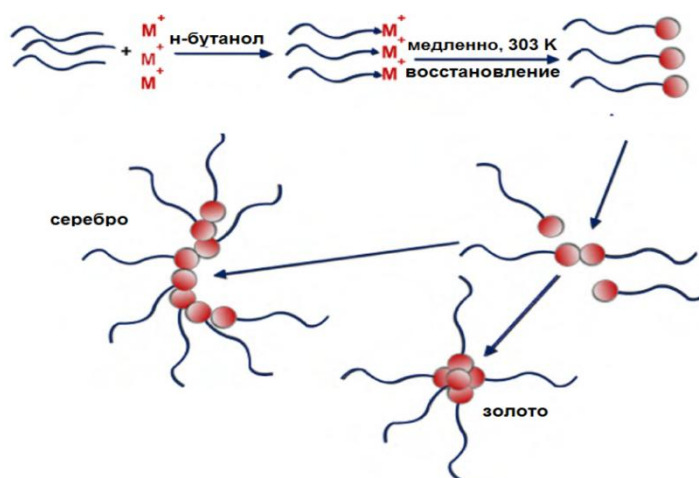


Рис. 14. Возможный механизм образования и роста НЧ золота и серебра в присутствии гексадециламина [93]

Диалкилсульфиды формируют на поверхности металлов монослой по типу связывания аналогичный координационной связи. Этим они отличаются от прочих органических производных двухвалентной серы, т.к. связь С - S достаточно прочная, поэтому ковалентная связь Me - S при этом не образуется в отличие от тиолов и дисульфидов [94].

1.5.3. Самоупорядоченные монослои

Самоупорядоченные монослои (self-assembled monolayers (SAMs)) – это монослои органических соединений, образовавшиеся в процессе адсорбции модификатора из раствора или газовой фазы на поверхности твердого тела или жидкости (ртуть и др.) [95]. При этом адсорбированные молекулы спонтанно упорядочиваются в кристаллическую (или полукристаллическую) структуру (рис. 15).

Впервые алкантиолятные SAMs на поверхности золота были получены в 1983 году Нуццо и др., где впервые был употреблен термин SAMs [96].

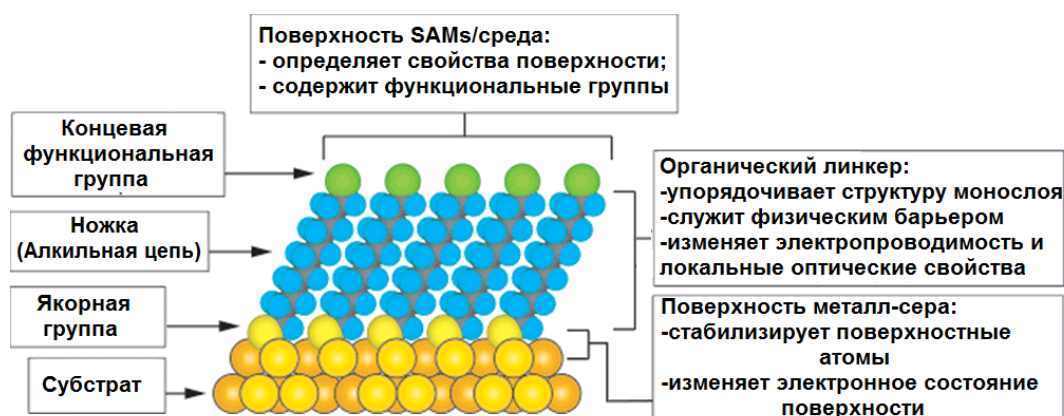


Рис. 15. Общая структура и функции алкантиолятного SAM на поверхности золота. Грань {111} [95]

В составе молекул, формирующих SAMs, есть якорная группа с высоким сродством к поверхности, также во многих случаях якорная группа из-за своего высокого сродства замещает предыдущие адсорбированные слои. Наиболее полно исследованы SAMs алкантиолов на поверхности золота [96-99], серебра [99, 100], меди [100], палладия [101] и др. Высокое сродство SAMs к поверхности благородных и «монетных» металлов позволяет получать поверхности высокоупорядоченных органических монослоев с требуемыми физико-химическими свойствами.

Как правило, прекурсорами для образования SAMs на поверхности переходных металлов служат органические производные серы, такие как тиолы, дисульфиды, ксантогенаты и др (рис. 16) [102].

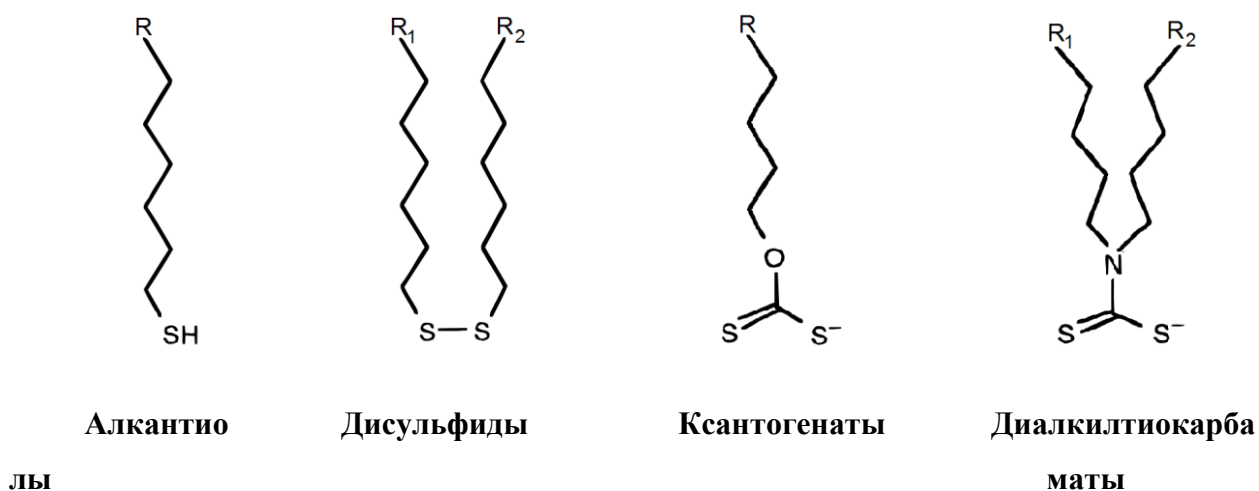


Рис. 16. Общее строение молекул прекурсоров SAMs; R, R₁, R₂ – концевые функциональные группы -OH, -NH₂, -COOH, -SO₃H и др.[102]

SAMs формируются на различных субстратах, начиная от плоских поверхностей (напыленные металлические пленки, фольга и др) до сильно изогнутых наноструктур (коллоиды, нанокристаллы и нанопроволоки), причем на плоских поверхностях SAMs гораздо более упорядочены и содержат меньше дефектов.

Среди стратегий получения SAMs с заданными свойствами на поверхности наночастиц можно выделить три основных (рис. 17) [95]:

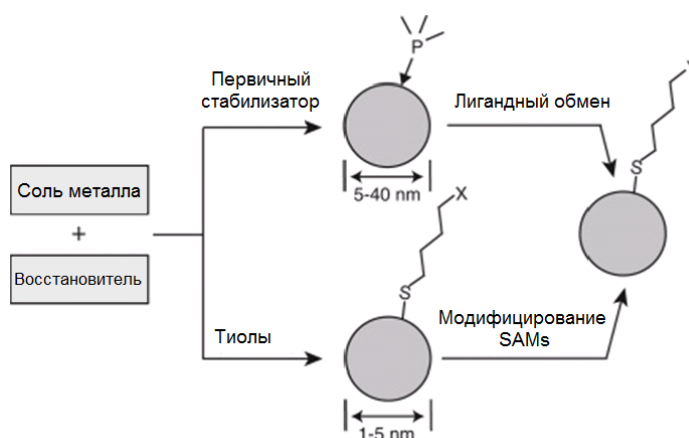


Рис. 17. Общая схема стратегий модифицирования поверхности нанокластеров [95]

- 1) модифицирование *in situ* т.е. получение конечного продукта в одну стадию;
- 2) лигандный обмен, где на первой стадии получают наночастицы с предварительно модифицированной поверхностью с использованием «мягкого агента», а на второй стадии поверхность полученных частиц перемодифицируется более «жестким агентом».
- 3) ковалентное модифицирование функциональных групп SAMs на поверхности нанокластеров.

Модифицирование *in situ*. Данная стратегия достаточно часто применяется при синтезе коллоидов переходных металлов. Наглядным примером является вышеупомянутый метод Бруста-Фиффрина для получения гидрофобных наночастиц. Для получения частиц с гидрофильной поверхностью в реакционную среду добавляют тиолирующие агенты с гидрофильной функциональной группой.

Авторы [103] синтезировали функционализированные тиофенолами наночастицы золота (рис. 18). Использование тиофенольной якорной группы определило средний размер частиц, практически одинаковый во всех случаях.

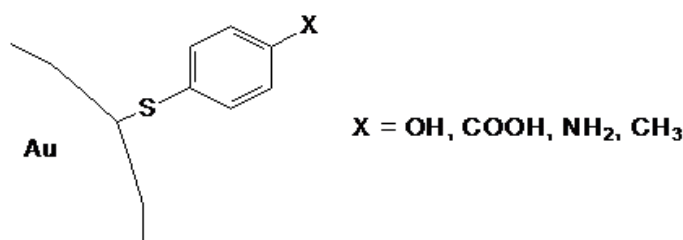


Рис. 18. Схема поверхности наночастиц золота, модифицированных короткими ароматическими тиолами [103].

В то же время, природа внешней функциональной группы может оказывать влияние на процессы агломерации или самоорганизации наночастиц. Так, при повышении концентрации *n*-аминотиофенола в исходной реакционной смеси происходит более плотная прививка модификатора на поверхности. Это повышает вероятность координации металлических наночастиц по внешним аминогруппам. В результате частицы с более высокой плотностью прививки формируют трехмерные агломераты (рис. 19) [104].

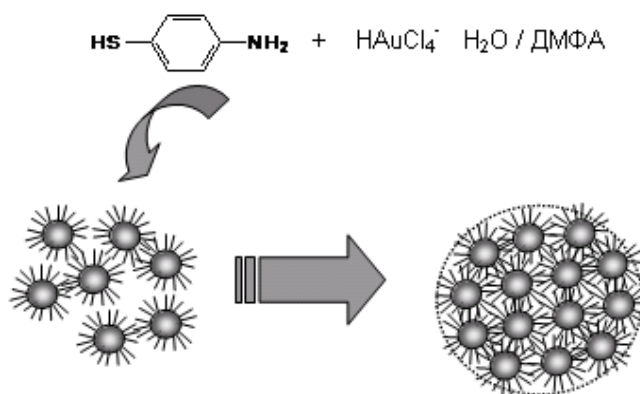


Рис. 19. Схема формирования агломератов золотых наночастиц, модифицированных с поверхности *p*-амиотиофенолом [104].

Замена одного модификатора на поверхности металла на другой является одной из стратегий получения поверхностей с определенными функциональными свойствами [105, 106]. Данную стратегию выбирают по нескольким причинам. Часто тиолирующий агент оказывается неустойчивым в условиях синтеза коллоида, поэтому его вводят на стадии химического модифицирования. Также тиолирующий агент не добавляют на первой стадии синтеза, когда он может негативно повлиять на размер и аспект-фактор формирующихся наночастиц. Обычно прекурсор SAMs вытесняет модификатор с меньшим сродством к поверхности (производные фосфинов, цитрат-ионы) [107, 108]. По той же схеме производится перемодифицирование поверхности комплексными тиолами [109] и дисульфидами [110], модифицированной на первой стадии более низкомолекулярными тиолами.

В работе [40] проводилось перемодифицирование поверхности наночастиц серебра, где на первой стадии получали органоноль серебра, стабилизированный четвертичными алкиламмонийными солями (ЦТМА и ТОАБ). На второй стадии гидрофобную поверхность наночастиц перемодифицировали натриевой солью 3-меркаптопропансульфоукислоты, а модифицированные наночастицы реэкстрагировали назад в водную среду.

Стабилизация алкиламмониевыми солями осуществляется за счет электростатических взаимодействий и стерических эффектов, в силу чего становится возможным их последующее вытеснение с поверхности наночастиц другим стабилизатором, способным к более эффективной ковалентной стабилизации.

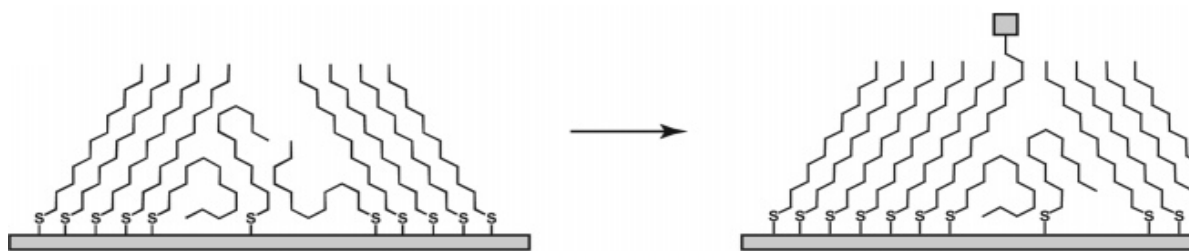


Рис. 20. Встраивание тиолирующего агента в поверхностные дефекты SAMs.[95]

Частным случаем модифицирования является встраивание тиолирующих агентов в дефекты полученных SAMs, которые всегда присутствуют в большей или меньшей степени на поверхности [95] (рис. 20).

Небольшие концевые функциональные группы прекурсоров SAMs (-OH, -COOH и др.) придают поверхности нанокластеров различные физико-химические свойства, не проявляющие какой-либо специфичности, необходимой в различных областях биологии и биохимии. В тоже время часто синтез органических модификаторов с комплексными специфическими свойствами является достаточно сложной препаративной задачей. Введение в этот процесс дополнительной стадии получения якорной группы с высокой специфичностью к поверхности металла еще больше усложняет синтез модификатора. Поэтому в некоторых случаях проще получить неполностью сформированные SAMs, а затем на незанятую ими поверхность привить другой агент. У данного подхода есть ряд преимуществ: а) использование разработанных методов, что упрощает модифицирование поверхности; б) модифицирование поверхности соединениями, способными взаимодействовать с якорной группой непривитого модификатора; в) получение различных типов функционализированных поверхностей в короткие сроки из-за простоты получения SAMs; г) изолирование подложки металла от реакционной среды, что нивелирует побочные химические процессы (катализ, окисление и т.д.) на последующих этапах синтеза и применения продукта.

Модифицирование SAMs проводят, как непосредственно, так и через стадию активирования поверхности. Первую методику используют при иммобилизации ДНК [111] и пептидов [112]. Если функциональные группы на поверхности обладают малой химической активностью или возможны побочные химические процессы, то проводят активирование поверхности SAMs. В работе [113] активирование карбокси-групп SAMs проводили обработкой ангидридом трихлоруксусной кислоты. На поверхности образуется ангидрид, который в дальнейшем реагирует с аминогруппами прививаемого агента.

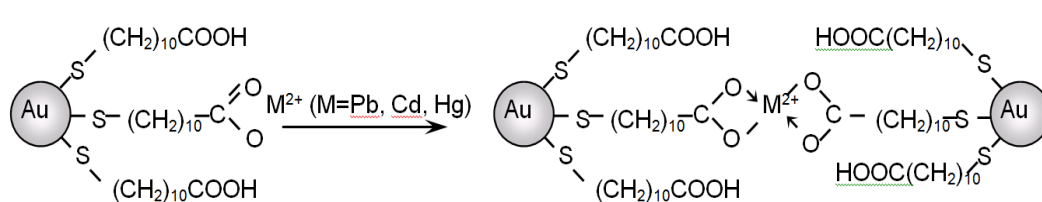


Рис. 21. Схема получения димеров наночастиц золота за счет комплексообразования функциональных групп модификатора поверхности с ионами металлов [114].

Внешние функциональные группы модификатора способны формировать комплексы с катионами переходных металлов, образуя таким образом кластерные структуры, базисным компонентом которых являются металлические наночастицы (рис. 21). В работе [114] описан пример получения такого рода кластеров. Принципиально важным вопросом при этом является плотность прививки модификатора. При достаточно плотной прививке возможен процесс формирования агрегатов наночастиц за счет многоцентрового комплексообразования, приводящий к цепочкам или даже трехмерным агрегатам наночастиц, что и наблюдается на микрофотографиях приводимых авторами [114]. С другой стороны, изменяя концентрации и соотношения компонентов, можно управлять процессом кластеризации наночастиц, в нужный момент формировать или разрушать ассоциаты.

1.5.4. Строение самоупорядоченных монослоев

Наиболее полно изучены SAMs алкантиолов на поверхности золота. Как правило, алкантиолы образуют плотноупакованные монослои с параметрами $a(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (R-повернутый) на гранях Au {111} [115, 116] (рис. 22). Также встречается упорядочение углеводородных радикалов с образованием сверхрешетки $a(4 \times 2)$ [117]. Менее исследованы процессы формирования SAMs на других гранях. Так на грани Au {100} алкантиолы упорядочиваются в структуру $a(2 \times 2)$ с образованием менее плотных монослоев по сравнению с гранью Au {111}.

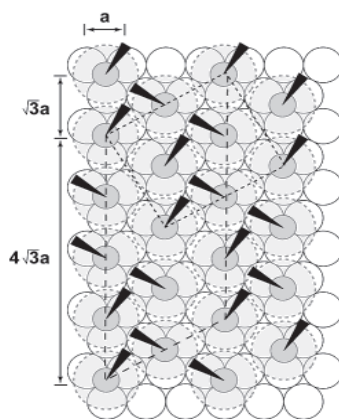


Рис. 22. Строение SAMs декантиолов на поверхности Au(111)

Строение монослоев алкантиолов на поверхности серебра в общих чертах подобно SAMs на золоте, т.к. параметры решетки практически идентичны. Поверхностные атомы серебра формируют сульфидную связь аналогичную, той, что формируется с поверхностными атомами золота, что примечательно, т.к. поверхность серебра в большинстве случаев окислена в отличие от поверхности золота. Строение монослоя алкантиолов на грани Ag {111} $a(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10,9^\circ$. В отличие от золота характер связи Ag - S варьирует в зависимости от условий получения монослоев. Так при хемосорбции модификатора из газовой фазы или при модифицировании поверхности растворами с коротким временем выдержки, SAMs получаются более упорядоченными. При продолжительном воздействии раствора модификатора возможно образование дополнительных Ag-S связей с нарушением упорядоченности монослоев [99].

Плотность прививки тиолов также зависит от строения линкера и функциональной группы, в случае, если они одноцепочечные и не содержат ответвлений, то плотность прививки максимальная, а число дефектов в монослоях минимальное. Если же заместители объемные, то из-за стерических препятствий плотность монослоев будет незначительной. Также играет роль наличие возможного электростатического заряда концевых функциональных групп.

В SAMs, как и в любых упорядоченных структурах, присутствуют дефекты (рис. 23). По причинам возникновения дефекты разбивают на две категории: внешние, обусловленные чистотой субстрата, методикой его приготовления, наличием примесей и др; и внутренние причины, связанные с физико-химическими особенностями SAMs как динамическими системами.

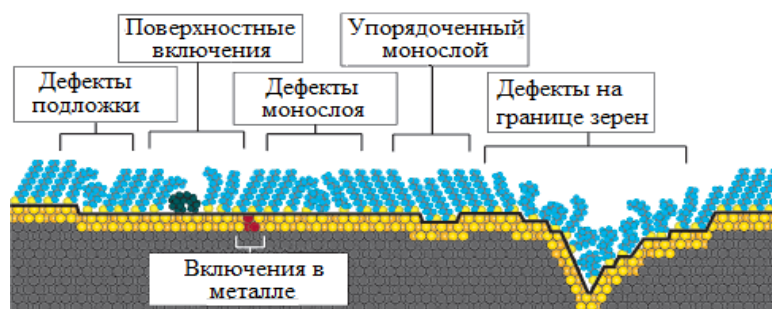


Рис. 23. Изображение поверхности металла, покрытого SAMs с дефектами.[95]

1.5.5. Частицы-янусы

Частицы-янусы (Janus particles) – это наночастицы с выраженным пространственным градиентом физико-химических свойств в пределах одной частицы вследствие различного химического строения поверхности. Наночастицы названы в честь двуликого древнеримского бога Януса. В 1991 году Де Жен в своей нобелевской речи осветил концепцию амфифильных частиц-янусов, которые могут вести себя подобно ПАВ и образовывать на поверхности раздела фаз воздух/вода монослои. При разработке методик получения частиц-янусов нужно решить две принципиальные проблемы: прецизионный контроль геометрии образующихся наночастиц; получение наночастиц в препаративных количествах.

Первые частицы-янусы были получены методами адсорбции наночастиц на плоских поверхностях, которые закрывали часть поверхности частицы от модифицирования. Далее открытую поверхность модифицировали напылением [119] или методом контактной микропечати [120]. Данные методы обеспечивали хорошее разделение поверхностей, но выход был незначительным - порядка нескольких миллиграммов. Высокого выхода частиц-янусов достигли в работе [121], где в систему, содержащую наночастицы кремнезема в масле, добавляли воду (обратная эмульсия «вода в масле»), что вызывало образование эмульсии Пикеринга, в которой наночастицы кремнезема формировали монослои на границе раздела фаз. Далее разделенные поверхности модифицировали. Подобную методику использовали в работе [122], но образование монослоев проводили в прямой эмульсии «масло в воде», а вместо масла был использован расплавленный воск. На стадии модифицирования систему охлаждали, при этом воск затвердевал, что обеспечило более полное разделение поверхностей.

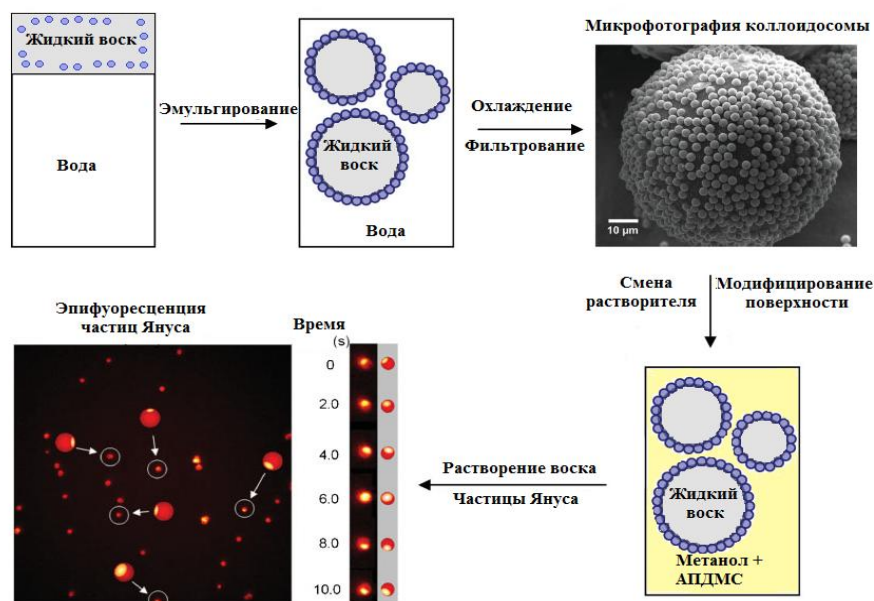


Рис. 24. Получение частиц-янусов кремнезема, описанное в работе [122]

В зависимости от свойств поверхности частицы-янусы можно разделить на группы:

а) амфифильные частицы-янусы, в которых одна часть поверхности гидрофильная, а вторая - гидрофобная. Они проявляют свойства, аналогичные ПАВ и в двухфазовых системах образуют монослои на границе раздела фаз и стабилизируют коллоидные системы, например эмульсии. Также они способны формировать кластеры [123];

б) биполярные частицы-янусы, у которых часть поверхности заряжена положительно, а другая отрицательно. Являются коллоидными аналогами цвиттер-ионов органических соединений. В растворах они способны самоорганизовываться с образованием кластеров [124].

В настоящее время направление по получению частиц-янусов перспективно и активно развивается.

1.6. Оптические свойства наночастиц серебра

Для металлов в наноразмерном состоянии характерно интенсивное взаимодействие с электромагнитным излучением. Такого рода взаимодействие может выражаться в виде флуоресценции [126, 127, 128], поверхностного плазмонного резонанса [129, 130], упругого [131] и неупругого рассеяния света [132, 133]. Часто коллоиды наночастиц металлов окрашены. Основной причиной возникновения окраски является эффект

поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Кроме окраски золи металлов имеют различия в спектральных характеристиках отраженного и прошедшего света. Вышеперечисленные явления возникают в результате взаимодействия электромагнитных волн со сложной системой «нанообъект-в-среде», в которой оптические свойства определяются физическими свойствами среды, состоянием поверхности, размером и геометрией наночастиц, а также пространственной упорядоченностью системы [3, 134].

1.6.1. Поверхностный плазмонный резонанс

В наночастице металла валентные электроны делокализованы по всему объему, образуя тем самым электронный газ. При прохождении электромагнитной волны сквозь металлическую наночастицу переменное магнитное поле взаимодействует с делокализованными электронами и на определенных частотах, соответствующих временам переполяризации спина, т.е. фактически дипольного момента частицы, электронный газ проявляет эффект резонанса, выражаемый в наличии интенсивной полосы поглощения. Описанный физический процесс называется локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ППР), а коллективно осциллирующие электроны – квазичастицами-плазмонами. Если частота излучения ниже резонансной, то наночастицы формируют диполи с противоположным магнитному полю знаком и экранируют свет, а при частоте колебаний выше резонансной электронный газ наночастиц «не успевает» образовать осциллирующий диполь в переменном магнитном поле, и свет практически не взаимодействует с нанообъектами.

Теоретическое описание этого оптического явления было дано Густавом Ми в виде выражения (для сферических наночастиц выражается формулой (4))[3]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_0^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_i^2} \right] \quad (4)$$

где C_{ext} – экстинкция; R – радиус наночастицы; λ – длина волны падающего света; ε_0 – постоянная диэлектрической проницаемости окружающей среды; ε_i и ε_r – мнимая и реальная компоненты постоянной диэлектрической проницаемости металла. Следовательно, на величину экстинкции влияет, как природа металла и среды, так и форма и размеры нанообъекта (рис 25).

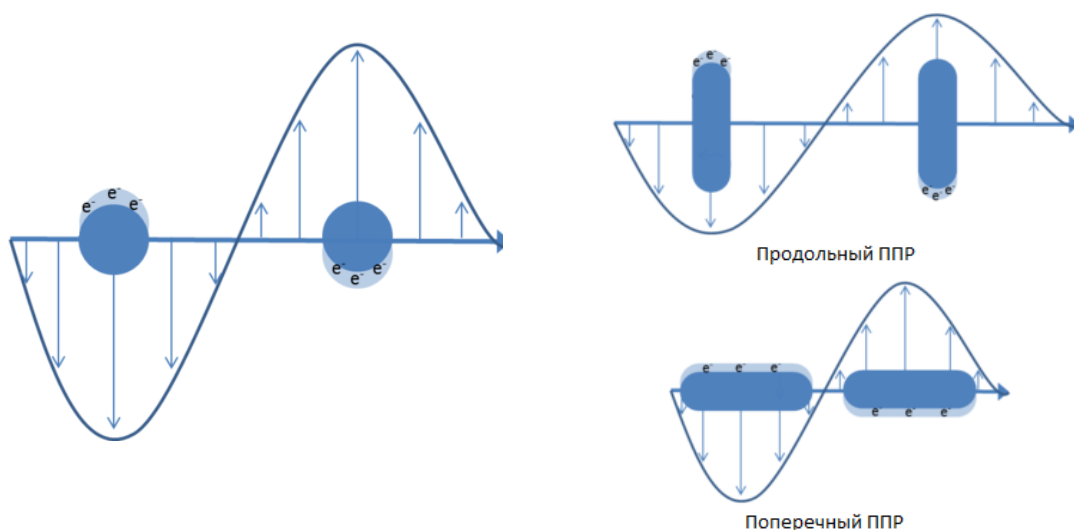


Рис. 25: Взаимодействие электромагнитной волны со сферической наночастицей серебра (а) и серебряным наностержнем (б) приводит к поляризации нанобъекта

При наличии геометрической анизотропии наночастицы возможно появление нескольких мод ППР, это проявляется в асимметрии спектра и появлении дополнительных пиков экстинкции (рис. 26) [3].

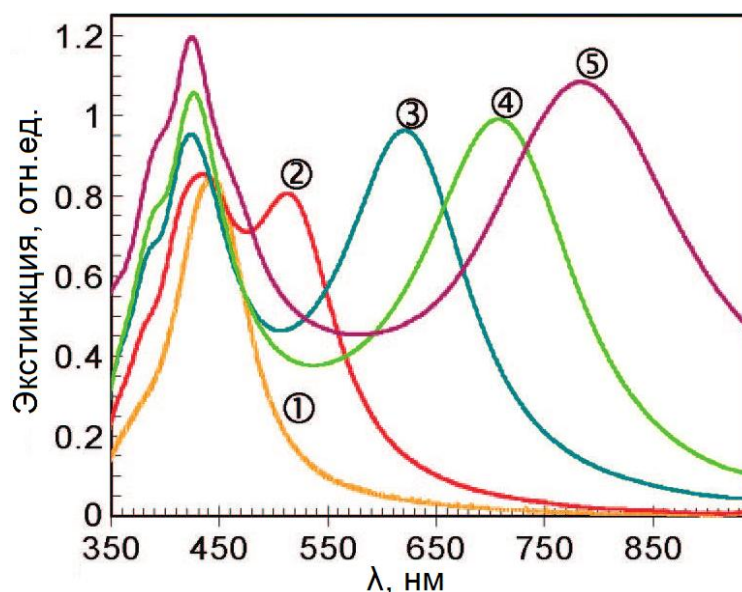


Рис. 26. Спектры экстинкции наностержней серебра с аспект-фактором 1,2 (1), 1,5 (2), 2,2 (3), 2,9 (4), 3,2 (5) [61].

Среди металлов эффект ППР наиболее выражен у серебра, в существенно меньшей степени – у благородных металлов. Для нанобъектов остальных металлов данный эффект практически не характерен из-за того, что в силу их высокой реакционной способности на поверхности всегда находится значительный слой оксида, толщина которого сопоставима с размером, либо вообще наночастица является не металлической, а оксидной. Поэтому

большинство работ, в которых описывается эффект ППР, имеют в качестве объекта наночастицы эффект исследуют преимущественно на нанообъектах золота и серебра.

Благодаря высокой чувствительности положения максимума поглощения ППР к изменению диэлектрической проницаемости среды и химическому состоянию поверхности наночастицы серебра широко применяются в химическом и биохимическом анализе [135, 136, 137]. Как правило, в основе метода формирования химически модифицированной поверхности металлической наночастицы, содержащей высокоселективными по отношению к аналиту агентами, такими как антигены, антитела и т.п. Специфическое высокоселективное взаимодействие приводит к изменению положения максимума, а иногда и формы пика ППР, что позволяет качественно и количественно определять анализируемое соединение (рис. 27)

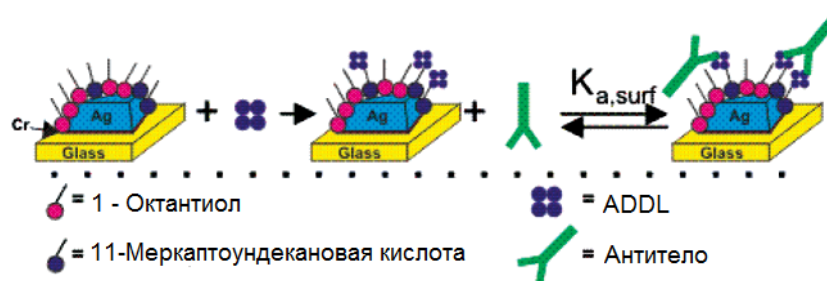


Рис. 27. Определение концентрации ADDL-белка с помощью ППР-анализа.

Помимо локализованного ППР на одно- и двумерных мерных нанообъектах, таких как наностержни и нанопластины, может наблюдаться эффект распространяющегося ППР (рис. 28). При этом сгенерированный плазмон распространяется вдоль по наночастице, тем самым происходит передача энергии кванта света на другой конец нанообъекта с последующим переизлучением в окружающую среду [138]. Особенностью низкоразмерных объектов является то, что фотоны могут распространяться в определенных направлениях среды нижедифракционного предела, т. е. характерные размеры существенно меньше длины волны падающего излучения.

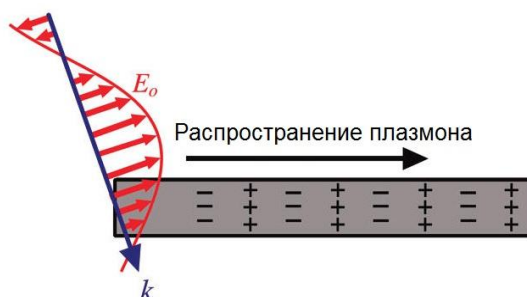


Рис. 28. Распространение возбужденной электромагнитной волной плазмона вдоль по нанопроволоке [3].

1.6.2. Рассеяние на наночастицах серебра

На металлических наночастицах помимо процессов поглощения света возможно упругое и неупругое рассеяние излучения. При поляризации электронного газа в переменном электромагнитном поле формируются дипольные моменты, которые можно представить в виде функции внешнего электрического поля, разложенной в ряд (форм. 5):

$$p = \beta_1 \varepsilon_0 E + \beta_2 \varepsilon_0 E^2 + \beta_3 \varepsilon_0 E^3 + \dots, (5)$$

где p – индуцированный дипольный момент; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды; β_1 , β_2 , β_3 – соответствующие линейная и нелинейные восприимчивости.

В зависимости от типа смещения частоты излучения относительно источника возможно релеевское, комбинационное (КР), гиперрелеевское и гигантское комбинационное рассеяние (ГКР) [139].

Упругое рассеяние

Упругое релеевское рассеяние широко применяется для определения среднего размера металлических наночастиц различными методами динамического и статического светорассеяния. Неточное определение размеров при наличии широкого распределения наночастиц по размерам ограничивает применение данного метода. КР, ГКР и гиперрелеевское рассеяние позволяют определять состав и состояние поверхности металлических наночастиц. В литературе описано применение гиперрелеевского рассеяния для определения витамина В [140], красителей [141], ионов свинца, кадмия и ртути на наночастицах золота [142].

Неупругое рассеяние

ГКР позволяет определять разнообразные органические соединения, химически сорбированные на поверхности нанообъектов серебра [143, 144, 145, 146]. При этом кривизна поверхности, расположение наночастиц относительно друг друга и подобные факторы играют ключевую роль при усилении сигнала КР. Наибольшие значения напряженности поля возникают вблизи участков с большой кривизной, а также в щелях между наночастицами (рис. 29). Наименьшее усиление происходит при сорбции определяемого соединения на плоской поверхности нанообъекта. В тоже время напряженность поля быстро падает с расстоянием от поверхности. Поэтому в спектрах

гиперкомбинационного рассеяния могут увеличиваться интенсивности не всех полос, а только некоторых функциональных групп, в частности, находящихся непосредственно на поверхности наночастицы [147]. Относительное уменьшение напряженности поля тем сильнее, чем выше кривизна поверхности. Наиболее значительное усиление сигнала комбинационного рассеяния наблюдается для агрегатов наночастиц малого размера из-за сложения эффектов двух и более близкорасположенных объектов [3, 148]. В этом случае фиксируется значительное увеличение интенсивности сигнала в интервале $10^5 - 10^{10}$ раз. Предел обнаружения может быть повышен при точной фокусировке возбуждающего пучка лазера на границе наночастиц, что позволяет добиться увеличения интенсивности сигнала вплоть до 10^{15} раз. При достижении описанных условий ГКР можно отнести к уникальным по пределу обнаружения (единичные молекулы) [149].

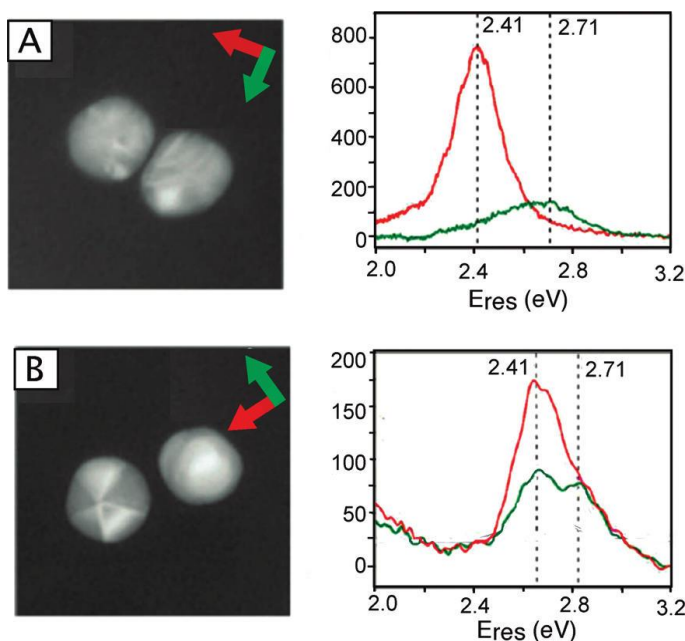


Рис. 29. Усиление сигнала ГКР в пространстве между двумя наночастицами.

Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние

Данный эффект основан на акустической вибрации наночастиц, возникающей при неупругом взаимодействии их с внешним электромагнитным полем. В работе [150] показано, что в системе присутствуют два типа акустических мод (сферические и торсионные), обозначаемые угловым моментом l и квантовым числом n . При этом могут быть зафиксированы только активные моды спектра комбинационного рассеяния. В случае эластичной сферы КР-активными являются моды колебаний, соответствующие $l = 0$ и $l = 2$ [151].

Исследование структуры вибрационных мод малых частиц становится более сложным при наблюдении эффекта взаимодействия с окружающей средой и демпфирования акустического излучения за счет окружающей среды [152, 153]. Следовательно, низкочастотное комбинационное рассеяние полупроводниковых, диэлектрических и металлических нанобъектов [154 - 156] содержит соответствующую информацию об их вибрационной динамике. Размерная зависимость вибрационных свойств наноразмерных частиц является важной для понимания свойств этих материалов и определения их потенциальных оптоэлектронных приложений. Сдвиг частоты рассеяния определяется собственной частотой частицы. Спонтанное низкочастотное комбинационное рассеяние обычно очень слабо по отношению к пространственно изотропному излучению. Известно, что для каждого типа спонтанного рассеяния, вызывающего флуктуации оптических свойств, существует вынужденное рассеяние света [157]. В случае вынужденного рассеяния флуктуации порождаются начальным электромагнитным полем света, и этот факт является определяющим для высокой эффективности и пространственного распределения рассеянного света (направление распространения, дивергенция).

При некоторых условиях возбуждения может наблюдаться эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНЧКР). Например, вынужденное рассеяние света за счет акустических колебаний монодисперсных сфер диоксида кремния в синтетических опаловых матрицах было реализовано с высокой эффективностью [158]. В работе [159] зарегистрирована высокая эффективность неупругого рассеяния света, возникающая из-за оптоакустических взаимодействий в наноструктурированных тонких пленках различных типов. Активные материалы, использованные в этой работе, могут быть представлены как квази-гомогенные среды с акустическими и оптическими свойствами, полностью определяемыми акустическими и оптическими свойствами индивидуальных компонентов субмикронного размера.

1.6.3. Флуоресценция вблизи поверхности металлических наночастиц

Чрезвычайное увеличение интенсивности электромагнитного поля на наночастицах может вызвать не только эффект ГКР, но и флуоресценцию [160]. Интенсивность флуоресцентного сигнала на два порядка меньше сигнала ГКР, это приводит к относительно небольшим коэффициентам усиления порядка $10^2 - 10^4$ [161]. Кроме того для вещества, адсорбированного на поверхности серебряных наночастиц характерно

меньшее время излучения флуоресцентного сигнала из-за перекрывания основного и возбужденного состояний подложки и флуорофора и повышения квантового выхода [128, 162, 164]. Совпадение энергий ППР наночастицы и перехода из возбужденного состояния в основное адсорбата приводит увеличению вероятности безызлучательного переноса энергии в системе, возникновению в ней эффекта сенсibilизированной флуоресценции [164].

На основе проведенного литературного обзора были сделаны следующие выводы:

- наиболее перспективными методами синтеза несферических наночастиц серебра является полиольный синтез и синтез в мицеллярных средах. Оба метода позволяют получать целевые нанобъекты контролируемой геометрии в препаративных количествах без использования высокотехнологичного оборудования;
- вместе с тем, несмотря на довольно большой объем данных по вышеуказанным методам синтеза, наблюдается неполнота информации о влиянии экспериментальных условий на геометрию и выход наночастиц серебра. Ряд критичных факторов среды, таких как рН, вид стабилизатора, температура, время синтеза и др. недостаточно исследован;
- в литературе представлена довольно обширная информация по механизмам образования и анизотропного роста несферических наночастиц золота, и существенно меньше информации по анизотропному росту наночастиц серебра. Несмотря на довольно-таки схожие физико-химические свойства этих благородных металлов, в ряде случаев (мицеллярный синтез) простой «механический» перенос этих моделей на серебро не является адекватным. Для синтеза целевого продукта с заданной геометрией понимание механизмов формирования и роста наночастиц критически важно;
- в литературе практически нет информации о синтетических методах получения серебряных частиц-янусов, т.е. наночастиц с выраженной анизотропией поверхностных свойств.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы и растворители

В работе использованы следующие реагенты без дополнительной очистки: боргидрид натрия (Lancaster, 98%), ацетат серебра (Aldrich 99,5%), бромид цетилтриметиламмония (Acros, 99+%), натриевая соль 3-меркаптопропансульфокислоты (Aldrich, 96 %), 1-додекантиол (Merck, 99%), метиленхлорид (Экос-1, хч), соляная кислота (Реахимкомплект, хч), ацетон (Экос-1, чда), поливинилпирролидон (Mw = 10000 и 40000 – Sigma-Aldrich, Mw = 55000 - Merck), 1-гексанол (Экос-1, ч.д.а.), этанол (Экос-1, ч.д.а.), бутилксантогенат калия, DL - меркаптоянтарная кислота (Acros, 99%), 3-аминопропилтриэтоксисилан (Arcos, 99%), Силохром С-120 (Реахим), аскорбиновая кислота, цитрат натрия (SAFC, 99%), цистеина гидрохлорид (Fluka, 98%), 1,2 – этандитиол, нитрат кадмия, пирролидон, L-цистеина гидрохлорид (Sigma, 99%), гидроксид натрия (Химмед, 98%), бензол (Экос, хч), золотохлороводородная кислота (Реахим, 99%), тиосульфат натрия (Реахим, 99%), роданид аммония (Реахим, ч.д.а.), хлорид цетилтриметиламмония (Acros, 99,5%), бриллиантовый крезиловый синий краситель (ДИАХИМ - ГЕМИСТЕЙН – РТЦ, 2% р-р в этаноле), Силохром 120 (Реахим) был предварительно осушен при 90° С при пониженном давлении в течение 2 часов.

Для приготовления рабочих растворов во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода. Перед проведением ряда синтезов по Мерфи бидистиллированную воду деоксигенировали путем перегонки бидистиллированной воды в токе аргона.

2.2. Оборудование

В ряде методик для введения реагентов с постоянной скоростью использовали медицинский двухканальный шприцевой инфузор Dixon Instilar 1428.

Для выполнения некоторых методов синтеза наночастиц серебра в водной среде, редиспергирования седиментированных осадков использовали ультразвуковую ванну ПСБ-2855-05м рабочим объемом 1,5 л.

Химическое модифицирование поверхности кремнезема проводили в роторном испарителе Laborota 4000.

Седиментацию наночастиц проводили на центрифуге TG16WS с регулируемой частотой вращения до 12000 об/мин и диаметром ротора (по центру отверстия для образца) в верхней части 75 мм, в нижней части – 140 мм.

Полиольный синтез наночастиц серебра проводили в установке, изображенной на рис. 30.

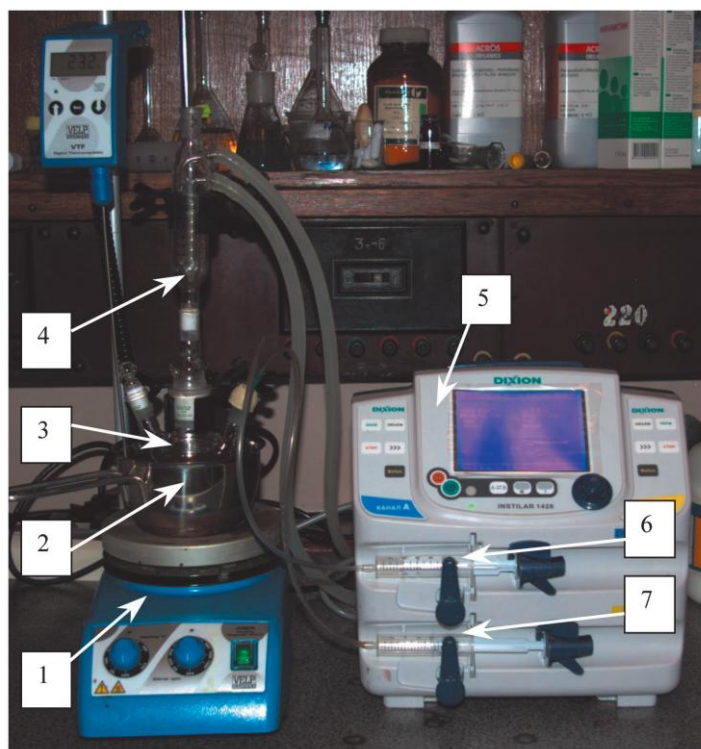


Рис. 30. Экспериментальная установка для полиольного синтеза наночастиц серебра: 1 – нагреватель, оборудованный системой обратной связи и магнитным перемешиванием, 2 – масляная баня, 3 – трехгорлая колба, 4 – обратный холодильник, 5 – двухканальный шприцевой инфузионный насос, 6 – раствор AgNO_3 , 7 – раствор ПВП.

2.3. Методики синтеза

2.3.1. Получение коллоидов серебра

2.3.2. Синтез сферических наночастиц серебра в водной среде

В стакан емкостью 100 мл помещали 20 мл воды, далее туда вносили навески ЦТМАБ (0,44 г) и нитрата серебра (0,17 г), после чего его погружали в УЗ-ванну и обрабатывали ультразвуком в течение на 10 минут. По окончании озвучивания в реакционную среду с помощью двухканального шприцевого инфузионного насоса вводили 5 мл водного раствора, содержащего 0,08 г боргидрида натрия в течение 10 минут. После введения всех компонентов полученную систему озвучивали дополнительно

в течение 20 минут. В дальнейшем полученный таким образом золь наночастиц серебра использовали без дополнительной обработки.

2.3.3. Полиольный синтез

Синтез проводился в экспериментальной установке, изображенной на рис. 30. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл помещали 10 мл растворителя (этиленгликоля, 1-гексанола или глицерина), после чего включали перемешивание и нагрев. При достижении рабочей температуры в случае использования золотых зародышей в систему вводили 5 мкмоль (114 мкл 0,044 М раствора) HAuCl_4 и выдерживали систему при этой температуре в течение 5 мин. В случае отсутствия золотых зародышей данную операцию не проводили. Затем в реакционную массу отдельно в течение 30 мин по 10 мл растворов, содержащих 0,5 ммоль (0,85 г) AgNO_3 и 1 ммоль в расчете на мономер (0,111 г) ПВП в соответствующем растворителе. После полного введения компонентов система дополнительно выдерживалась при той же температуре. По окончании синтеза полученная масса разбавлялась 40 мл этанола и центрифугировалась при 10000 об/мин в течение 10 минут. Полученный после этого осадок в ряде случаев использовался без дополнительной обработки, а в ряде случаев подвергался дробной седиментации, описываемой далее. Условия проведения синтеза приведены в табл. 1

Таблица 1. Условия проведения синтеза.

<i>Реакционная среда</i>	<i>Температура °С</i>	<i>Время реакции, мин.</i>	<i>Стабилизатор</i>	<i>Тип зародышей</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>Пирролидон</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП(10 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (55 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>20</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>40</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>-</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>125</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Этиленгликоль</i>	<i>140</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>1-Гексанол</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП (40 кДа)</i>	<i>Au</i>
<i>Глицерин</i>	<i>160</i>	<i>60</i>	<i>ПВП(40 кДа)</i>	<i>Au</i>

2.3.4. Фракционирование НЧ, полученных полиольным синтезом

Продукт полиольного синтеза фракционировали путем центрифугирования в соответствии со схемой, изображенной на рис. 31.

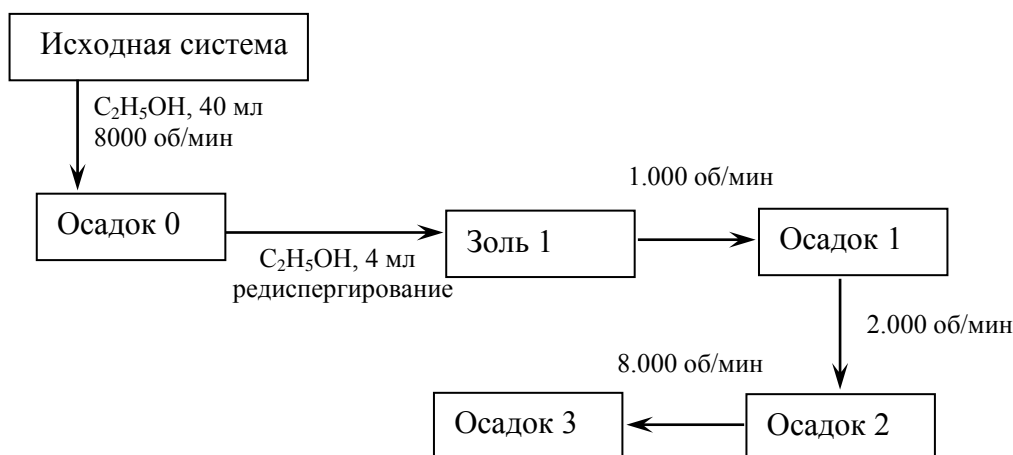


Рис. 31. Схема дробной седиментации продуктов полиольного синтеза.

2.3.5. Синтез несферических наночастиц серебра в мицеллярных средах

Получение моно- и биметаллических зародышей

Синтез зародышевых моно- и биметаллических наночастиц проводили либо на воздухе, либо (в случае необходимости) в непрерывном токе аргона с использованием воды, предварительно перегнанной в токе аргона.

В деаэрированной среде в колбу емкостью 50 мл помещали 12 мл воды, после чего туда последовательно вводили алиquotы растворов золотохлороводородной кислоты и ацетата серебра, соответствующие содержаниям золота в конечном продукте 0; 0,33; 0,5; 0,67; 1; 2,5; 5; 10 и 20 % (мол.). В полученную смесь при механическом перемешивании одновременно вводили 0,18 мл 20 мМ раствора борогидрида натрия. После введения всех компонентов перемешивание продолжали в течение 30 сек, а затем добавили 24 мл 80 мМ раствора соли ЦТМА (бромиды, хлориды либо нитраты). В дальнейшем полученный таким образом золь зародышевых частиц использовали в интервале не менее 2 и не более 5 часов. Синтез на воздухе проводили аналогично

Выращивание несферических наночастиц серебра

Синтез при одномоментном введении реагентов. В пробирку емкостью 10 мл последовательно вводили 4,5 мл 80 мМ раствора соли цетилтриметиламмония (бромиды, хлорида либо нитрата), аликвоту 20 мМ раствора ацетата серебра и 0,25 мл 0.1 М раствора аскорбиновой кислоты и 1,5 мл золь зародышей. После этого в полученную реакционную массу вводили 0,1 мл 1 М раствора гидроксида натрия, смесь перемешивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут. В случае образцов, для которых проводилось получение электронных микрофотографий, полученный таким образом золь центрифугировали, удаляли надосадочную жидкость, а осадок редиспергировали в 1 мл воды в ультразвуковой ванне.

Синтез при введении реагентов с постоянной скоростью. Синтез проводили в трехгорлой колбе объемом 100 мл, снабженной проницаемым уплотнением (септой) для шприцевого введения растворов. Перед началом синтеза внутренний объем колбы освобождали от воздуха путем трехкратного проведения цикла «вакуумирование – заполнение аргоном». В колбу в токе аргона помещали часть компонентов реакционной смеси после чего при температуре около 30° С в поле ультразвуковой ванны с постоянной скоростью с использованием медицинского инфузионного насоса вводили раствор оставшихся компонентов, необходимых для осуществления химической реакции. Составы реакционной смеси, помещаемой непосредственно в колбу, вводимых растворов, скоростей и времени введения компонентов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Компоненты исходной реакционной смеси, помещаемые в колбу до синтеза.

№ обр.	V _{р-ра} , 0,08 ЦТМАБ, мл	V _{зар.} , мл	V _{р-ра} , 1 М NaOH, мл	V _{р-ра} , 0,1 М аск. к-ты, мл	V _{р-ра} , 5 мМ AcAg, мл
1	30	6	0,6	-	-
2	30	6	0,6	-	10
3	30	6	0,6	1,5	-
4	29,5	6	0,6	1,5	-
5	30	6	0,6	0,6	-
6	30	6	0,6	2,4	-

Таблица 3. Компоненты реакционной смеси, вводимые с постоянной скоростью в ходе синтеза.

№ обр.	V _{р-ра} , 0,08 М ЦТМАБ, мл	V _{р-ра} , 0,1 М аск. к-ты, мл	V _{р-ра} , 5 мМ АсAg, мл	υ _{вв.} аск. к-ты, мл/мин	υ _{вв.} АсAg (АсAg + ЦТМАБ), мл/мин	τ _{вв.} , мин
1	-	1,5	10	0,06	0,4	25
2	-	1,5	-	0,06	-	25
3	-	-	10	-	0,4	25
4*	7,5	-	2,5 (20 мМ)	-	0,4	25
5	-	-	3	-	0,3	10
6	-	-	12	-	0,3	40

* 7,5 мл раствора ЦТМА смешивали с 2,5 мл раствора ацетата серебра при интенсивном перемешивании.

Кинетические параметры реакции формирования несферических наночастиц определяли по интенсивности полос в спектрах поглощения образцов реакционной смеси, отбираемых с интервалом 5 минут.

Исследование кинетики роста и формирования наночастиц серебра

В пробирку емкостью 10 мл последовательно вводили 8 мл 80 мМ раствора бромида цетилтриметиламмония, 0,8 мл 20 мМ раствора нитрата серебра, 0,4 мл 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты, 1,6 мл золя зародышей, приготовленного по методике, описанной выше. Перед началом синтеза отбирали 0,5 мл полученной реакционной массы в качестве исходного образца. Затем для инициирования реакции в полученную реакционную массу вводили 0,16 мл 1 М раствора гидроксида натрия, смесь быстро перемешали и отбирали 0,5 мл образца. В дальнейшем через определенные интервалы времени, указанные в таблице 4, отбирали образцы жидкости объемом 0,5 мл. Все отобранные образцы помещали в эппендорфы, содержащие по 10 мкл 0,1 М раствора 1-додекантиола в этаноле.

Таблица 4. Времена отбора образцов золя и введения в него додекантиола.

№ образца	τ _{вв.} ДДТ, мин	№ образца	τ _{вв.} ДДТ, мин
0	-	6	1,5
1	0	7	3
2	5	8	6
3	10	9	12
4	20	10	24
5	40		

Получение нитрата ЦТМА

В плоскодонной колбе объемом 100 мл растворяли 2,624 г бромиды ЦТМА в 34 мл дистиллированной воды при активном озвучивании на УЗ бане, затем к полученному раствору добавляли 26 мл концентрированной (69%) азотной кислоты. Выделившийся при этом бром многократно экстрагировали гексаном до полного обесцвечивания раствора. Далее полученный нитрат ЦТМА экстрагировали тетрахлорметаном объемом 10 мл, после чего органический слой отделяли от водного, а растворитель удаляли путем испарения под вакуумом. Остаток растворяли в 60 мл дистиллированной воды объемом и нейтрализовали 0,1 М раствором NaOH до pH=4. Конечный продукт получали повторной экстракцией в тетрахлорметан, разделением водной и органической фаз и удалением растворителя.

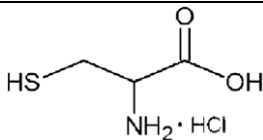
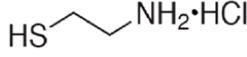
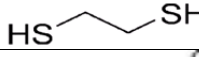
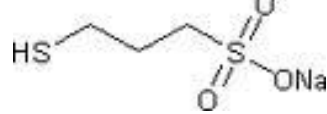
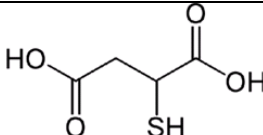
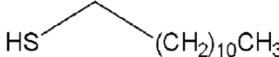
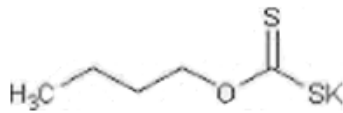
Синтез дитиосульфатоурата (I) натрия

Дитиосульфатоурат (I) натрия был получен по методике Брауна [165]. Раствор золотохлористоводородной кислоты объемом $V = 12,42$ мл с концентрацией 0,044 М упарили при пониженном давлении на водоструйном насосе при температуре 50°C до объема 0,41 мл с концентрацией 1,33 М. Далее в полученный раствор вводили по капле 40% раствор гидроксида натрия до достижения $\text{pH} = 8$, на нейтрализацию золотохлористоводородной кислоты ушло 0,15 мл раствора NaOH. Сначала раствор приобрел ярко-красный цвет, затем выпал бурый осадок. Далее внесли 1,2 мл р-ра тиосульфата и систему оттитровывали азотной кислотой по капле при активном перемешивании, при этом следующую каплю вводили после установления равновесия (после внесения капли раствор окрашивается в ярко-красный цвет). Азотную кислоту вводили до прекращения подкрашивания раствора и pH около 7. Далее систему профильтровали, фильтрат разбавили в 5 раз этанолом. Образовавшийся осадок отцентрифугировали в режиме 3000 обор/мин в течение 5 мин., растворили в дистиллированной воде объемом 2,4 мл, еще раз разбавили в 5 раз этанолом и отцентрифугировали в том же режиме. Осадок высушили при пониженном давлении на водоструйном насосе при $T = 40^{\circ}\text{C}$. Масса полученного осадка 0,2177 г, выход – 88,86 %.

2.3.6. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра

Гидрозоль сферических наночастиц серебра, полученных по методике, описанной выше, подвергали химическому модифицированию с использованием растворов соединений-модификаторов поверхности. Растворы реагентов концентрацией 1 мМ до 10 мМ одновременно вводили в коллоид и перемешивали полученную массу в течение 5 мин. В некоторых случаях коллоиды перед модифицированием подкисляли. Для химического модифицирования поверхности использовали следующие сераорганические соединения: бутилксантогенат калия, 3-меркаптопропансульфонат натрия, 1-додекантиол, меркаптоянтарная кислота, цистеина гидрохлорид, 1,2 – этандитиол, цистеина гидрохлорид. Модификаторы растворяли в воде или этаноле.

Таблица 5. Условия проведения реакций поверхностного модифицирования..

Модификатор	Строение модификатора	pH	Концентрация, мМ
Цистеина гидрохлорид		3	10
		10	10
Цистеина*гидрохлорид		3	10
		10	10
1,2-этандитиол		10	10
3-меркаптопропансульфонат натрия		3	10
		10	10
меркаптоянтарная кислота		10	1
		3	1
1-додекантиол		10	10
Бутилксантогенат калия		10	10
		3	10

2.3.7. Получение наносфер серебра с анизотропией поверхности

Химическое модифицирование поверхности кремнезема

Модифицирование кремнезема проводили испарением раствора γ -аминопропилтриэтоксисилана в бензоле при пониженном давлении в течение часа на роторном испарителе при температуре 70 °С. Состав раствора: 250 мл бензола 12,5 мл γ -аминопропилтриэтоксисилана (из расчета 7 аминогрупп на нм² поверхности сорбента).

Полученный продукт трехкратно промывали бензолом, затем этанолом до исчезновения характерного запаха бензола и высушивали при 60⁰С в течение 5 часов.

Для определения плотности прививки аминогрупп полученный продукт титровали 0,12 М раствором соляной кислоты.

Сорбционные свойства модифицированного и немодифицированного кремнезема оценивали спектрофотометрически по поглощению поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра, находящихся в надосадочной жидкости. Для этого к 0,25 г сорбента добавляли 1 мл золя сферических наночастиц серебра и выдерживали 10 минут. Данные по сорбции получали подкислением системы, содержащей сорбированные на кремнеземе наночастицы серебра, раствором ЦТМАБ с рН =1.

Получение частиц-янусов

Навеску аминированного кремнезема массой 0,25 г обрабатывали коллоидом серебра объемом 1 мл в течение 10 мин, затем промывали дистиллированной водой до исчезновения окраски и этанолом во избежание протонирования аминогрупп и десорбции наночастиц с поверхности. Далее полученный образец, содержащий сорбированные на кремнеземе наночастицы серебра, выдерживали в 10 мМ растворе модификатора поверхности, в качестве которых использовали 1-додекантиол или бутилксантогенат калия в течение суток. Полученный таким образом образец трехкратно отмывали этанолом и дистиллированной водой до исчезновения запаха спирта. Отмытый образец обрабатывали 4 мл раствора ЦТМАБ с рН 1 в ультразвуковой бане в течение 10 минут. Десорбированный коллоид отделяли от кремнезема.

Химическое модифицирование поверхности частиц-янусов

В 4 мл десорбированного коллоида вводили 0,4 мл водных растворов 0,1 М бутилксантогената калия или 0,01 М меркаптоянтарной кислоты. Полученную систему перемешивали в течение 5 мин. В дальнейшем полученные коллоиды использовали без дополнительной обработки.

2.4. Методы исследования образцов

2.4.1. Получение и обработка микрофотографий

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Carl Zeiss, Германия) с рабочим ускоряющим напряжением 100 кВ, образцы готовились нанесением 1 - 2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ($d = 3,05$ мм), которая затем сушилась на воздухе.

Сканирующие электронные микрофотографии получали на электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (Япония) с рабочим ускоряющим напряжением 25 кВ. Морфология образцов определялась в режиме вторичных электронов SEI. Для элементного микроанализа поверхности образцов использовали энергодисперсионную систему EX-230BU. Пробоподготовка состояла в нанесении дисперсии частиц серебра пипеткой на латунный столик, который после полного высыхания препарата помещали в микроскоп.

2.4.2. Спектрофотометрия

Спектры поглощения зольей серебра были получены с использованием спектрофотометра Jenway 6310 (Wolf Laboratories Ltd., UK) в интервале длин волн от 320 до 800 нм. Рабочие образцы готовились путем 30-кратного разбавления зольей этанолом или дистиллированной водой. Объем образца составлял 3 мл, длина оптического пути – 1 см, образец сравнения – этанол или дистиллированная вода.

2.4.3. Регистрация данных динамического светорассеяния

ξ -потенциалы и кривые распределение частиц по размерам регистрировались с использованием анализатора Malvern ZETASIZER nano-ZS.

2.4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Анализ поверхности образцов проведен с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS – 3000 (“Riber”), оснащенном полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом OPX – 150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($AlK_{\alpha} = 1486,6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в

рабочей камере составил 5×10^{-9} торр. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи ($E_{св}$) 285 эВ.

2.4.5. Регистрация данных вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния

В качестве источника возбуждения использовали рубиновый импульсный лазер ($\lambda = 694,3$ нм, $\tau = 20$ нс, $E_{макс} = 0,3$ Дж, $A_v = 0,015$ см⁻¹). Возбуждающий световой поток фокусировали линзами с различным фокусным расстоянием (50, 90 и 150 мм). Длина кюветы 3 см. Для исследования прохождения лазерного излучения сквозь кювету и рассеяния света в обратном направлении использовали интерферометры Фабри-Перо. Уровень дисперсии изменяли от 0,42 до 16,7 см⁻¹. Все измерения проводились как для прямого, так и для обратного направлений (для света, проходящего сквозь и для отраженного от образца). Для регистрации спектров исходного и рассеянного излучения в обратном направлении использовали зеркало.

2.4.6. Локализованное усиленное комбинационное рассеяние

Образцы получали путем нанесения серебряных коллоидов и раствора красителя бриллиантового крезилового синего на стеклянную подложку с предварительно напыленным золотом. Далее образцы высушивали, помещали в чашечку Петри и изолировали.

Исследование локализованного усиленного комбинационного рассеяния было выполнено на приборе *Ntegra Spectra*.

3. Обсуждение результатов

3.1. Получение несферических наночастиц серебра

Практические задачи в области оптики, функциональных материалов требуют разработки препаративных методов синтеза анизотропных частиц, в том числе и металлических, обладающих анизотропией формы: палочкообразных, кубических, треугольных и пр. В большинстве случаев при восстановлении ионов серебра вне зависимости от природы конденсированной фазы, в которой происходит реакция, формируются сферические частицы, обладающие наименьшей поверхностью при фиксированном объеме. Иногда в силу тех или иных причин в продуктах синтеза содержатся частицы другой геометрии, причем в ряде случаев они являются главенствующими. Понимание природы процессов, происходящих в момент роста частицы, в настоящий момент является нерешенной задачей.

3.2. Полиольный синтез

Одним из основных методов синтеза одномерных частиц серебра в настоящее время является полиольный синтез. Из литературных данных известно, что полиольный синтез нанопроволок серебра проводится при высокой температуре (150-165⁰ С) в среде многоатомных спиртов в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) [80, 166, 167, 168]. Несмотря на большой объем работ в данной области условия синтеза отличаются одновременно по нескольким параметрам, что делает проблематичным сопоставление их результатов. Для уточнения закономерностей формирования несферических частиц серебра и оптимизации условий синтеза была проведена серия аналогичных синтезов, варьируемыми параметрами в которых являлись: тип органической среды, температура, наличие или отсутствие золотых зародышей, время синтеза и молекулярная масса ПВП.

3.2.1. Влияние типа органического растворителя на выход несферических частиц серебра

Была осуществлена серия аналогичных синтезов в 1-гексаноле, глицерине и этиленгликоле при температуре 160⁰ С в присутствии золотых зародышей.

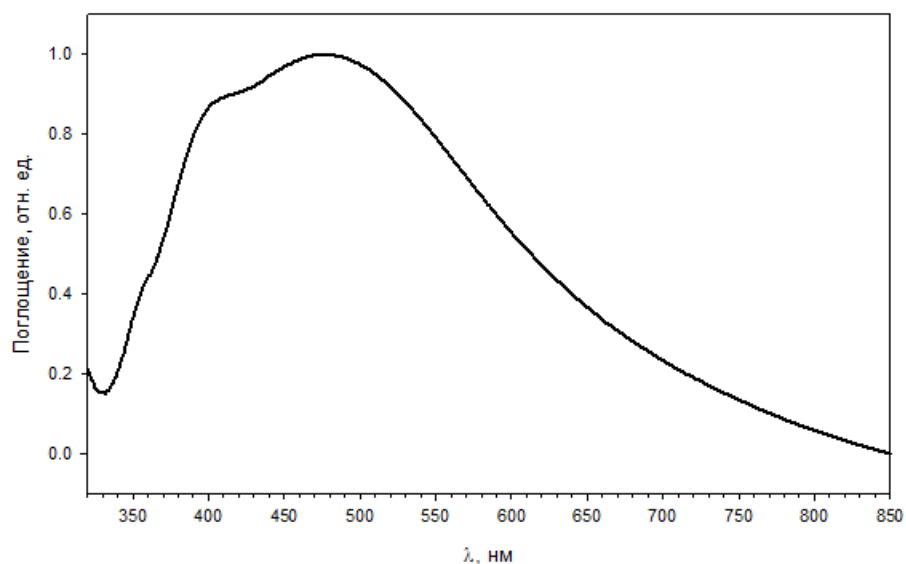


Рис. 32. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного в 1-гексаноле.

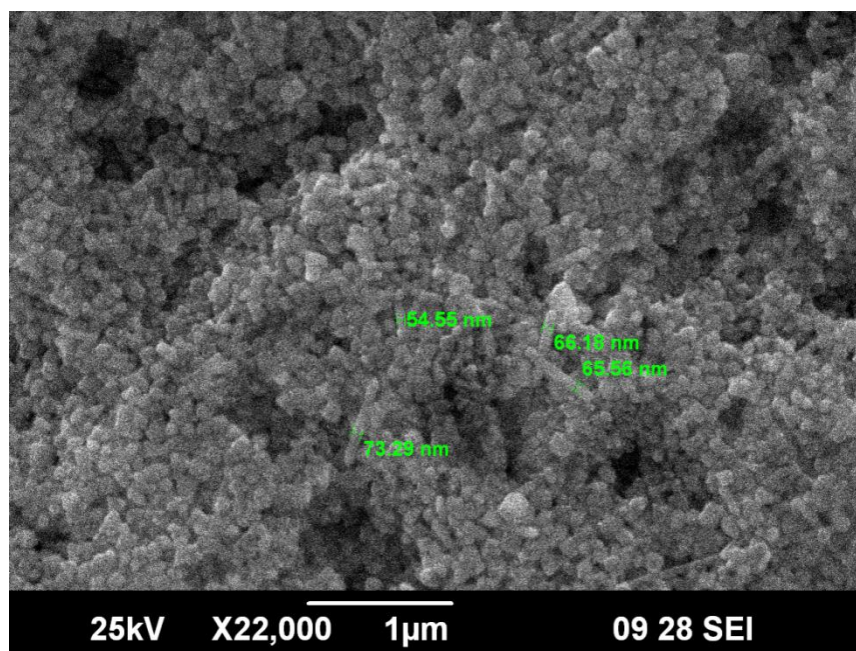


Рис. 33. Микрофотография НЧ серебра, полученных в 1-гексаноле.

Растворы нитрата серебра и ПВП (мол. масс. 40 кДа) в 1-гексаноле вводили в реакционную среду одновременно и равномерно в течение 30 мин. при непрерывном перемешивании, а затем выдерживали систему в этих условиях дополнительно 30 мин. Из микрофотографий данного образца (рис. 33) видно, что полученные частицы серебра являются квазисферическими либо кубическими. Спектр поглощения представляет собой

комбинацию двух линий с максимумами при 400 и 470 нм. Возможной причиной бимодальности служит наличие в образце частиц кубической формы.

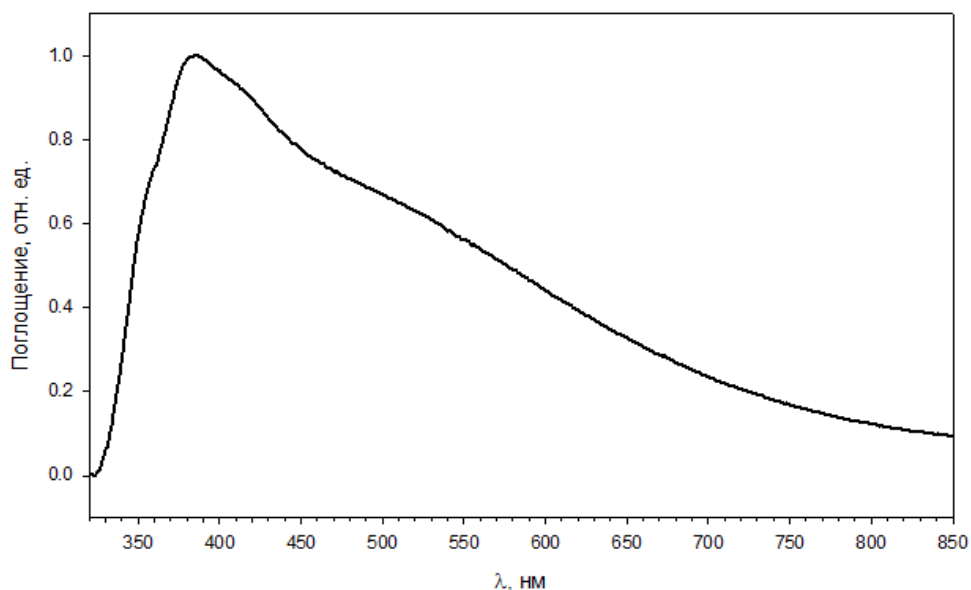


Рис. 34. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного в глицерине.

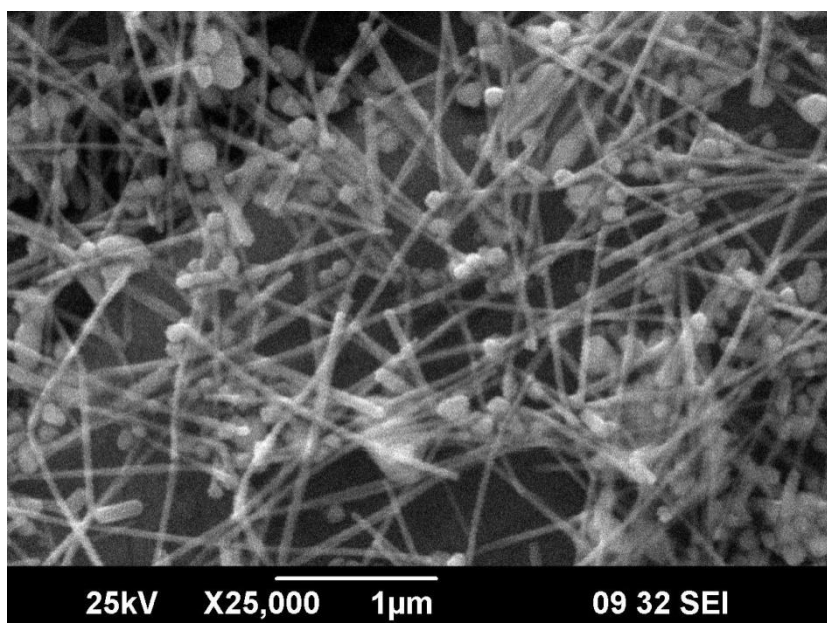


Рис. 35. Микрофотография НЧ серебра, полученных в глицерине.

Замена 1-гексанола на этиленгликоль или глицерин радикальным образом сказывается на геометрии конечных частиц. Так, на микрофотографиях обоих образцов (рис. 35, 37) видно, что продукты содержат существенную долю несферических частиц. Спектры поглощения обоих коллоидов идентичны и содержат две хорошо различимые полосы с максимумами при 370 и 450 нм (Рис. 36).

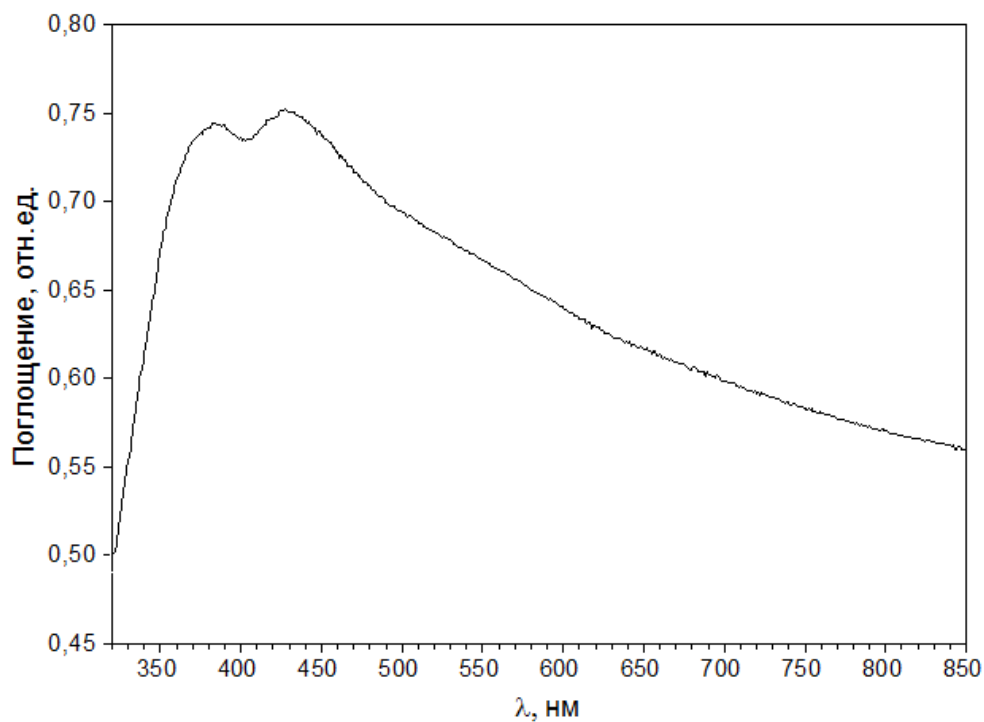


Рис. 36. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного в этиленгликоле

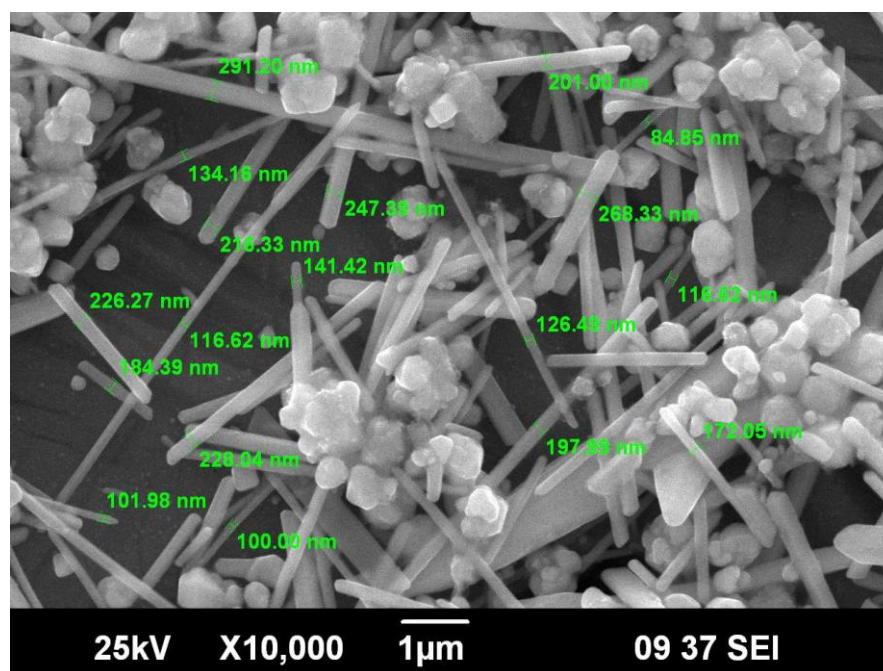


Рис. 37. Микрофотография НЧ серебра, полученных в этиленгликоле.

Вместе с тем, на микрофотографиях видны агрегаты частиц неопределенной морфологии. Этиленгликоль и глицерин дают аналогичные результаты, но в силу меньшей вязкости этиленгликоль предпочтительнее, поэтому в дальнейшем он использован в качестве реакционной среды.

3.2.2. Влияние температуры реакционной среды

С целью определения влияния температуры на выход продуктов синтеза была проведена серия экспериментов, аналогичных предыдущим при 125, 140 и 160⁰С.

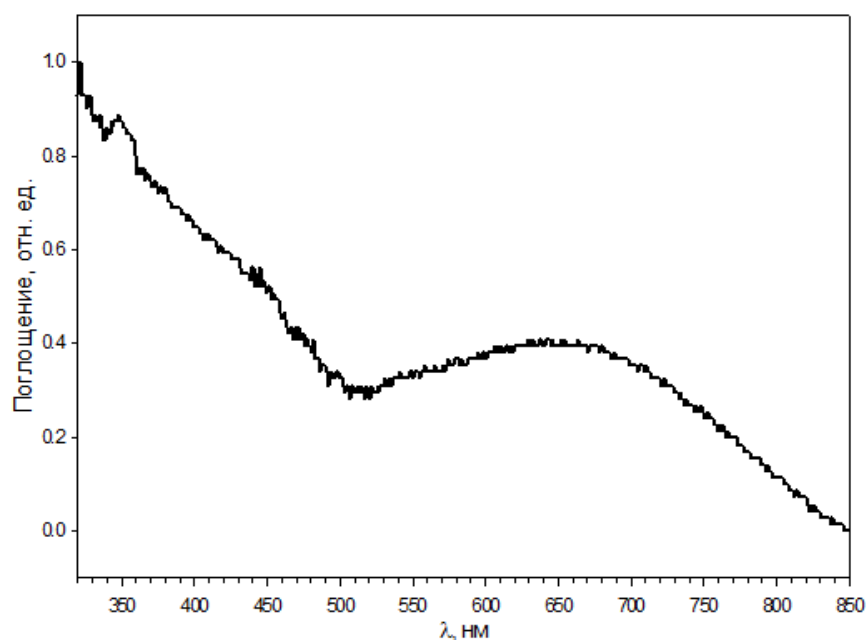


Рис. 38. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного при 125⁰С.

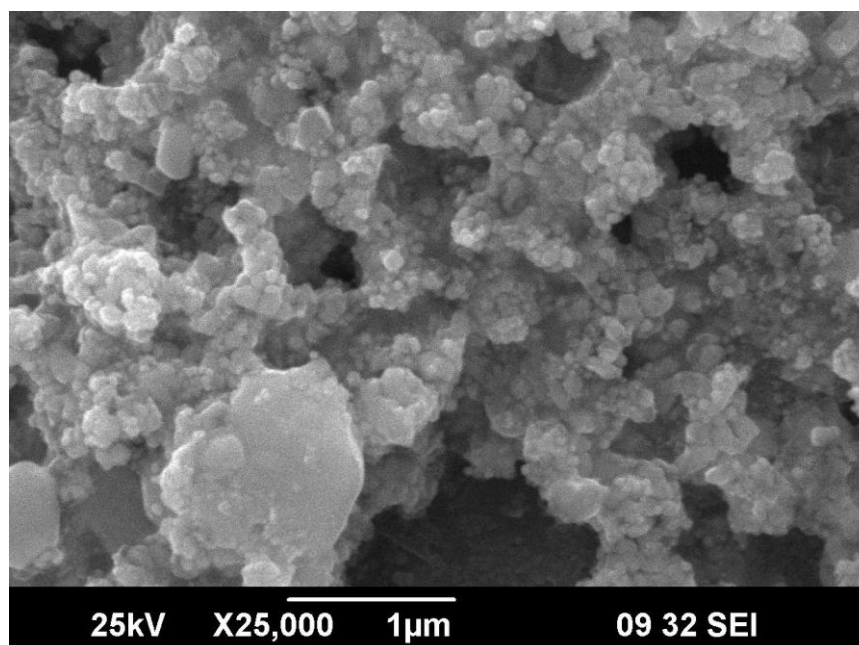


Рис. 39. Микрофотография НЧ серебра, полученных в этиленгликоле при 125⁰С

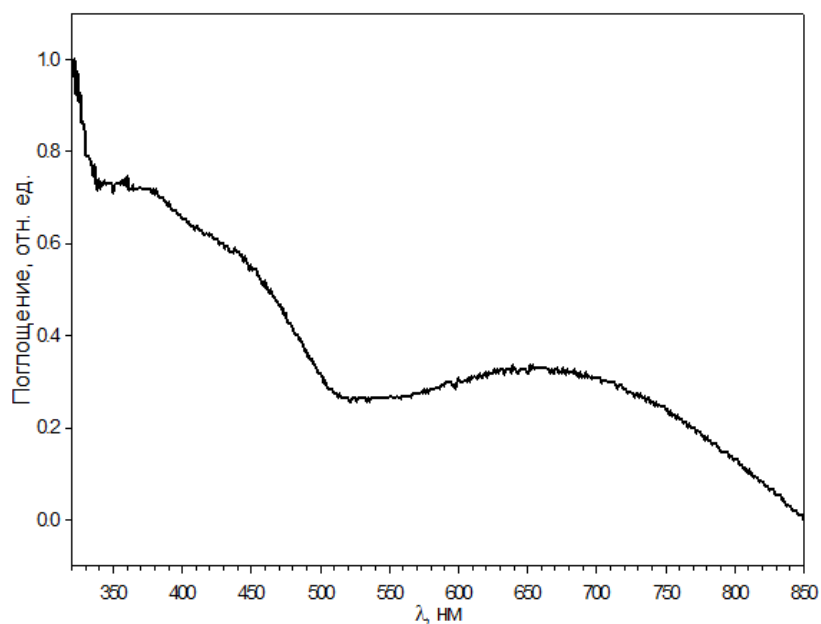


Рис. 40. Микрофотография НЧ серебра, полученных в этиленгликоле при 140 °С

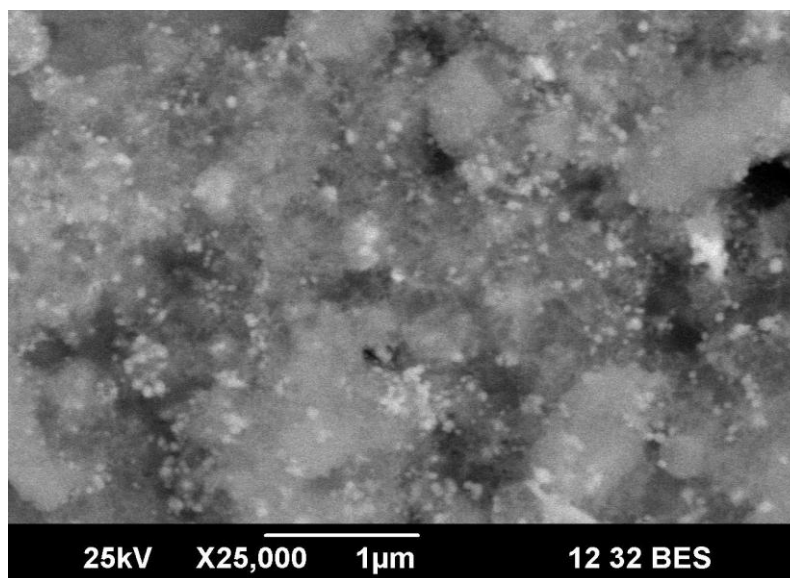


Рис. 41. Микрофотография НЧ серебра, полученных этиленгликоле при 140 °С

Спектры поглощения продуктов, полученных в данных условиях в области температур ниже 150° С показывают, что не весь нитрат серебра, вводимый в синтез, претерпевает восстановление. В ближнем УФ-диапазоне спектра присутствует полоса поглощения, характерная для ионов Ag^+ . В то же время в видимой области спектра отсутствует характерное поглощение несферических наночастиц серебра. Микрофотографии образцов (рис. 39, 41) показывают отсутствие такого рода частиц. Видимо существует запрет термодинамической или кинетической природы, препятствующий их формированию. Вместе с тем, при температурах выше 165° С

начинается интенсивная деградация макромолекул ПВП. Отсюда может быть сделан вывод о том, что оптимальным для полиольного синтеза является интервал температур 150-160° С.

3.2.3. Влияние золотых зародышей на выход несферических наночастиц серебра

В литературе [167] имеются сведения о том, что формирование *in situ* золотых зародышей в ходе полиольного синтеза существенно повышает выход одномерных частиц серебра. Для исследования этого влияния были проведены аналогичные синтезы при наличии и при отсутствии зародышей золота. В качестве источника зародышей использовали золотохлороводородную кислоту HAuCl_4 .

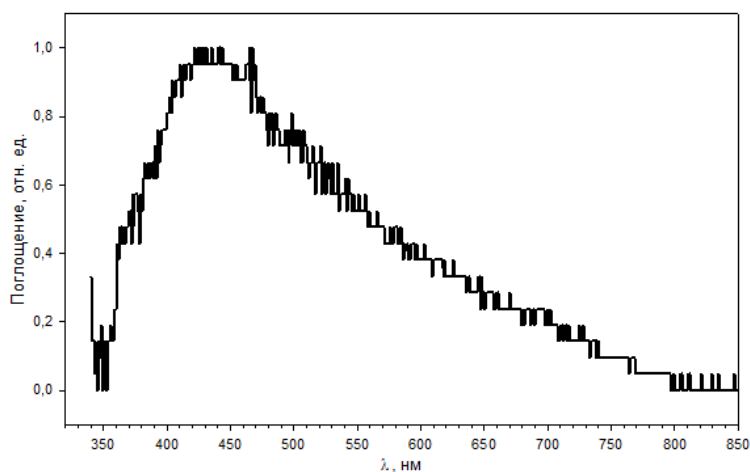


Рис. 42. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного без золотых зародышей

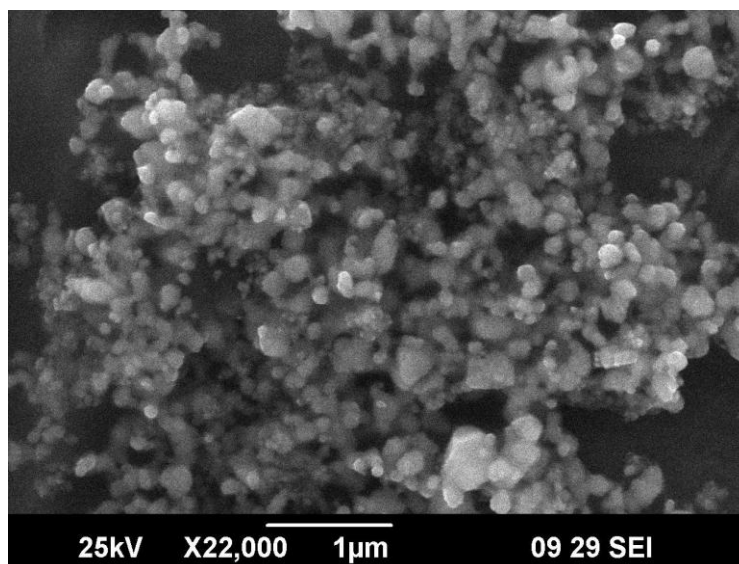


Рис. 43. Микрофотография НЧ серебра, полученных без золотых зародышей

На рис. 42 и 43 приведен спектр поглощения и микрофотография продукта полиольного синтеза без использования зародышей.

Отсутствие в спектрах линий поглощения иона серебра в ближней УФ-области говорит о полном восстановлении ионов серебра. Максимум поглощения ППР этого образца находится при 430 нм.

Аналогичные результаты по синтезу при предварительном внесении соединений серебра в реакционную среду приведены на рис. 36 и 37.

Предварительное введение HAuCl_4 в реакционную среду приводит к образованию золотых зародышей. Таким образом, формируются центры роста, на которых в дальнейшем идет гетерогенный рост с образованием нанопроволок серебра. Золотые зародыши более устойчивы к окислителям и менее подвержены агрегированию по сравнению с серебряными. Кристаллические решетки золота и серебра аналогичны друг другу, поэтому процесс роста по граням для них полностью идентичен.

3.2.4. Влияние времени синтеза

Большинство авторов, использующих полиольный синтез для получения одномерных структур, ведут его не менее часа. При этом, исходное соединение одновалентного серебра вводят в среднем около 30 мин, а затем реакционная среда выдерживается не менее получаса. Процесс имеет свои термодинамические и кинетические характеристики. С целью получения частиц с различными значениями аспект-фактора (отношения длины к диаметру) была проведена серия синтезов в

аналогичных условиях, отличающихся временем введения компонентов и последующей выдержки при высокой температуре. Общее время синтеза сократили до 40 (20) мин. Компоненты вводили в реакционную среду с температурой 160 °С в течение 20 (10) мин, а затем систему выдерживали в данных условиях в течение еще 20 (10) мин.

Снижение времени введения компонентов и последующей выдержки сказывается прежде всего на полноте протекания реакции. Так, в обоих образцах присутствует поглощение в ближней УФ-области (рис. 44, 46), что говорит о том, что не все серебро восстановилось. Поглощение в видимой части спектра содержит две полосы при 390 и 630 нм, что могло бы свидетельствовать о формировании несферических частиц, однако микрофотографии (рис. 45, 47) не подтверждают этого. Длинноволновая полоса поглощения скорее всего принадлежит агрегатам наночастиц. Видимо процесс формирования одномерных объектов носит лавинообразный характер в период между 40 и 60 минутами.

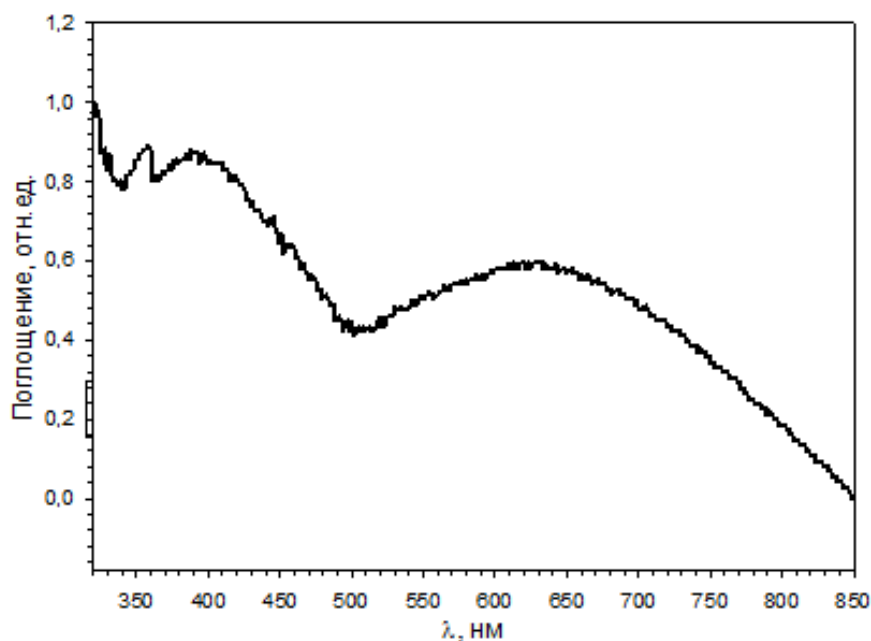


Рис.44. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного за 20 мин.

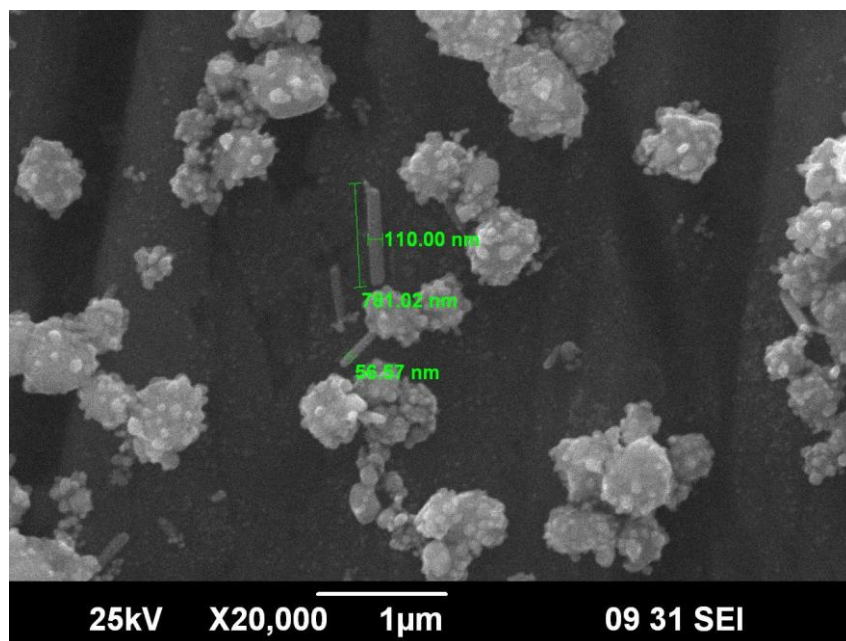


Рис. 45. Микрофотография НЧ серебра, полученных за 20 мин.

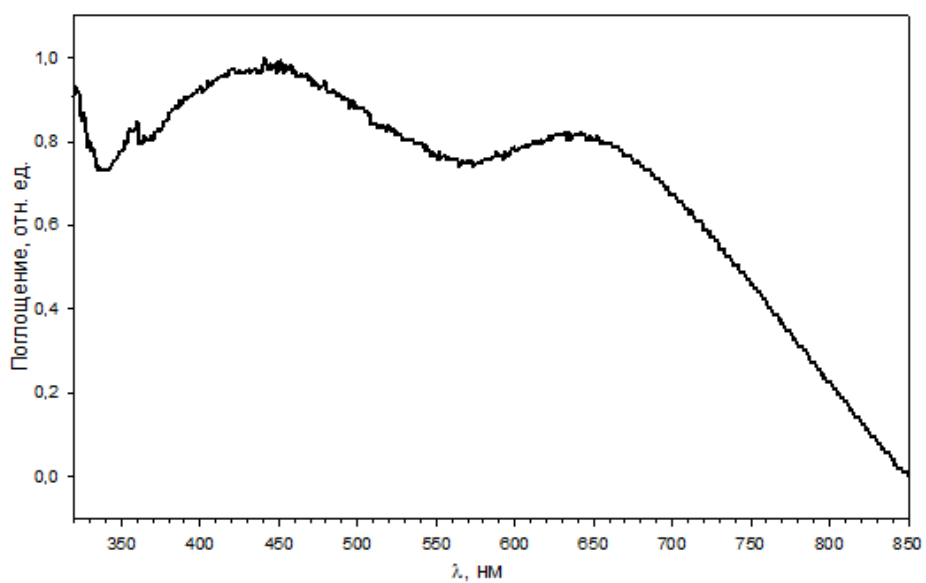


Рис. 46. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного за 40 мин.

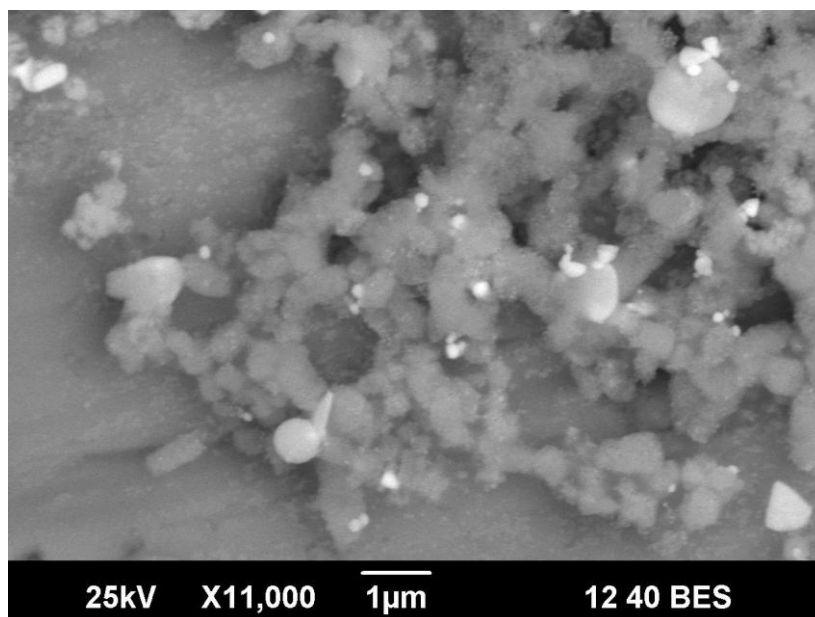


Рис. 47. Микрофотография НЧ серебра, полученных за 40 мин.

3.2.5. Влияние молекулярной массы ПВП на выход несферических частиц

Поливинилпирролидон является важным компонентом в полиольном синтезе, т.к. без него одномерные структуры практически не образуются.

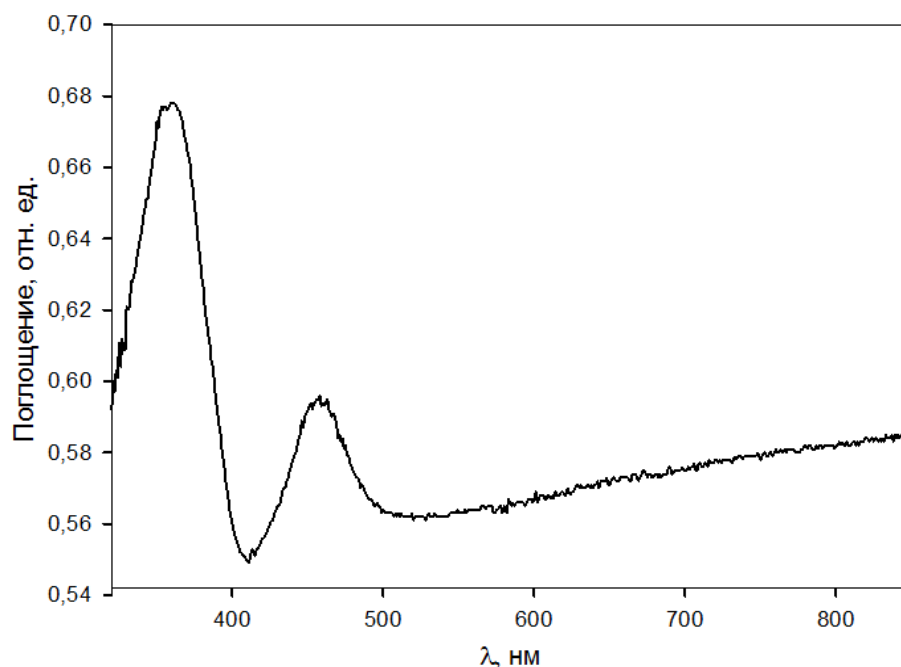


Рис. 48. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного, с использованием ПВП молекулярной массой 10 кДа

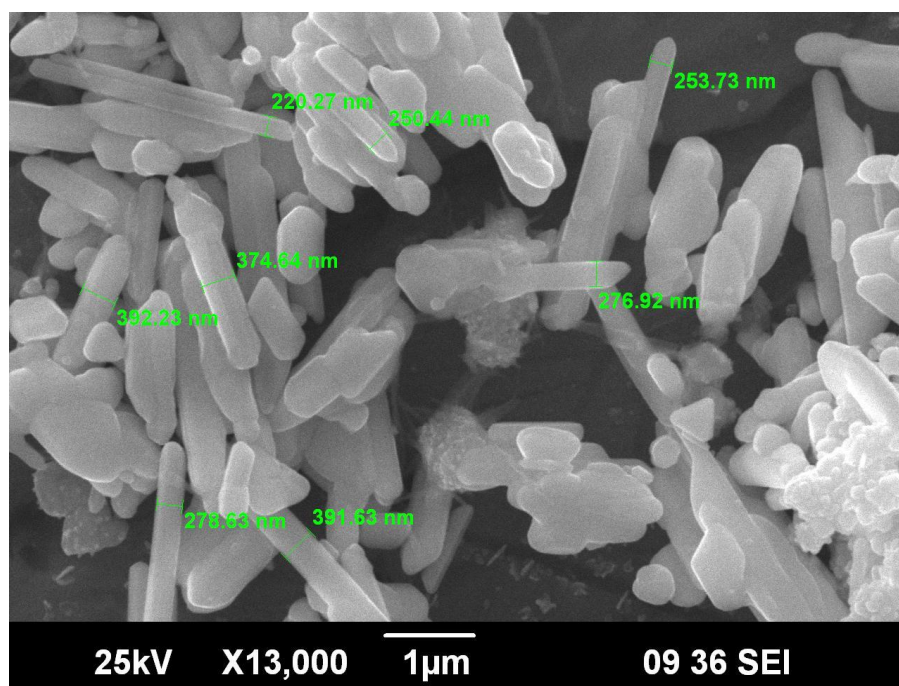


Рис. 49. Микрофотография НЧ серебра, полученных с использованием ПВП молекулярной массой 10 кДа

С целью исследования влияния молекулярной массы ПВП на продукты полиольного синтеза были проведены несколько экспериментов в аналогичных условиях с ПВП различной молекулярной массой (10, 40, 55 кДа). На рис. 48 и 49 приведен спектр поглощения и микрофотография продукта полиольного синтеза с использованием ПВП массой 10 кДа.

В спектре поглощения этого образца присутствуют два пика ППР 360 и 460 нм. Отсутствие восходящего пика поглощения в области 350 нм, что говорит о полном восстановлении ионов серебра. На микрофотографиях наблюдаются одномерные наноструктуры серебра со значительно меньшим аспек-фактором по сравнению с аналогичными синтезами в присутствии ПВП с молекулярной массой 40 или 55 кДа (рис. 50 и 51 соответственно).

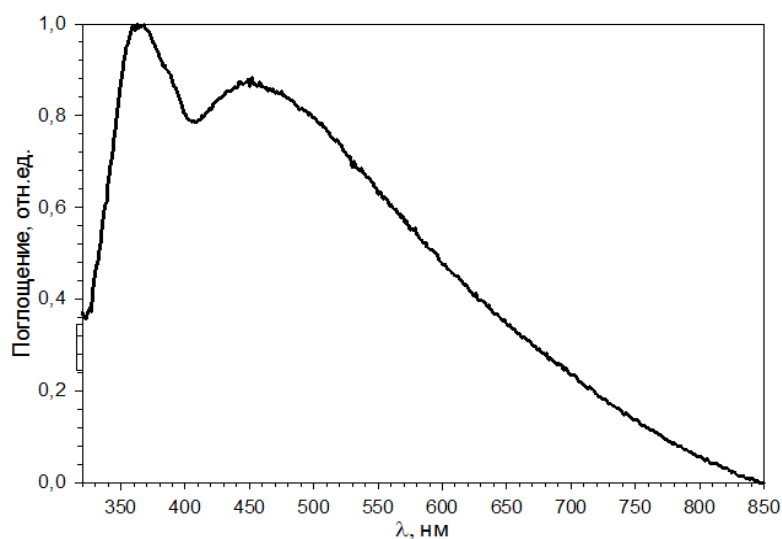


Рис. 50. Спектр коллоида серебра в видимой и УФ области, полученного, с использованием ПВП молекулярной массой 55 кДа

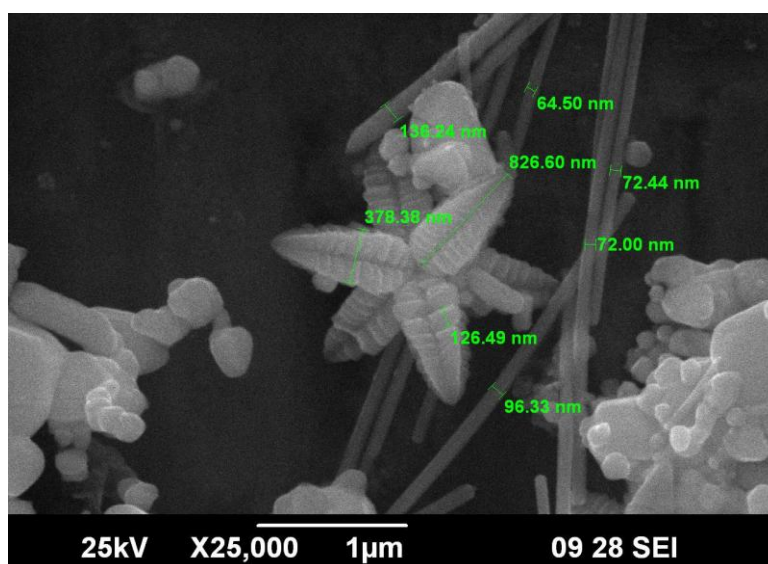


Рис. 51. Микрофотография НЧ серебра, полученных с использованием ПВП молекулярной массой 55 кДа

Повышение молекулярной массы ПВП способствует росту аспект-фактора (табл. 6).

Таблица №6. Влияние мол. массы ПВП на морфологию нанопроволок в полиольном синтезе.

Мол. масса ПВП.	Средний диаметр нанопроволок, нм	Средняя длина нанопроволок, нм	Аспект-фактор
10 кДа	200	1800	9,0
40 кДа	150	2000	13,3
55 кДа	100	2500	25

3.2.6. Седиментационное разделение частиц золей, полученных в условиях полиольного синтеза

Условия полиольного синтеза, используемые нами не позволяют получить с высоким выходом частицы одной определенной геометрии. В то же время существуют препаративные методики, позволяющие их разделять. Одной из таких методик является седиментация. Частицы разной геометрии при движении в вязкой среде обладают различными гидродинамическими параметрами, различие в которых сказывается на кинетике оседания. Путем подбора экспериментальных условий возможно фракционирование частиц не только по размеру, но и по геометрии. Гидродинамическое сопротивление частицы зависит от массы и формы частицы и чем больше масса и меньше поверхность, тем частица легче седиментирует.

Данный метод мы использовали для разделения продуктов полиольного синтеза на фракции и выделения целевого продукта (нанопроволок). Нами была разработана седиментационная схема разделения золей серебра, полученных в ходе полиольного синтеза. Микрофотографии осадков, полученных при седиментации (рис. 52-55) показывают, что фракция, отмеченная в схеме как «осадок 2» существенно обогащена палочкообразными частицами по отношению к исходному образцу.

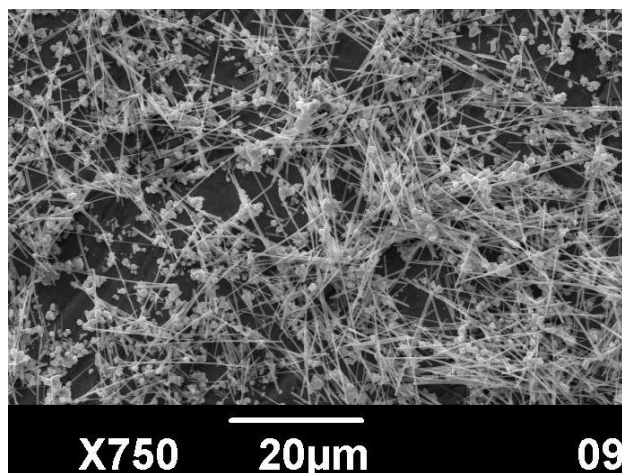


Рис. 52. Микрофотография осадка до фракционирования (Осадок 0)

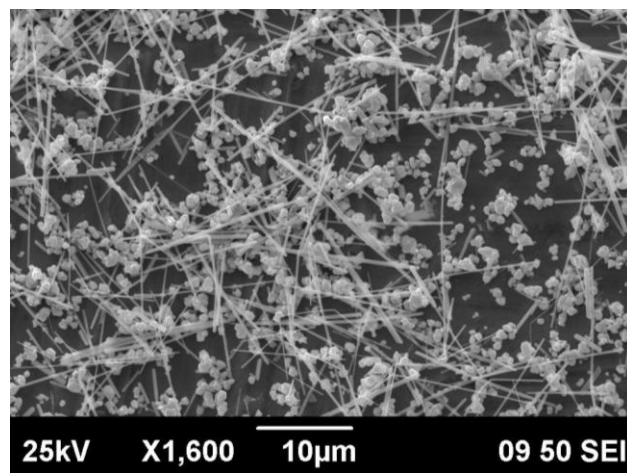


Рис. 53. Микрофотография осадка после центрифугирования на частоте 1000 об/мин, время 2 минуты. (Осадок 1)

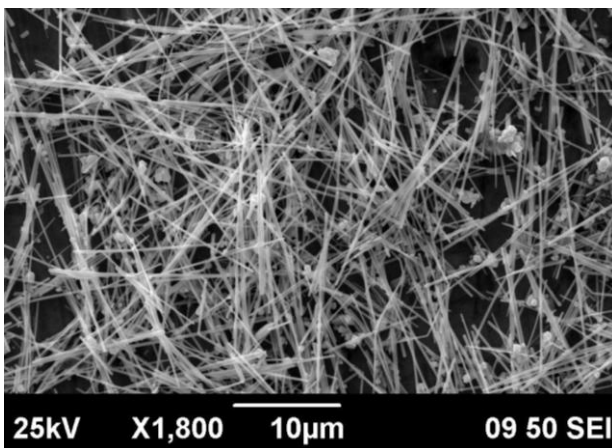


Рис. 54. Микрофотография осадка после центрифугирования на частоте 2000 об/мин, время 2 минуты. (Осадок 2)

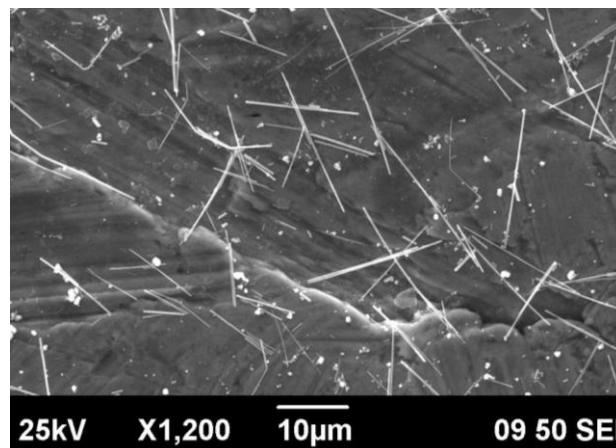


Рис. 55. Микрофотография осадка после центрифугирования на частоте 8000 об/мин, время 10 минуты. (Осадок 3)

Полиольный синтез является эффективным для получения нанопроволок длиной порядка единиц микрон, но не позволяет получать аналогичные объекты меньшей длины. Поэтому для них обычно используются другие методики, в частности анизотропный рост в пространственно неоднородных мицеллярных средах.

3.3. Получение наностержней в мицеллярной среде

Восстановление солей серебра в мицеллярных средах в мицеллярной среде области концентраций ПАВ выше второй критической концентрации мицеллообразования способно приводить к формированию несферических наноагgregатов (см. например [169 - 171]). Использование подобных методик позволяет получать в мягких условиях препаративные количества наночастиц благородных металлов несферической формы с высоким выходом. Однако, первые же попытки их воспроизведения дали отрицательный результат. Например, повторение всех синтетических приемов, описанных в [78] не приводит к желаемому результату. Цвет конечных коллоидов существенно отличается от описанного в литературе, спектр поглощения не содержит длинноволновой полосы, соответствующей продольной моде палочкообразных частиц. Даже для воспроизведения литературных данных и адаптации методик требуется фактически их разработка и оптимизация условий эксперимента.

Подобные синтетические методики основаны на двустадийном синтезе, включающем получение зародышевых частиц и последующий рост на них металлического остова. В ходе первой стадии путем восстановления солей благородных металлов избытком боргидрида натрия в присутствии цитрата натрия формируются

зародышевые частицы. Такие частицы, содержащие в поверхностном слое цитрат, являются метастабильными и должны быть введены во вторую стадию синтеза не позднее пяти часов после получения.

Для контроля процесса формирования наночастиц как на первой, так и на второй стадии синтеза необходим экспресс-метод, позволяющий получать информацию о состоянии системы. Таким методом может быть оптическая спектроскопия в УФ и видимой области. По форме и интенсивности сигнала ППР можно судить об изменениях, происходящих в реакционной среде.

3.3.1. Синтез зародышей

На стадии формирования и роста зародышей параметром, определяющим их качество, является монодисперсность (ширина распределения частиц по размерам). Теоретические и экспериментальные работы в области поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц, в том числе и серебра, дают основания полагать, что в качественном, а иногда и количественном критерием монодисперсности может быть ширина полосы поглощения [172-174]. Известен размерный эффект положения максимума поглощения полосы поверхностного плазмонного резонанса. При наличии в системе частиц, обладающих более широким распределением по размерам, пик поглощения будет более широким по отношению к более монодисперсной системе. В ряде случаев при наличии агрегатов наночастиц из-за межчастичного взаимодействия плазмонов может наблюдаться ассиметризация полосы поглощения в длинноволновой по отношению к максимуму области. В качестве количественных критериев степени монодисперсности частиц могут быть предложены либо ширина пика на половине высоты ($W_{1/2}$), либо Q – фактор, вычисляемый как отношение высоты пика к его ширине на полувывоте (форм. 6):

$$Q = \frac{I}{W_{1/2}} \quad (6)$$

В дальнейшем для контроля процесса наращивания несферических частиц на зародышах может использоваться этот же метод. Для несферических наночастиц кроме коротковолнового поглощения в области 400 – 420 нм в спектре поглощения появляются дополнительные длинноволновые полосы, положение которых коррелирует с аспект-фактором наночастиц. Наличие, положение, ширина, отношение интенсивностей полос может служить источником информации о геометрии формирующихся наночастиц.

3.3.2. Оптимизация методики получения зародышевых частиц

При получении золя зародышевых частиц по методике, описанной в [78], с использованием воды, дистиллированной на воздухе, его цвет, и, главное, агрегационная устойчивость от синтеза к синтезу существенным образом изменяются. К тому же использование данных золь зародышей не приводит к продуктам, имеющим в спектре поглощения второй длинноволновой полосы. В литературе, посвященной полиольному синтезу серебряных наностержней, описан факт существенного влияния соединений железа на геометрию формирующихся частиц [175]. Авторы такого рода влияние ассоциируют с кислородом, адсорбированным на поверхности частиц. Если адсорбированный кислород оказывает столь существенное влияние на продукты синтеза и в нашем случае, то необходимо исключить его присутствие во всех реакционных смесях.

Более подробно результаты опубликованы в работе [176].

3.3.3. Влияние кислорода на процесс формирования зародышевых частиц

Для выявления влияния присутствия адсорбированного кислорода аналогичные трансформации исходных компонентов проведены в аэробных и анаэробных условиях. Для этого использована дистиллированная вода, перегазированная в токе аргона, все синтетические манипуляции проводились таким образом, чтобы минимизировать возможность попадания даже следовых количеств кислорода в реакционную массу. В случае проведения реакции синтеза зародышевых частиц в анаэробных условиях цвет и агрегационная устойчивость золь существенно образом отличались от аналогов, полученных традиционным способом на воздухе.

Спектры поглощения золь, полученных в разных условиях, отличаются друг от друга (рис. 56). Полоса поглощения золя, полученного в инертной атмосфере, уже и симметричнее аналогичного, синтезированного на воздухе. Для последнего наблюдается ее ассиметризация в области 400 – 600 нанометров, что связано, скорее всего, с процессом образования агрегатов. Видимо похожая трансформация происходит и в золе, полученном в анаэробных условиях за время, необходимое для приготовления образца и съемки спектра, что выражается в некотором искажении полосы поглощения.

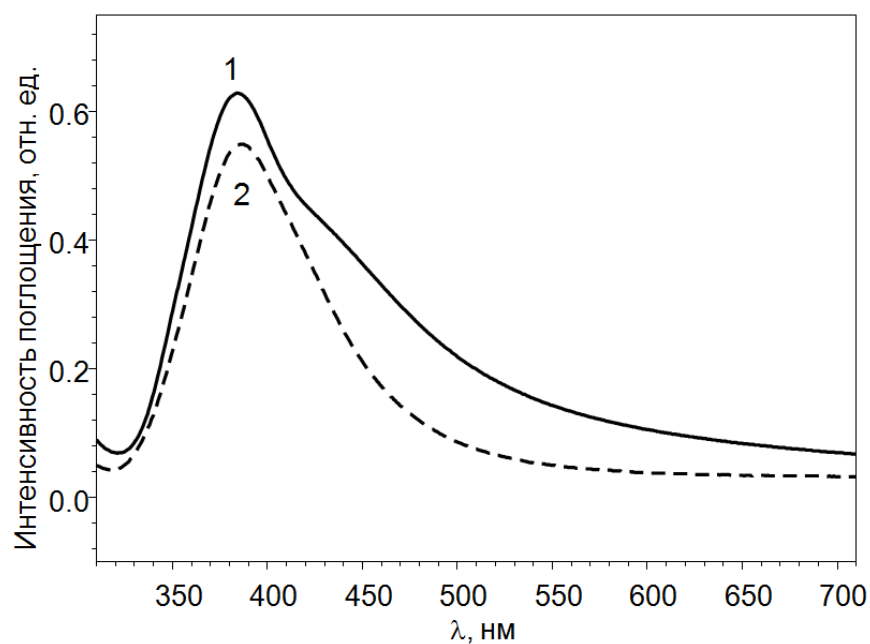


Рис. 56. Спектры поглощения золей зародышевых наночастиц серебра. 1 – золь, полученный на воздухе, 2 – золь полученный в инертной атмосфере.

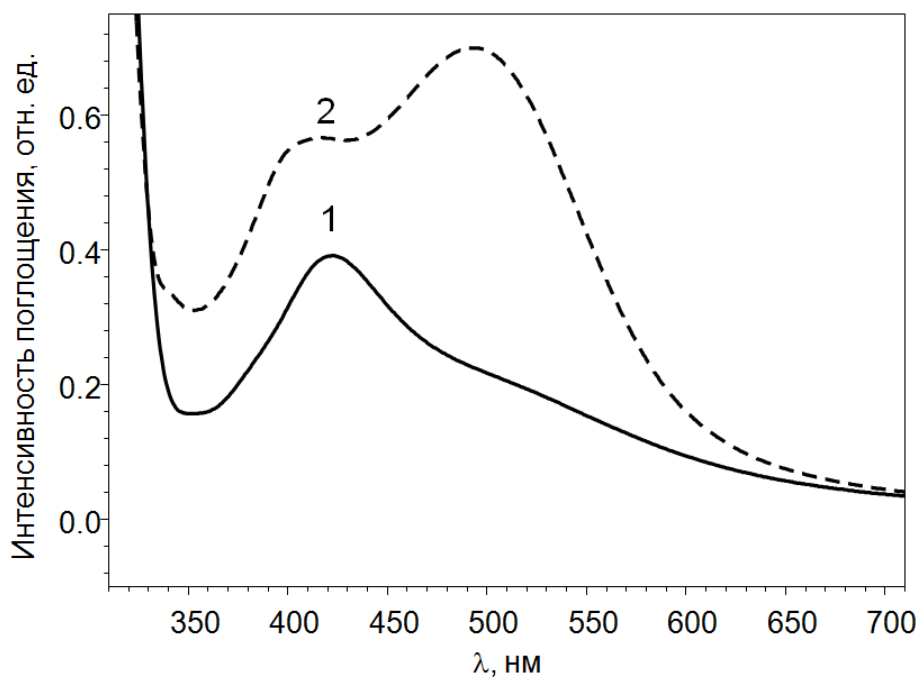


Рис. 57. Спектры поглощения золей конечных продуктов, полученных с использованием зародышевых наночастиц серебра. 1 – золь, полученный на воздухе, 2 – золь полученный в инертной атмосфере.

Использование золя зародышей, полученного в инертной атмосфере, во второй стадии синтеза анизотропных наночастиц приводит к конечному продукту, имеющему в длинноволновой области вторую полосу поглощения (рис.57). Этот факт может

свидетельствовать о наличии в конечном продукте ощутимого количества несферических частиц.

3.3.4. Влияние введения золота на воспроизводимость получения зародышевых частиц

Выход несферических частиц серебра в условиях полиольного синтеза существенным образом возрастает при введении в исходную реакцию массу небольших количеств соединения золота [177, 177]. Если эта тенденция носит общий характер, то введение соединений золота должно сказываться на качестве зародышевых частиц и, в свою очередь на формировании конечных несферических наночастиц. Для проверки этой гипотезы в анаэробных условиях была синтезирована серия аналогичных образцов золь зародышевых частиц с различным содержанием золота в интервале 0 – 20 % мол.).

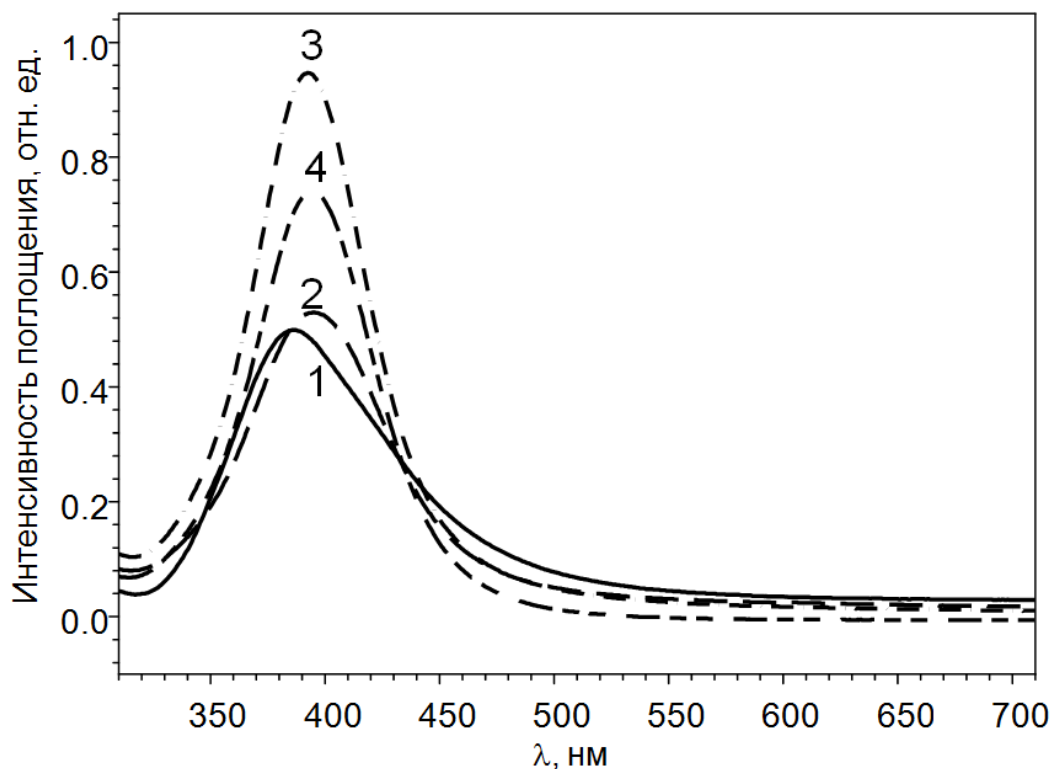


Рис. 58. Спектры поглощения золь зародышевых биметаллических золото-серебряных наночастиц. Содержание золота: 1 – 0; 2 – 0,33; 3 – 0,5; 4 – 2,5 % мол.

Действительно, оказалось, что введение в среду соединений золота оказывает влияние на качество зародышей, особенно в области низких содержаний. Спектры поглощения золь зародышей содержат симметричную полосу поглощения (Рис. 58), при

этом ее Q – фактор проходит через максимальное значение в области содержания золота около 0,5 % мол. (рис. 59). Дополнительным подтверждением влияния содержания золота на свойства зародышевых частиц является их распределение по размерам (Рис. 60). В области оптимальных концентраций золота максимум распределения находится в области меньших размеров, а само распределение уже по отношению к аналогичной монометаллической серебряной системе. Кроме того, ζ -потенциал биметаллических зародышевых частиц выше по модулю (-39,1 мВ) по отношению к монометаллической (-28,5 мВ), что говорит о бóльшей коллоидной устойчивости первой.

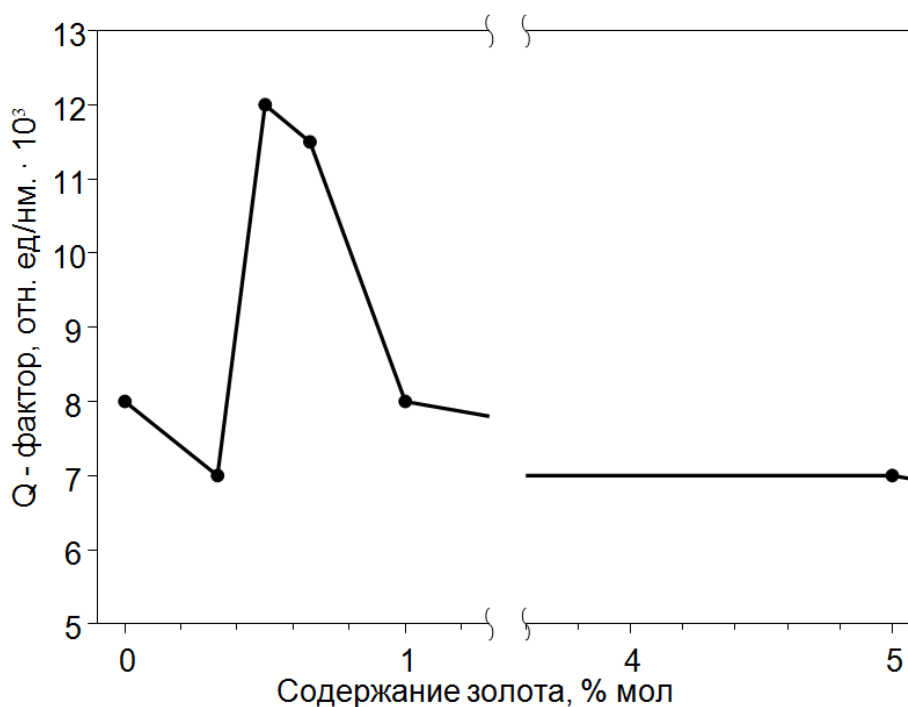
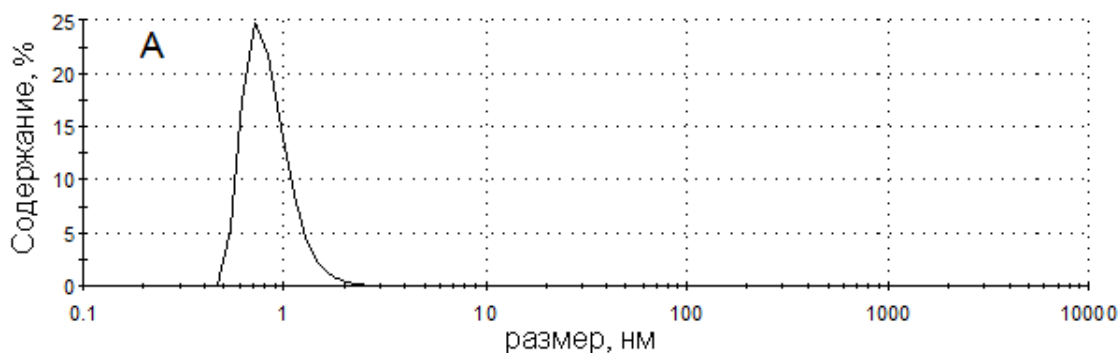


Рис. 59. Зависимость Q – фактора от содержания золота в зародышевых частицах.



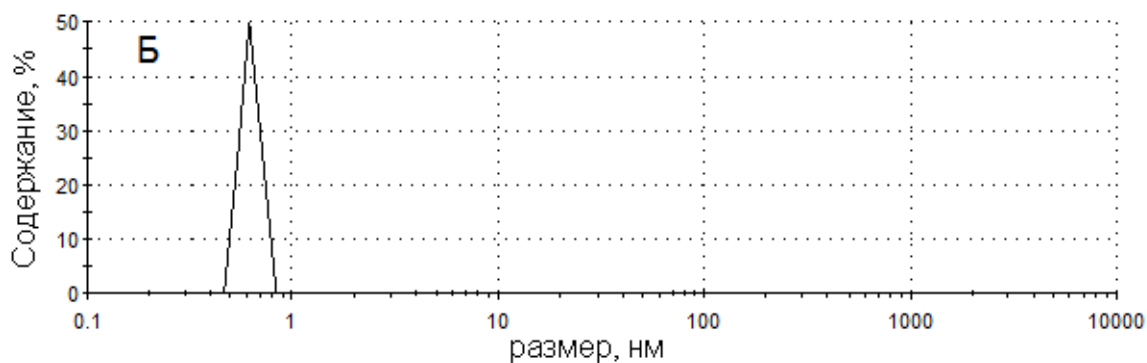


Рис. 60. Распределение частиц по размерам золь зародышевых частиц: А – серебряные монометаллические частицы; Б – золото–серебряные биметаллические частицы (содержание золота 0,5 % мол.).

Таким образом, представленный экспериментальный материал позволяет сделать заключение о том, что на стадии получения зародышей критическими являются два фактора: наличие кислорода в системе и содержание золота в серебряных зародышевых частицах.

3.3.5. Оптимизация концентрации исходных веществ при формировании зародышевых частиц

Монометаллические серебряные зародышевые наночастицы по отношению к золотосеребряным биметаллическим более склонны к формированию агломератов. Скорее всего, на этот процесс кроме состава оказывает влияние и объемная концентрация зародышевых частиц. Под этим термином следует понимать число частиц, приходящихся на единицу объема. Этот параметр непосредственным образом связан с концентрацией веществ, составляющих исходную реакционную смесь. Процесс агломерации зародышевых частиц может быть зафиксирован по факту асимметризации пика поглощения поверхностного плазмонного резонанса в длинноволновой по отношению к максимуму области и по уменьшению значений Q – фактора.

В стандартной методике получения зародышей исходная реакционная смесь содержит 3 мкмоль соединений серебра для монометаллических или серебра и золота для биметаллических наночастиц. Для определения оптимальных концентраций исходных веществ была проведена серия экспериментов, в которых молярное соотношение компонентов исходной реакционной смеси оставалось неизменным, но абсолютное количество соединений изменялось кратно с коэффициентами 1, 2, 4, и 8 для серебряных и

1 и 2 для золото-серебряных зародышевых частиц. Качественный вид спектров продуктов синтеза приведен на рис. 61 и 62 для обеих систем.

В монометаллических системах во всех образцах проявляется явная асимметризация пика поглощения, связанная с агрегацией частиц (Рис. 61). При этом нет явной тенденции изменения Q – фактора, который для всех образцов находится в интервале от 7 до 10.

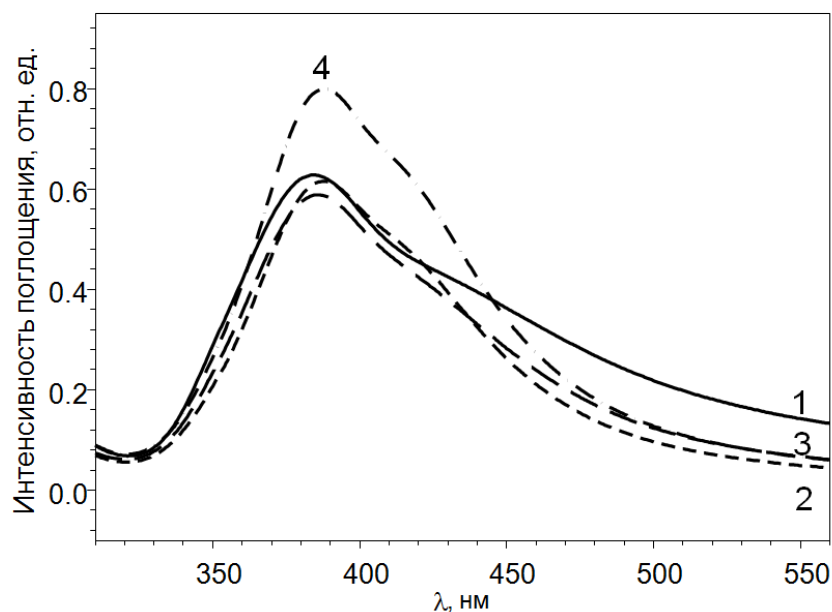


Рис. 61. Спектры поглощения золь зародышевых серебряных частиц. Исходное содержание соединения серебра: 1 – 3; 2 – 6; 3 – 12; 4 – 24 мкмоль.

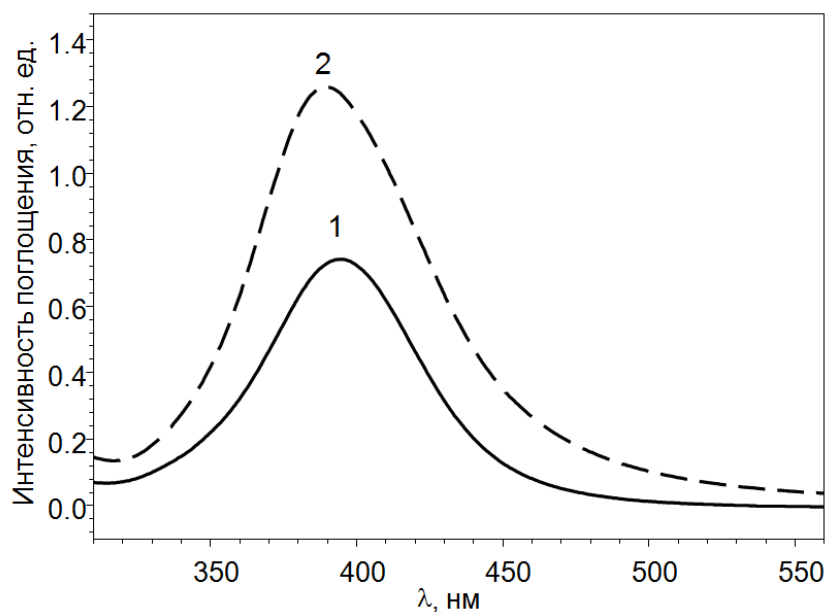


Рис. 62. Спектры поглощения золь зародышевых золото-серебряных частиц. Исходное суммарное содержание соединений золота и серебра: 1 – 3; 2 – 6 мкмоль.

В спектрах поглощения биметаллических зародышей (Рис. 62) такой асимметризации не происходит. Q – фактор для этих систем с повышением содержания исходных веществ в реакционной смеси вдвое с 3 до 6 мкмоль снижается с 12 до 9. Уменьшение исходного количества вводимых веществ приводит к недостаточности золь зародышей для осуществления процесса наращивания остова наночастиц на второй стадии. Поэтому оптимальным содержанием исходных соединений металлов нами выбрано значение 3 мкмоль.

3.3.6. Синтез биметаллических зародышей с использованием соединений золота (I)

При замене золотохлористоводородной кислоты на дитиосульфатоаурат (I) натрия наблюдается образование полидисперсных агрегатов в диапазоне мольных соотношений золота к серебру от 0,5% до 20%. Коллоид имеет характерную серую окраску, что свидетельствует об отсутствии зародышевых наночастиц.

3.3.7. Механизм образования зародышей

Процесс образования серебряных зародышей разделяется на стадию формирования металлических кластеров в гомогенной среде и последующую стадию роста сформировавшихся кластеров.

На первой стадии ионы серебра образуют соединение $AgVH_4$, скоростью разложения которого определяется общая скорость восстановления и образования кластеров [179]. После восстановления ионов серебра в гомогенной среде образуется высокоактивные атомы серебра, образующие кластеры. Оценочная константа реакции образования новой фазы $k_v = 0,014 \pm 0,003 \text{ мин}^{-1}$ [179].

Стадия восстановления ионов серебра на образовавшихся кластерах характеризуется большей константой реакции $k_s = 0,08 \pm 0,003 \text{ мин}^{-1}$ [180]. Наблюдается автокаталитический процесс, т.к. продукты реакции играют роль катализатора этой же реакции. Это связано с тем, что с образованием кластеров преодолевается потенциальный барьер формирования новой фазы.

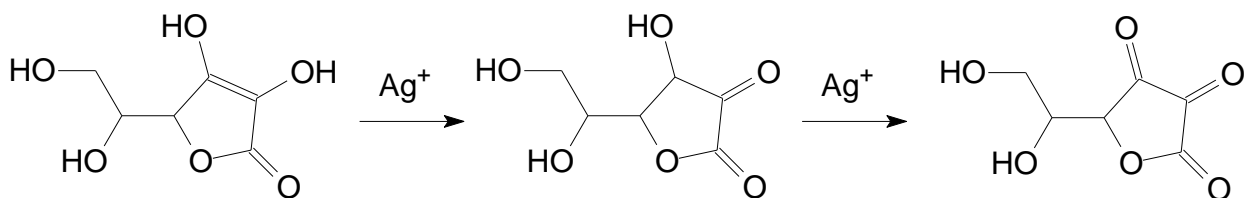
При сопоставлении стандартных потенциалов серебра (I) и золота (III), равных $E^0(Ag^+) = 0,799 \text{ В}$ и $E^0(Au^{3+}) = 1,498 \text{ В}$, соответственно, можно предположить, что соединение золота в первую очередь начнет восстанавливаться. С другой стороны стоит

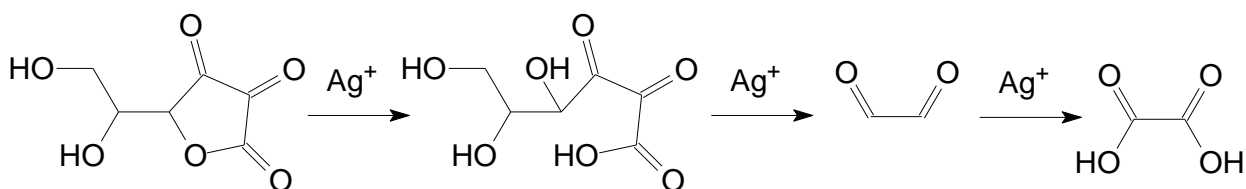
учесть то, что у аниона тетрахлороаурата должны наблюдаться большие кинетические ограничения, т.к. восстановление иона Au^{3+} , по видимому, будет протекать через большее число стадий по сравнению с восстановлением иона Ag^+ . Помимо вышеуказанного фактора также должно наблюдаться отталкивание одноименных зарядов аурата (AuCl_4^-) и боргидрида (BH_4^-), что будет препятствовать восстановлению золота. Данные предположения подтверждаются литературными данными по кинетике восстановления золота. Так, константа реакции восстановления тетрахлороаурат-ионов на поверхности золота равна $k_s = 0,016 \pm 0,1 \text{ мин}^{-1}$, что в 5 раз меньше аналогичной реакции восстановления ионов серебра [181].

На основе данных по кинетике можно предположить механизм образования биметаллических зародышей. На стадии образования новой фазы формируются кластеры серебра, на которых идет последующее восстановление ионов серебра и золота. При этом тетрахлороаурат-ион может сорбироваться на поверхности положительно заряженных кластеров из-за отрицательного заряда и специфического сродства к серебру, и тем самым дополнительно стабилизировать растущие зародыши. Далее сорбированные ионы золота восстанавливаются на поверхности кластера с образованием биметаллического зародыша.

3.4. Получение несферических наночастиц серебра в мицеллярной среде

Основной процесс роста наночастиц осуществляется в мицеллярной среде, содержащей катионный ПАВ, такой как бромид цетилтриметиламмония в области выше второй критической концентрации мицеллообразования путем восстановления соединений одновалентного серебра аскорбиновой кислотой при комнатной температуре на специально синтезированных зародышах. Данная реакция имеет свои особенности, связанные с химической трансформацией веществ, условиями проведения реакции. Наиболее вероятной представляется следующая схема последовательных превращений аскорбиновой кислоты, конечным продуктом которой является щавелевая кислота.





Последние стадии этого процесса аналогичны окислению этиленгликоля ионами серебра, являющегося химической основой полиольного синтеза – одного из наиболее часто используемого метода получения палочкообразных металлических наночастиц благородных металлов [183].

Несмотря на наличие восстановителя в реакционной среде, процесс восстановления протекает не до конца и по данным РФЭС поверхность наночастиц частично окислена (рис. 63).

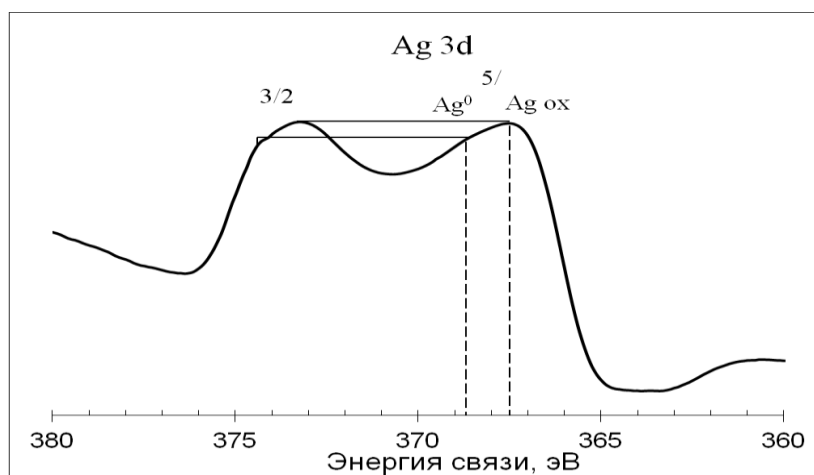


Рис 63. Спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наночастиц серебра по серебру, полученных мицеллярным синтезом.

Более подробно результаты по исследованию анизотропного роста в мицеллярной среде опубликованы в работе [182].

3.4.1. Влияние концентрации внесенных зародышей на формирование несферических наночастиц

Одним из ключевых факторов, определяющих форму и размер наночастиц, является соотношение количеств внесенных зародышей и соли серебра.

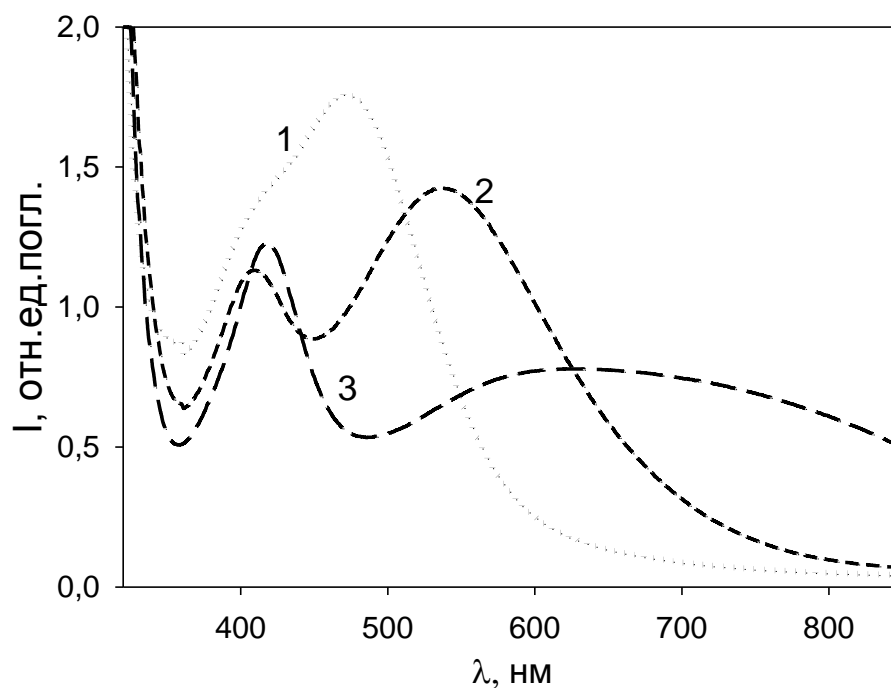


Рис. 64. Спектр наностержней серебра в в видимой и УФ области, полученных в мицеллярной среде с разным объемом внесенных зародышей: 1 – 1 мл; 2 – 0,25 мл; 3 – 0,03 мл. Через 20 мин. после синтеза.

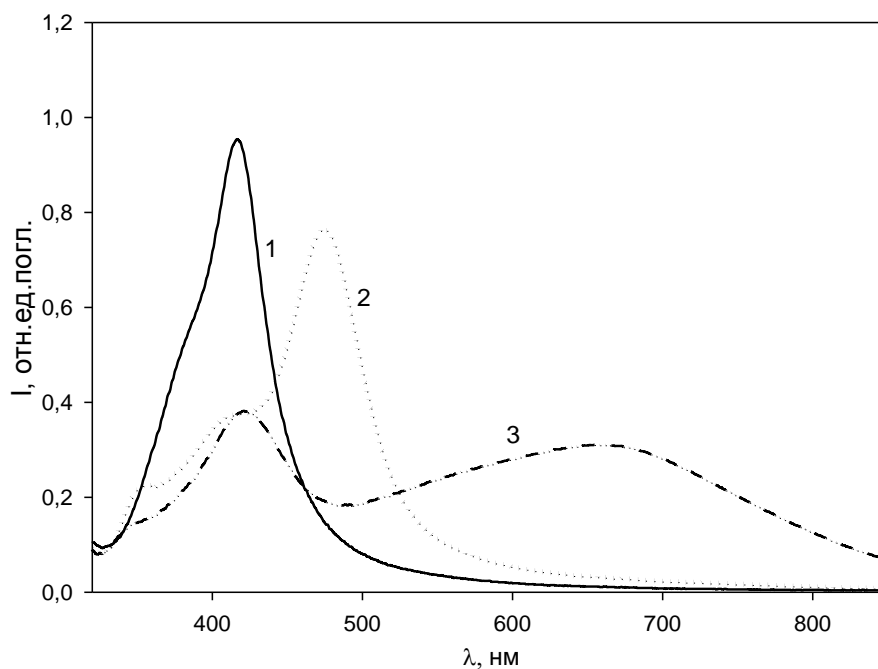
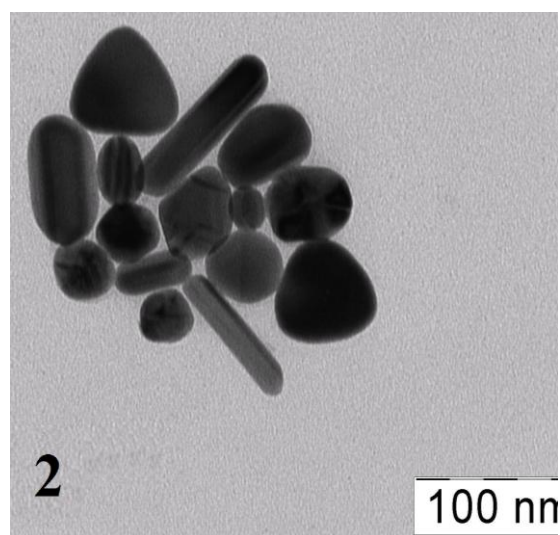
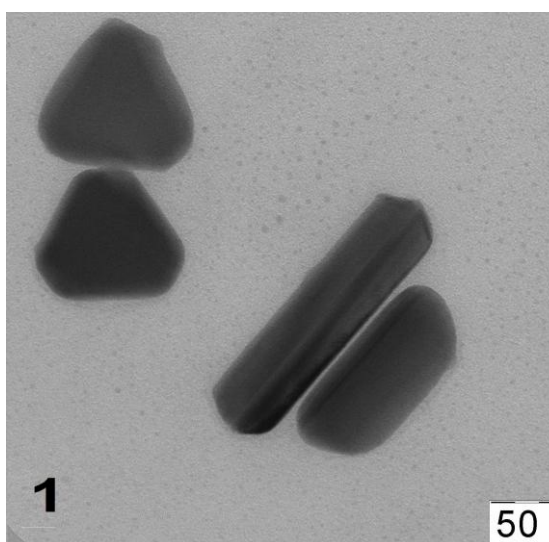


Рис. 65. Спектр наностержней серебра в в видимой и УФ области, полученных в мицеллярной среде с разным объемом внесенных зародышей: 1 – 1 мл; 2 – 0,25 мл; 3 – 0,03 мл. Через 24 часа после синтеза.

Увеличение концентрации зародышей и уменьшение концентрации соли серебра приводит к уменьшению аспект-фактора (формируются более короткие наночастицы). И, наоборот, при уменьшении концентрации зародышей и увеличении концентрации соли серебра формируются частицы с бóльшим аспект-фактором. Так, на спектральных кривых золь наностержней на рис. 64 наблюдаются два пика ППР: коротковолновый в области 420 нм и длинноволновый в области 440 (1 мл), 490 (0,5 мл), 520 (0,25 мл), 580 (0,125 мл), смещающийся в длинноволновую область с уменьшением концентрации зародышей по отношению к постоянной концентрации ионов серебра (0,25 мМ). У двух последних образцов второй пик выражен слабо, возможно, из-за низкой концентрации целевого продукта. Также в ближней УФ области наблюдается еще один пик, что свидетельствует о наличии невосстановленных ионов серебра в реакционной среде.

На спектрах золь наностержней через сутки после синтеза на рис 65 также наблюдаются два пика ППР: в области 420 нм и 440 (1 мл), 460 (0,5 мл), 490 (0,25 мл), 560 (0,125 мл). В двух последних образцах второй пик выражен слабо, возможно из-за низкой концентрации целевого продукта. Во все серии образцов наблюдается зависимость между уменьшением концентрации зародышей в реакционной среде и сдвигом второго пика ППР в длинноволновую область, и, следовательно, ростом аспект-фактора, что подтверждается данными микроскопии (рис. 66). Отсутствие характерного поглощения в ближней УФ-области свидетельствует о полном восстановлении ионов серебра в реакционной среде.



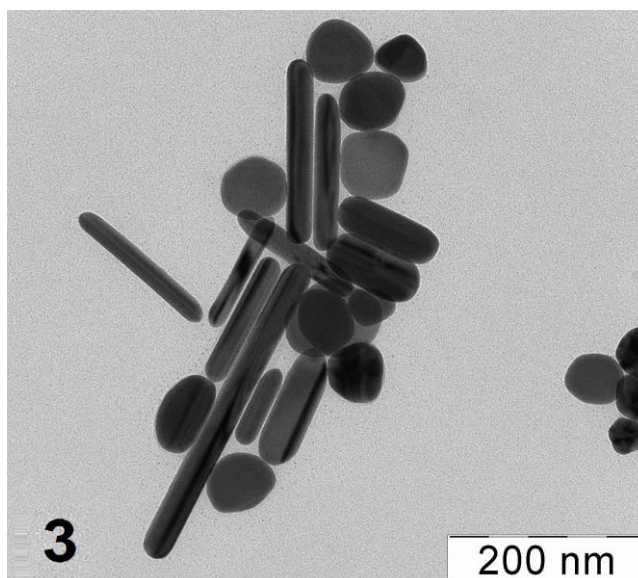
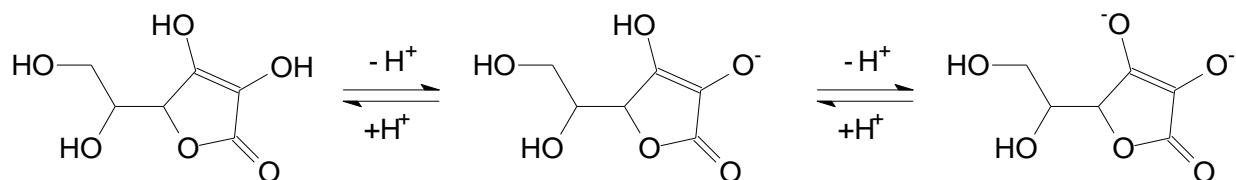


Рис. 66. Микрофотографии наностержней серебра через 24 часа после синтеза: 1 – 1 мл, 2 – 0,25 мл, 3 – 0,03 мл зародышей.

С уменьшением концентрации зародышей растет аспект-фактор наностержней. Данную особенность синтеза можно эффективно использовать для получения наностержней серебра с нужной геометрии.

3.4.2. Влияние pH на процесс восстановления ионов серебра

Восстановление соединений серебра аскорбиновой кислотой имеет свои особенности. На начальных стадиях окисления аскорбиновой кислоты происходит трансформация спиртовых енольных фрагментов, непосредственно связанных с гетероциклическим фрагментом, до соответствующих карбонильных производных. Аскорбиновая кислота способна к двухступенчатой диссоциации:



Константы диссоциации (pK_a) этих ступеней составляют 4,1 (24° С вода) и 11,79 (16° С вода) соответственно [184]. Известно, что реакция восстановления иона серебра фенолами гораздо эффективнее проходит в щелочной среде за счет образования фенолят-ионов, обладающих более высокой реакционной способностью [185, 186].

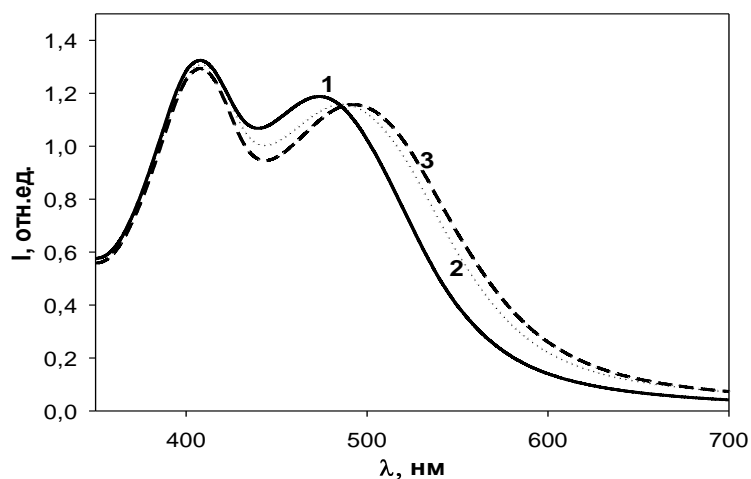


Рис. 67. Спектры поглощения зольей несферических наночастиц серебра, полученных при различных значениях рН реакционной среды. 1 – рН = 12,5; 2 – рН = 12; 3 – рН = 11,8.

Реакция восстановления ионов серебра аскорбиновой кислотой проводилась в интервале рН 11,8-12,5, чтобы обеспечить формирование дианиона аскорбиновой кислоты. Изменение рН в этом интервале незначительно сказывается на положении второго максимума поглощения (рис. 67). В дальнейшем стандартное значение рН при проведении реакции составляло 12.

3.4.3. Влияние концентрации исходного соединения серебра на формирование несферических наночастиц

Для определения влияния исходного соединения серебра в аналогичных условиях были синтезированы образцы несферических наночастиц, соответствующие концентрации исходной соли серебра 0,5; 1 и 2 мМ. Спектры поглощения этих образцов приведены на рис. 68.

С увеличением концентрации исходного соединения серебра происходит увеличение интенсивности второй интенсивной полосы поглощения и сдвиг ее максимума в длинноволновую область. Это свидетельствует о росте аспект-фактора частиц. Нами выбрано среднее значение этого параметра и в дальнейшем реакция наращивания остова несферических наночастиц проводилась при концентрации исходного соединения серебра 1 мМ.

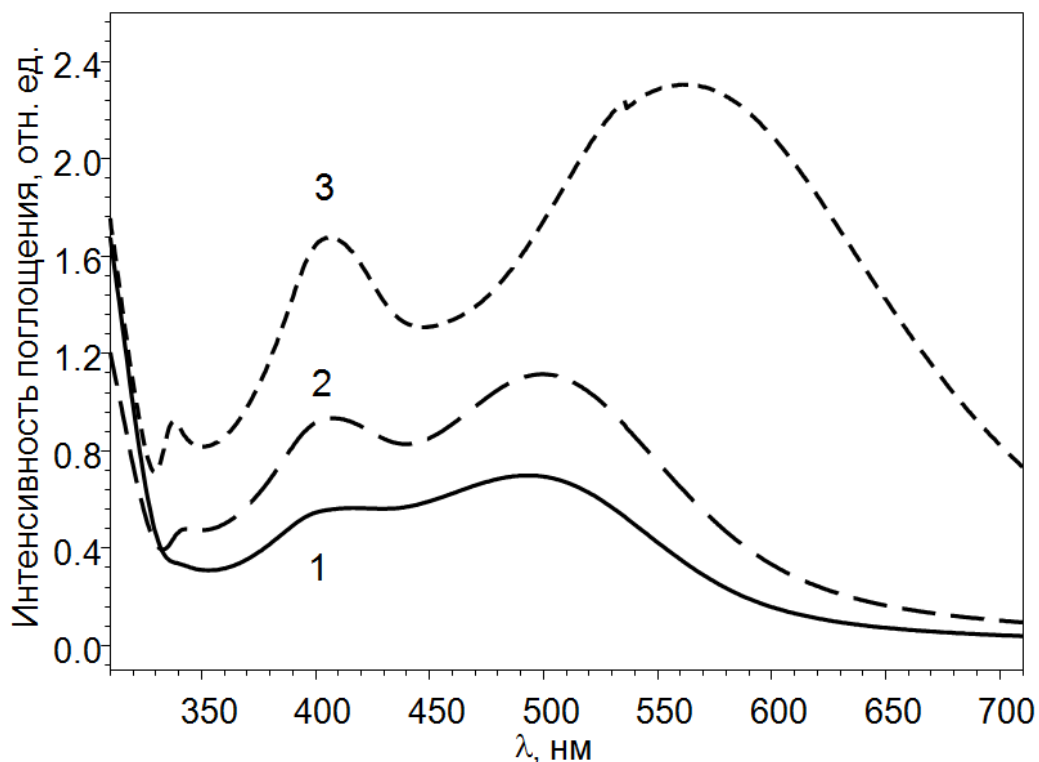


Рис. 68. Спектры поглощения золь несферических наночастиц серебра, полученных при различных концентрациях исходного соединения серебра. 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2 мМ.

3.4.4. Влияние концентрации аскорбиновой кислоты на формирование несферических наночастиц

Окисление аскорбиновой кислоты, схема которого представлена выше, условно можно разделить на два процесса: а) трансформация внешних функциональных групп, например, формирование карбониллов из спиртов (точнее енолятов) и б) разрушение остова молекулы, связанное с размыканием гетероцикла, фрагментацией линейных участков. Каждая стадия имеет свои термодинамические и кинетические характеристики, являющиеся функциями концентрации.

Для исследования влияния концентрации аскорбиновой кислоты на формирование несферических серебряных наночастиц была проведена серия экспериментов с различным содержанием ее в исходной реакционной смеси: 5, 10 и 20 мМ. Спектр поглощения образца с низкой концентрацией аскорбиновой кислоты (5 мМ) существенным образом отличается от аналогов, полученных для средних (10 мМ) и высоких (20 мМ) значений этого параметра (рис. 69). Вместе с тем, спектры двух последних образцов практически идентичны. Возможное объяснение данному эффекту может состоять в том, что в первом

образце происходит более глубокое окисление аскорбиновой кислоты, сказывающееся на аспект-факторе формирующихся несферических наночастиц. Этот фактор нивелируется в области более высоких концентраций. Дальнейшие эксперименты проводились при фиксированном значении концентрации аскорбиновой кислоты в исходной реакционной смеси равной 10 мМ.

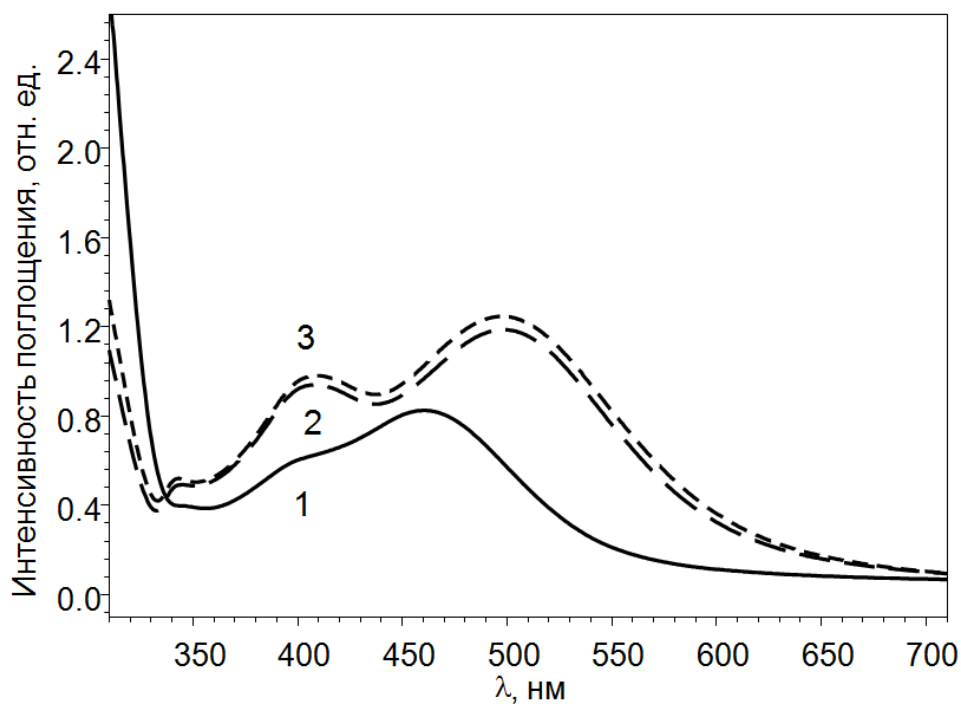


Рис. 69. Спектры поглощения зольей несферических наночастиц серебра, полученных при различных концентрациях аскорбиновой кислоты в исходной реакционной смеси: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20 мМ.

3.4.5. Влияние концентрации ПАВ на формирование несферических наночастиц

Для некоторых поверхностно-активных соединений, например бромида цетилтриметиламмония, может существовать несколько критических концентраций мицеллообразования (ККМ) [187]. Первая ККМ соответствует образованию сферических мицелл, вторая и последующие – их трансформации в мицеллы другой геометрии: цилиндрические, плотноупакованные гексагональные, кубические и прочие (рис. 70). Значение первой ККМ для бромида цетилтриметиламмония в воде при комнатной температуре составляет величину порядка 1 мМ [188]. Вместе с тем, при комнатной температуре в области выше первой ККМ водный раствор ЦТМАБ на уровне концентраций порядка десятых долей моля на литр достигает состояния насыщения и

система из квазигомогенной становится гетерогенной. В области квазигомогенности остается открытым вопрос: происходит ли формирование анизотропных мицеллярных сред при этом?

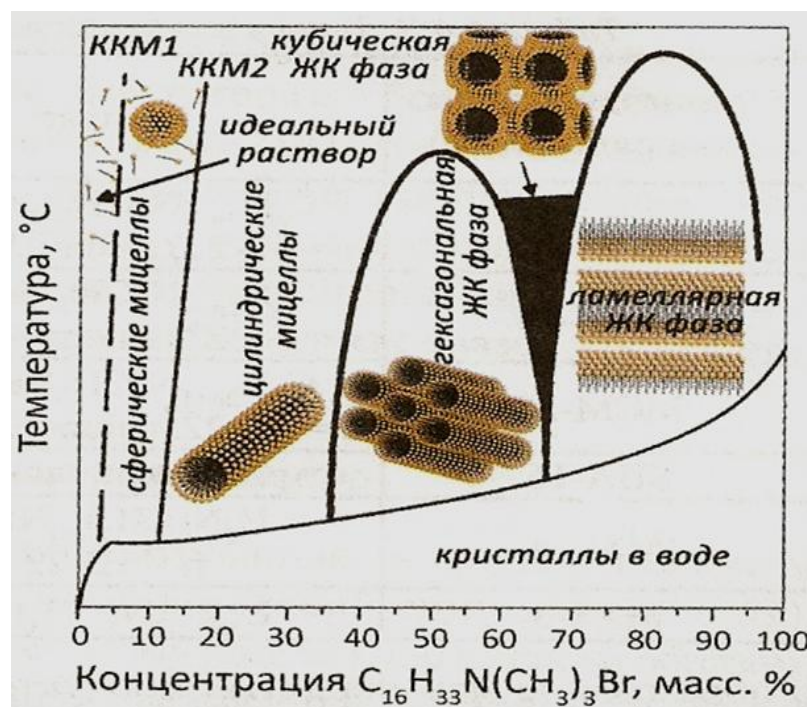


Рис. 70 Схематическая фазовая диаграмма системы $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br - H_2O$ [185].

С целью исследования влияния этого фактора была синтезирована серия золей серебряных наночастиц с различной концентрацией ЦТМАБ в исходной реакционной смеси. Спектры поглощения этих золей представлены на рис. 71.

В области средних (60 и 80 мМ) концентраций ЦТМАБ не происходит существенных изменений в спектрах поглощения. Положение, форма, ширина полос поглощения, отношение их интенсивностей для аналогичных образцов изменяются незначительно. В то же время, повышение концентрации ПАВ приводит к уменьшению интенсивности длинноволновой по отношению к коротковолновой полосы, сдвигу ее влево. Это может свидетельствовать о формировании частиц с меньшим аспект-фактором, что, в свою очередь, связано с перестройкой структуры реакционной среды, преобразованием геометрии мицелл.

В дальнейшем эксперименты по получению несферических наночастиц серебра проводились при концентрации ПАВ равной 80 мМ.

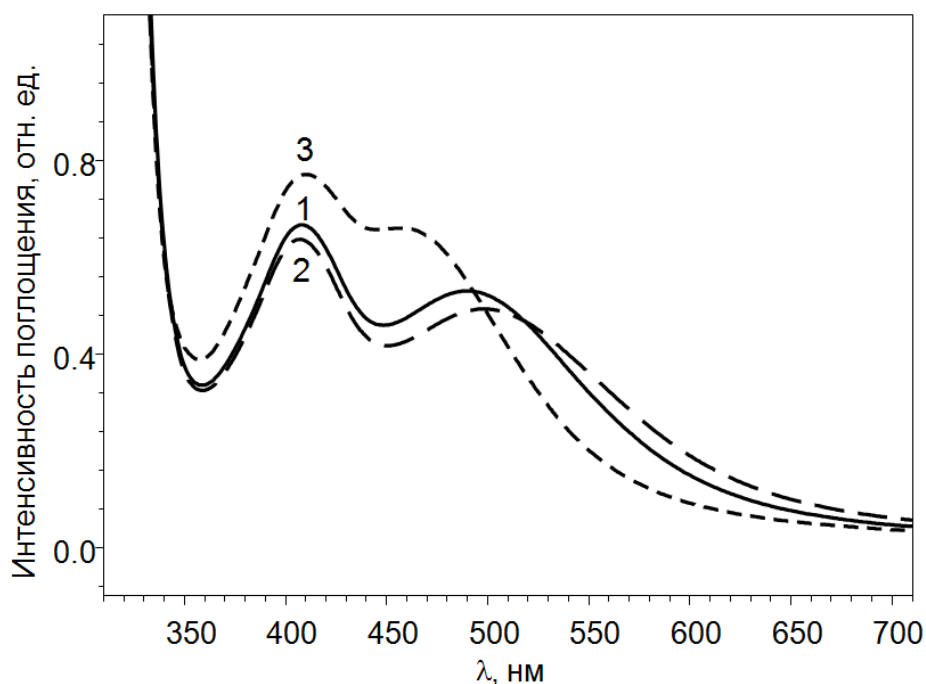


Рис 71. Спектры поглощения зольей несферических наночастиц серебра, полученных при различных концентрациях бромиде цетилтриметиламмония в исходной реакционной смеси: 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100 мМ.

3.4.6. Влияние противоиона катионного ПАВ на процесс роста наночастиц

Как правило, влияние противоиона ПАВ на процесс роста и формирования не рассматривается, при этом в методиках приводятся методы синтеза с применением бромиде ЦТМА. В реакционной среде ЦТМАБ с серебром образуется коллоид бромиде серебра:



Данный процесс неизбежно оказывает влияние на формирование металлоколлоида. Так, стандартный окислительный потенциал для бромиде серебра ($E^0 = 0,138 \text{ В}$) и стандартный окислительный потенциал для ионов серебра (I) ($E^0 = 0,799 \text{ В}$) различаются на 0,661 В. Помимо этого стоит учитывать низкую концентрацию свободных ионов серебра из-за малого значения произведения растворимости AgBr ($\text{PP}_{(\text{AgBr})} = 5,4 \cdot 10^{-13}$) и селективную сорбцию бромид-ионов на формирующихся наночастицах. Также противоионы катионных ПАВ, таких как ЦТМА могут влиять на значения ККМ и тем самым существенно изменять поведение ПАВ в системе и строение мицеллярной среды.

Для выявления влияния бромид-иона на восстановление серебра в мицеллярной среде была выполнена серия экспериментов с переменной концентрацией бромид-иона по отношению к хлорид- и нитрат-ионам. При этом суммарная концентрация противоионов была постоянной $C = 80$ мМ.

3.4.7. Влияние соотношения нитрат-бромид противоионов на восстановление серебра

Была выполнена серия синтезов наночастиц серебра в среде с разным соотношением нитрата ЦТМА к бромиду ЦТМА.

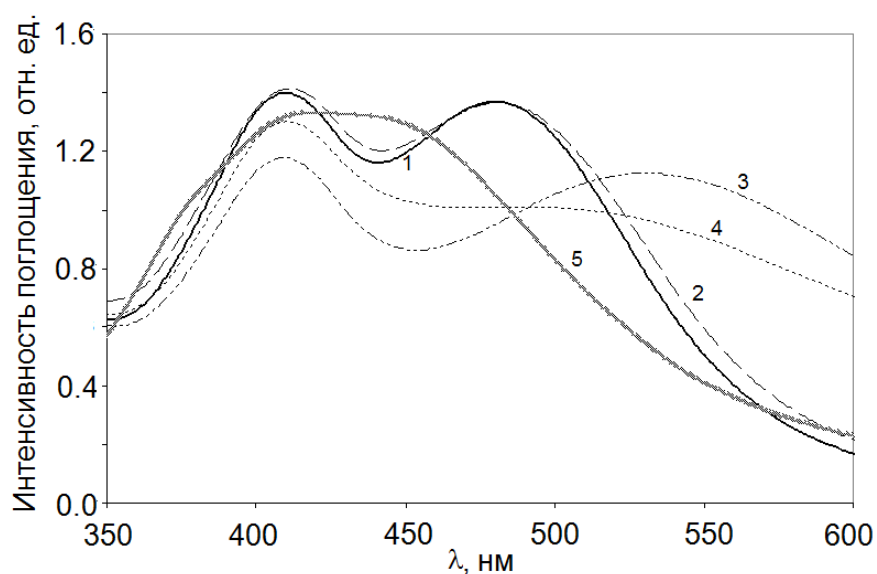


Рис 72. Спектры поглощения золь наночастиц серебра. 1 – в ЦТМАБ, 2 - При соотношении ЦТМАБ : ЦТМАН 1 : 1, 3 - При соотношении ЦТМАБ к ЦТМАН 1 : 15, 4 - При соотношении ЦТМАБ : ЦТМАН 1 : 40, 5 – в ЦТМАН.

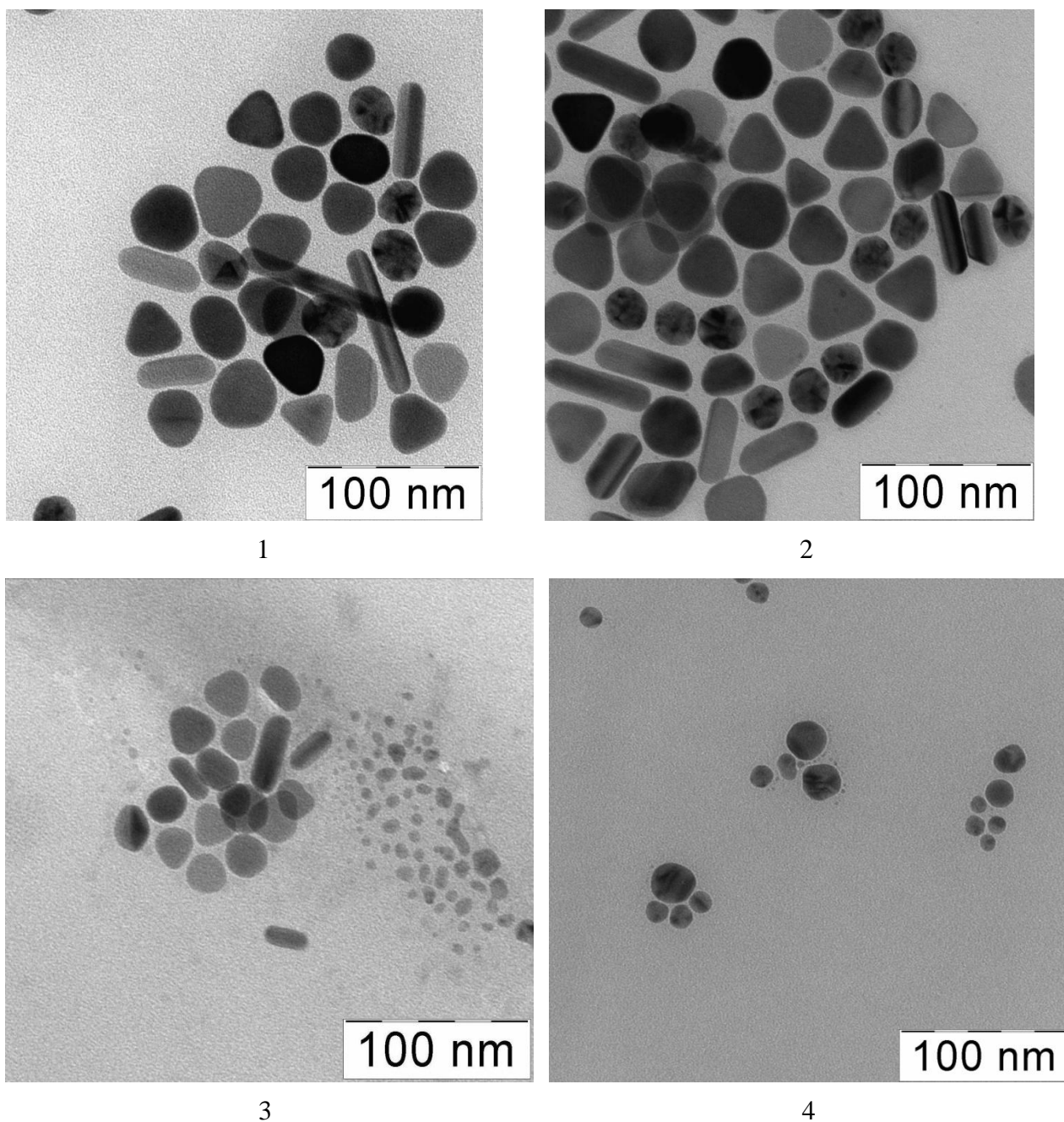
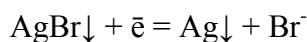


Рис 73. Микрофотографии золь наночастиц полученные а - при соотношении ЦТМАБ к ЦТМАН 1 к 1, б - при соотношении ЦТМАБ к ЦТМАН 1 к 15, в – в ЦТМАБ, г – в ЦТМАН

В области концентраций бромид-иона от 20 до 80 мМ форма спектров практически не меняется (1, 2 на рис. 72). Данные электронной микроскопии не показывают существенного изменения геометрии полученных наночастиц (1, 2 на рис. 73). При дальнейшем уменьшении концентрации бромид-иона в диапазоне 5-20 мМ наблюдается постепенное смещение второго пика ППР вправо и некоторое понижение его интенсивности (3 на рис. 72). При этом по данным электронной микроскопии геометрия наночастиц заметно не изменяется. В области концентраций бромид-иона меньше 5 мМ интенсивность коротковолнового пика растет практически без смещения положения, а

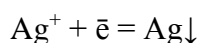
длинноволнового падает вплоть до полного исчезновения в среде без бромид-иона (4, 5 на рис. 72 со смещением влево. Микрофотографии наночастиц, полученных в мицеллярной среде, сформированной нитратом ЦТМА, показывают отсутствие несферических наночастиц (4 на рис. 73). Следовательно, наличие бромид-ионов является критичным фактором для их формирования. Это может быть связано, как с селективной сорбцией бромид-ионов на гранях растущей наночастицы, так и с очень низкой концентрацией свободных ионов серебра в системе, что приводит к более медленному и селективному восстановлению на гранях.

В среде нитрата ЦТМА восстановление ионов серебра наблюдается без подщелачивания среды. Редокс-потенциал-реакции восстановления серебра в присутствии бромид-ионов равен:



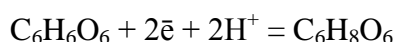
$$E = E^0 - 0,059 \lg[\text{Br}^-] = 0,071 - 0,059 \lg(0,0733) = 0,071 + 0,067 = 0,138 \text{ В},$$

а в отсутствии бромид-ионов он составляет:



$$E = E^0 + 0,059 \lg[\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,059 \lg(0,00083) = 0,8 - 0,059 \cdot 3 = 0,8 - 0,1817 = 0,6183 \text{ В}$$

Разница $\Delta E = 0,4803 \text{ В}$ довольно существенна, что способствует облегчению прохождения данной реакции в условиях сред с более низкими значениями рН. Расчет зависимости окислительного потенциала аскорбиновой показывает существенное влияние на него значения рН:



$$E = E^0 + 0,059/2 \cdot \lg[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]/[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,16 + 0,03 \cdot \lg[0,00025]/[0,00475] = 0,12 \text{ В при рН} = 4$$

$$E^0 + 0,059/2 \cdot \lg[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6]/[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = 0,32 + 0,03 \cdot \lg[0,00025]/[0,00475] = -0,36 \text{ В при рН} = 12.$$

Критерием самопроизвольности реакции является разница стандартных потенциалов окислительной и восстановительной полуреакций. В системе при концентрации бромид-иона $0,08 \text{ М}$ и $\text{рН} = 4$ $\Delta E_{\text{реакции}} = 0,138 - 0,12 = 0,018 \text{ В}$, редокс-потенциал ≈ 0 , следовательно, реакция восстановления не самопроизвольна. После подщелачивания системы до $\text{рН} = 12$ $\Delta E_{\text{реакции}} = 0,138 - (-0,36) = 0,498 \text{ В}$, редокс-потенциал реакции > 0 , следовательно, реакция самопроизвольна.

При отсутствии в среде бромид-ионов до подщелачивания при $pH=4$ $\Delta E_{\text{реакции}} = 0,6183 - 0,12 = 0,4983$ В, редокс-потенциал реакции больше 0, следовательно, реакция будет протекать самопроизвольно без подщелачивания.

Из-за усиления восстановительных свойств аскорбиновой кислоты в щелочной среде процесс восстановления серебра и формирования наночастиц протекает только после пощелачивания в присутствии бромид-иона.

По данным динамического светорассеяния дзета-потенциалы наночастиц в среде ЦТМАН и ЦТМАБ равны 59,8 и 64,4 мВ соответственно. Величины дзета-потенциала по модулю больше 30 мВ, следовательно, коллоиды устойчивы и агрегация не будет наблюдаться.

3.4.8. Влияние соотношения хлорид-бромид противоионов на восстановление серебра

На процесс формирования несферических наночастиц серебра могут оказывать влияние кинетические факторы, связанные с концентрацией ионов, обусловленной произведением растворимости галогенидов. Для исследования такого рода влияния была проведена серия синтезов в системах, содержащих смесь галогенид-ионов, таких как бромид и хлорид. В этой серии варьировали молярным соотношением хлорид-иона к бромид-иону. Для формирования анизотропных наночастиц серебра критично наличие галогенид-ионов в среде. Это может быть связано, как с селективной сорбцией ионов на гранях растущих наночастиц, так и с очень низкой концентрацией свободных ионов серебра в системе, что приводит к более медленному селективному восстановлению на гранях. В диапазоне концентраций бромид-иона от 0 до 20 мМ наблюдается некоторое смещение второго пика ППР влево и резкое возрастание интенсивности (2, 3, 4 на рис 74). По данным электронной микроскопии в этих образцах наблюдается повышенная доля наностержней. Оптимальной является концентрация бромид-иона на уровне 4 мМ (2 на рис. 75).

По данным элементного анализа в образцах, содержащих осажденные наночастицы серебра, наблюдается повышенное содержание бромид-иона по отношению к хлорид-иону. Так, в образцах с исходным молярным соотношением хлорид-иона к бромид-иону 1 к 1 или 50% к 50% мольная доля бромид-иона после осаждения возросла до 69,6% по отношению к хлорид-иону. Таким образом, на поверхности наночастиц серебра преимущественно сорбируются бромид- ионы.

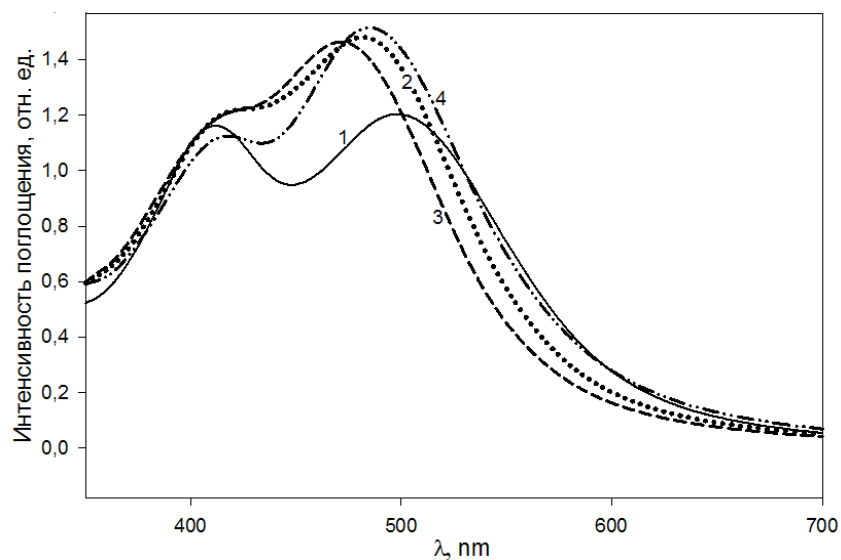


Рис 74. Спектры поглощения наночастиц серебра. 1 – в ЦТМАБ, 2 – в ЦТМАХ, 3 - При соотношении ЦТМАБ к ЦТМАХ 1 к 3, 4 - При соотношении ЦТМАБ к ЦТМАХ 1 к 20

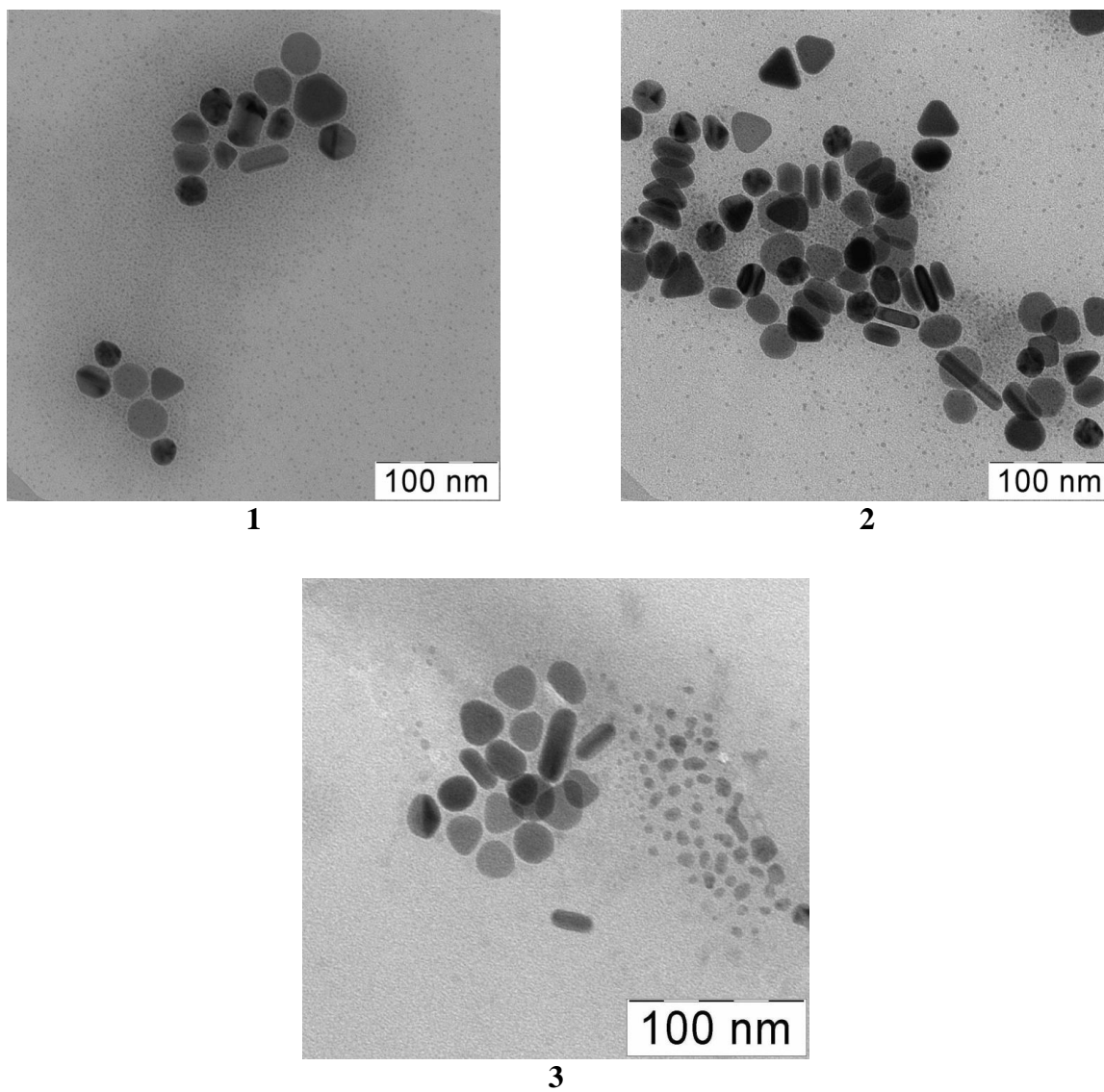
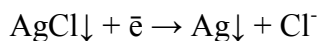


Рис 75 Микрофотографии наночастиц полученные 1 – в ЦТМАН 2 - при соотношении ЦТМАБ к ЦТМАН 1 к 20, 3 – в ЦТМАБ

Расчет редокс-потенциала полуреакции восстановления хлорида серебра в среде хлорид-иона с концентрацией 0,08 М.:



$$E = E^0 - 0,059 \lg[\text{Cl}^-] = 0,222 - 0,059 \lg(0,0733) = 0,222 + 0,067 = 0,289 \text{ В.}$$

В реакционной среде в присутствии хлорида ЦТМА до подщелачивания редокс-потенциал реакции восстановления хлорида серебра аскорбиновой кислотой равен $\Delta E_{\text{реакции}} = 0,289 - 0,12 = 0,169 \text{ В} > 0$, значит реакция должна быть самопроизвольной, но до подщелачивания среды восстановление серебра не происходит. Это, по-видимому, связано с влиянием кинетических факторов, препятствующих реакции. Например, образование устойчивого коллоида хлорида серебра.

После подщелачивания рН среды возрастает до рН = 12, и редокс-потенциал аскорбиновой кислоты уменьшается с 0,12 В до -0,36 В. Итоговый редокс-потенциал восстановления серебра $\Delta E_{\text{реакции}} = 0,289 - (-0,36) = 0,649 \text{ В} > 0$, следовательно, реакция самопроизвольна. Из-за усиления восстановительных свойств аскорбиновой кислоты в щелочной среде процесс восстановления серебра и формирования наночастиц протекает только после пощелачивания в присутствии хлорид-иона.

По данным динамического светорассеяния дзета-потенциал наночастиц в среде хлорида ЦТМА равен 54,3. Величина дзета-потенциала по модулю больше 30 мВ, следовательно, коллоид устойчив и агрегация не будет наблюдаться.

Представленные данные дают основание полагать о критическом влиянии галогенидов серебра на процесс мягкого восстановления под действием аскорбиновой кислоты. Наличие золь нерастворимых частиц галогенидов серебра детерминирует формирование несферических объектов. Данный факт может быть объяснен концентрационным фактором. Галогениды серебра обеспечивают непрерывное поступление ионов Ag^+ в реакцию в области оптимальных концентраций, кроме того галогенид ионы селективно сорбируются на гранях растущих наночастиц, тем самым влияют и на геометрию конечных наночастиц продукта.

3.4.9. Влияние комплексообразования серебра на формирование наночастиц серебра

В процессе роста наночастиц серебра в мицеллярной среде на происходящие процессы неизбежно влияет такой фактор, как комплексообразование. Серебро способно

образовывать комплексы с галогенид-ионами, органическими ионами и прочими соединениями. Вместе с тем, наличие комплексообразователей в среде может создавать побочное конкурентное направление взаимодействий и влиять на рост новой фазы, как галогенидов, так и металлического серебра. Для исследования этого фактора процесс восстановления соединений Ag^+ проводили в присутствии ионов комплексообразователей различной силы, таких как ионы тиосульфата и роданида.

3.4.10. Влияние тиосульфат-иона на формирование наночастиц серебра

Серебро способно к образованию нескольких комплексов с тиосульфатом, отвечающих различной стехиометрии. Поэтому на начальных этапах исследования были синтезированы коллоиды с различными концентрациями тиосульфат-ионов, соответствующих молярным соотношениям к ионам серебра 1:1, 2:1, 4:1 и 40:1.

По данным оптической спектроскопии полученных золь в присутствии тиосульфат-ионов, взятых в соотношениях к иону серебра 1:1, 2:1 и 4:1, наблюдается только одна полоса поглощения в области 400 нм, что говорит об отсутствии несферических наночастиц (2, 3, 4 на рис. 75). Это предположение подтверждается результатами электронной микроскопии. В образцах содержатся только сферические или квазисферические наночастицы серебра, данные предположения подтверждаются данными микроскопии (2 на рис. 76). В присутствии тиосульфат-ионов в концентрации, намного превышающей концентрацию ионов серебра (40:1), формирование частиц серебра на зародышах практически не наблюдается (5 на рис. 75). При соотношении молярных концентраций ионов серебра и тиосульфата 1:1 в присутствии бромид-ионов скорее всего происходит образование комплекса состава $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$. Сравнение логарифмов констант устойчивости комплексов серебра ($\lg K_{\text{уст}}$) для $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и Br^- : ($\lg K_{\text{уст}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-)} = 8,28$, а $\lg K_{\text{уст}(\text{AgBr})} = 4,38$) дает основание полагать, что тиосульфатный комплекс существенно устойчивее бромидного. При соотношении $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]:[\text{Ag}^+]$ 2:1 и выше наблюдается образование устойчивого комплекса $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($\lg K_{\text{уст}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-})} = 13,46$), хорошо известного и широко используемого в области фотографии.

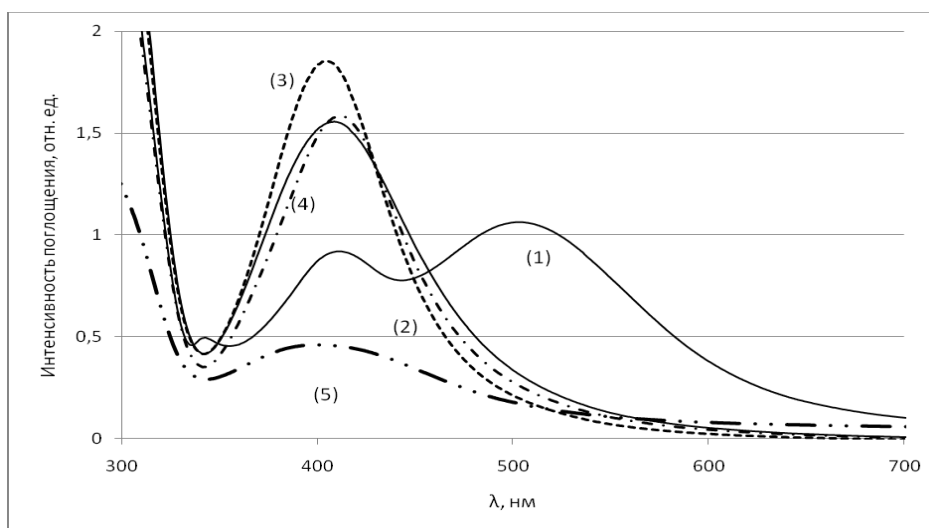


Рис. 75. Спектры поглощения зольных наночастиц серебра, полученных в растворах ЦТМАБ в присутствии тиосульфат-ионов: (1) – без ионов тиосульфата, при соотношении концентраций $[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$; (2) – 1:1; (3) – 2:1; (4) – 4:1; (5) – 40:1.

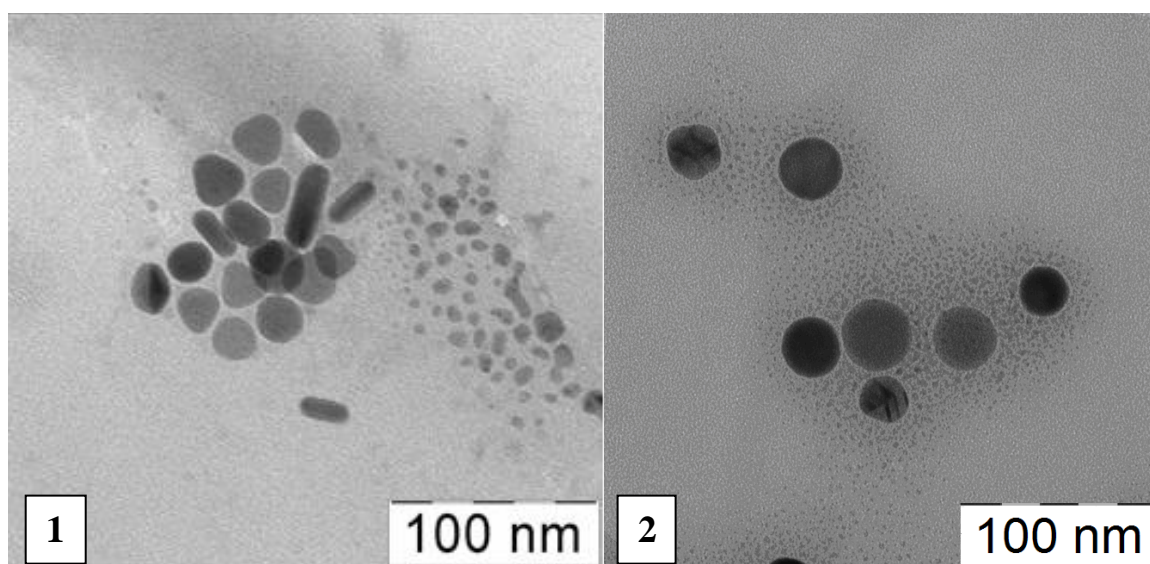


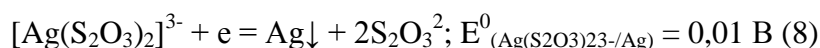
Рис. 76. Микрофотографии зольных наночастиц серебра: (1) - полученных в среде ЦТМАБ; (2) - в присутствии тиосульфат-ионов (соотношение концентраций $[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$ 2:1).

Дополнительным фактором, показывающим влияние тиосульфат-ионов может служить расчет электродных потенциалов для реакции восстановления комплексных соединений серебра в области концентраций, используемых при синтезе (форм. 7):

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot \lg[Ox]/[Red] \quad (7)$$

Для реакции $[Ag(S_2O_3)]^- + \bar{e} = Ag\downarrow + S_2O_3^{2-}$ значения стандартного электродного потенциала найти не удалось, поэтому подтвердить результаты для соотношения концентрации $[S_2O_3^{2-}]/[Ag^+]$ 1:1 не представляется возможным.

Редокс-потенциал полуреакции восстановления комплекса дитиосульфатоаргентата(форм. 8):



Для соотношения концентрации $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 2:1 (форм. 9):

$$E = 0,01\text{В} + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0005}{10^{-6}} = 0,01 + 0,16 = 0,17\text{В} \quad (9)$$

$$\Delta E_{\text{реакции}} = 0,17 - 0,12 = 0,05 \text{ В} \approx 0 - \text{реакция восстановления серебра}$$

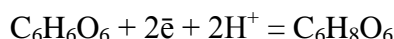
Для соотношения концентрации $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 4:1 (форм. 10):

$$E = 0,01\text{В} + 0,059 \cdot \lg \frac{0,0005}{4 \cdot 10^{-6}} = 0,01 + 0,12 = 0,13\text{В} \quad (10)$$

Для соотношения концентрации $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 40:1 (форм. 11):

$$E = 0,01\text{В} + 0,059 \cdot \lg \frac{0,001}{1,6 \cdot 10^{-3}} = 0,01 - 0,0118 = -0,0018\text{В} \quad (11)$$

Редокс-потенциал полуреакции аскорбиновой кислоты при восстановлении серебра:



При $\text{pH} = 4$ $E = 0,12 \text{ В}$, При $\text{pH} = 12$ $E = -0,36 \text{ В}$, редокс-потенциал падает с увеличением концентрации тиосульфат-иона в реакционной среде. Восстановление тиосульфатного комплекса аскорбиновой кислотой при подщелачивании среды в целом согласуется с расчетом редокс-потенциалов данного процесса (табл. 7).

Таблица 7. Зависимость редокс-потенциала восстановления серебра аскорбиновой кислотой от концентрации тиосульфат-иона и pH среды.

	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 2:1	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 4:1	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/[\text{Ag}^+]$ 40:1
pH = 4	0,05 В	0,01 В	-0,1218 В
pH = 12	0,53 В	0,49 В	0,3582 В

Т.к. в кислой среде редокс-потенциал реакции восстановления серебра ≈ 0 либо имеет отрицательное значение, химическая реакция не наблюдается. После подщелачивания редокс-потенциал становится ≥ 0 и происходит восстановление серебра и образование наночастиц всех соотношениях тиосульфат-иона к серебру, кроме 40:1. Несмотря на выраженное положительное значение редокс-потенциала, полоса поглощения у конечного золя слабовыражена (рис 75 - 5), что свидетельствует о низкой степени восстановления серебра. Это может быть связано, как с кинетическими

факторами, препятствующими восстановлению серебра, так и с некоторым изменением термодинамических параметров соединений в наноразмерном состоянии по сравнению соединениями макроскопическом состоянии, для которых и приведены табличные данные.

3.4.11. Влияние роданид-иона на формирование наночастиц серебра

Для подтверждения общности процессов формирования наночастиц серебра в присутствии комплексонов аналогичные исследования проведены для роданид-ионов при соотношении концентраций $[SCN^-]/[Ag^+]$ 1:1, 2:1 и 4:1. Для этого в систему вводился роданид аммония в количествах, обеспечивающих нужную стехиометрию.

По данным спектроскопии в видимой области для золей, полученных в присутствии роданид-ионов (рис. 77), наблюдаются ярко выраженные две полосы поглощения в областях около 400 и 500 нм.

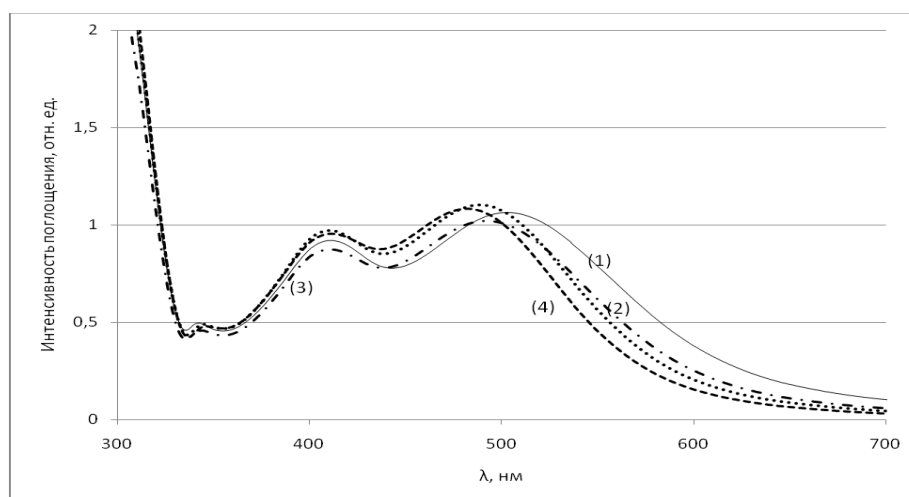


Рис 77. Спектры поглощения золей наночастиц серебра: (1) - полученных в среде ЦТМАБ; в среде ЦТМАБ в присутствии роданид-ионов, обеспечивающих соотношение $[SCN^-]/[Ag^+]$ (2) – 1:1; (3) – 2:1; (4) – 4:1.

Такого рода спектры характерны для несферических серебряных наночастиц (рис. 78). Принципиального различия между спектрами золей, полученных при наличии и при отсутствии роданид-ионов, не наблюдается. Это может говорить об аналогичности конечных продуктов. Процесс формирования наночастиц в данных системах скорее всего зависит от устойчивости комплексов, образованных бромид- и роданид-ионами. Логарифмы их констант устойчивости $\lg K_{уст}(AgBr)$ и $\lg K_{уст}(AgSCN)$ сопоставимы между собой и примерно равны ($\lg K_{уст}(AgBr) = 4,38$; $\lg K_{уст}(AgSCN) = 4,75$), поэтому

комплексообразование не вносит столь существенного вклада в формирование несферических наночастиц, как это зафиксировано для тиосульфата.

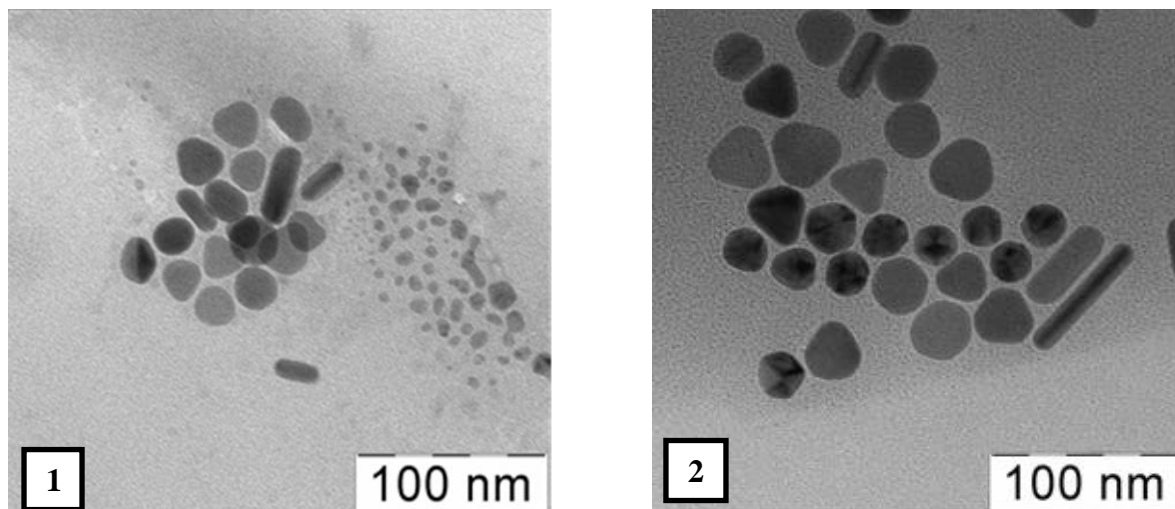


Рис 78. Микрофотографии золь наночастиц серебра, полученных в среде ЦТМАБ (1), и в присутствии роданид-ионов в конц. 1:2 (2).

3.4.12. Получение несферических наночастиц серебра путем введения реагентов в реакционную среду с контролируемой скоростью

Обычно процесс роста наночастиц на зародышах инициируется быстрым введением щелочи в реакционную массу, содержащую все компоненты. При этом из-за высокой скорости, особенно в начальный период, реакция трудно поддается контролю. Процесс становится более управляемым и воспроизводимым, если компоненты смеси вводить не одновременно, а постепенно с контролируемой скоростью. Влияние различных вариантов проведения данной реакции на геометрию частиц конечного продукта представлены в табл. 8.

Таблица 8. Влияние состава и исходной и вводимой смесей на геометрию частиц конечного продукта

№ обр.	Компоненты исходной смеси	Компоненты вводимой смеси	Геометрия НЧ конечного продукта
1	NaOH, зародыши, ЦТМАБ	Аск. к-та/АсAg	Наносферы
2	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, АсAg	Аск. к-та	Наносферы
3	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, аск. к-та	АсAg	Наносферы, Несферические НЧ незначительно

4	NaOH, зародыши, ЦТМАБ, аск. к-та	AcAg + ЦТМАБ	Несферические НЧ
---	-------------------------------------	--------------	------------------

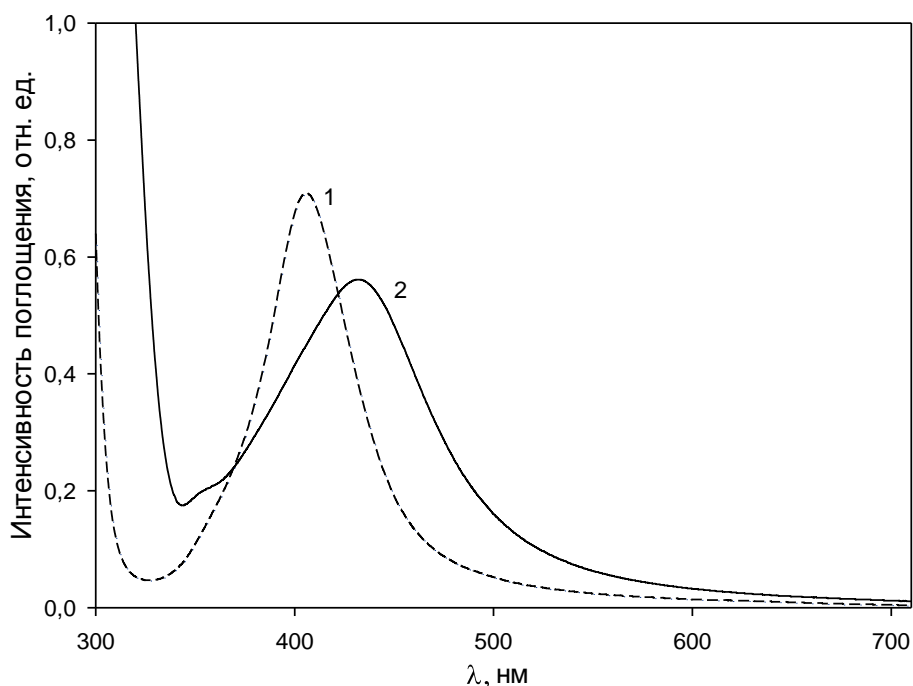


Рис. 79. Спектры поглощения золь наночастиц серебра, полученных при введении с постоянной скоростью в реакционную среду: 1 – аскорбиновой кислоты; 2 – аскорбиновой кислоты и ацетата серебра.

При введении в реакционную среду аскорбиновой кислоты (Табл. 8, обр. 2), а также при параллельном введении аскорбиновой кислоты и ацетата серебра (Табл. 8, обр. 1) не наблюдается образование несферических наночастиц. Это возможно связано с тем, что в исходной системе, содержащей щелочь, но не содержащей аскорбиновой кислоты, устанавливается высокий уровень pH, при котором происходит быстрое и неуправляемое восстановление ионов серебра. Спектры поглощения этих образцов приведены на рис.79. У спектров наблюдается только одна полоса поглощения, что говорит об отсутствии несферических наночастиц серебра.

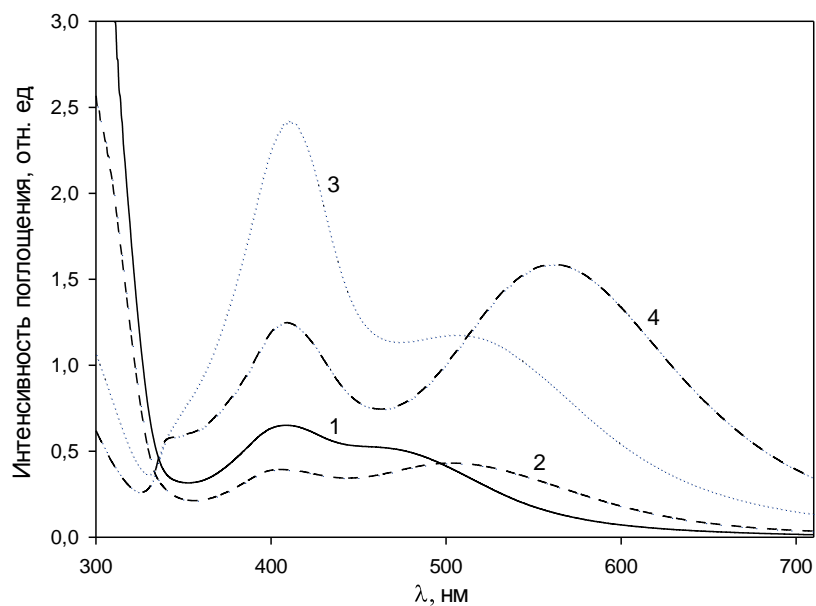


Рис. 80. Спектры поглощения золь наночастиц серебра, полученных при непрерывном введении CH_3COOAg (1, 3) и CH_3COOAg с ЦТМАБ (2, 4) в реакционную среду. Время от начала введения компонентов: 1, 2 – 5 мин; 3, 4 – 25 мин.

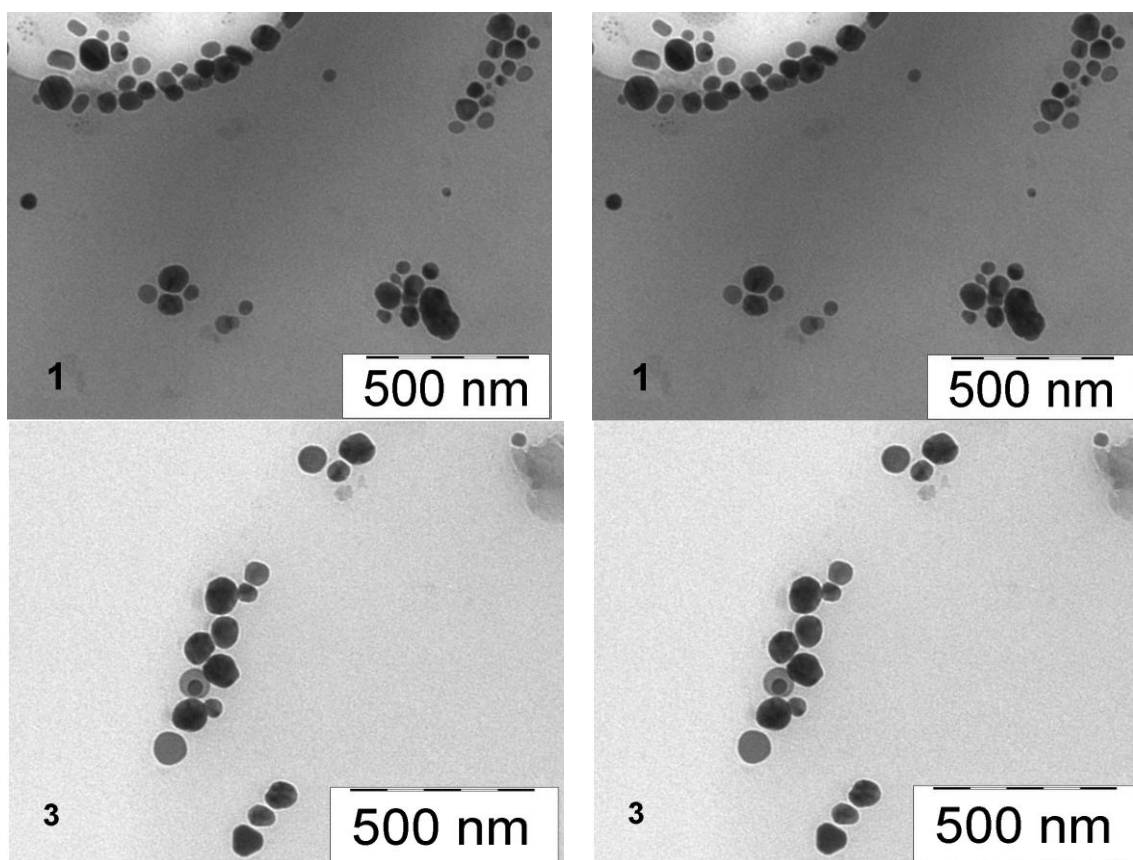


Рис.81. Спектры поглощения и просвечивающие электронные микрофотографии золь наночастиц серебра, полученных при непрерывном введении ацетата серебра (1,3) и ацетата серебра с ЦТМА (2, 4) в реакционную среду. Время от начала введения компонентов: 1, 2 – 5 мин; 3, 4 – 25 мин.

В тоже время медленное контролируемое введение соли серебра в систему способствует формированию несферических наночастиц серебра (Табл.8, обр. 3), но, судя по соотношению интенсивностей пиков (1, 3 на рис. 80) и по данным электронной микроскопии (1, 3 на рис. 81), в таком золе присутствуют преимущественно наносферы. Галогенид серебра может являться постоянным источником малых концентраций ионов Ag^+ , которые затем послойно могут формировать несферические наночастицы (Табл. 5, обр. 4). Данное предположение подтвердилось. Действительно, при введении коллоида, образованного растворами ацетата серебра и ЦТМАБ формируется золь серебра, имеющий два ярко выраженных пика поглощения (2, 4 на рис. 80). Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают наличие в нем несферических наночастиц (2, 4 на рис. 81).

Из полученных результатов видно, что наличие бромида серебра сказывается практически только на интенсивности линий, но не количестве и положении, т.е, скорее всего мы фиксируем кинетику роста частиц одной геометрии (постоянства соотношения частиц разной геометрии), а не переход от одной геометрии частиц к другой.

3.4.13. Исследование кинетики формирования несферических наночастиц

Процесс роста несферических наночастиц серебра инициируется внесением щелочи в реакционную среду. В то же время возможно одномоментно остановить данный процесс и исследовать промежуточный продукт. Это достижимо путем отбора пробы и добавления к ней избытка алкантиолов, формирующих на поверхности наночастиц самоупорядоченные монослои с гексагональной упаковкой. Формирующийся при этом блокирующий алкилтиольный слой практически не сказывается ни на геометрии, ни на спектральных свойствах частиц коллоида. На рис. 83 представлена динамика спектров образцов зольей, формирующихся в ходе анизотропного роста и стабилизированных с поверхности 1-додекантиолом.

Представленные данные дают основание разбить процесс формирования и роста наночастиц серебра на две стадии:

1. Спектрально латентный рост. Этот процесс занимает примерно 1 – 1,5 минуты (спектры 1 и 2 на рис. 83). В спектре отсутствует длинноволновая полоса поглощения, ассоциируемая с формированием вытянутых несферических наночастиц. В то же время в коротковолновой части спектра в области 350 нм появляется пик поглощения, скорее всего связанный с формированием частиц треугольной формы.

2. Спектрально открытый рост. Этот процесс продолжается от второй до примерно двенадцатой минуты. За это время происходит образование и существенное изменение в интенсивности и положении максимума длинноволновой полосы поглощения, соответствующей формированию палочкообразных частиц.

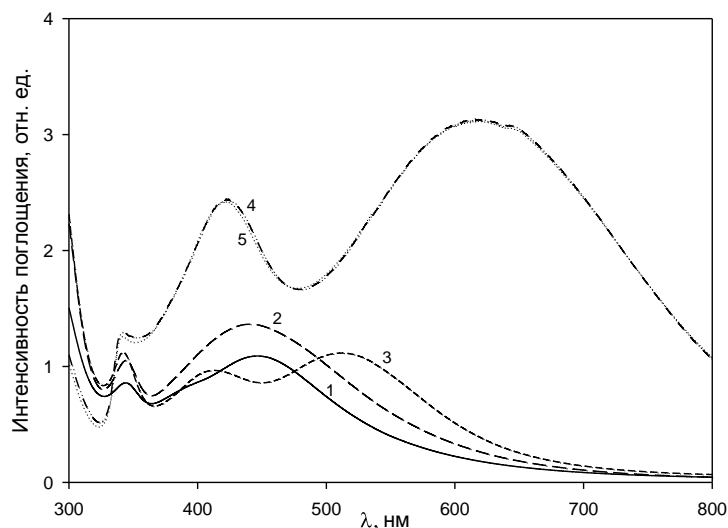


Рис. 83. Спектры поглощения золь серебра, полученные в процессе формирования и роста наночастиц. Время после введения в систему гидроксида натрия: 1 – 1 с; 2 – 10 с; 3 – 1,5 мин; 4 – 12 мин; 5 – 24 мин.

В интервале между 12 и 24 минутами синтеза существенных изменений в спектрах поглощения золя не наблюдается (спектры 4 и 5 на рис. 83), что, скорее всего, свидетельствует о завершении процесса роста.

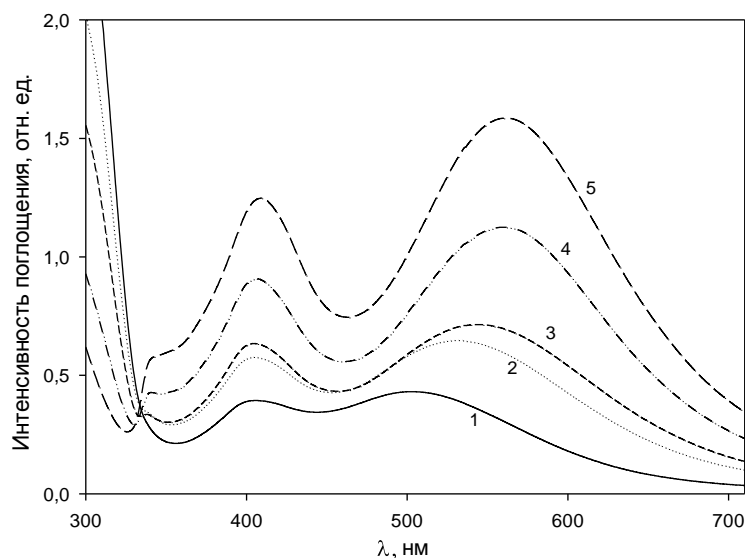


Рис. 84. Спектры поглощения образцов, полученных при введении коллоида бромида серебра с постоянной скоростью: 1 – 5 мин.; 2 – 10 мин.; 3 – 15 мин.; 4 – 20 мин.; 5 – 25 мин.

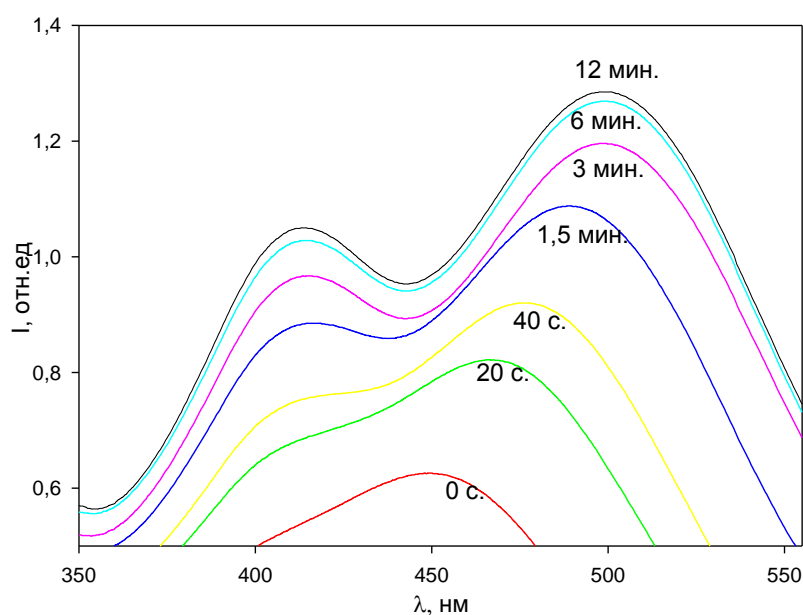


Рис. 85. Спектры поглощения зольей серебра, полученных в процессе формирования и роста наночастиц. $C(\text{Ag}^+) = 1,56 \text{ мМ}$.

На основе спектральных данных по росту наночастиц серебра при постоянном введении соединений серебра (рис. 84) и по кинетике роста (рис. 85) можно оценить порядок и константу медленного анизотропного роста наночастиц серебра по корреляции интенсивности второй полосы поглощения и количества восстановленного серебра. При этом было сделано допущение, что в процессе постоянного введения серебра практически все серебро восстанавливается. Также было сделано предположение, что в некоторой области пиков поглощения интенсивность линейно зависит от количества восстановленного серебра. Таким образом, была выбрана область от 40 с. до 6 мин (рис. 84) при терминировании роста ДДТ и область от 15 до 25 мин. при восстановлении с постоянной скоростью (рис. 84, табл. 8).

Таблица 9. Зависимость интенсивности второй полосы поглощения от концентрации серебра.

t, мин	C, мМ	I	lnI
15	1,097	0,72	-0,33
20	1,405	1,13	0,12
25	1,675	1,58	0,46

Исходя из допущения о линейности зависимости интенсивности поглощения от количества восстановленного серебра, выражение будет иметь вид $\Delta C = k\Delta I$, отсюда $k \approx$

1,33. При исследовании кинетики восстановления есть только одна точка с известной концентрацией серебра и интенсивностью поглощения в области $t = 12$ мин, т.к. к этому времени все серебро восстанавливается. Таким образом выражение для нахождения концентрации невосстановленного серебра в момент x будет иметь вид $C_x = (I_{12} - I_x) \cdot k$, где $I_{12} = 1,29$ – интенсивность пика поглощения после завершения реакции;

I_x – интенсивность пика поглощения в момент x ;

$k_1 = 1,33$ – эмпирический коэффициент пропорциональности между интенсивностью поглощения и концентрацией восстановленного серебра.

Таблица 10. Расчет концентрации невосстановленного серебра

t	I	C_x , мМ
40 сек.	0,92	0,4921
1,5 мин.	1,08	0,2793
3 мин.	1,2	0,1197
6 мин.	1.27	0,0266

$V_{40-1,5} = -\Delta C / \Delta t = 0,2128/50 = 4,3 \cdot 10^{-3}$ мМ/сек. – скорость реакции в диапазоне от 40 сек. до 1,5 мин.

$V_{1,5-3} = 0,2128/90 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ мМ/сек - скорость реакции в диапазоне от 1,5 до 3 мин.

$n = d \ln V / d \ln C = (\ln V_{1,5-3} - \ln V_{40-1,5}) / (\ln C_3 - \ln C_{40}) = (-6,32 - (-5,45)) / (-2,12 - (-0,71)) = 0,62$ – порядок реакции в находится в допустимых пределах.

$k_p = V / C^{0,62} \approx 0,076 \text{ мМ}^{0,38} \cdot \text{с}^{-1}$ или $0,466 \text{ мМ}^{0,38} \cdot \text{мин}^{-1}$ – константа реакции анизотропного роста.

Электронные микрофотографии конечного золья приведены на рис. 86. Темнопольные проекции частиц указывают на то, что они представляют собой монокристаллические объекты. Это свидетельствует о том, что основным процессом является послынный рост по механизму ЛаМера-Динегара без сращивания и объединения разупорядоченных кластеров.

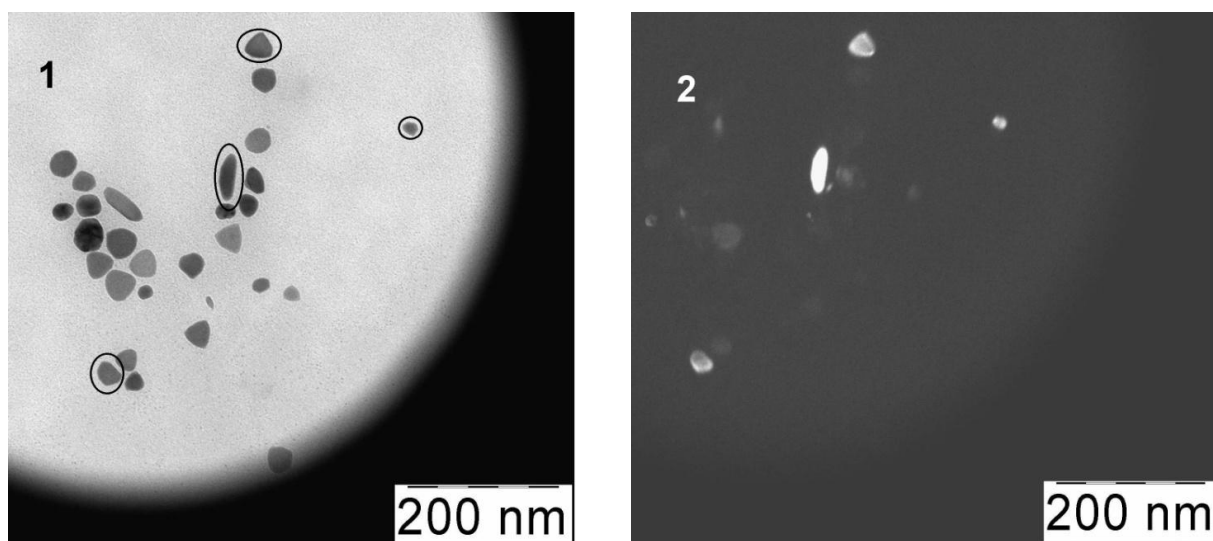


Рис. 86. Просвечивающие электронные микрофотографии и спектры поглощения зольей наночастиц серебра, полученных по стандартной методике: 1 – микрофотография образца; 2 – та же область в режиме темного поля.

Процесс формирования анизотропных наночастиц на зародышах занимает довольно продолжительное время. Это, скорее всего, связано с предварительным образованием наночастиц квазитреугольной формы, их дальнейшей перестройкой, и послойным ростом с образованием несферических наночастиц серебра в конечном золе. При этом скорость роста на разных кристаллографических гранях в силу их энергетической неоднородности будет различна. Это обстоятельство может сказываться на распределении частиц по геометрии.

На основе представленных данных был предложен механизм анизотропного роста (рис. 87). При введении в мицеллярную среду соли серебра образуется золь галогенида серебра и концентрация свободных ионов Ag^+ находится в области ПР. Далее при подщелачивании среды начинается процесс восстановления серебра на гранях зародыша, а катионы ЦТМА путем сорбции создают большие стерические затруднения для Ag^+ на грани $\{110\}$ растущей наночастиц. Концентрация галогенид-ионов остается постоянной, следовательно, и концентрация свободных ионов серебра также практически не меняется в процессе восстановления. Таким образом реакция восстановления протекает при относительно постоянных условиях, способствующих анизотропному росту.

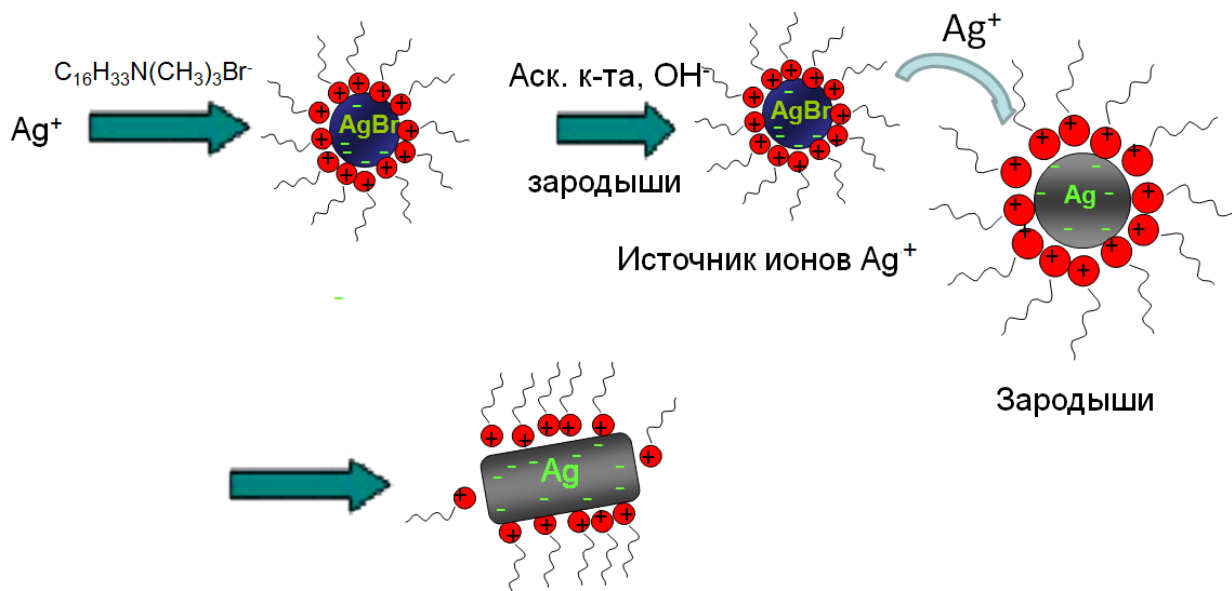


Рис 87. Предположительный механизм анизотропного роста наночастиц серебра

3.5. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра

В процессе синтеза наночастиц в конденсированных средах происходит формирование их поверхности, а также адсорбционного слоя. Состав и структура поверхностного слоя могут изменяться во времени как самопроизвольно, так и путем целевой обработки с использованием соединений (модификаторов). В общем случае любое изменение химического состава адсорбционного слоя наночастицы можно назвать модифицированием: химическим – при образовании химических связей между модификатором и поверхностью; и физическим – при возникновении физических взаимодействий модификатора с поверхностью.

Для стабилизации размеров наночастиц благородных металлов наиболее часто используются сераорганические соединения из-за большого сродства металла к тиольной или дисульфидной группам.

Процессы химического модифицирования поверхности серебра сераорганическими соединениями исследовали на примере гидрозоля серебра, частицы которого стабилизированы катионным ПАВ, таким как ЦТМАБ (Рис. 88, 89 - 1). В зависимости от природы функциональных групп молекулы модификатора происходила коагуляция или стабилизация коллоида. Как правило, соединения, содержащие несколько функциональных групп с высоким сродством к поверхности серебра, вызывали

коагуляцию, а модификаторы, содержащие не больше одной группы с высоким сродством к поверхности, стабилизировали поверхность наночастиц.

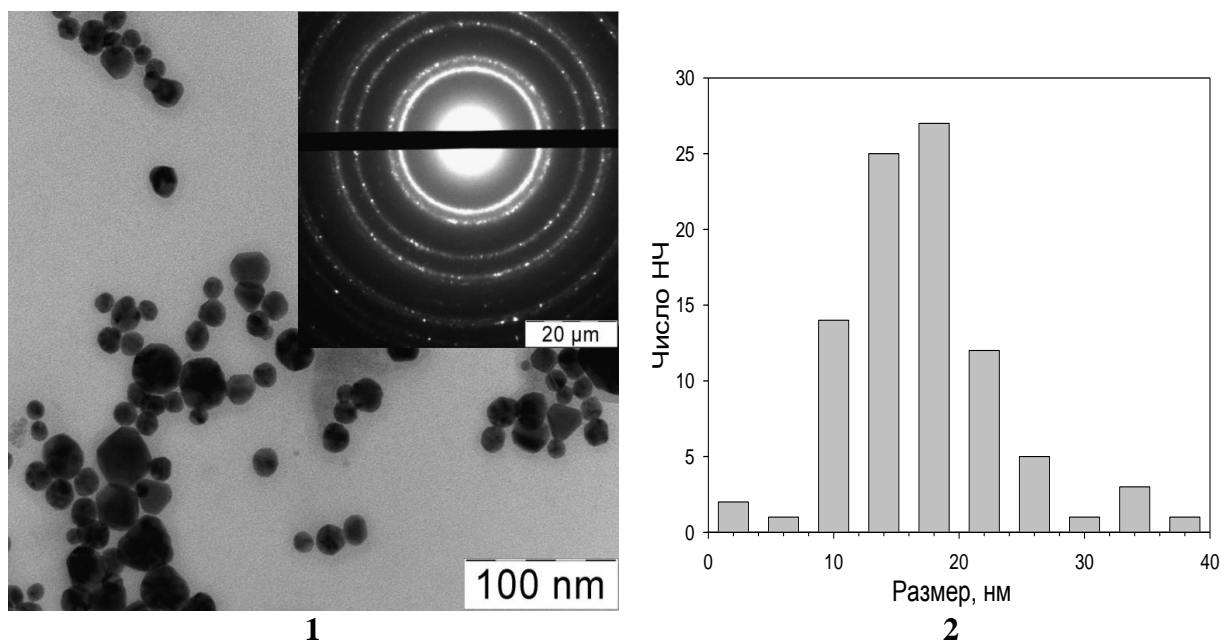


Рис. 88. Микрофотографии (1) и распределение частиц по размерам (2) полученного коллоида модельных наночастиц серебра.

Таблица 11. Сераорганические соединения, вызывающие коагуляцию НЧ серебра.

Соединение	Структурная формула	pH	Концентрация, mM	Стабильность золя НЧ серебра
Цистеина гидрохлорид (Cys)	<chem>NC(CS)C(=O)O</chem>	3	10	коагуляция
		10	10	коагуляция
Цистеамина*гидрохлорид(ЦА)	<chem>NCNCCS</chem>	3	10	коагуляция
		10	10	коагуляция
1,2-этандитиол(ЭДТ)	<chem>SCC(S)C</chem>	10	10	образование ансамблей, частичная коагуляция

По методике получения гидрозолей серебра перед синтезом в систему вносится ПАВ ЦТМА, выполняющий роль стабилизатора. Поверхность наночастиц серебра в описанных условиях имеет отрицательный заряд из-за селективной сорбции бромид-ионов. Поэтому помимо амино- и тиогрупп, имеющих высокое сродство к металлическому серебру в силу электростатических взаимодействий протонированной аминогруппы с отрицательно

заряженной поверхностью возможно формирование агрегатов наночастиц и понижение коллоидной устойчивости системы при использовании соответствующих модификаторов. При модифицировании поверхности наночастиц серебра 3-меркаптопропансульфонатом натрия, 1-додекантиолом и бутилксантогенатом калия коагуляция не наблюдается. В случае меркаптоянтарной кислоты коагуляция наблюдается при превышении концентрации 1 мМ, ниже этой концентрации наблюдается незначительное выпадение осадка. Это может быть связано с образованием водородных связей между карбоксильными группами на поверхности модифицированных НЧ. 1-додекантиол и бутилксантогенат калия гидрофобизируют поверхность, но коллоид стабилен из-за наличия ПАВ ЦТМА в системе.

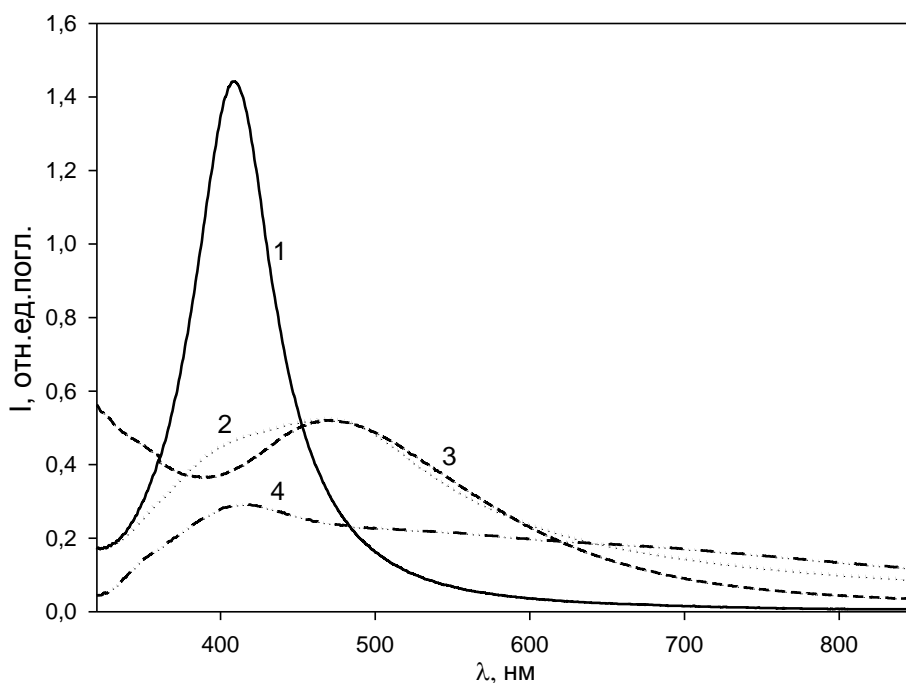


Рис. 89. Спектр НЧ серебра в видимой и УФ области до (1) и после модифицирования коагулирующими агентами: 2 – цистеина гидрохлорид, 3 – 1,2-этандитиол; 4 – цистеина гидрохлорид.

Вместе с тем, информация о положении максимума полосы ППР, ее ширина может быть использована в качестве качественного критерия сродства молекул модификатора к металлической поверхности. Спектральные данные показывают, что линия ППР исходного золя в области 410 нм после модифицирования поверхности коагулирующими агентами резко уменьшается и в случае гидрохлорида цистеина и 1,2-этандитиола существенно смещается вправо. Столь значительного смещения с некоагулирующими агентами не происходит, но при этом полоса поглощения ППР существенным образом уширяется.

Таблица 12. Сераорганические соединения, не вызывающие коагуляцию НЧ серебра.

Соединение	Структурная формула	pH	Концентрация, мМ	Стабильность золя НЧ серебра
3-меркаптопропансульфонат натрия (МПС)		3	10	появление осадка
		10	10	стабилен
меркаптоянтарная кислота (МЯК)		3	1	Частичная коагуляция
		10	5	коагуляция
		1	1	стабилен
1-додекантиол (ДДТ)		10	10	стабилен
Бутилксантогенат калия (БКС)		10	10	стабилен
		3	10	Частичное выпадение осадка, связано с неустойчивостью модификатора в кислой среде

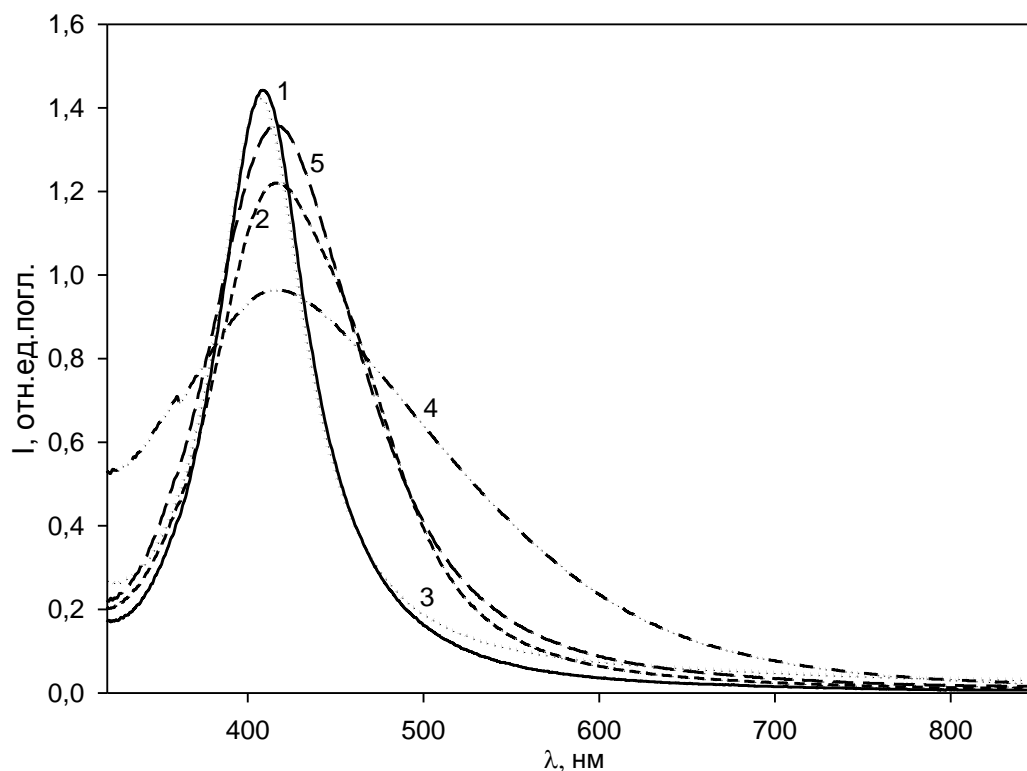


Рис. 90. Спектр НЧ серебра в видимой и УФ области до (1) и после модифицирования стабилизирующими агентами: 2 - МПС, 3 - МЯК, 4 - БКС, 5 - ДДТ.

Интенсивность пика ППР в области 410 нм исходного золя после модифицирования поверхности стабилизирующими агентами практически не меняется (МЯК, ДДТ) или уменьшается не столь существенно (БКС, МПС) в отличие от коагулирующих агентов.

БКС сильно изменяет вид пика ППР, что в дальнейшем мы использовали в качестве косвенного сигнала на наличие немодифицированной поверхности наночастиц.

Устойчивые золи, модифицированные тиольными соединениями, были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Изменение линий с энергиями связей, соответствующих серебру, азоту и сере, для образцов (немодифицированный золь серебра, модифицированный глутатионом, меркаптоянтарной кислотой и 3-меркаптопропановой кислотой снизу-вверх соответственно) приведены на рис. 90. Данные по положению линий приведены в табл. 13. Для сравнения в табл. 14 приведены литературные данные энергий связи соединений серебра [189]. Сопоставление экспериментальных и литературных данных показывает, что в коллоидах, модифицированных всеми тремя тиольными соединениями поверхности присутствуют связи Ag – S, характерные для тиольных соединений серебра, но не сульфид серебра, Ag – O, характерные для оксида серебра, Ag – N, различной природы, в том числе комплексов с аминами, возможно наличие металлического серебра. При этом линий, характерных для нитрата серебра не обнаружено. В образце, модифицированном глутатионом, в спектре появляются дополнительные линии азота и серы. На основании анализа данных спектров РФЭС можно сделать выводы о том, что химическое модифицирование поверхности тиольными соединениями происходит, но замещение молекул стабилизатора не полное и фактически формируется бифункциональное покрытие. Тем не менее, составом поверхностного слоя можно управлять.

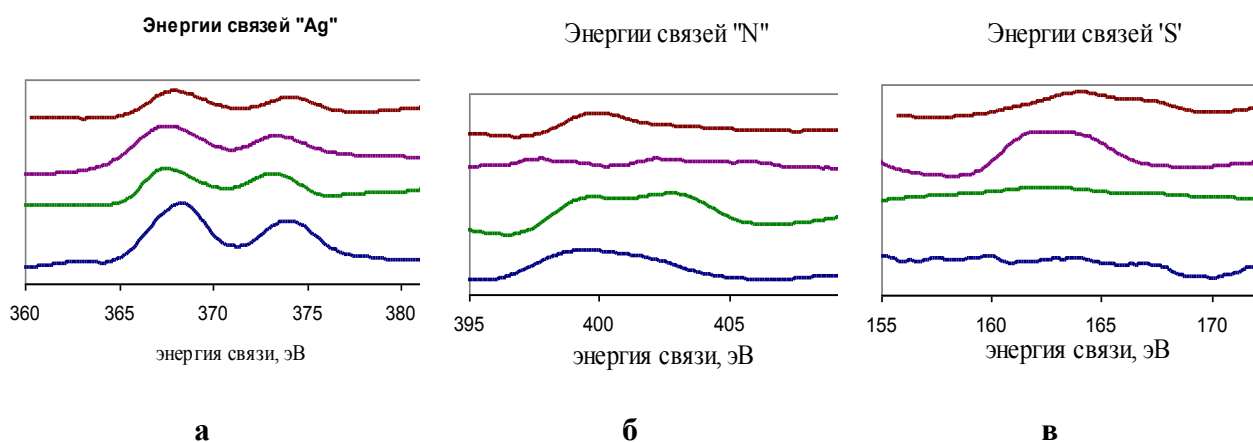


Рис. 90. Изменения линий с энергиями связей, соответствующих серебру (а), азоту (б) и сере (в), для образцов: немодифицированный золь серебра, модифицированный глутатионом, меркаптоянтарной кислотой и 3-меркаптопропионовой кислотой (снизу-вверх) соответственно.

Таблица 13. Данные по положению линий энергий связей для модифицированных образцов.

Линия	Энергия связи, эВ		
	Меркаптоянтарная к-та	Глутатион	3-Меркаптопропионовая к-та
Ag 3d	367,5; 373,3	367,5; 373,2; 368,5	367,8; 373,9
S 2p	162,1; 163,4	162,3	163,7; 167,2
N 1s	399,7; 402,8	399,5; 402,0	400,0

Таблица 14. Энергии связей спектров РФЭС серебросодержащих объектов [187].

Линия	Энергия связи, эВ	Соединение
Ag 3d	367,7 368,4	Ag-S в орг соедин
	368,4 373,9	Ag ₂ O
	368,3 368,2	Ag ⁰
	368,0 368,1	Ag ₂ S
	367,8 368,3	Ag ₂ SO ₄
	368,2	AgNO ₃
S 2p	162,8	Ag-S в орг соедин
	160,7	Ag ₂ S
	168,4 168,6	Ag ₂ SO ₄
	168,4	C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na
N 1s	400,4	Ag-N в орг соедин
	402,2	NCOCH ₃ орг соедин
	399,8	CH ₃ CH ₂ NH ₂ /Ag
	406,6	AgNO ₃

3.6. Получение наночастиц-янусов

Общий принцип получения наночастиц с выраженной анизотропией свойств поверхности (частиц-янусов) основан на создании пространственных затруднений к части поверхности модифицируемого нанобъекта и модифицированием «открытой» поверхности соответствующим модификатором. Данного эффекта, как правило, добиваются путем упорядочения наночастиц на границе раздела фаз [119-121].

Нижеописанные результаты исследования были опубликованы в статье [190].

3.6.1. Химическое модифицирование поверхности сорбента

Для селективного модифицирования поверхности наночастиц выбрали стратегию сорбции на поверхности, имеющей высокое сродство к серебру. Данным требованиям удовлетворяют аминированные пористые кремнеземы с большой удельной поверхностью, т.к. аминогруппа обладает большим сродством к поверхности серебра. В качестве сорбента выбрали Силохром 120 с удельной поверхностью 100-140 м²/г.

С использованием стандартных методик химического модифицирования поверхности силикагелей был синтезирован аминированный кремнезем С-120. По данным кислотно-основного титрования плотность прививки аминогрупп на поверхности составляет 5 гр/нм² (рис. 91).

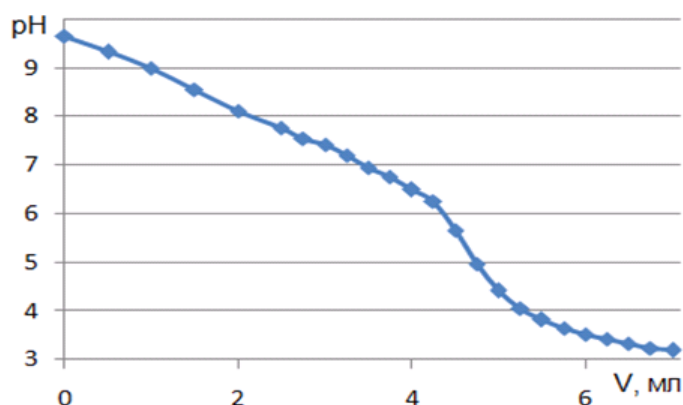


Рис. 91. Кривая титрования кремнезема, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС).

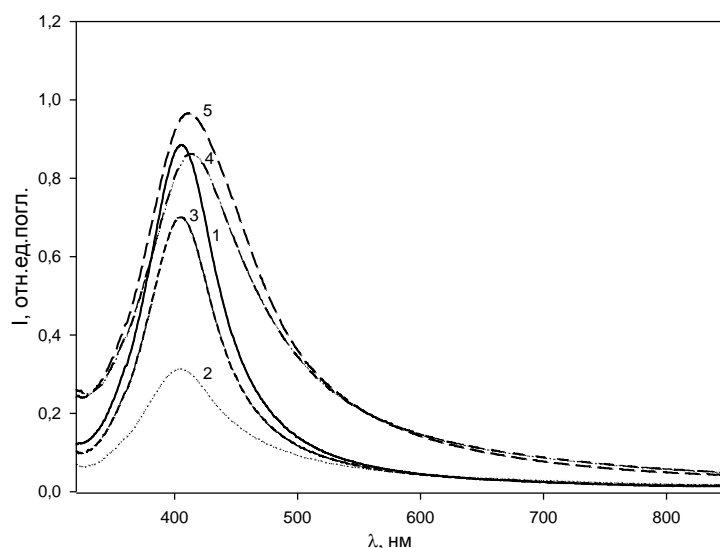


Рис. 92. Спектр НЧ серебра в видимой и УФ области до (1) сорбции, после сорбции на поверхности модифицированного (2) и немодифицированного (3) кремнезема и после десорбции в кислой среде 4 и 5 соответственно.

Наночастицы серебра из аквазолей гораздо лучше сорбируются на аминированном кремнеземе по отношению к неаминированному. Количественной характеристикой эффективности сорбции может служить интенсивность сигнала полосы ППР (рис. 92 – 2, 3).

В тоже время в кислой среде наночастицы практически полностью десорбируются с поверхности модифицированного кремнезема, что не наблюдается в случае немодифицированного кремнезема (рис. 92 – 4, 5).

Известно, что сорбенты на основе кремнезема в щелочных средах ($\text{pH} > 9$) неустойчивы и разрушаются, при этом наночастицы, сорбированные на их поверхности носителя могут редиспергироваться в объем растворителя. Молекулы химического модификатора поверхности кремнезема, например аминопропилтриэтоксисилана, создают стерические затруднения для данного процесса, что является веским аргументом в его пользу.

3.6.2. Получение наночастиц-янусов

При использовании меркаптоянтарной кислоты (МЯК), бутилксантогената калия (БКС) и додекантиола (ДДТ) могут быть получены частицы-янусы трех типов: МЯК – БКС, МЯК – ДДТ и БКС – ДДТ. Все три соединения способны давать монофункциональные химически модифицированные наночастицы серебра путем прямого модифицирования. Пара ДДТ – БКС является удобной моделью для исследования процесса модифицирования поверхности из-за различия в положении и интенсивности полосы ППР между наночастицами, модифицированными ДДТ, и наночастицами, модифицированными БКС. ДДТ способен формировать на металлической поверхности плотноупакованных монослоев [95, 111], что должно препятствовать его вытеснению другим модификатором. Было проведено последовательное модифицирование поверхности серебряных наночастиц ДДТ на первой, а БКС на второй стадии.

Додекантиол практически нерастворим в воде, но вполне приемлемо растворим в этаноле. Поэтому химическую реакцию модифицирования наночастиц ДДТ производили с использованием его спиртовых растворов. Для этого образец наночастиц серебра, сорбированных на аминированном кремнеземе, последовательно несколько раз отмывали, а затем для ее удаления - этанолом. В ходе этого не наблюдалось десорбции наночастиц с поверхности сорбента. После химического модифицирования ДДТ возможна обратная

операция по замене реакционной среды со спиртовой на водную. Десорбция ДДТ-модифицированных наночастиц возможна путем подкисления водной среды. Последовательная обработка поверхности серебряных наночастиц раствором ДДТ, а затем с интервалом в 24 часа раствором БКС без сорбции на аминированный кремнезем не приводит к вытеснению одного модификатора другим. По данным УФ-видимой спектро

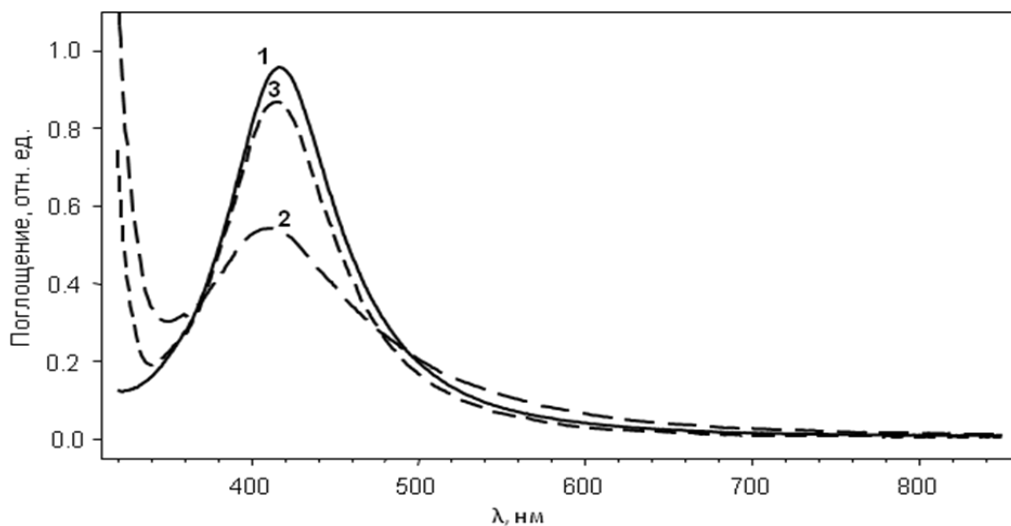


Рис. 93. Спектры поглощения в видимой области образцов наночастиц серебра, химически модифицированных додекантиолом (1), бутилксантогенатом калия (2), последовательным модифицированием додекантиолом и ксантогенатом калия (3).

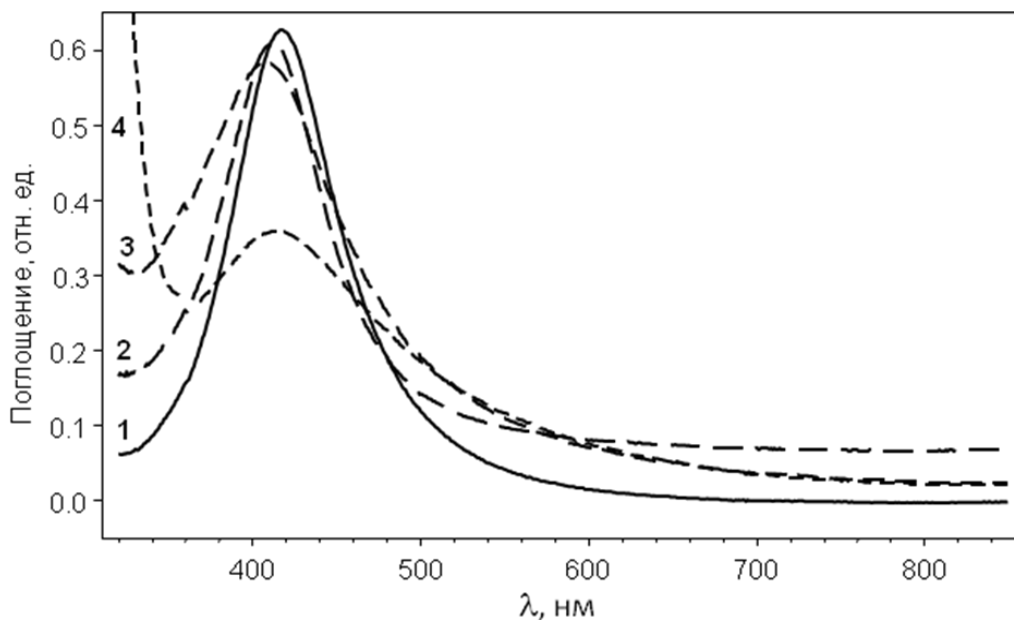


Рис. 94. Спектры поглощения в видимой области образцов наночастиц серебра, химически модифицированных додекантиолом (1), додекантиолом сорбированных на аминированном кремнеземе (2), бутилксантогенатом калия десорбированных с

поверхности аминированного кремнезема (3), бутилксантогенатом калия (4).

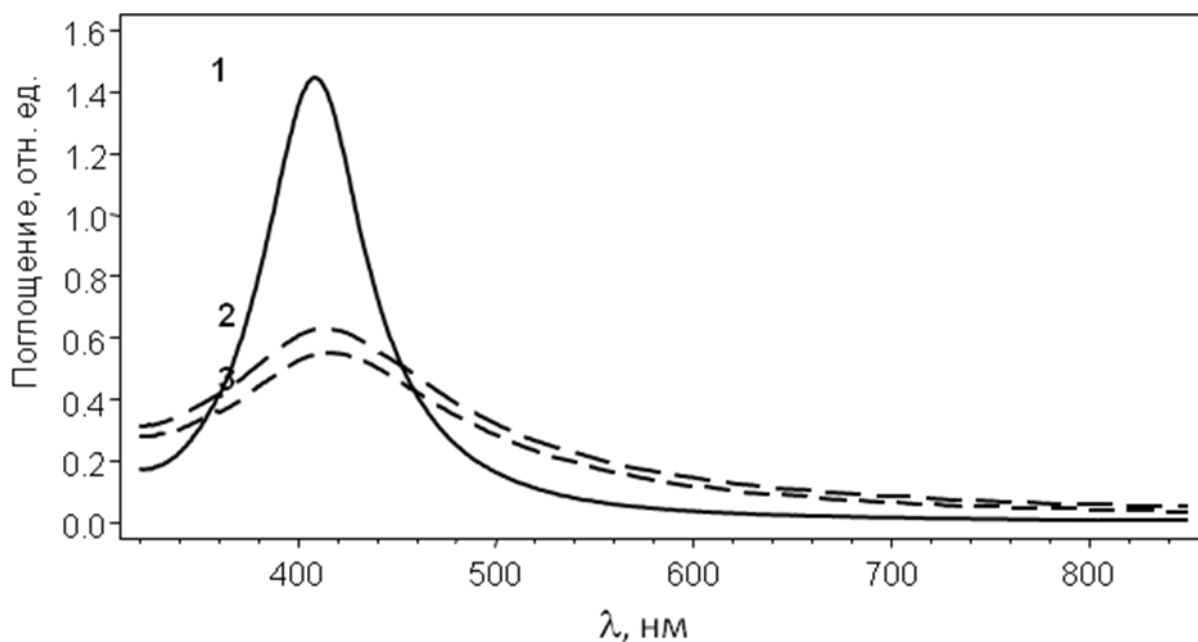


Рис. 95. Спектры поглощения в видимой области образцов наночастиц серебра (1), химически модифицированных бутилксантогенатом калия сорбированных на аминированном кремнеземе (2), меркаптоянтарной кислотой десорбированных с поверхности аминированного кремнезема (3).

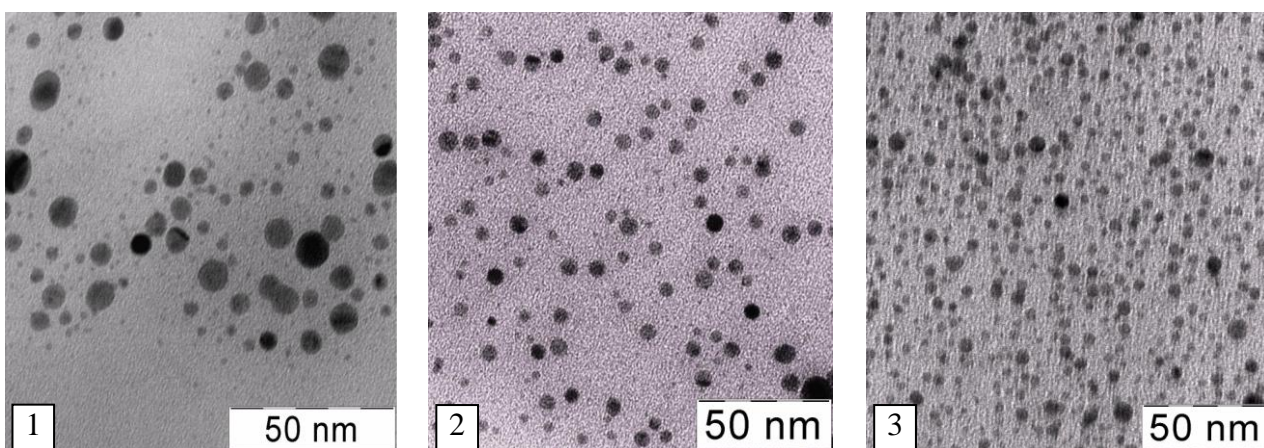


Рис. 96. Электронные микрофотографии образцов наночастиц серебра (1), химически модифицированных бутилксантогенатом калия, десорбированных с поверхности аминированного кремнезема (2), меркаптоянтарной кислотой, десорбированных с поверхности аминированного кремнезема (3).

фотометрии (рис. 93) после внесения в систему наночастицы-ДДТ раствора БКС, положение пика не изменяется, а интенсивность пика изменяется незначительно.

Следовательно, взаимодействие БКС с поверхностью наночастиц, модифицированных ДДТ, практически не наблюдается, т.е. поверхностные атомы серебра реагируют с молекулами ДДТ необратимо. Проведение аналогичных превращений с использованием аминированного кремнезема дает иные результаты (рис. 94). Обработка золя наночастиц, полученного после десорбции с поверхности аминированного кремнезема, бутилксантогенатом калия приводит к смещению полосы поглощения ППР в более коротковолновую область, что характерно для коллоидов модифицированных БКС.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [191]. Аниону бутилксантогената из-за ряда кинетических и термодинамических факторов сложно проникнуть через плотноупакованные гидрофобные алкильные монослои и заместить ДДТ. Также маловероятен лигандный обмен на границах раздела монослоев разных модификаторов, т.к. за счет Ван-дер-Вальсовых сил будет обусловлено преимущественно взаимодействие по типу «длинная алкильная цепь - длинная алкильная цепь» и «короткая алкильная цепь - короткая алкильная цепь».

Таким образом, с использованием подобного синтетического приема возможно целевое получение химически модифицированных наночастиц серебра, содержащих упорядоченный анизотропный слой двух модификаторов (частиц-янусов). Такого рода прием ранее не был нигде описан и использован впервые.

3.7. Вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние водных золей наночастиц серебра

В качестве активных сред были использованы предварительно синтезированные аквазоли серебряных наночастиц [191]. Электронные микрофотографии и гистограммы распределений частиц по размерам приведены на рис. 97.

Таблица 15. Условия проведения, теоретические и экспериментальные значения параметров вынужденного низкочастотного рассеяния коллоидов серебра.

Образец	η^a , %	P^b , ГВт/см ²	$\Delta\nu^b$, ТГц	D^r , нм	D_1^d , нм
золь Ag	20	0,09	0,33	9,9	9,89
H ₂ O	10	0,07	0,0058	-	-

^a η – максимум конверсии ВНКЧР

^b P – мощность

^b $\Delta\nu$ - сдвиг частоты первой стоксовой компоненты

^г D – теоретический размер частиц, соответствующий моде низшего порядка для сфер

^д D_1 – экспериментальный размер частиц, определенный из гистограмм

После импульса рубинового лазера для всех образцов мы наблюдали первый стоксов компонент вынужденного комбинационного рассеяния (ВНКЧР) в случае интенсивности лазера, превосходящей пороговое значение. ВНКЧР наблюдалось в обратном (противоположном начальному начальной накачке луча) и прямом направлениях. В условиях эксперимента наблюдался только первый стоксовый компонент. На рис 98 представлена типичная интерферограмма для первого стоксова компонента для суспензии серебра, наблюдаемая в обратном направлении. Только одна система колец, которая соотносится с лазерным импульсом, зарегистрированная интерферометром Фабри-Перо наблюдается при интенсивности импульса $0,075 \text{ ГВт/см}^2$. В случае увеличения интенсивности импульса выше порогового значения (для суспензии серебра $P = 0,09 \text{ ГВт/см}^2$) регистрируется дополнительная система колец, соответствующая ВНКЧР (см рис. 98) Сдвиг частоты рассеянного света присутствовал как в прямом, так и в обратном направлении для каждого образца. Максимальная конверсия энергии лазерного излучения в ВНКЧР была в интервале от 0,1 до 0,2 и определялась геометрическими и энергетическими параметрами возбуждения. Отклонение рассеянного излучения в обратном направлении составляла 10^{-3} рад. Ширина линии рассеянного света была одного порядка с шириной линии лазера. Необходимо отметить, что в условиях эксперимента в кювете, заполненной водой, регистрировалось вынужденное рассеяние Мандельштама – Бриллюэна (ВРМБ), распространяющееся в обратном направлении (см. табл. 15). В серебряных и суспензиях ВРМБ не наблюдалось. Этот факт фиксирует невозможность образования гиперзвуковой волны из-за пространственной неоднородности золь.

Ограниченная частота акустических фононов определяет сдвиг частоты первого стоксова компонента, который пропорционален скорости звука в материале и обратно пропорционален размеру наночастиц. Колебательное движение гомогенной эластичной сферы со свободной поверхностью теоретически исследовано в [150, 152]. Радиальные и квадрупольные моды низшего порядка разрешены в комбинационном рассеянии и могут наблюдаться в спонтанных спектрах КР. Значения положений спектральных пиков рассеянного излучения при 0,33 для серебряных и 0,435 ТГц для золотых суспензий

соответствуют модам низшего порядка для сфер Ag 9,9 нм. Эти значения весьма хорошо совпадают с максимумами распределений частиц по размерам (см. табл. 15).

Ограниченная частота акустических фононов определяет сдвиг частоты первого стоксова компонента, который пропорционален скорости звука в материале и обратно пропорционален размеру наночастиц. Колебательное движение гомогенной эластичной сферы со свободной поверхностью теоретически исследовано в [150, 152]. Радиальные и квадрупольные моды низшего порядка разрешены в комбинационном рассеянии и могут наблюдаться в спонтанных спектрах КР. Значения положений спектральных пиков рассеянного излучения при 0,33 для серебряных и 0,435 ТГц для золотых суспензий соответствуют модам низшего порядка для сфер Ag диаметром 9,9. Эти значения весьма хорошо совпадают с максимумами распределений частиц по размерам (см. табл. 15).

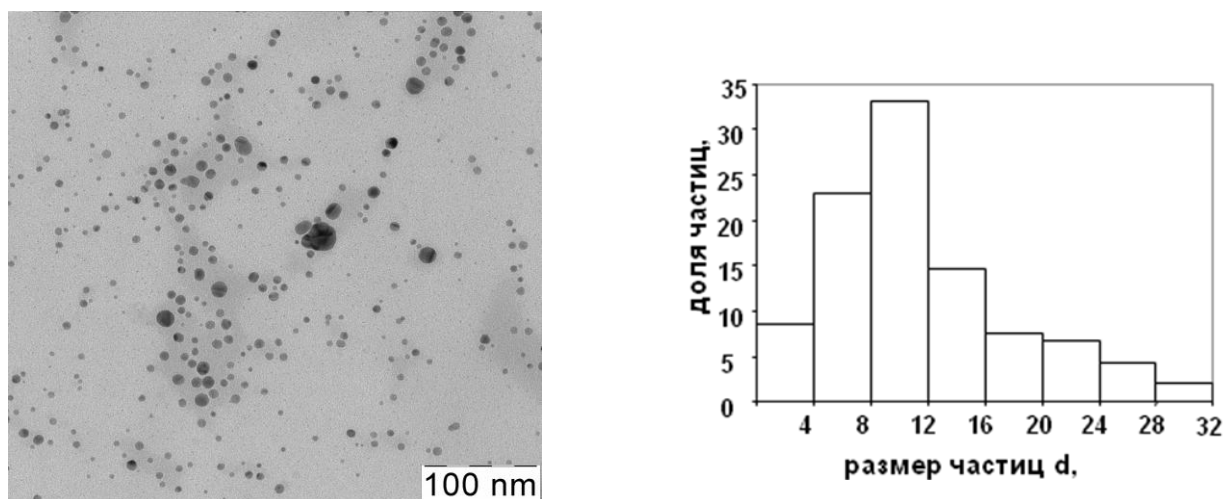


Рис. 97. Электронные микрофотографии и гистограммы распределения частиц по размерам золь наночастиц серебра.

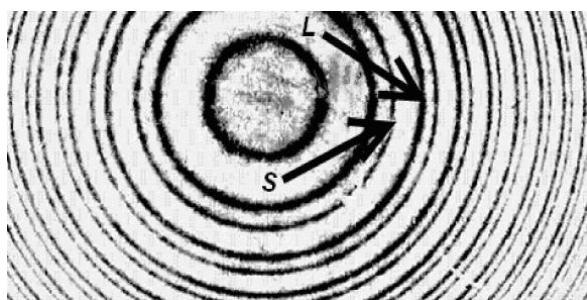


Рис.98. Интерферограммы лазерного импульса (L) и вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (S) золь серебра.

В наших экспериментальных условиях более интенсивные моды (сфероидальная радиальная мода) отличаются от уровня шумов и определяют спектральные свойства

ВНЧКР. ВНЧКР появляется из-за нелинейного взаимодействия колебаниями наночастиц с частотой A_ν и оптическим полем. Индуцированная поляризация металлических наночастиц, вызываемая их (м.б. в них) вибрацией является источником спонтанного низкочастотного комбинационного рассеяния (СНЧКР). СНЧКР обычно очень слабый процесс с эффективностью порядка 10^{-6} с излучением близким к изотропному. В случае ВНЧКР, являющимся нелинейным процессом третьего порядка, колебания наночастиц возбуждаются двумя оптическими полями – лазера и СНЧКР. Эти два поля являются двигателями взаимодействия с наночастицами. Это может приводить к весьма значительному усилению ВНЧКР. В условиях эксперимента для суспензии серебра порядка двадцати процентов энергии лазерного импульса преобразуется в ВНЧКР. Процесс ВНЧКР приводит к излучению в узком куполе (области пространства) в обратном и прямом направлениях. Отклонение луча ВНЧКР, распространяющегося в прямом и обратном направлениях было около 10^{-3} рад.

В условиях эксперимента ВНЧКР характеризуется очень узкой шириной линии одного порядка с шириной линии лазера. Спектральное сужение вынужденного рассеяния света сравнимо с полосой спонтанного рассеяния, обычно встречающейся при высоких интенсивностях возбуждения. Интересно сравнить параметры ВНЧКР и вынужденного рассеяния Мандельштама – Бриллюэна в воде (см. табл. 26). Длина активной зоны образца составляла 3 см (для суспензий серебра). ВРМБ регистрировалась только в обратном направлении. Максимальная конверсия ВРМБ составляла 10 % (меньше, чем для суспензий серебра), но пороговое значение было меньше – $0,07$ ГВт/см². Энергетические характеристики ВНЧКР не превосходят аналогичных ВРМБ, но существуют два свойства, обуславливающих возможное использование ВНЧКР: 1) ВНЧКР распространяется как в прямом, так и в обратном направлениях с тем же самым сдвигом частоты; 2) Сдвиг частоты ВНЧКР может довольно просто варьироваться путем изменения размера наночастиц. Эти же причины могут быть использованы в качестве основы для эффективного источника накачки с изменяемой частотой сдвига в гигагерцовой и терагерцовой областях.

3.8. Локальное усиленное комбинационное рассеяние на наночастицах серебра

В качестве исследуемого вещества был выбран бриллиантовый крезиловый синий краситель. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния КР-пик

бриллиантового крезилового синего красителя (БКСК) наблюдается в области $\sim 594 \text{ см}^{-1}$. При подведении зонда к поверхности с напыленным золотом происходит усиление сигнала БКСК в ≈ 2 раза по сравнению с КР-спектром при отведенном зонде (рис. 99). В области подведения зонда возникает область с повышенной интенсивностью электромагнитного излучения («hot-spot»), что приводит к росту интенсивности сигнала.

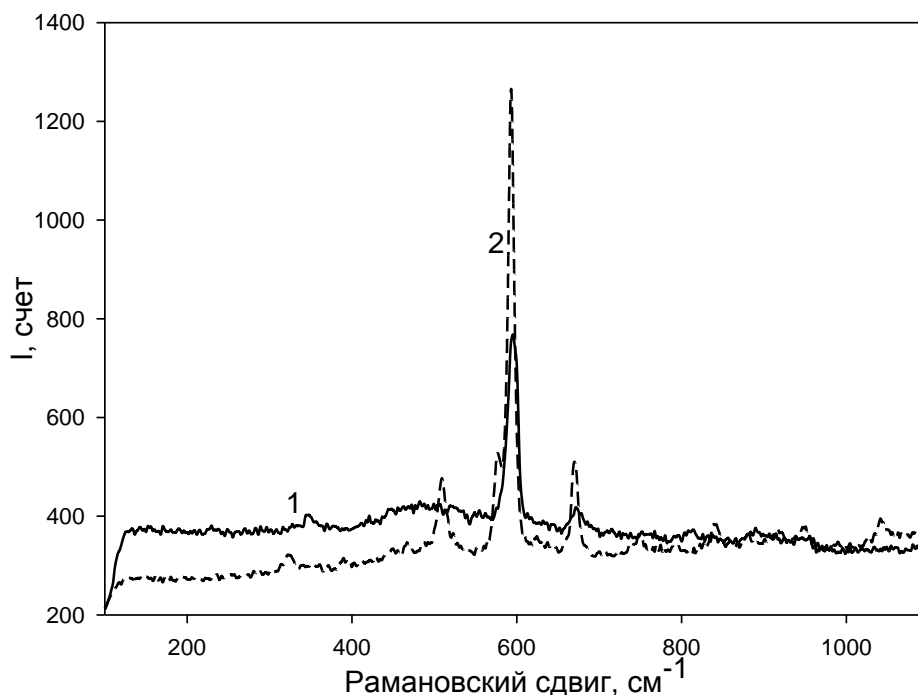


Рис. 99. Спектр комбинационного рассеяния красителя БКСК на золотой подложке при отведенном (1) и при подведенном зонде (2).

После предварительного нанесения наносфер серебра при подведении зонда КР-сигнал усиливается в 5 раз (рис. 101). Еще больший рост интенсивности рассеяния может быть связан, как с бóльшим коэффициентом усиления серебра по отношению к золоту, так и сравнительно бóльшей кривизной поверхности наночастиц. Сочетание этих двух факторов приводит к локальному росту интенсивности электромагнитного поля в области сканирования. По данным топографического сканирования средний размер наночастиц серебра на подложке $\sim 50 \text{ нм}$ (рис. 100 - 1).

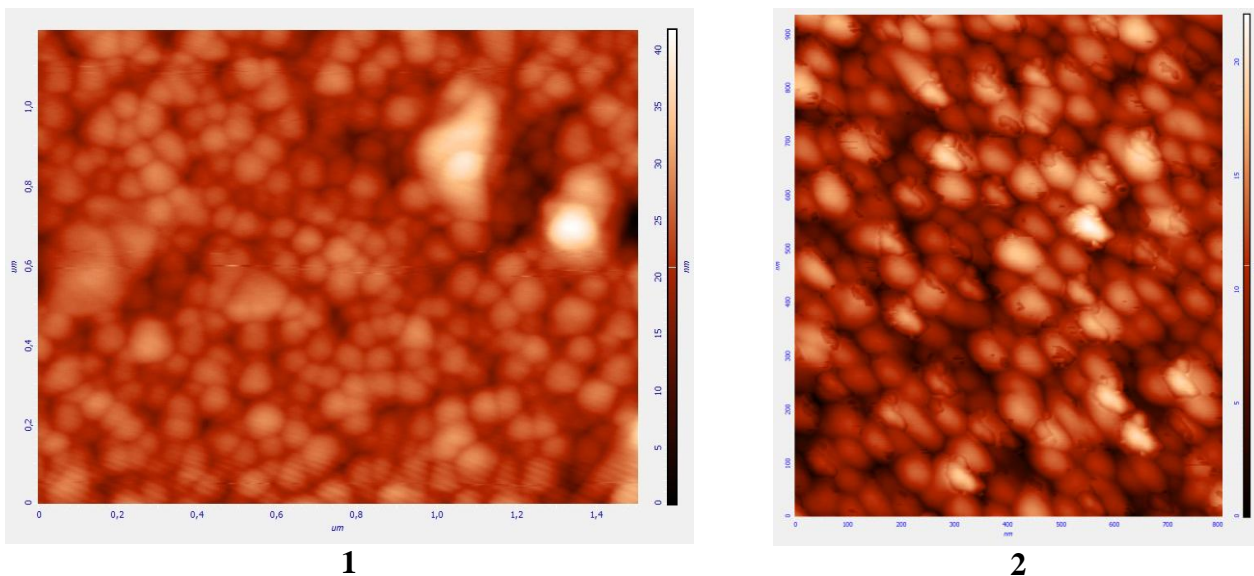


Рис.100. Наносферы (1) и наностержни (2) в режиме АСМ на подложке.

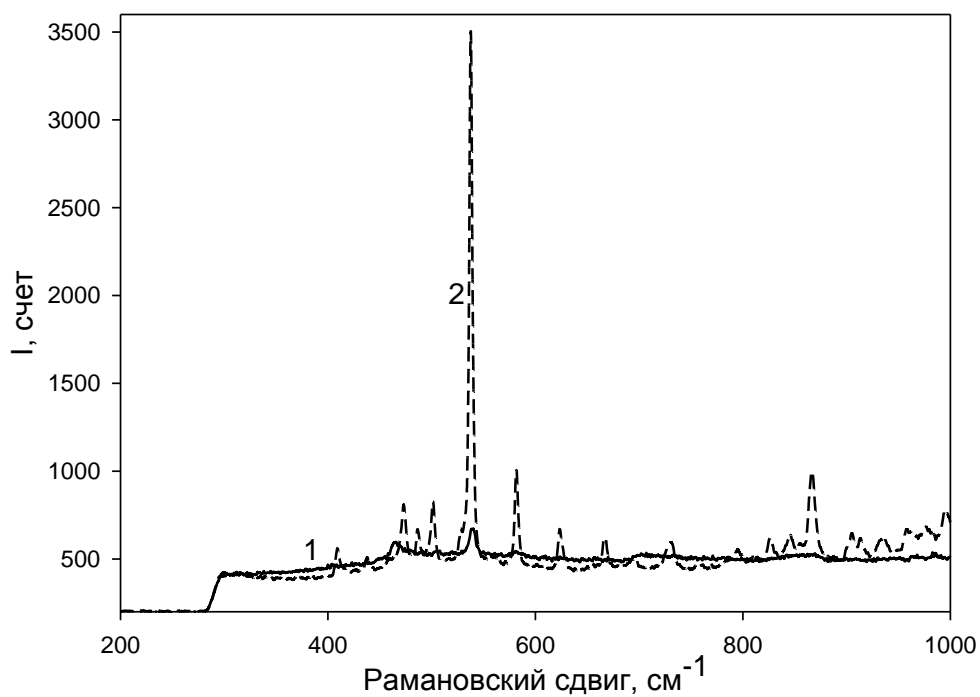


Рис. 101. Спектр комбинационного рассеяния красителя БКСК на наносферах серебра, нанесенных золотую подложку при отведенном (1) и подведенном зонде (2).

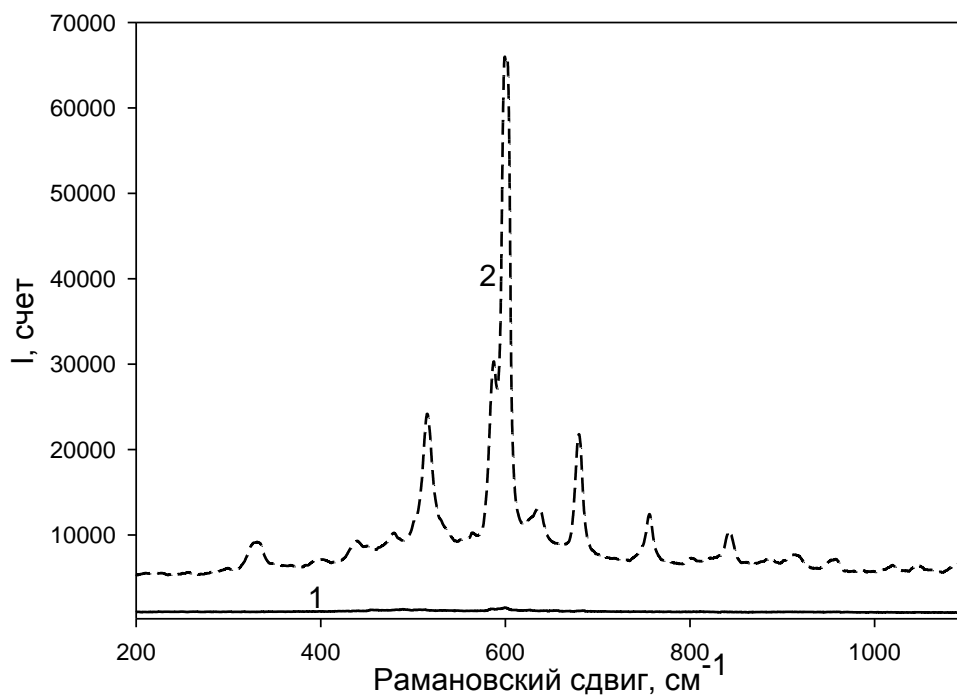


Рис. 102. Спектр комбинационного рассеяния красителя БКСК на наностержнях серебра, нанесенных на золотую подложку при отведенном (1) и подведенном зонде (2).

На подложке с нанесенными наностержнями при подведении зонда наблюдается усиление оптического сигнала в 80 раз по сравнению с аналогичным экспериментом на золотой подложке и в 20 раз большее усиление по сравнению с подложкой с нанесенными на нее наносферами и серебра (рис. 102). Это может быть связано с вытянутой геометрией наночастиц, что приводит при взаимодействии с электромагнитным излучением к возникновению квадрупольного резонанса и еще большему усилению интенсивности КР-пика. По данным топографического сканирования поверхности средний диаметр наностержней 65 нм, а длина - 130 нм (Рис. 100 - 2). Аспект-фактор наночастиц равен 2.

4. Выводы

1. Показано, что использование этиленгликоля и глицерина в сочетании с поливинилпирролидоном и малыми количествами золотохлороводородной кислоты способствует формированию одномерных структур (наностержней и нанопроволок) серебра. С увеличением молекулярной массы поливинилпирролидона наблюдается рост аспект-фактора частиц. В условиях синтеза не удается получать частицы длиной менее 1 мкм.

2. Установлено, что на стадии формирования зародышей в двухстадийном мицеллярном синтезе наиболее важными факторами являются аэробность/анаэробность реакционной среды и наличие незначительных количеств соединений золота (III). При отсутствии кислорода уменьшается полидисперсность и агрегационная устойчивость зародышей.

3. Впервые установлен эффект роста устойчивости и уменьшения полидисперсности зародышевых наночастиц серебра при внесении малых количеств (менее 1 % мол.) золотохлороводородной кислоты. Соединения золота (I) в аналогичных условиях подобным эффектом не обладают.

4. Установлено, что на процесс анизотропного роста наночастиц серебра оказывают влияние такие факторы как наличие твердой фазы галогенидов или роданида серебра, наличие в реакционной среде соединений, образующих устойчивые комплексы с ионом Ag^+ , таких как тиосульфат. Анизотропный рост наблюдается только в присутствии гетерогенной фазы солей серебра. Для повышения выхода несферических наночастиц необходимо создать диапазон концентрации ионов Ag^+ и галогенид-ионов, приводящий к послыному росту на зародышах с формированием монокристаллических наночастиц серебра.

5. Показано, что природа функциональных групп модификатора и их количество сказывается на коллоидной устойчивости конечного продукта. При наличии нескольких групп с высокой координирующей способностью происходит сшивание наночастиц друг с другом, что приводит к агрегации коллоида.

6. Впервые для золь наночастиц серебра со средним размером менее 10 нм показана возможность последовательного химического модифицирования поверхности двумя соединениями с формированием наночастиц-янусов.

7. Для аквазоль серебра зафиксирован эффект вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния лазерного излучения. Данные системы могут быть

использованы в качестве основы для эффективного источника накачки с изменяемой частотой сдвига в гигагерцовой и терагерцовой областях.

8. Показано, что усиление оптического сигнала локализованного усиленного комбинационного рассеяния на наностержнях серебра в 20 раз выше, чем на серебряных наносферах.

5. Список литературы

1. Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11. № 2. P. 454-463.
2. Chen G., Wang Y., Yang M., Xu J., Goh S. J., Pan M., Chen H. Measuring Ensemble-Averaged Surface-Enhanced Raman Scattering in the Hotspots of Colloidal Nanoparticle Dimers and Trimers.// *J. Am. Chem. Soc.*, 2010. V. 132. P. 3644–3645.
3. Rycenga M., Cobley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications *Chem. Rev.*, 2011. V. 111. № 6. P. 3669–3712.
4. Yao J., Wang Y., Tsai K.-T., Liu Z., Yin X., Bartal G., Stacy A. M., Wang Y.-L., Zhang X. Design, fabrication and characterization of indefinite metamaterials of nanowires // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2011. V. 369. P. 3434–3446.
5. Московиц М., Озин Г. Криохимия. Пер с англ. Под ред. Г.Б. Сергеева М.:Мир. 1979. 604 с.
6. Moskovits M. Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species. Eds Andrews L., Amsterdam: North Holland. 1989. 430 P.
7. Klabunde K. J. Chemistry of Free Atoms and Particles. New York:Academic Press. 1980. 238 P.
8. Sergeev B.M., Sergeev G.B. Lee Y.J., Prusov A.N., Polyakov V.A. Cryochemical synthesis of bimetallic nanoparticles in the silver–lead– methylacrylate system // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. № 1. P. 1–2.
9. Neddersen. J., Chumanov G., Cotton. T. M. Laser-ablation of metals – a new method for preparing SERS active colloids // *AP. I. Spectrosc.*, 1993. № 47. P. 1959-1964.
10. Ganeev R.A., Baba M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Kuroda H. Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids // *Opt. Commun.*, 2004. V. 240. № 4-6. P. 437-448.
11. Simakin A. V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // *AP. I. Phys. A.* 2004. V. 79. № 4-6. P. 1127-1132.
12. Nguyen T. B., Do T. L., Nguyen T. H., Le T. Q. Silver nanoparticles prepared by laser ablation and their optical characteristics // *VNU Journal of Science. Mathematics – Physics* 2008. V. 24. P. 1-5.
13. Mafune F., Kohno J.-Y. Takeda Y., Kondow T., Sawabe H. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V.104. № 39. P. 9111-9117.

14. Tsujia T., Thanga D.-H., Okazaki Y., Nakanishi M., Tsuboi Y., Tsujia M. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions // *Applied Surface Science* 2008. V. 254. № 16. P. 5224–5230.
15. Новожилов Ю.А., Лунина М.А. Адсорбция жирных кислот и спиртов на высокодисперсном никеле. // *Журн. Физ. Хим.* 1968. Т.42. С. 2114-2115.
16. Bredig. G. Einige anwendungen des elektrischen lichtbogens. // *Z. Electrochem.* 1898. V.4. P. 514-515.
17. Лунина М.А., Новожилов Ю.А. Электрический конденсационный способ получения органодисперсий металлов. // *Колл. Журн.* 1969. Т.31. С. 467-470.
18. Sakamoto M., Fujistuka M., Majima T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism // *J. Photochem. Photobiol.*, C. 2009. V. 10. № 1. P. 33–56.
19. Henglein A., Giersig M. Formation of colloidal silver nanoparticles: catalytic action of citrate // *Journal of Physical Chemistry B* 1999. V. 103. № 44. P. 9533-9539.
20. Yang S., Wang Y., Wang Q., Zhang R., Ding B. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature: The case of pH values // *Colloids Surf., A*. 2007. V. 301. № 1-3. P. 174–183.
21. Turkevich J., Stevenson P. C., Hiller J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. // *Discuss. Faraday Soc.* 1951. V.11. P. 55-75.
22. Lee P. C., Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. // *J. Phys. Chem.* 1982. V.86. P. 3391-3395.
23. Schmid G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. // *Chem. Rev.* 1992. V.92. P. 1709-1727.
24. Jin R., Cao Y.W., Mirkin C.A., Kelly K.L., Schatz G.S., Zheng J.G., Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. // *Science*. 2001. V.294. P. 1901-1903.
25. Ershov B.G., Janata E., Henglein A. Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived “magic” clusters and ionic strength effects. // *J. Phys. Chem.* 1993. V.97. P. 339-343.
26. Xiong Y., Washio I., Chen J., Sadilek M., Xia M. Trimeric clusters of silver in aqueous AgNO₃ solutions and their role as nuclei in forming triangular nanoplates of silver. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V.46. P. 4917-4921.
27. Meisel D. Catalysis of hydrogen production in irradiated aqueous solutions by gold sols. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979 V.101. P. 6133-6135.
28. Henglein A., Lilie J. Storage of electrons in aqueous solution: the rates of chemical charging and discharging the colloidal silver microelectrode. // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V.103. P. 1059-1066.

29. Yin Y., Li Z.-Y., Zhong Z., Gates B., Xia Y., Venkateswaran S. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. // *J. Mater. Chem.* 2002. V.12. P. 522-527.
30. Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal T. General method of synthesis for metal nanoparticles. // *J. Nanopart. Res.* 2004. V.6. P. 411-414.
31. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory. production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V.72. P. 4847-4854.
32. Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. V.75. P. 790-798.
33. Look J.-L., Bogush G., Zukoski C. Colloidal interactions during the precipitation of uniform submicrometre particles. // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1990. V.90. P. 345-357.
34. Kim S., Zukoski C. A model of growth by hetero-coagulation in seeded colloidal dispersions. // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V.139. P. 198-212.
35. Van Hyning D.L., Zukoski C.F. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles// *Langmuir.* 1998. V.14. P. 7034-7046.
36. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. P. 801-802.
37. Sandhyarani N., Resmi M.R., Unnikrishnan R., Vidyasagar K., Ma S., Antony M. P. , Panneer Selvam G., Visalakshi V., Chandrakumar N., Pandian K., Tao Y.-T., Pradeep T. Monolayer-protected cluster superlattices: structural. spectroscopic. calorimetric. and conductivity studies. // *Chem. Mater.* 2000. V.12. P. 104-113.
38. He S., Yao J., Xie S., Pang S., Gao H. Investigation of passivated silver nanoparticles. // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V.343. P. 28-32.
39. Kiely C.J., Fink J., Zheng J.G., Brust M., Bethell D., Shiffrin D.J. Ordered colloidal nanoalloys. // *Adv. Mater.* 2000. V.12. P. 640-643.
40. Lisiecki I., Pileni M.P. CoP. er metallic particles synthesized "in situ" in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles. // *J. Phys. Chem.* 1995. V.99. P. 5077-5082.
41. Manna A., Imae T., Iida M., Hisamatsu N. Formation of silver nanoparticles from a N-hexadecylethylenediamine silver nitrate complex. // *Langmuir.* 2001. V.17. P. 6000-6004.
42. Оленин А.Ю., Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Лисичкин Г.В. Формирование поверхностного слоя наночастиц серебра в водных и водно-органических средах. // *Колл. Журн.* 2008. Т.70. С. 78-84.

43. Cason J.P., Khambaswadkar K., Roberts C.B. Supercritical fluid and compressed solvent effects on metallic nanoparticle synthesis in reverse micelles. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V.39. P. 4749-4755.
44. Jin R., Cao Y. Ch., Hao E., Métraux G. S., Schatz G. C., Mirkin C. A. Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation // *Nature* 2003. № 425. P. 487-490.
45. Liu J., Kim A. Y., Wang L. Q., Plamer B. J., Chen Y. L., Bruinsma P. , Bunker B. C. Self-assembly in the synthesis of ceramic materials and composites // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1996. V. 69. № 1-3. P. 131-180.
46. Yener D. O., Sindel J., Randall C. A., Adair J. H. Synthesis of nanosized silver platelets in octylamine-water bilayer systems // *Langmuir* 2002. V. 18. № 22. P. 8692-8699.
47. Huang L., Wang H., Wang Z., Mitra A., Bozhilov K. N., Yan Y. Nanowire arrays electrodeposited from liquid crystalline phases // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. № 1. P. 61-64.
48. Zhang S.-H., Xie Z.-X., Jiang Z.-Y., Xu X., Xiang J., Huang R.-B., Zheng L.-S. Synthesis of silver nanotubes by electroless deposition in porous anodic aluminium oxide templates // *Chem. Commun.*, 2004. № 9. P. 1106-1107.
49. Drury A., Chaure S., Kroll M., Nicolosi V., Chaure N., Blau W. J. Fabrication and characterization of silver/polyaniline composite nanowires in porous anodic alumina // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 17. P. 4252-4258.
50. Kazeminezhad I., Barnes A.C., Holbrey J.D., Seddon K.R., Schwarzacher W. Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte // *AP. I. Phys. A.* 2007. V. 86. № 3. P. 373-375.
51. Riveros G., Green S., Cortes A., Gomez H., Marotti R. E., Dalchiele E. A. Silver nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates // *Nanotechnology* 2006. V. 17. P. 561–570.
52. Sun B., Jiang X., Dai S., Du Z. Single-crystal silver nanowires: Preparation and Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) property // *Mater. Lett.* 2009. V. 63. P. 2570–2573.
53. Zhang S.-H., Xie Z.-X., Jiang Z.-Y., Xu X., Xiang J., Huang R.-B., Zheng L.-S. Synthesis of silver nanotubes by electroless deposition in porous anodic aluminium oxide templates // *Chem. Commun.*, 2004. P. 1106 – 1107.
54. Wei G., Zhou H., Liu Z., Song Y., Wang L., Sun L., Li Z. One-Step Synthesis of Silver Nanoparticles, Nanorods, and Nanowires on the Surface of DNA Network // *J. Phys. Chem. B* 2005. V. 109. P. 8738-8743.
55. Wiley B., Sun Y., Xia Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties // *Acc. Chem. Res.* 2007. V. 40. P. 1067–1076.

56. Sun. Y.; Xia. Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles // *Science*. 2002. V. 298 № 5601 P. 2176-2179.
57. Skrabalak, S. E.; Wiley, B. J.; Kim, M.; Formo, E.; Xia, Y. On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 2077-2081.
58. Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 60-103.
59. Zhang Q., Li W., Moran C., Zeng J., Chen J., Wen L.P. , Xia Y. Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30-200 nm and comparison of their optical properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 11372-11378.
60. Jana. N. R.; Gearheart. L.; Murphy. C. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template // 2001. V. 13. № 18. P. 1389–1393.
61. Pietrobon B., McEachran M., Kitaev V. Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 21–26.
62. Sun Y., Yin Y., Mayers B. T., Herricks T., Xia Y., Uniform silver nanowire synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone) // *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14. 4736-4745.
63. Edited by Masuda Y. Nanocrystal // *InTech*. 2011. P. 88.
64. Söderlund J., Kiss L.B., Niklasson G.A., Granqvist C.G. Lognormal size distributions in particle growth processes without coagulation // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. №. 11. P. 2386-2388.
65. Granqvist C. G., Buhrman R. A. Ultrafine metal particles // *Journal of AP. 1. Phys.* 1976. V. 47. №. 5. P. 2200-2219.
66. Maillard M., Giorgio S., Pileni M.-P. Tuning the size of silver nanodisks with similar aspect ratios: synthesis and optical properties. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 2466–2470
67. Kind Ch., Popescu R., Muller E., Gerthsenb D., Feldmann C. Microemulsion-based synthesis of nanoscaled silver hollow spheres and direct comparison with massive particles of similar size. // *Nanoscale*. 2010. V. 2. P. 2223–2229.
68. Ni C. Y., Hassan P. A., Kaler E. W. Structural Characteristics and Growth of Pentagonal Silver Nanorods Prepared by a Surfactant Method // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 3334–3337.

69. Chang M.-H., Cho H.-A., Kim Y.-S., Lee E.-J., Kim J.-Y. Thin and long silver nanowires self-assembled in ionic liquids as a soft template: electrical and optical properties // *Nanoscale Research Letters*. 2014. V. 9. P. 330.
70. Liu R., Li S., Yu X., Zhang G., Ma Y, Yao J., Keita B., Nadjo L. Polyoxometalate-Assisted Galvanic Replacement Synthesis of Silver Hierarchical Dendritic Structures // *Cryst. Growth Des.*, 2011. V. 11. № 8. P. 3424–3431.
71. Dalchiele E.A., Marotti R.E., Cortes A., Riveros G., Gomez H., Martinez L., Romero R., Leinen D., Martind F., Ramos-Barrado J.R. Silver nanowires electrodeposited into nanoporous templates: Study of the influence of sizes on crystallinity and structural properties // *Physica E*. 2007. V. 3 184–188.
72. Sun X.-Y., Xu F.-Q., Li Z.-M., Zhang W.-H. Cyclic voltammetry for the fabrication of high dense silver nanowire arrays with the assistance of AAO template // *Mater. Chem. Phys.*. 2005. V. 90. P. 69–72.
73. Sauer G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R. B. Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays // *J. AP. I. Phys.*, 2002. V. 91. № 5. P. 3243-3247.
74. Xu X. J., Fei G. T., Wang X. W., Jin Z., Yu W. H., Zhang L. D. Synthetic control of large-area. ordered silver nanowires with different diameters // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 19–22.
75. Ланин С. Н., Пичугина Д. А., Шестаков А. Ф., Смирнов В. В., Николаев С. А., Ланина К. С., Васильков А. Ю., Зунг Ф. Т., Белецкая А. В. Адсорбция углеводородов на кластерах золота – эксперимент и квантово-химическое моделирование // *Ж. физич.химии*. 2010. т. 84. № 12. с. 1–11.
76. Murphy C. J., Sau T. K., Gole A. M., Orendorff C. J., Gao J., Gou L., Hunyadi S E., Li T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis. Assembly. and Optical AP. lications // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109. 13857-13870
77. Bai J., Qin Y., Jiang C., Qi L. Polymer-controlled synthesis of silver nanobelts and hierarchical nanocolumns // *Chemistry of Materials* 2002. V. 14. № 11. P. 4736-4745.
78. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio // *Chemical Communications* 2001. № 6. P. 617-618.
79. Sun Y., Yin Y., Mayers B. T., Herricks T., Xia Y. Uniform silver nanowires synthesis by reducing $AgNO_3$ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone) // *Chem. Mat.* 2002. V. 14. № 11. P. 4736-4745.
80. Sun Y., Xia Y. Large-Scale Synthesis of Uniform silver nanowires through a soft. self-seeding. polyol process // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. № 11. P. 833-837.

81. Marks L. D. Experimental studies of small particle structures // Reports on Progress in Physics 1994. V. 57. № 6. P. 603-649.
82. Murphy C. J., Gole A. M., Hunyadi S. E., Orendorff C. J. One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures // Inorg. Chem. 2002. V. 298. № 12. P. 2176-2179.
83. Anacker. E. W., Micelle formation of cationic surfactants in aqueous media. in Cationic Surfactants. Jungermann. E. Edited by Marcel Dekker. New York. 1970. P. 217.
84. Zou X., Ying E., Chen H., Dong S. An aP. roach for synthesizing nanometer- to micrometer-sized silver nanoplates // Coll. Surf. A. 2007. V. 303. № 3. P. 226-234.
85. Ledwith D. M., Whelan A. M., Kelly J. M. A rapid. straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles // J. Mat. Chem. 2007. V. 17. № 23. P. 2459-2464.
86. Chen S., Fan Z., Carroll D. L. Silver nanodisks: synthesis. characterization. and self-assembly // J. Phys. Chem. B 2002. V. 106. № 42. P. 10777-10781.
87. Xiong Y., Washio I., Chen J., Cai H., Li Z-Y., Xia Y. Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions // Langmuir 2002. V. 106. № 42. P. 10777-10781.
88. Sun Y., Mayers B., Xia Y. Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process // Nano Letters 2003. V. 3. № 5. P. 675-679.
89. Jin R., Cao Y. W., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // Science. 2001. V. 294. P. 1901-1903.
90. Wang L.Y., Xu L.M., Zhuang W.C., Chai Y.C., Yang C.J. CaP. ing effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles. // Physica E 2006. V. 33. P. 308-314
91. Thomas K. G., Zajicek J., Kamat P. V. Surface Binding Properties of Tetraoctylammonium Bromide-CaP. ed Gold Nanoparticles.// Langmuir 2002. V. 18. P. 3722-3727
92. Son S. U., Jang Y., Yoon K. Y., Kang E., Hyeon T. Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles// Nano Letters. 2004. V. 4. № 6. P. 1147-1151.
93. Mishra T., Sahu R.K., Lim S.-H., Salamanca-Riba L.G., Bhattacharjee S. Hexadecylamine caP. ed silver and gold nanoparticles: Comparative study on formation and self-organization // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 123. P. 540-545.
94. Strong. L., Whitesides G.M. The Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies// .Langmuir. 1988. V. 4. P. 546-558.

95. Love J.C., Estroff L.A., Kriebel J.K., Nuzzo R.G., Whitesides G.M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1103-1169
96. Nuzzo R. G., Allara D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 4481–4483.
97. Poirier G. E. and Pylant E. D. The self-assembly mechanism of alkanethiols on Au(111) // *Science*. 1996. V. 272. P. 1145-1148.
98. Kumar A., Biebuyck H. A., and Whitesides G. M. Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science // *Langmuir* 1994. V.10. P. 1498-1511
99. Laibinis, P. E., Whitesides G. M., Allara D.L., Tao Y.T., Parikh A.N., Nuzzo R.G. Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces. copper, silver, and gold. // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V.113. №19. P. 7152-7167.
100. Fenter P. , Eisenberger P. , Li J., Camillone III N., Bernasek S., Scoles G., Ramanarayanan T. A., Liang K. S. The Structure of CH₃(CH₂)₁₇SH Self-Assembled on the Ag(111) Surface: An Incommensurate Monolayer. // *Langmuir*. 1991. V. 7. P. 2013.
101. Love J. C., Wolfe D.B. Chabinyc M. L., Paul K. E., Whitesides G. M. Formation and structure of self-assembled monolayers of alkanethiolates on palladium // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. №9. P. 2597-2609.
102. Ulman A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. P. 1533–1554.
103. Johnson S. R., Evans S. D., Brydson R. Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant-stabilized gold nanoparticles // *Langmuir* 1998. V. 14. № 23. P. 6639-6647.
104. Sharma J., Mahima S., Kakade B. A., Pasricha R., Mandale A. B., Vijayamohan K. Solvent-assisted one-pot synthesis and self-assembly of 4-aminothiophenol-capped gold nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry B* 2004. V. 108. № 35. P. 13280-13286.
105. Hostetler M. J., Templeton A. C., Murray R. W. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules // *Langmuir*. 1999. V. 15 №11. P. 3782–3789.
106. Murayama H., Narushima T., Negishi Y., Tsukuda T. Structures and stabilities of alkanethiolate monolayers on palladium clusters as studied by gel permeation chromatography // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 3496-3503.
107. Woehrle G. H., Warner M. G., Hutchison J. E. Ligand Exchange Reactions Yield Subnanometer. Thiol-Stabilized Gold Particles with Defined Optical Transitions // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. №39. P. 9979–9981.

108. Stobiecka M., Deeb J., Hepel M. Ligand exchange effects in gold nanoparticle assembly induced by oxidative stress biomarkers: homocysteine and cysteine // *Biophys. Chem.* 2010 V. 146. № 2-3. P. 98-107.
109. Hostetler M. J., Templeton A. C., Murray R. W. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules // *Langmuir* 1999. V. 15. №11. P. 3782–3789.
110. Ionita P. , Caragheorgheopol A., Gilbert B.C., Chechik V. EPR Study of a Place-Exchange Reaction on Au Nanoparticles: Two Branches of a Disulfide Molecule Do Not Adsorb Adjacent to Each Other// *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. №31. P. 9048-9049.
111. Smith. E.A., Wanat. M.J., Cheng Y., Barreira S.V.P. , Frutos A.G., Corn R.M. Formation. Spectroscopic Characterization. and AP. lication of Sulfhydryl-Terminated Alkanethiol Monolayers for the Chemical Attachment of DNA onto Gold Surfaces // *Langmuir*. 2001. V. 17.P. 2502-2507.
112. Wegner GJ. Lee HJ. Corn RM. Characterization and optimization of peptide arrays for the study of epitope-antibody interactions using surface plasmon resonance imaging.// *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 5161.
113. Yan L., Marzolin C., Terfort A. and Whitesides G M. Formation and Reaction of Interchain Carboxylic Anhydride Groups on Self-Assembled Monolayers on Gold // *Langmuir* 1997. V. 13 №25. P. 6704–6712.
114. Kim Y., Johnson R. C., HuP. J. T. Gold nanoparticle-based sensing of “spectroscopically silent” heavy metal ions // *Nano Letters* 2001. V. 1. № 4. P. 165-167.
115. Schreiber F. Structure and growth of self-assembling monolayers. // *Prog. Surf. Sci.* 2000. V. 65. P. 151-256.
116. Poirier G.E. Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy. // *Chem Rev.* 1997. V. 97. №4. P. 1117-1128.
117. Poirier G.E. Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111). *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 2019-2026.
118. Takei H. and Shimizu N. Gradient Sensitive Microscopic Probes Prepared by Gold Evaporation and Chemisorption on Latex Spheres // *Langmuir*. 1997. V. 13 №7. P. 1865–1868.
119. Cayre O., Paunov V. N. and Velev O. D. Fabrication of asymmetrically coated colloid particles by microcontact printing techniques // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2445-2450.
120. Takahara Y.K., Ikeda S. Ishino S., Tachi K., Ikeue K., Sakata T., Hasegawa T., Mori H., Matsumura M., Ohtani B. Asymmetrically modified silica particles: a simple particulate surfactant for stabilization of oil droplets in water.// *J Am Chem Soc.* 2005. V. 127. №17. P. 6271-6275.

121. Hong L., Anthony S. M., and Granick S. Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity // *Langmuir*. 2006. V. 22 №17. P. 9495-9499.
122. Andelman D., Rosensweig R. E. Modulated Phases: Review and Recent Results // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113 №12. P. 3785–3798.
123. Hong L., Anthony S. M., and Granick S. Rotation in Suspension of a Rod-Shaped Colloid // *Langmuir*. 2006. V. 22. №17. P. 7128–7131.
124. Aslan K., Leonenko Z., Lakowicz J.R., Geddes C.D. Annealed Silver-Island Films for Applications in Metal-Enhanced Fluorescence: Interpretation in Terms of Radiating Plasmons // *J. of Fluorescence*. 2005. V. 15. № 5. P. 643-654.
125. Kamat P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V.106. P. 7729-7744.
126. Lakowicz J.R., Gryczynski I., Malicka J., Gryczynski Z., Geddes C.D. Enhanced and Localized Multiphoton Excited Fluorescence Near Metallic Silver Islands: Metallic Islands Can Increase Probe Photostability // *J. of Fluorescence*. 2002. V. 12. № 3-4. P. 299-302.
127. Lee I-Y. S., Suzuki H., Ito K., Yasuda Y. Surface-Enhanced Fluorescence and Reverse Saturable Absorption on Silver Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. 19368-19372.
128. Mirkin Ch. A. Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks // *Inorg. Chem.*, 2000. V. 39. 2258-2272.
129. Mock J. J., Barbic M., Smith D. R., Schultz D. A., Schultz S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles // *J. Chem. Phys.*, 2002. V., 116. №15. P. 6755.
130. Hu M., Chen J., Marquez M., Xia Y., Hartland G. V. Correlated Rayleigh Scattering Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy Studies of Au-Ag Bimetallic Nanoboxes and Nanocages // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 12558-12565.
131. Yamamoto S., Fujiwara K., Watarai H. Surface-Enhanced Raman Scattering from Oleate-Stabilized Silver Colloids at a Liquid/Liquid Interface // *Anal Sci*. 2004. V. 20. №9. P. 1347-1352.
132. Lu L., Kobayashi A., Tawa, K., Ozaki, Y., Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties // *Chem. of Mater.*, 2006. V. 18. P. 4894-4901.
133. Kamat P. V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106, №32. P. 7729–7744.
134. Haes A.J., Hall W.P., Chang L., Klein W.L., van Duyne R.P. A Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor: First Steps toward an Assay for Alzheimer's Disease // *Nano Lett*. 2004. V. 4. № 6. P. 1029-1034.

135. Jordan L. E., Frutos A. G., Thiel A.J., Corn R.M. Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of DNA Hybridization Adsorption and Streptavidin/DNA Multilayer Formation at Chemically Modified Gold Surfaces // *Anal. Chem.*, 1997. V. 69. P. 4939-4947.
136. Adamczyk H., Mattingly P.G., Shrender K., Yu Z. Surface Plasmon Resonance (SPR) as a Tool for Antibody Conjugate Analysis // *Bioconjugate Chem.* 1999. V. 10. P. 1032-1037.
137. Gramotnev D. K., Bozhevolnyi S. I. Plasmonics beyond the diffraction limit // *Nature Photonics*. 2010. V. 4. P. 83 – 91.
138. Горелик В. С. Комбинационное рассеяние света // *Соросовский журнал*. 1997. № 6. С. 91-96.
140. Liu Sh., Chen Yu. A Highly Sensitive Resonance Rayleigh Scattering Method for the Determination of Vitamin B1 with Gold Nanoparticles Probe // *Microchim Acta*. 2006. V. 154. P. 87–93.
141. Itoha T., Ozaki Yu. Hyper-Rayleigh scattering and hyper-Raman scattering of dye-adsorbed silver nanoparticles induced by a focused continuous-wave near-infrared laser // *AP. I. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 084102-1 - 084102-3.
142. Kim Y., Johnson R. C. Gold Nanoparticle-Based Sensing of “Spectroscopically Silent” Heavy Metal Ions // *Nano Lett.*, 2001. V. 1. № 4. P. 165-167.
143. Abalde-Cela S., Aldeanueva-Potel P. Mateo-Mateo C., Rodriguez-Lorenzo L., Alvarez-Puebla R., Liz-Marzan L. Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles // *J. R. Soc. Interface*. 2010. V. 7. P. 435–450.
144. Efrima S., Zeiri L. Understanding SERS of bacteria // *J. Raman Spectrosc.*, 2009. V. 40. P. 277–288.
145. Camden J. P. , Dieringer J. A. Controlled Plasmonic Nanostructures for Surface-Enhanced Spectroscopy and Sensing // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. № 12. P. 1653-1661.
146. Stiles P. L., Dieringer J. A., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy // *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2008. V. 1. P. 601–626.
147. Matejka P. , Vickova B., Vohlidal J., Pancoska P., Baumruk V. The Role of Triton X-100 as an Adsorbate and a Molecular Spacer on the Surface of Silver Colloid: A Surface-Enhanced Raman Scattering Study // *J. Phys. Chem.*, 1992. V. 96. P. 1361-1366.
148. Jackson J. B., Halas N. J. Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates // *PNAS*. 2004. V. 101. № 52. P. 17930–17935.
149. Futamata M. Single molecule sensitivity in SERS: importance of junction of adjacent Ag nanoparticles // *Faraday Discuss.* 2006. V. 132. P. 45–61.
150. Lamb H. On the vibrations of an elastic sphere// *Proc. London Math. Soc.* 1882. V. S1-13. № 1. P. 189-212.

151. Duval E. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 46. № 9. P. 5795-5797.
152. Tamura A., Higeta K., Ichinokawa T. Lattice vibrations and specific heat of a small particle // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. № 24. P. 4975-4992.
153. Rufo S., Dutta M., Stroschio M. A. Acoustic modes in free and embedded quantum dots // *J. AP. I. Phys.* 2003. V. 93. № 5. P. 2900-2905.
154. Verma P. , Cordts W., Irmer, G., Monecke, J. Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. № 8. P. 5778–5785.
155. Tanaka A., Onari S., Arai T. Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. № 3. P. 1237-1243.
156. Saviot L., Champagnon B., Duval E., Kudriavtsev I., Ekimov I. Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 197. № 2-3. P. 238-246.
157. Boyd R. W. *Nonlinear Optics*. Academic Press. 2002. P. 640.
158. Tcherniega N. V., Kudryavtseva A. D. *Nonlinear-Optical Properties of Photonic Crystals* // *J. Surf. Invest.* 2009. V. 3. № 4. P. 513-518.
159. Tcherniega N. V., Samoylovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance // *Opt. Lett.* 2010. V. 35. № 3. P. 300–302.
160. Wu M., Lakowicz J. R. Enhanced Lanthanide Luminescence Using Silver Nanostructures: Opportunities for a New Class of Probes with Exceptional Spectral Characteristics *J. of Fluorescence*. 2005. V. 15. № 1. P. 53-59.
161. Chowdhury M. H., Aslan K., Malyn S. N., Lakowicz J. R., Geddes C. D. Metal-Enhanced Chemiluminescence // *J. Fluoresc.*, 2006. V. 16. P. 295–299.
162. Lakowicz J.R., Maliwal B.P., Malicka J., Gryczynski Z., Gryczynski I. Effects of silver island films on the luminescent intensity and decay times of lanthanide chelates. // *J. Fluorescence*. 2002. V.12. P. 431-437.
163. Zou X., Dong Sh. Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Silver Nanoplates in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 21545-21550.
164. Оленин А. Ю., Романовская Г. И., Крутяков Ю.А., Лисичкин Г.В., Зуев Б.К. Сенсibilizированная флуоресценция наночастиц серебра в присутствии пирена // *Доклады Академии наук*. 2008. т. 419. №4. с. 508-511.
165. Brown H. Sodium aurothiosulfate. A simple method for its preparation // *J. Am. Chem. Soc.*, 1927. V. 49. №4. P. 958–959.

166. Chen C., Wang L. Yu H., Jiang G., Yang Q., Zhou J., Xiang W., Zhang J. Study on the growth mechanism of silver nanorods in the nanowire-seeding polyol process // *Mater. Chem. Phys.* 2008, V. 107, P. 13–17.
167. Silvert P. -Y., Herrera-Urbina R. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 1 -Synthesis and characterization // *J. Mater. Chem.* 1996. V. 6, №4. P. 573-577.
168. Gao Y., Jiang P. Growth mechanism of silver nanowires synthesized by polyvinylpyrrolidone-assisted polyol reduction // *J. Phys. D: AP. I. Phys.* 2005, V. 38. P. 1061–1067.
169. Murphy C. J., Jana N. R. Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. №. 1. 80-82.
170. Johnson C. J., Dujardin E., Davis S. A., Murphy C. J., Mann S. Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated. surfactant-directed synthesis // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. №. 6. P. 1765-1770.
171. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Seeding Growth for Size Control of 5-40 nm Diameter Gold Nanoparticles // *Langmuir.* 2001. V. 17. №. 22. P. 6782-6786.
172. Guang-Nian X., Xue-Liang Q., Xiao-Lin Q., Jian-Guo C., Xue-Liang Q., Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction // *Coll. Surf. A.* 2004. V. 320. №. 1-3. P. 222-226.
173. Harra J., Mäkitalo J., Siikanen R., Virkki M., Genty G., Kobayashi T., Kauranen M., Mäkelä J.M. Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for plasmonic materials // *J. Nanopart. Res.* 2012. V. 14. №. 6. Art. №. 870.
174. Pietrobon B., Kitaev V. Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. №. 16. P. 5186-5190.
175. Wiley B., Sun Y., Xia Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species // *Langmuir.* 2005. V. 21. №. 18. P. 8077-8080.
176. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Формирование моно- и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро. // *Кол. Жур.* 2014. Т. 76. №4. С. 513-518.
177. Wu Y., Jiang P., Jiang M., Wang T.-W., Guo C.-F., Xie S.-S., Wang Z.-L. The shape evolution of gold seeds and gold@silver core–shell nanostructures // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. №. 30. Art. №. 305602.
178. Park G., Seo D., Jung J., Ryu S., Song H. Shape Evolution and Gram-Scale Synthesis of Gold@Silver Core-Shell Nanopolyhedrons // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 19. P. 9417-9423.

179. Abkhalimov E. V., Parsaev A. A., Ershov B. G. Preparation of Silver Nanoparticles in Aqueous Solutions in the Presence of Carbonate Ions as Stabilizers // *Colloid Journal*. 2011. V. 73. № 1. P. 1–5.
180. Tatarchuk V. V., Bulavchenko A. I., Druzhinina, I. A. Formal Kinetics of Growth of Nanosized Silver Particles upon Silver Nitrate Reduction with Sodium Citrate in a Reverse Micellar Solution of AOT // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. V. 51. № 11. P. 1836–1839.
181. Fisk J. D., Rooth M., Shaw A. M. Gold Nanoparticle Adsorption and Aggregation Kinetics at the Silica-Water Interface // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 2588-2594.
182. Silvert P. -Y., Herrera-Urbina R., Tekaia-Elhsissen K. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2.— Mechanism of particle formation // *J. Mater. Chem*. 1997. V. 7. № 2. P. 293-299.
183. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Кнотько А.В., Лисичкин Г.В. Анизотропный рост наночастиц серебра на предварительно синтезированных зародышах. // *Рос. нанотехнол.* 2014. С. 9. № 7-8. С. 40-44.
184. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник Л.: Химия. 1977. С.
185. Gentry S. T., Fredericks S. J., Krchnavek R. Controlled Particle Growth of Silver Sols through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 5. P. 2613-2621.
186. Wang H., Chen D., Wei Y., Yu L., Zhang P., Zhao J. A localized surface plasmon resonance light scattering-based sensing of hydroquinone via the formed silver nanoparticles in system // *Spectrochim. Acta A*. 2011. V. 79. № 5. P. 2012-2016.
187. Елисеев А.А., Лукашин А. . Функциональные наноматериалы. / под ред. Третьякова Ю.Д. Москва. ФИЗМАТЛИТ. 2010. с. 247.
188. Cui X., Mao S., Liu M., Yuan H., Du Y. Mechanism of Surfactant Micelle Formation // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 19. P. 10771-10775.
189. URL: <http://srdata.nist.gov/xps/>
190. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов. // *Рос. нанотехнол.* 2014. Т. 9. № 9-10. С. 19-24.
191. Folkers J. P., Laibinis P. E., Whitesides G. M. Self-assembled monolayers of alkanethiols on gold comparisons of monolayers containing mixtures of short- and long-chain constituents with CH₃ and CH₂OH Terminal Groups // *Langmuir* 1992. V. 8. P. 1330-1341.

189. Tcherniega N. V., Zemskov K. I., Savranskii V.V., Kudryavtseva A.D., Olenin A.Y., Lisichkin G.V. Experimental observation of stimulated low-frequency Raman scattering in water suspensions of silver and gold nanoparticles // Opt. Lett. 2013. V. 38. № 6. P. 824–826.