

Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы

Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, факс (495)932–8846

Рассмотрены традиционные и нетрадиционные методы синтеза наночастиц серебра, проанализированы их преимущества и недостатки. Особое внимание уделено методам получения несферических наноразмерных частиц. Обсуждены уникальные оптические и антибактериальные свойства наносеребра и связанные с ними практические применения.

Библиография — 285 ссылок.

Оглавление

I. Введение	242
II. Традиционные методы синтеза наночастиц серебра	243
III. Нетрадиционные методы получения наночастиц серебра	250
IV. Синтез несферических наночастиц серебра	253
V. Оптические свойства наночастиц серебра	257
VI. Антибактериальные свойства наносеребра	262
VII. Заключение	265

I. Введение

Необычные оптические свойства наночастиц (НЧ) серебра использовали (конечно, неосознанно) еще стекловары времен Римской империи. Доказательством служит так называемый кубок Ликурга (IV век н.э.), который находится в экспозиции

Ю.А.Крутяков. Аспирант лаборатории органического катализа кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–3549, e-mail: yurii@petrol.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия поверхности, синтез поверхностно-модифицированных наноматериалов.

А.А.Кудринский. Аспирант той же лаборатории. Телефон: (495)939–3549, e-mail: kudrinskii@petrol.chem.msu.ru
Область научных интересов: химические и биологические сенсоры, применение нанообъектов в сенсорах, атомно-силовая микроскопия.

А.Ю.Оленин. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495)939–3549, e-mail: olan@petrol.chem.msu.ru

Область научных интересов: синтез наночастиц, хромато-масс-спектрометрия, твердоэлектродные детекторы для хроматографии.

Г.В.Лисичкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)939–4638, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Область научных интересов: химия привитых поверхностных соединений.

Дата поступления 5 октября 2007 г.

Британского музея. Детальное изучение данного экспоната, проведенное в конце XX в., показало, что находящиеся в бронзовой оправе вставки из окрашенного стекла содержат металлические НЧ (со средним диаметром 40 нм), которые состоят из сплава серебра (70%) и золота (30%).¹ Этим обусловлено интересное свойство кубка приобретать красный цвет в проходящем свете и серо-зеленый — в отраженном. Образование наносеребра в производстве стекла происходило *in situ*. Аналогичный пример использования этого металла — лимонно-желтые стекла в старых соборах Европы.

До начала 1980-х гг. научный и прикладной интерес к серебряным НЧ был обусловлен лишь возможностью их применения в качестве высокодисперсной подложки для усиления сигнала молекул органических соединений в спектроскопии КР.^{2,3} Кроме того, антибактериальные препараты (типа колларгола) на основе коллоидного серебра хорошо зарекомендовали себя в медицине. Фундаментальные исследования, проведенные в 1980–1990-х гг. показали, что НЧ серебра обладают редким сочетанием ценных качеств: уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР), высоко-развитой поверхностью, каталитической активностью, высокой емкостью двойного электрического слоя и др.⁴ Благодаря этому они служат материалом для создания электронных, оптических, сенсорных устройств нового поколения. Тенденция к миниатюризации и необходимость совершенствования технологических процессов привели за последние двадцать лет к значительному увеличению числа исследовательских работ, посвященных получению и изучению свойств серебряных НЧ; их синтез в настоящее время является одним

из наиболее интенсивно развивающихся направлений коллоидной химии.

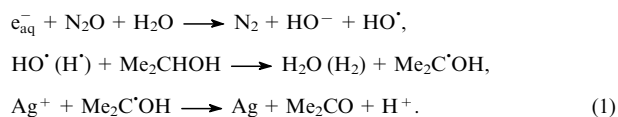
Несмотря на то что НЧ серебра обладают превосходными оптическими свойствами и уникальной способностью усиления сигнала в флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии КР по сравнению с частицами золота,^{5–7} последние в научных и прикладных целях используются гораздо шире благодаря их химической инертности и простоте получения.⁸ Напротив, не стабилизированные должным образом НЧ серебра подвергаются быстрому окислению и легко агрегируют в растворах, что затрудняет их применение при создании сенсорных и оптических устройств. Серебро более реакционноспособно, чем золото, поэтому первоочередной задачей является разработка методов получения и эффективной стабилизации НЧ с узким распределением по размерам. Известная проблема совмещения методики синтеза и подходящего модификатора поверхности НЧ серебра, на наш взгляд, не является непреодолимым препятствием на пути получения стабильных материалов и их дальнейшего использования.⁹

В настоящем обзоре рассмотрено большинство известных (традиционных и нетрадиционных) методов получения НЧ серебра, проанализированы их достоинства и недостатки. Кроме того, значительное внимание уделено методам получения наноразмерных объектов с заданной геометрией. Обсуждаются также уникальные оптические и антибактериальные свойства, характерные для НЧ серебра.

II. Традиционные методы синтеза наночастиц серебра

1. Цитратный метод (метод Туркевича)

В 1951 г. Туркевич с соавт.¹⁰ описал способ получения гидрофильных НЧ золота, который заключался в восстановлении золотохлороводородной кислоты цитратом натрия при кипячении в водном растворе. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученные НЧ имели сферическую форму, узкое распределение по размерам и средний диаметр 20 ± 1.5 нм. В дальнейшем метод Туркевича был применен³ для получения НЧ серебра. Однако если Туркевичу удалось получить сферические НЧ золота с узким распределением по размерам, то в случае серебра диаметр агрегатов разной формы колебался в диапазоне 60–200 нм. Несмотря на значительные недостатки, цитратный метод широко используется для синтеза НЧ серебра.^{11–13} Отличительная черта метода Туркевича состоит в том, что цитрат-анион выступает одновременно в качестве восстановителя и стабилизирующего агента. Это осложняет подбор его оптимальной концентрации, так как ее изменение влияет одновременно и на скорость восстановления, и на процессы роста и нуклеации частиц. Кроме того, продукты окисления цитрат-аниона (ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты) могут адсорбироваться на поверхности НЧ и также влиять на их дальнейший рост. Очевидно, что для выяснения стабилизирующей роли цитрат-аниона необходимо провести восстановление соли металла в таких условиях, когда цитрат не восстанавливает ионы металла (например, при комнатной температуре). Такой процесс был осуществлен Хенглияном с соавт.¹⁴ В качестве восстановителя выступали гидроксиалкильные радикалы, образующиеся *in situ* при γ -радиолизе (^{60}Co , $9.3 \cdot 10^4$ Рад \cdot ч⁻¹) водного раствора изопропилового спирта, содержащего N_2O и AgClO_4 :



Сольватированный электрон, а также радикалы H^\cdot и HO^\cdot не взаимодействуют с цитрат-ионом, который является лишь «наблюдателем» реакции восстановления, но играет важную роль в стабилизации образующихся частиц. Установлено, что при низких и высоких концентрациях цитрата ($5 \cdot 10^{-5}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ соответственно) образуются крупные и дефектные агрегаты серебра диаметром 15–30 нм; напротив, при промежуточной концентрации стабилизатора (в диапазоне $(1–5) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹) получаются сферические НЧ с довольно узким распределением по размерам (диаметром 8–11 нм). Указанные факты позволили сделать заключение о различных механизмах роста НЧ в описанных условиях и решающем влиянии цитрата на механизм процесса.

В силу достаточно высокого стандартного потенциала восстановления пары Ag^+/Ag^0 ($E^\circ = 0.799$ В) реакция (1) протекает относительно медленно, но ее скорость все же достаточна, чтобы успешно конкурировать с реакциями гашения гидроксиалкильных радикалов в растворе при установленной дозе облучения.¹⁵ В работе¹⁴ предложены два альтернативных механизма роста частиц (рис. 1). На на-

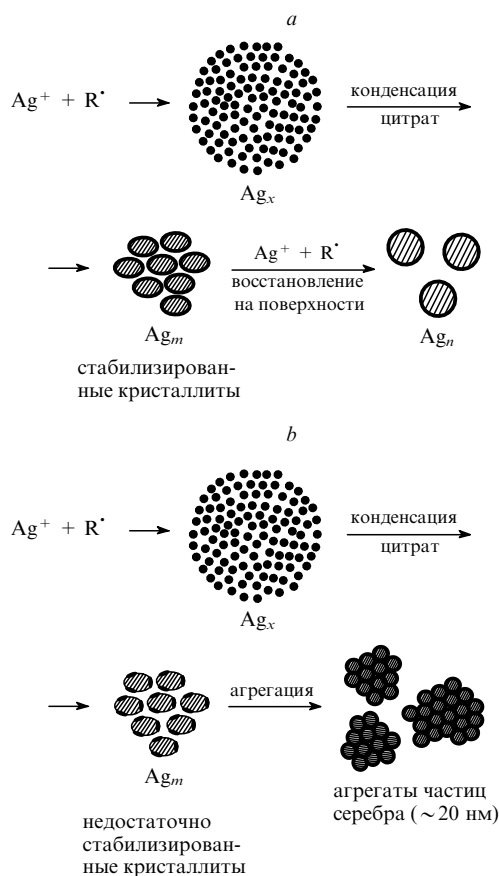
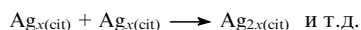
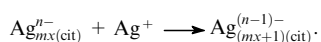
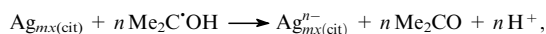


Рис. 1. Механизмы роста НЧ серебра, стабилизированных цитрат-анионом (см. текст).¹⁴ Ag_x — кластеры серебра (<1 нм), Ag_m — первичные частицы, стабилизированные цитратом (~ 1 нм), Ag_n — конечные частицы, R^\cdot — восстанавливающие радикалы. Концентрация цитрата $5 \cdot 10^{-5}$ или $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹ (a), $5 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ (b).

чальном этапе восстановления в обоих случаях происходит образование кластеров Ag_2^+ , Ag_4^+ , Ag_9^+ и т.д. (Ag_x в общем виде), структура которых была установлена методом импульсного радиолиза в работе¹⁶ и подтверждена позже масс-спектральными исследованиями;¹⁷ в частности, показано, что формирование кластеров Ag_3 и Ag_3^+ играет ключевую роль в процессах роста треугольных НЧ серебра. В момент образования кластеры Ag_x взаимодействуют с цитратом (cit), и после этого происходит их объединение в более крупные частицы:

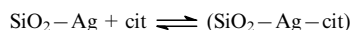


При достижении критического размера (50–100 атомов или 1–1.5 нм) рост кластеров по механизму конденсации практически прекращается, и если концентрация цитрата невелика, его стабилизирующего действия оказывается недостаточно, чтобы препятствовать процессу агрегации кластеров, ведущему к образованию НЧ большего диаметра. В случае большой концентрации цитрата ионная сила раствора достигает достаточно высоких значений, чтобы дестабилизировать цитратный слой, и это также ведет к коагуляции. Представляет интерес механизм роста НЧ при промежуточных концентрациях цитрата — $(1-5) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹, — когда осуществляется наиболее надежная стабилизация кластеров и их коагуляции практически не происходит (см. рис. 1,а). В этом случае частицы также продолжают расти, но по другому механизму:¹⁸⁻²¹ рост происходит в результате восстановления ионов серебра на поверхности кластера.



Таким образом, после формирования зародышевого кластера его дальнейший рост осуществляется постепенно. Образующиеся по такому механизму НЧ серебра не склонны к агрегации, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам.

Более детально процесс Туркевича изучен в работе²². На основании спектральных данных подтверждено, что степень восстановления ионов серебра зависит от концентрации цитрата, а также от времени кипячения раствора. Так, при молярном соотношении $[\text{Ag}]:[\text{cit}] = 1:1$ ($c(\text{AgNO}_3) = 1$ ммоль \cdot л⁻¹) максимальная степень восстановления достигается за 40 мин, а при $[\text{Ag}]:[\text{cit}] = 1:5$ — за 15 мин. Для расчета кажущейся константы связывания цитрат-аниона с поверхностью НЧ серебра было проведено спектральное изучение взаимодействия цитрат-анионов с серебряными НЧ, адсорбированными на коллоидных частицах силикагеля. Наличие в спектре поглощения двух максимумов с $\lambda = 380$ нм, что соответствует НЧ с «голой» поверхностью, и $\lambda = 410$ нм, что соответствует наночастицам с хемосорбированным цитрат-ионом, а также изобестической точки позволило говорить о существовании равновесия



с кажущейся константой $K = 220$ л \cdot моль⁻¹. Используемые в работе методы импульсного радиолиза для изучения механизмов роста НЧ серебра подтвердили результаты ранних исследований этой проблемы.

2. Боргидридный метод

В настоящее время способ восстановления солей серебра тетрагидридоборатом (боргидридом) натрия является наиболее распространенным в процессах синтеза НЧ серебра как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.²³ Это объясняется относительно высокой реакционной способностью боргидрида (по сравнению с цитратом и углеводами), удобством в использовании (преимущество перед газообразным водородом и физическими методами) и невысокой токсичностью (по сравнению с гидразином и гидросиламином). Авторы работы² одними из первых сообщили о получении НЧ серебра боргидридным методом. Синтез состоял в восстановлении охлажденного до 0°C раствора AgNO_3 шестикратным молярным избытком раствора NaBH_4 при интенсивном перемешивании. Диаметр образующихся частиц находился в интервале 1–10 нм, а в спектре поглощения присутствовала полоса с $\lambda = 400$ нм. В дальнейшем такой коллоидный раствор использовали для усиления сигнала КР пиридина, который предварительно хемосорбировали на поверхности НЧ серебра. В работе³ сообщается о синтезе НЧ серебра, стабилизированных поливиниловым спиртом (ПВС), для чего проводилось восстановление AgNO_3 в водном растворе 1.2-кратным избытком NaBH_4 в присутствии ПВС.

На протяжении долгого времени механизмы роста НЧ оставались неизученными, и считалось, что все процессы в той или иной степени подчиняются хорошо известной модели ЛаМера–Дайнегера.²⁴ В ней утверждается, что число коллоидных частиц в растворе задается в течение короткого времени нуклеации и потом остается неизменным. Дальнейший рост частиц осуществляется путем восстановления ионов на поверхности образовавшихся кластеров. В конце 1980-х гг. было показано,^{25,26} что стадия агрегации кластеров может играть решающую роль в процессах образования коллоидных частиц. Изучено²⁷ формирование сферических НЧ при восстановлении водных растворов перхлората серебра боргидридом натрия. Процесс восстановления проходит в несколько стадий, причем каждой из них соответствует определенная окраска раствора. На первом этапе (в течение $\sim 0.5-1$ с) раствор приобретает темную грязно-зеленую окраску (характеристическая полоса поглощения $\lambda = 220$ нм), переход к следующей стадии (длится ~ 45 мин) сопровождается изменением цвета на светло-желтый ($\lambda \approx 400$ нм), на заключительном этапе раствор снова становится темным ($\lambda \approx 500-800$ нм). В экспериментах авторы варьировали молярное отношение $[\text{NaBH}_4]:[\text{AgClO}_4]$ (в диапазоне от 2 до 12) и температуру (от 5 до 25°C). На основании спектральных данных сделано предположение, что характеристическая полоса с $\lambda = 220$ нм, наблюдавшаяся во всех экспериментах на начальной стадии процесса, обусловлена сдвигом максимума полосы поглощения боргидрид-аниона ($\lambda = 190$ нм), адсорбированного на кластерах серебра (размером 1–2 нм), которые обладают большой удельной поверхностью. Природа этих структур, однако, так и не была установлена. На второй стадии наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения на длине волны 390 нм и уменьшение интенсивности для $\lambda = 220$ нм. Объяснение этого факта заключается в увеличении размеров НЧ серебра в результате объединения кластеров в более крупные агрегаты (7–9 нм). Для доказательства механизма роста НЧ изучали убыль ионов серебра в процессе

синтеза. Проводили элементный анализ проб, отобранных в разные моменты роста, на содержание ионов Ag^+ ; оказалось, что во всех случаях количество ионов Ag^+ было одинаковым. Таким образом, все серебро восстанавливается в первые секунды процесса, что делает невозможным дальнейший рост НЧ за счет восстановления ионов на ее поверхности. На заключительной стадии наблюдается агрегация частиц вследствие разложения боргидрида, который одновременно играет роль восстановителя и стабилизатора НЧ. В работе²⁷ изучали агрегативную устойчивость дисперсий НЧ серебра в зависимости от температуры и концентрации NaBH_4 , а также проводили измерение электрохимического потенциала раствора (относительно стандартного каломельного электрода). Оказалось, что коллоидные растворы устойчивы при потенциалах ниже -200 мВ, а выше этого значения, особенно при пониженной температуре (5°C), наблюдается спонтанная коагуляция НЧ. Проблеме агрегативной устойчивости дисперсий НЧ серебра, образующихся при восстановлении боргидридом натрия, посвящены также работы^{28, 29}.

Естественно, что для получения устойчивых в течение длительного времени НЧ серебра с требуемыми свойствами необходимо вводить в процессе их синтеза тот или иной стабилизатор. Ряд основополагающих работ, касающихся координационной химии и стабилизации металлических кластеров, выполнен в России Губиным. Некоторые аспекты координационного взаимодействия НЧ с молекулами стабилизатора подробно рассмотрены в обзоре³⁰.

Один из немногих известных на сегодняшний день примеров получения устойчивых НЧ серебра с положительно заряженной поверхностью описан в работе³¹, где в качестве стабилизатора использовался дибромид бис(11-триметил-аммонийундеканоиламиноэтил)дисульфида



При восстановлении боргидридом натрия в водной фазе дисульфид восстанавливается до тиола, который обладает повышенной реакционной способностью по отношению к поверхности металлических НЧ. Полученные НЧ были устойчивы в растворах при pH от 5 до 9, но полностью агрегировали при pH 1 и 14. В работе³² описано получение устойчивых НЧ серебра, стабилизированных пептидом Cys-Ala-Leu-Asp-Asp и тиоалкилированным полиэтиленгликолем (ПЭГ-R) — $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{R}$ (R = OH, NH_2).

Первоначально синтезировали стабилизированные цитратом НЧ по методу, описанному в работе³; затем их модифицировали реакцией лигандного обмена в буферном растворе. Образцы, стабилизированные пептидом, показали высокую устойчивость в 1 М NaCl в интервале pH от 4 до 12. Частицы, модифицированные ПЭГ-OH и ПЭГ-NH₂, проявили высокую стабильность в 2 М NaCl в интервале pH от 1 до 14. Авторы работы³³ сообщили о получении умеренно полидисперсных водорастворимых НЧ серебра (2.5–5 нм), стабилизированных 2-меркаптоэтансульфокислотой. Очевидно, что устойчивость полученных таким образом водных коллоидов обусловлена электростатическим отталкиванием НЧ из-за отрицательного заряда их поверхности. Однако уже в 0.1 М NaCl и 0.01 М HCl происходила дестабилизация двойного электрического слоя частиц и полная их коагуляция. Сообщалось^{34, 35} о НЧ серебра со средним диаметром 8 нм, стабилизированных натриевой солью 3-меркаптопропансульфокислоты; их получали восстановлением гидрозоля AgI. Свойства частиц не отличаются от описанных в предыдущей работе. Опубликован³⁶ способ синтеза НЧ се-

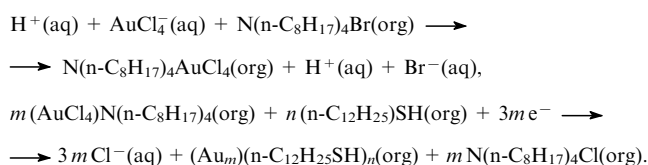
ребра со средним диаметром 17 нм, также стабилизированных 3-меркаптопропансульфокислотой.

Существенным недостатком большинства методов синтеза в водных средах является невозможность достижения высоких концентраций НЧ серебра в конечных растворах (лишь $< 10^{-4}$ моль·л⁻¹), что связано с их агрегативной неустойчивостью. В этом отношении представляет интерес подход, описанный в работе³⁷, который заключается в восстановлении концентрированных растворов нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии синтетического неорганического материала лапонита. Механизм стабилизации состоит в адсорбции кластеров на поверхности лапонита, что делает невозможной их агрегацию. Единственным путем увеличения размеров частиц является рост за счет восстановления ионов серебра на поверхности адсорбированного кластера. Таким способом удается получить золь с высоким содержанием серебра ($7.35 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) со средним размером частиц 7–10 нм.

3. Синтез в двухфазных водно-органических системах

В 1851 г. Фарадей представил Королевскому научному обществу гидрозоли НЧ золота, синтезированный восстановлением водного AuCl_3 раствором белого фосфора в сероуглероде при интенсивном перемешивании в двухфазной системе. Позже его метод воспроизводили во многих работах. Туркевич и соавт. синтезировали¹⁰ сферические НЧ золота диаметром 5 нм по способу Фарадея, заменив сероуглерод на диэтиловый эфир; тем самым было показано преимущество двухфазных систем перед однофазными, заключающееся в возможности более гибко и эффективно контролировать средний размер получаемых частиц.

Одной из важнейших вех в развитии двухфазного водно-органического синтеза наночастиц благородных металлов является работа³⁸, в которой был впервые описан метод (сейчас известный как метод Бруста–Шифрина) синтеза гидрофобных нанокластеров золота (1–3 нм), стабилизированных самособирающимся монослоем алкантиола, в двухфазной водно-органической системе. Практически все известные сегодня методики получения НЧ серебра в двухфазных водно-органических системах основаны на способе Бруста–Шифрина и различаются лишь деталями проведения процесса. Идея синтеза заключается в получении НЧ из реагентов, пространственно разделенных в двух несмешивающихся фазах. Скорость взаимодействия предшественника металла и восстановителя лимитируется площадью поверхности раздела жидкостей и интенсивностью переноса реагента из водной в органическую среду, который осуществляется с помощью четвертичной алкиламмониевой соли. Стабилизация и гидрофобизация образующихся на границе фаз кластеров происходит в результате монослойного покрытия их поверхности алкантиолом, находящимся в неполярной среде. В работе Бруста и Шифрина в качестве неполярной среды использовали толуол, а межфазным переносчиком служил бромид тетра-*n*-октиламмония:



При замене золота на серебро процесс восстановления теряет кажущуюся простоту и очевидность. Действительно,

чтобы иметь возможность экстрагироваться в неполярную среду, ион предшественника металла должен быть связан с гидрофобным переносчиком электростатически, и если для золота это достигается простым образованием ионной пары $N(n-C_8H_{17})_4^+[AuCl_4]^-$, то в случае положительно заряженного иона Ag^+ такое взаимодействие становится невозможным. Тем не менее процесс Бруста–Шифрина широко применяется для получения органоэолой металлического серебра.^{39–41}

Особенность метода с использованием $AgNO_3$ в качестве предшественника заключается в том, что частицы золя бромида серебра, образующегося в результате обычного ионного обмена между молекулами переносчика и солью металла, не выпадают в осадок из-за небольшого размера. Кроме того, частицы $AgBr$ приобретают отрицательный заряд в результате адсорбции бромид-ионов; таким образом, становится возможным дальнейший транспорт частиц в неполярную среду катионами бромида тетра-*n*-октиламмония (практически единственного соединения, используемого в качестве межфазного переносчика в двухфазных водно-органических синтезах наночастиц). В отличие от однофазных систем и мицеллярных растворов, где механизмы и кинетика роста НЧ серебра установлены с высокой достоверностью, изучению процессов формирования металлических НЧ в двухфазных водно-органических системах посвящены единичные работы. Из спектральных данных известно лишь, что в самом начале восстановления в органической фазе происходит образование крупных агрегатов, которые в дальнейшем распадаются на частицы меньших размеров.⁴⁰ Заметным недостатком метода является трудность одновременного контроля за ростом частиц $AgBr$ и металлического серебра. Действительно, можно предположить, что конечный размер НЧ серебра будет зависеть от размеров частиц бромида и его коэффициента распределения между фазами.

Авторами работы⁴² предложен способ синтеза НЧ серебра, основанный на разделении процессов получения гидрозоля отрицательно заряженных частиц $AgBr$ и их восстановления до металла. Такой подход стал возможен благодаря развитию специфических методов синтеза коллоидов галогенидов серебра.⁴³ Как отмечено в работе⁴², толуольный раствор, содержащий частицы $AgBr$ и полученный в результате экстракции частиц бромида серебра из водной среды (молочного цвета), совершенно прозрачен, несмотря на сильно отличающиеся коэффициенты преломления толуола и бромида серебра. Это свидетельствует об уменьшении размеров частиц $AgBr$ по механизму растворения–осаждения. На протяжении процесса восстановления (стабилизатор — 4-бромтиофенол) в спектре был зарегистрирован пик поглощения с $\lambda = 516$ нм и убывающей во времени интенсивностью. С учетом данных работы⁴⁴ авторы исследования⁴² сделали вывод, что поглощение на этой длине волны обусловлено частицами, ядро которых состоит из металлического серебра, а оболочка — из субнанометрового слоя бромида серебра. По окончании процесса данный пик поглощения исчезает, что свидетельствует о полном восстановлении бромида серебра и образовании металлических НЧ (3.1–5.9 нм).

Существенным недостатком метода Бруста–Шифрина является применение большого количества реагентов, особенно межфазного переносчика, который способен загрязнять поверхность формирующихся НЧ и тем самым препятствовать их дальнейшему использованию. В связи с этим большой интерес представляет работа⁴⁵, в которой НЧ серебра синтезировали из комплекса нитрата серебра с

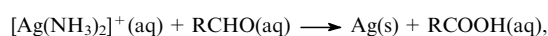
N-гексадецилэтилендиамином (*hex-en*) $Ag(hex-en)_2NO_3 \cdot H_2O$. Гидрофобная часть молекулы *hex-en* обуславливает растворимость комплекса серебра в неполярной среде. Благодаря наличию в структуре двух атомов азота с неподеленными парами электронов становится возможной координация лиганда на поверхности и стабилизация НЧ серебра. Таким образом, описанный способ имеет два преимущества: возможность использования лиганда, входящего в комплекс серебра, в качестве стабилизатора образующихся частиц за счет выраженного хелатного эффекта и отсутствие межфазного переносчика, загрязняющего конечный продукт.⁴⁶ Кроме того, варьируя концентрацию комплекса, можно получать НЧ с различным средним диаметром (от 7 до 14 нм). В работе⁴⁷ в качестве растворителя для нитрата серебра использован *n*-бутиламин, а монодисперсные НЧ серебра стабилизированы *n*-додекановой кислотой.

Альтернативой двухфазному методу синтеза гидрофобных НЧ может служить способ их получения в водной среде с последующей экстракцией в неполярную среду, содержащую стабилизатор; в качестве последнего может выступать и межфазный переносчик.⁴⁸ Предложен⁴⁹ метод гидрофобизации НЧ серебра, первоначально стабилизированных меркаптоянтарной кислотой, путем их количественного переноса в органическую среду с помощью бромида цетилтриметиламмония (ЦТМА) за счет электростатических взаимодействий его молекул с карбоксилат-анионами на поверхности НЧ. От избыточного количества ЦТМА в конечном препарате избавлялись его обработкой водным раствором β -циклодекстрина.

Целью исследования⁹ являлась разработка нового двухстадийного экстракционного метода получения гидрофильных НЧ серебра, стабилизированных низкомолекулярными органическими гидрофильными лигандами. Схема синтеза заключалась в предварительном получении в двухфазной водно-органической системе гидрофобных НЧ серебра, стабилизированных солями четвертичных аммониевых оснований, и последующей экстракции НЧ из органической фазы в водный раствор, содержащий гидрофильный стабилизатор. Четвертичные аммониевые соли в процессе образования НЧ одновременно играют роль межфазного переносчика и гидрофобного стабилизатора НЧ. Их использование позволяет контролировать рост НЧ в ходе восстановления и последующий переход в органическую фазу. Взаимодействие аммониевых солей с поверхностью НЧ осуществляется за счет электростатических сил, поэтому возможен дальнейший лигандный обмен на поверхности. При экстракции в водный раствор гидрофильного стабилизатора этот обмен сопровождается инвертированием полярности НЧ. Таким образом, с помощью приведенной схемы удается получать гидрофильные НЧ, применяя методики, разработанные для синтеза гидрофобных НЧ.

4. Органические восстановители

Хорошо известная реакция Толленса, обычно используемая для нанесения тонких серебряных покрытий химическим путем, применяется также для получения НЧ серебра.^{50–53}



где $RCHO$ — альдегид или углевод. В работе⁵⁰ использовали готовые растворы для серебрения, содержащие аммиачный комплекс серебра и формальдегид. Результаты изучения процессов нуклеации и роста НЧ находились в согласии с данными работ^{28,29}. Установлена зависимость среднего

диаметра НЧ от температуры процесса (~ 20 , ~ 30 и ~ 40 нм при 27, 30 и 35°C соответственно). Полученные растворы проявили агрегативную устойчивость в течение длительного времени. Показано,⁵¹ что в качестве восстановителя для получения НЧ серебра небольших размеров (10 нм) лучше подходит фруктоза, чем глюкоза. Сделано предположение, что вследствие более высокой восстановительной способности глюкозы на начальном этапе образуется большое количество мелких кластеров с невысоким коагуляционным барьером, при дальнейшей необратимой агрегации которых получают более крупные агломераты. Напротив, при восстановлении фруктозой первоначально образуется меньшее количество достаточно крупных частиц с высоким коагуляционным барьером, дальнейший рост которых происходит в согласии с упомянутой выше моделью ЛаМера–Дайнегера.²⁴

Обнаружена⁵³ зависимость размеров НЧ серебра от концентрации аммиака и pH среды в процессе восстановления. Для восстановления использовали четыре углевода: глюкозу, лактозу, мальтозу и галактозу. Установлено, что оптимальными условиями для синтеза относительно небольших по размеру частиц с умеренной полидисперсностью являются невысокая концентрация аммиака в растворе и мальтоза в качестве восстановителя, а изменение концентрации NH_3 от 0.005 до 0.2 моль \cdot л⁻¹ приводит к увеличению среднего диаметра НЧ от 25 до 260 нм. Известно, что для проведения реакции Толленса необходимо поддерживать довольно высокое значение pH раствора, что обычно достигается добавлением неорганических оснований. Ионы щелочных металлов загрязняют поверхность металлических НЧ, что неприемлемо для дальнейшего их использования в различных электронных устройствах. В работе⁵⁴ в качестве альтернативы гидроксидам щелочных металлов предложены органические основания (пиридин и триэтиламин). Восстановление проводили формальдегидом в водной среде в присутствии поли(*N*-винил-2-пирролидона) (ПВП) в качестве стабилизатора. При использовании довольно основного триэтиламина образовывались более крупные НЧ (20–30 нм), применение пиридина приводило к более мелким НЧ (10–20 нм).

Необычный вариант реакции Толленса для получения наносеребра использован в работе⁵⁵, где в процессе синтеза применялся экстракт листьев *Aloe Vera*. Методами ИК-спектроскопии установлено, что за восстановление аммиачного раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ отвечают низкомолекулярные соединения экстракта *Aloe Vera*, содержащие карбонильные группы. Заметим, что по сравнению с описанными выше работами, где использовали традиционную реакцию Тол-

ленса, этот метод позволяет получать сферические НЧ серебра небольших размеров (15.2 ± 4.2 нм). Ранее эти же авторы сообщали⁵⁶ о применении экстракта листьев герани для получения НЧ серебра.

В качестве других органических восстановителей для получения монодисперсных НЧ серебра в однофазных системах используют этанол,⁵⁷ этиленгликоль,^{58,59} три-*n*-октилфосфин,⁶⁰ *N,N*-диметилформамид,⁶¹ системы три-*n*-октилфосфин–три-*n*-октилфосфиноксид, олеиновая кислота–олеиламин^{62–64} и др.

5. Методы синтеза в обратных мицеллах

Мицеллярные системы можно рассматривать как совокупность наноразмерных химических «реакторов», формирующихся из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). Метод синтеза НЧ серебра состоит в смешении двух обратных микроэмульсий (типа «вода в масле»), одна из которых содержит растворенную в сольбилизованной воде соль серебра, а другая — восстановитель.

Достоинством микроэмульсионного метода является удобство контроля диаметра образующихся НЧ путем варьирования молярного отношения (W_0) вода : ПАВ (и, как следствие, диаметра водного ядра мицеллы) в реакционной среде. Активное развитие метода обратных эмульсий началось около 25 лет назад.^{65–73} Предложенный авторами работ^{69,70} механизм формирования НЧ в обратных мицеллах очень нагляден и включает в себя четыре основных стадии: 1) слияние водных ядер сталкивающихся мицелл (k_{ex}); 2) химическую реакцию между компонентами сольбилизованных растворов (k_{chem}); 3) стадию нуклеации (k_n); 4) внутримицеллярный рост (k_g) образовавшейся НЧ согласно коагуляционной модели Смолуховского (рис. 2).

На процесс формирования и размер НЧ оказывают влияние молярное отношение вода : углеводород, концентрации ионов металла и восстановителя в мицеллах и, что очень важно, тип неполярного растворителя, используемого в качестве дисперсионной среды. Количественное описание механизма образования НЧ можно найти в упомянутых оригинальных работах.

Одни из первых синтезов НЧ серебра в обратных мицеллах осуществлены^{74,75} химическим и фотохимическим восстановлением нитрата серебра в присутствии катионных (бромид цетилтриметиламмония) и неионогенных ПАВ. Растворы НЧ (5–6 нм, $\lambda = 414$ нм) были устойчивы в течение нескольких недель. В случае фотохимического восстановления НЧ образуются при простом облучении мицеллярного раствора солнечным светом в присутствии кислорода воз-

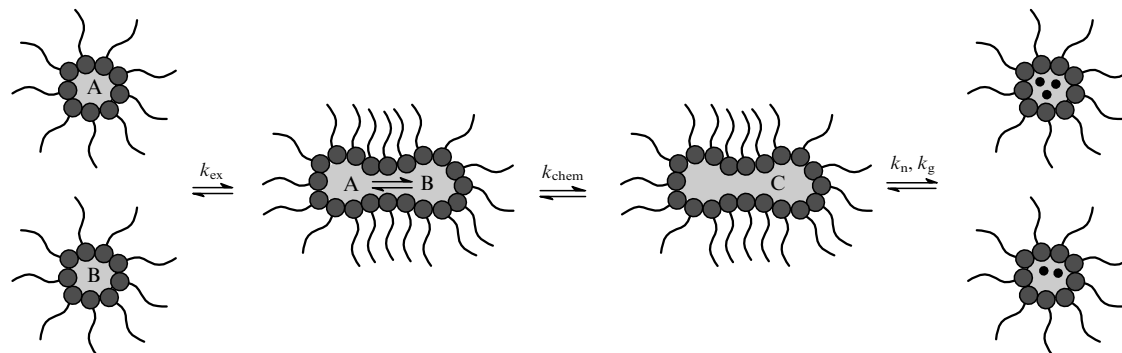
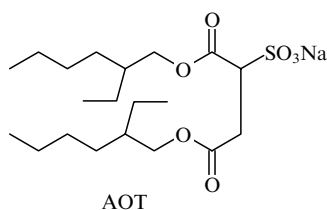


Рис. 2. Механизм формирования НЧ в обратных микроэмульсиях.

духа и додецилового эфира гептаэтиленгликоля, выступающего в качестве мицеллообразователя и стабилизатора. Установлено, что додециловый эфир гептаэтиленгликоля при воздействии света и кислорода воздуха давал гидропероксид, который служил восстановителем ионов Ag^+ .

Особенно удобны для синтеза НЧ серебра в обратных микроэмульсиях тройные системы типа углеводород – вода – АОТ (АОТ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), в которых, варьируя молярное отношение $\text{H}_2\text{O} : \text{АОТ}$, можно изменять в широких пределах диаметр водного ядра «нанореактора» (мицеллы АОТ способны сольбилизовать до 60 молекул воды в расчете на одну молекулу АОТ в среде углеводорода). Эти системы зарекомендовали себя как чрезвычайно простые и удобные для синтеза НЧ серебра разного диаметра.



Если $W_0 \leq 6$, вся вода в мицелле гидратирует полярные группы ПАВ и не может быть заморожена; при $W_0 \geq 15$ радиус водного ядра мицеллы прямо пропорционален количеству содержащейся в ней воды ($r_w = 1.5 W_0$).⁷⁶ Подробнее о свойствах ПАВ, способных к образованию обратных мицелл, можно прочитать в обзоре⁷⁷. Систематическое изучение образования НЧ серебра в тройных системах углеводород – вода – АОТ было осуществлено в работах^{78, 79}, где в качестве источника серебра и со-ПАВ использовался бис(2-этилгексил)сульфосукцинат серебра.

В силу дифильности АОТ (как и любого другого ПАВ) стабилизированные им НЧ в зависимости от способа синтеза способны растворяться либо в полярных, либо в неполярных растворителях. Это же относится и к большинству известных на сегодняшний день методов синтеза наносеребра. В то же время часто приходится сталкиваться с проблемой получения НЧ, одновременно удовлетворяющих определенным требованиям к диаметру, морфологии, распределению по размерам и полярности, так как оказывается, что для синтеза, например, гидрофобных структур с необходимыми морфологическими и размерными параметрами применимы лишь методы, использующие полярные среды, и наоборот. Поэтому разработке способов инвертирования полярности и последующему межфазному переносу НЧ всегда уделяется значительное внимание.^{80–86} Простой и эффективный метод получения НЧ серебра, обладающих дифильными свойствами, предложен в работе⁸⁷. Синтез проводили в водных растворах АОТ различной концентрации. Полученные гидрофильные НЧ легко экстрагировались в циклогексан в присутствии небольших количеств фосфорной кислоты. После испарения растворителя НЧ серебра были устойчивы в сухом состоянии и одинаково легко редиспергировались как в воде, так и в органических растворителях.

Структура НЧ в полярных и неполярных средах изучена⁸⁷ методом ИК-фурье-спектроскопии. Установлено, что при экстракции структура изменяется. Роль фосфорной кислоты окончательно не выяснена, однако в целом результаты соответствуют данным работ^{88, 89}. Сделано предположение, что в стабилизирующем слое полярные группы молекул АОТ и молекулы H_3PO_4 (или ее аниона) образуют

общую систему водородных связей. В органической среде полярные группы повернуты к поверхности наночастицы, а в воде — в сторону растворителя. Таким образом, благодаря описанной перестройке стабилизирующего слоя образующиеся НЧ серебра имеют двойственную природу и могут проявлять дифильные свойства.

Изучены⁹⁰ механизмы роста НЧ серебра в обратных мицеллах, образованных неионогенным ПАВ тритином X-100 ($4\text{-Bu}^t\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n = 9-10$). Синтез проводили из различных предшественников (AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AgClO_4 , $[\text{Ag}(\text{en})]^+$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{edta})]^{3-}$, Ag_2O , AgBr , AgCl , AgOOCH) под действием УФ-излучения. Были исследованы механизм и кинетика восстановления ионов серебра. Оказалось, что процесс роста НЧ автокаталитический; заметное влияние на него оказывает тип предшественника, а именно входящий в его состав анион или лиганд. Так, восстановление при УФ-облучении мицеллярных растворов соединений первого типа (AgNO_3 , Ag_2SO_4 , AgClO_4 , AgCl , $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$) и соединений второго типа ($[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Ag_2O , AgBr , AgOOCH) протекало различными путями. Известно, что наночастицы благородных металлов (особенно серебра) чрезвычайно фотоактивны и при воздействии УФ-света сильно поляризуются. В результате металлические агрегаты, состоящие из мелких кластеров, приобретают положительный заряд, что ведет к их нестабильности и распаду на более мелкие составляющие.⁹¹ В случае соединений первого типа свободные ионы Ag^+ присутствуют в растворе в значительной концентрации, поэтому на начальном этапе образуется большое число мелких кластеров, быстро коагулирующих в крупные агрегаты ($\lambda = 480 \text{ нм}$) (рис. 3, а; стадии 1 и 2). Зародыши с размером меньше критического термодинамически неустойчивы и растворяются, что способствует росту более крупных частиц (см. рис. 3, а, стадия 3). В свою очередь, агрегаты больших размеров фотохимически нестабильны и распадаются при УФ-облучении (см. рис. 3, а, стадия 4). Таким образом, процесс образования

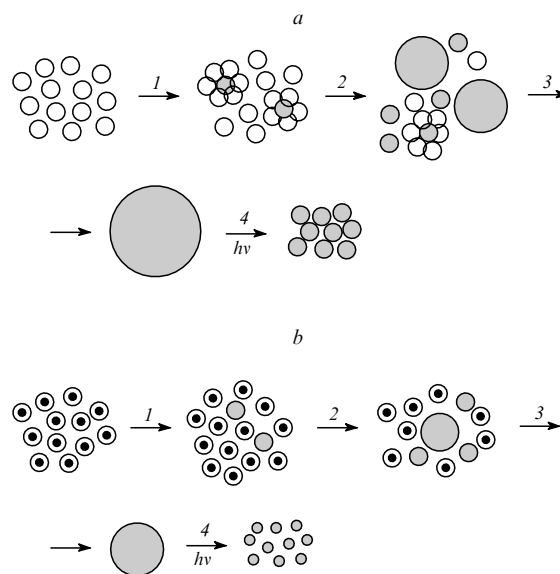
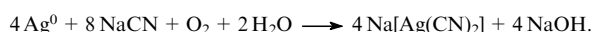


Рис. 3. Различные механизмы роста НЧ серебра в обратных мицеллах и их фрагментации под действием УФ-излучения (см. текст).⁹⁰

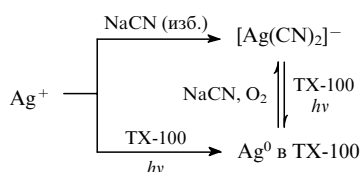
Белые кружки (с точкой и без) — мелкие первичные частицы серебра, серые кружки — более крупные НЧ.

НЧ серебра может рассматриваться как квазиравновесный, включающий параллельно протекающие стадии роста и фрагментации, что в конечном итоге приводит к термодинамически устойчивым частицам с узким распределением по размерам. В случае соединений второго типа концентрация ионов Ag^+ в растворе мала. Первоначально образуется лишь небольшое количество очень мелких кластеров ($\lambda = 390$ нм) (рис. 3, *b*; стадии 1, 2), поэтому в ходе облучения в растворе протекают медленные процессы агрегации мелких частиц и фрагментации крупных частиц, что также приводит к термодинамически равновесному состоянию. Следует отметить, что во втором случае образуются более мелкие НЧ серебра.

Обратимый процесс роста и растворения НЧ был смоделирован⁹⁰ на системе, содержащей цианид натрия, в которой происходило образование серебряных НЧ, а затем их растворение согласно уравнению



При оптимальном подборе концентраций реагентов можно добиться квазиравновесного состояния, при котором происходит образование НЧ с узким распределением по размерам.



Недавно для получения НЧ серебра в обратных мицеллах было использовано димерное ПАВ — дибромид 2-гидрокси-1,3-бис(октадецилдиметиламмоний)пропана.⁹² Преимущества димерных ПАВ — низкое значение критической концентрации мицеллообразования, ярко выраженная биологическая активность, повышенная сольубилизирующая способность.⁹³ Были синтезированы устойчивые на протяжении многих месяцев частицы с довольно узким распределением по размерам (7.1 ± 0.9 нм), эффективно стабилизированные димерным ПАВ (рис. 4).

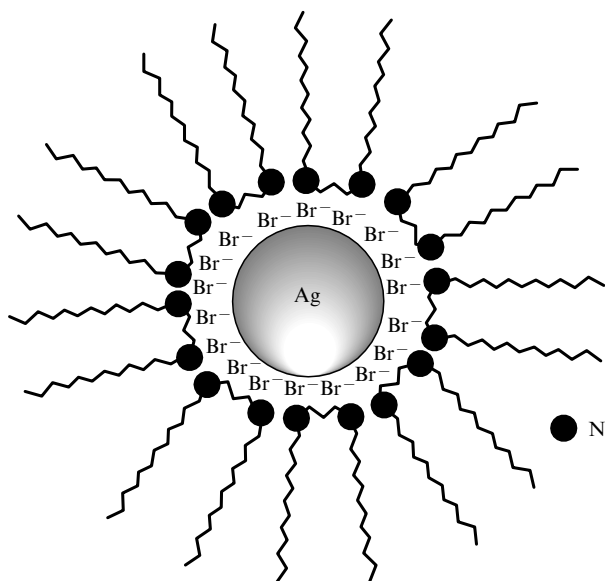
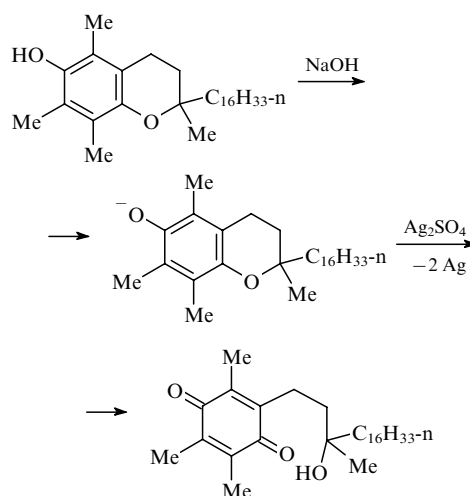


Рис. 4. Изображение НЧ серебра, стабилизированной димерным ПАВ.⁹²

С развитием биотехнологических способов получения природных ПАВ⁹⁴ появилась возможность их применения в экологически чистых методах синтеза НЧ серебра. Так, описаны^{95,96} свойства природного ПАВ рамнолипида и его использование для получения НЧ серебра (2–8 нм) в обратных мицеллах. Рамнолипид способен выступать одновременно и в качестве эффективного стабилизатора НЧ.

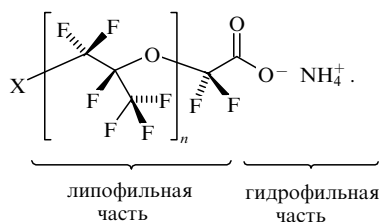
Следует также упомянуть о синтезе НЧ путем восстановления серебра в монослоях Ленгмюра.^{97,98} Представляет интерес получение НЧ серебра с использованием монослоя Ленгмюра ($\pi = 20$ мН·м⁻¹, где π — двумерное давление), образованного молекулами α -токоферола (витамина Е) и нанесенного на поверхность водного раствора Ag_2SO_4 (см.⁹⁹). Токоферол служил одновременно восстановителем и стабилизатором.



Упорядоченные молекулы α -токоферола играли роль центров нуклеации кластеров, предотвращая их агрегацию. Таким образом, частицы росли локализованно, и рост отдельной частицы был ограничен. Использование минимального количества реагентов позволяло получить конечный продукт, не загрязненный примесями.

Выше уже отмечалось, что неполярная дисперсионная среда играет значительную роль в процессе образования НЧ в мицеллах, так как влияет на кинетику межмицеллярного обмена в силу различной степени взаимодействия углеводородных «хвостов» ПАВ с молекулами растворителя.^{100–102} Поэтому представляется заманчивой возможностью управлять свойствами дисперсионной среды для получения НЧ с заданными параметрами. Известно, что многие характеристики сверхкритических флюидов и сжиженных газов, такие как плотность, коэффициент диффузии, растворяющая способность, сжимаемость, диэлектрическая постоянная и др., можно контролировать, варьируя температуру и давление. Эти свойства, в свою очередь, способны влиять на степень межмицеллярного обмена и кинетику роста НЧ. Поэтому сверхкритические флюиды нашли применение в качестве дисперсионных сред в мицеллярных синтезах. Впервые этот метод использовали для синтеза частиц гидроксида алюминия в сверхкритическом пропане.¹⁰³ Синтез наносеребра (2–4 нм) в обратных мицеллах АОТ в сверхкритическом пропане впервые был осуществлен в исследованиях^{104,105}. Принципиально механизм образования и роста НЧ в сверхкритических флюидах не отличается от механизма процесса в жидких углеводородах при обычных условиях. Для сравнения размеров получающихся НЧ серебра был осуще-

ствлен¹⁰⁴ их синтез в обратных мицеллах из АОТ с использованием изооктана, циклогексана и сверхкритического пропана в качестве дисперсионных сред (температура, концентрации реагентов и W_0 были одинаковы во всех экспериментах, $P_{\text{циклогексан}} = P_{\text{изооктан}} = 1$ атм, $P_{\text{пропан}} = 200$ атм). Установлено, что в сверхкритическом пропане образование НЧ заканчивается за 20 мин, тогда как в циклогексане и изооктане — за 50–60 мин, что свидетельствует о высокой скорости межмицеллярного обмена в первом случае, когда получались частицы с наименьшим диаметром. Большинство работ по синтезу наносеребра выполнено в микроэмульсиях в сверхкритическом CO_2 , так как чистые сжиженные углеводороды дороже и опаснее в использовании. Существенным недостатком сжиженного диоксида углерода является его чрезвычайно низкая растворяющая способность по отношению к большинству ПАВ, в том числе и к АОТ, и неустойчивость микроэмульсий на его основе. Это препятствие было преодолено с появлением^{106–109} перфторированных карбоксилатных полиэфиры общей формулы



Несмотря на то что такие полиэфиры сами по себе не способны к образованию микроэмульсий с высоким значением W_0 , использование АОТ в качестве со-ПАВ помогает преодолеть эту трудность. В работе¹¹⁰ впервые сообщалось о синтезе НЧ серебра (5–15 нм) в системе, состоящей из АОТ, перфторированного карбоксилатного полиэфира, воды и сверхкритического CO_2 . Метод получил развитие в исследованиях^{111–115}. В спектрах ППР микроэмульсий, зарегистрированных *in situ*, были обнаружены¹¹⁵ сохранявшиеся на протяжении многих часов пики при $\lambda = 275, 350, 380, 420, 470$ и 530 нм, отвечающие стабилизированным олигомерным заряженным и нейтральным кластерам серебра (Ag_2^{2+} , Ag_x^0 , Ag_8^+ , Ag_8^{2+} и др.). Ранее подобные частицы и их оптические свойства были описаны в работах^{116–118}. Сделано предположение о совместном участии воды и перфторированного полиэфира в процессе стабилизации кластеров серебра, так как при $W_0 = 0$ характерных пиков не наблюдалось.

III. Нетрадиционные методы получения наночастиц серебра

Наиболее распространенные химические способы получения НЧ серебра в растворах имеют один существенный недостаток. Он заключается в необходимости использования ПАВ и стабилизаторов в процессе синтеза и в невозможности полной очистки поверхности НЧ от них. Это относится также и к загрязнениям соединениями бора, азота и углерода, что связано с участием в реакции восстановителей. Между тем в большинстве областей применения НЧ серебра, таких как микроэлектроника, медицина, спектроскопия, катализ, недопустимо наличие даже самых малых примесей. Поэтому задача получения химически чистых НЧ благородных металлов является важной проблемой, стоящей перед исследователями, и разработка универсальных и высокоэффективных методов очистки наноматериалов должна быть решена в недалеком будущем.

1. Метод лазерной абляции

Синтез НЧ серебра с использованием минимального количества реагентов, а иногда и в чистых растворителях может быть осуществлен с помощью лазерной абляции массивных образцов металлического серебра в жидких средах^{119–125} или микрочастиц в аэрозолях.^{126–128} Устройство установки для лазерной абляции показано на рис. 5.

Методом лазерной абляции серебряной пластины осуществлен¹²⁵ синтез немодифицированных сферических НЧ серебра с логарифмически-нормальным распределением по размерам (Nd:YAG-лазер, $\lambda = 1064$ нм, $t_{\text{имп}} = 9$ нс, $I = 10$ Дж·см⁻², $\nu = 10$ Гц, где $t_{\text{имп}}$ — время импульса, I — мощность облучения, ν — частота) в ацетонитриле (средний диаметр частиц $d_{\text{ср}} = 1.9$ нм), ДМФА ($d_{\text{ср}} = 2.2$ нм), ТГФ ($d_{\text{ср}} = 2.4$ нм), ДМСО ($d_{\text{ср}} = 3.9$ нм).

По данным спектров поглощения образцов (рис. 6) и по микрофотографиям, сделанным с помощью ПЭМ высокого разрешения, было установлено, что частицы, полученные в ТГФ и ДМСО, покрыты нанометровой оболочкой аморфного углерода, которая в случае ДМСО имеет наибольшую толщину. Показано, что частицы с «голой» поверхностью агрегативно довольно устойчивы благодаря стабилизации молекулами растворителя и с легкостью подвергаются функционализации *n*-додекантиолом и тиоктовой (α -липоевой) кислотой. Намного раньше НЧ серебра были получены¹²⁹ методом лазерной абляции в водном растворе додецилсульфата натрия. Оказалось, что число образующихся НЧ пропорционально мощности излучения, а их средний размер увеличивается с увеличением мощности лазера и с уменьшением концентрации ПАВ. Эти закономерности нашли свое объяснение в рамках модели быстрого образования мелких кластеров серебра и их последующего роста, конкурирующего с процессом блокировки поверхности додецилсульфатом натрия, что позволило вывести уравнение для зависимости среднего диаметра частиц от параметров эксперимента.

Иной подход к синтезу НЧ серебра был использован в работе¹²⁶. Он состоит в лазерном облучении аэрозоля микрочастиц серебра (1.5 ± 0.2 мкм) в азоте. При лазерной абляции

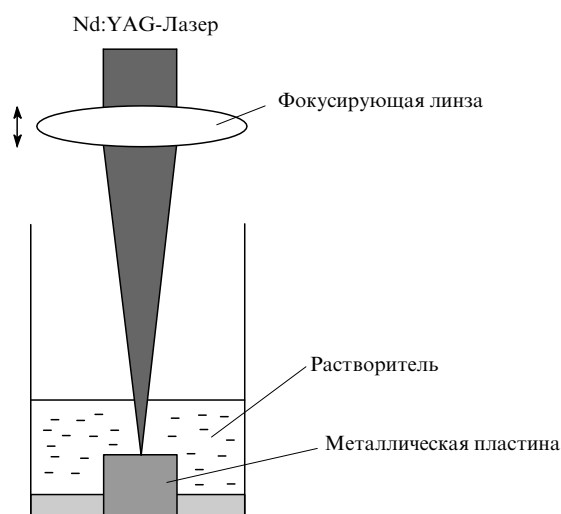


Рис. 5. Схема установки для лазерной абляции в жидких средах.¹²⁹

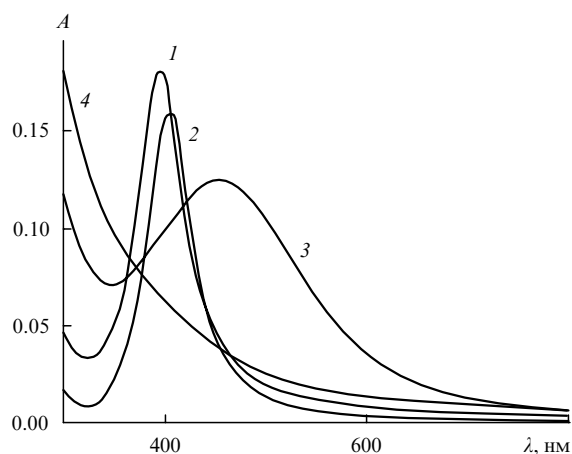


Рис. 6. Спектры поглощения НЧ серебра, полученных методом лазерной абляции в ацетонитриле (1), ДМФА (2), ТГФ (3), ДМСО (4).¹²⁵

микрочастиц образование НЧ осуществляется по иному механизму (по сравнению с абляцией массивных образцов). В большинстве процессов, включающих стадии нуклеации, агрегации и последующего роста НЧ, распределение последних по размерам обычно подчиняется логарифмически-нормальной зависимости. В описываемой методике под действием лазерного импульса происходит быстрый разогрев микрочастиц, сопровождающийся испарением металла с их поверхности. По мере испарения и сопутствующей ему ионизации атомов начинается процесс распада микрочастицы с генерацией ударной волны, направленной против потока лазерного излучения; эта ударная волна сталкивается с ударной волной, вызванной действием лазера и возникающей внутри частицы по направлению к ее центру. Столкновение приводит к разогреву материала до критической температуры и инициирует так называемый процесс катастрофической конденсации атомного пара, приводящий к образованию НЧ в локальной области низких давлений рядом с маршрутом распространения ударной волны. В результате происходит образование наноматериала с бимодальным распределением частиц по размерам. Первая фракция (более мелкая) обусловлена присутствием НЧ, образовавшихся в результате катастрофической конденсации под действием ударных волн, а вторая — частицами, сформированными за счет конденсации пара в результате первоначального разогрева микрочастиц до их перехода к стадии распада.

2. Радиолитические методы

Применение радиолитических методов, основанных на воздействии на образец электронов или γ -излучения высокой энергии, для синтеза кластеров серебра, изучения их свойств и механизмов образования началось достаточно давно.^{18, 117, 130–133} Выше уже обсуждались фундаментальные эксперименты Хенглияна и Ершова с использованием импульсного и γ -радиолиза для исследования механизмов роста и стабилизации НЧ серебра. Достижения последних лет показали, что радиолитические методы представляют собой весьма перспективный способ препаративного получения НЧ серебра.¹³⁴ Это объясняется возможностью плавного изменения интенсивности излучения, его дозы и времени экспози-

ции и, как следствие этого, эффективного управления процессами восстановления в реакционных системах. Кроме того, отпадает необходимость в использовании традиционных восстанавливающих агентов, а в некоторых случаях и стабилизаторов, избыток и продукты разложения которых загрязняют конечный продукт. Пример именно такого подхода можно найти в исследовании¹³⁵, где формирование кластеров металла осуществляли в системе, содержащей лишь предшественник и растворитель. Для восстановления AgClO_4 в системе вода–этиленгликоль использовали метод импульсного радиолиза электронами с энергией 7 МэВ. Найдено, что при увеличении содержания этиленгликоля значительно уменьшаются выход НЧ серебра и их средний диаметр: в случае 1%-ного раствора этиленгликоля в воде $d_{\text{ср}}$ составлял 70 нм, а в 1%-ном растворе воды в этиленгликоле — 17 нм. Это связано с большим различием в энергии выхода сольватированного электрона в чистой воде ($2.9 \cdot 10^{-7}$ моль·Дж⁻¹) и этиленгликоле ($1.7 \cdot 10^{-7}$ моль·Дж⁻¹)¹³⁶ и с увеличением вязкости раствора. Последнее подтверждает, что реакция сольватированных электронов и ионов серебра в чистой воде и этиленгликоле является диффузионно контролируемой.¹³⁰ Зарегистрированный пик на длине волны 390 нм был обусловлен поглощением кластера Ag_2^+ с адсорбированным этиленгликолем, что подтвердило факт стабилизации кластеров металла молекулами последнего.

Исследована^{137–140} возможность использования частиц аморфного диоксида кремния в качестве стабилизатора образующихся в результате радиолиза НЧ серебра. В работе¹⁴⁰ для стабилизации использована 1%-ная водная суспензия аэросила ($S_{\text{уд}} = 337 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) с первичным размером частиц 7 нм. Микроскопические и рентгенофазовые исследования показали, что продукт представляет собой НЧ серебра диаметром 10–20 нм, адсорбированные на поверхности агрегатов аэросила. Интересный способ управления размерами частиц предложен авторами работы¹⁴¹. Используемый в качестве стабилизатора аминополисахарид хитозан (0.02%-ный раствор в 1%-ной водной уксусной кислоте) подвергали деструкции под действием γ -излучения, причем степень разложения зависела от дозы радиации. При поглощенной дозе 30 кГр получались НЧ со средним диаметром 4–5 нм, так как в этих условиях полимерные цепи хитозана деструкции практически не подвергались и эффективно стабилизировали образующиеся кластеры. При больших дозах (100 кГр и выше) происходило образование низкомолекулярных фрагментов разорванных макромолекул хитозана, не способных к эффективной стабилизации; в таких условиях формировались крупные НЧ с широким распределением по размерам.

3. Вакуумное испарение металла и электроконденсационный метод Сведберга

Наночастицы можно синтезировать непосредственно из атомарного серебра, образующегося при испарении металла. Пары металла могут быть получены путем испарения в вакууме^{142–146} или при пропускании высокочастотного (800–900 кГц) разряда сквозь слой органического растворителя, содержащего порошок металла.¹⁴⁷ Последний способ известен под названием электроконденсационного метода Сведберга.^{148, 149} В обоих методах формируются крайне реакционноспособные атомы металла, стремящиеся перейти в более устойчивое состояние.

При испарении в высоком вакууме образуется газ, состоящий из атомарного металла, который затем конденсируется совместно с избытком инертного газа на холодной (4–77 К) подложке. Даже при столь низких температурах происходит формирование малых кластеров (димеров, тримеров) металла, обладающих характерными полосами поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. При последующем нагреве системы до температуры выше температуры кипения инертного газа происходит необратимый быстрый рост кластеров с формированием субмикронных частиц, поэтому практического значения такая методика не имеет. Препаративные количества металлических НЧ могут быть получены путем вакуумного испарения металла с последующей низкотемпературной (77 К) соконденсацией с избытком паров органического растворителя. Этот способ синтеза НЧ называют методом дисперсий сольватированных атомов металла (solvated metal atom dispersions, SMAD); его бурное развитие пришлось на конец 1970-х – начало 1990-х гг.^{150–154} В настоящее время число посвященных ему публикаций существенно сократилось. Это связано, во-первых, с достижением предела в разработке фундаментальных основ метода на современном уровне развития экспериментальной техники и, во-вторых, со сложностью оборудования и высокой стоимостью синтеза, что сдерживает его широкое использование в прикладных целях.

В 1960-х гг. была разработана^{155, 156} методика получения высокодисперсных металлов в полярных и неполярных органических растворителях. В ее основу положен метод Сведберга, а именно применение импульсного искрового высокочастотного разряда, возникающего между частицами металлического порошка в органической среде. Процесс диспергирования металла в этих условиях является конденсационным: под действием разряда происходит испарение металла и последующая конденсация паров в объеме растворителя. Размеры НЧ стабилизируются в результате взаимодействия поверхностных атомов металла с компонентами органической среды. Существенное снижение среднего размера и повышение устойчивости дисперсий может быть достигнуто введением в систему поверхностно-активных веществ. Данный метод позволяет получать устойчивые (в течение более 6 месяцев) золи НЧ серебра в кислородсодержащих растворителях, таких как ацетон или этилацетат.¹⁵⁵ Средний размер частиц в системе серебро–ацетон составляет 1.5 нм. В неполярных средах (гептане, октане, бензоле, толуоле) для стабилизации золя в систему вводят стабилизатор — каучук или алюминиевые соли органических кислот. Этот способ существенно проще вакуумного испарения металла как по аппаратному оформлению, так и в методическом плане. Недостатком метода является разложение органического растворителя при пропускании разряда.

4. Биосинтез наночастиц серебра

Уже давно известно о существовании микроорганизмов, способных осуществлять биоминерализацию, т.е. продуцирование неорганических материалов,^{157–160} и биodeградацию солей тяжелых металлов.¹⁶¹ Развитие экспериментальных методов получения НЧ серебра, а также расширение областей их использования (особенно в медицине) привели к необходимости разработки экологически чистых способов синтеза этих частиц на основе достижений биотехнологии, исключающих применение токсичных реагентов. В 1999 г. появилось сообщение¹⁶² о проведении внутриклеточного

биосинтеза наноразмерных серебряных объектов с помощью штамма бактерий *Pseudomonas stutzeri* AG259. Установлено,^{162, 163} что при росте клеток в присутствии ионов Ag^+ в их периплазматическом пространстве продуцируются плоские полиэдрические кристаллы серебра со средним диаметром 100–200 нм. Механизм формирования НЧ не выяснен, но высказано предположение о роли белков, обладающих сродством к серебру, отдельные участки которых могут выступать центрами нуклеации. Авторы работы¹⁶⁴ провели внутриклеточный синтез НЧ серебра со средним диаметром 25 ± 12 нм в процессе роста штамма гриба *Verticillium* AAT-TS-4. В этом процессе образуется металлическое серебро, а не его сульфид, что делает маловероятным участие в биоминерализации глутатиона и других серосодержащих пептидов, как это наблюдалось в работах по биосинтезу CdS (см.¹⁶⁵) и Ag_2S (см.¹⁶⁶). Несмотря на то что в конечном продукте большинство НЧ оказались иммобилизованы на клеточных стенках, было высказано предположение о внеклеточном механизме процесса восстановления. Вероятно, первоначально ионы Ag^+ адсорбируются на мицелиальной пленке клетки гриба за счет электростатических взаимодействий и затем подвергаются ферментативному восстановлению с участием белков, входящих в структуру клеточной стенки. Дальнейший рост образовавшегося кластера происходит путем восстановления ионов Ag^+ на его поверхности.

Недавно было показано,¹⁶⁷ что грибы вида *Fusarium oxysporum* способны к внеклеточному восстановлению водных растворов нитрата серебра с образованием металлических НЧ диаметром 20–50 нм. Изучены¹⁶⁸ механизмы восстановления ионов серебра различными штаммами вида *Fusarium oxysporum*. Наночастицы (20–50 нм), полученные внеклеточным синтезом с помощью штамма *Fusarium oxysporum* 07SD, демонстрировали интенсивное поглощение на длине волны 415–420 нм, а их водные дисперсии обладали чрезвычайной устойчивостью в течение нескольких недель. Методом растровой электронной микроскопии было установлено, что частицы серебра не находятся в непосредственном контакте даже внутри агрегатов, что свидетельствует об их стабилизации высокомолекулярными агентами. По спектрам флуоресценции ($\lambda_{max} = 340$ нм) и спектрам поглощения в видимой области ($\lambda_{max,1} = 265$ нм, $\lambda_{max,2} = 415$ нм) растворов НЧ выяснилось, что стабилизирующие белки содержат триптофан и тирозин и находятся в нативной форме.

Аналогичные результаты были получены при восстановлении растворов нитрата серебра в фильтрате водной среды, содержащей *Fusarium oxysporum* 07SD, что свидетельствует о внеклеточном механизме восстановления. С помощью тонкослойной хроматографии и флуоресцентной спектроскопии установлено наличие в таких растворах 2-ацетил-3,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинона или его изомера, 3-ацетил-2,8-дигидрокси-6-метоксиантрахинона, — хорошо известных внеклеточных электронных переносчиков,¹⁶⁹ а также присутствие NADP-зависимой нитратредуктазы. Наличие последней характерно для всех исследованных штаммов *Fusarium oxysporum*. Найдено, что *Fusarium moniliforme* не способны к восстановлению ионов Ag^+ , хотя и продуцируют нитратредуктазу во внешнюю среду; однако *Fusarium moniliforme* не вырабатывают антрахиноны, а только нафтохиноны, выступающие в роли внеклеточных электронных переносчиков. Таким образом, вероятный механизм восстановления серебра включает сопряженные реакции окисления – восстановления электронных переносчиков с участием NADP-зависимой нитратредуктазы (рис. 7).

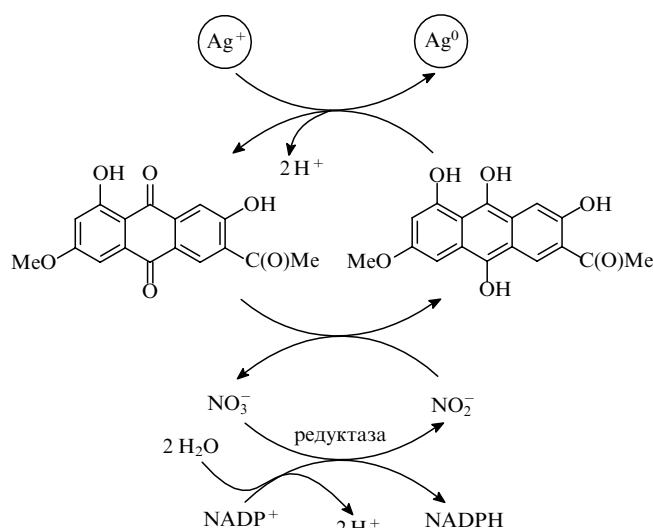


Рис. 7. Вероятный механизм внеклеточного восстановления ионов серебра штаммом гриба *Fusarium oxysporum*.¹⁶⁸

Целью исследования¹⁷⁰ являлось моделирование процесса биосинтеза НЧ серебра *in vitro* с участием α -NADP-зависимой нитратредуктазы. Восстановление осуществлялось в анаэробных условиях в присутствии кофактора α -NADPH, белка фитохелатина (стабилизатора НЧ), 4-гидроксихинолина (электронного переносчика) и нитратредуктазы (с молекулярной массой 44 кДа), выделенной из *Fusarium oxysporum*. В результате была получена устойчивая в течение месяцев дисперсия НЧ серебра с размерами 10–25 нм, стабилизированных фитохелатином (максимум поглощения при 415 нм). На рис. 8 представлены спектры поглощения растворов после проведения синтеза в присутствии всех компонентов и в отсутствие хотя бы одного из них. Видно, что реакция биовосстановления нитрата серебра не

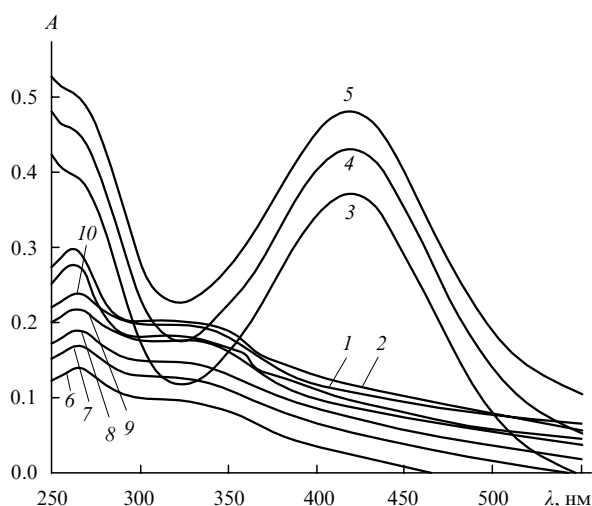


Рис. 8. Спектры поглощения растворов после проведения биосинтеза НЧ серебра *in vitro* в присутствии всех компонентов (1–5) и в отсутствие нитратредуктазы (6), α -NADPH (7), фитохелатина (8), 4-гидроксихинолина (9), с денатурированной нитратредуктазой (10).¹⁷⁰

Время проведения реакции: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 ч (5).

протекает в отсутствие хотя бы одного из компонентов системы. Таким образом, представленные данные подтверждают механизм биосинтеза НЧ серебра, предложенный авторами работы¹⁶⁸. Следует отметить, что внеклеточный синтез обладает значительными преимуществами перед внутриклеточным процессом, так как в последнем случае существует проблема отделения НЧ от биомассы, которое, естественно, необходимо для их дальнейшего использования.

Для внеклеточного биосинтеза серебряных НЧ диаметром 2–5 нм предложен¹⁷¹ резистентный к ионам Ag^+ дрожжевой штамм МКУЗ в логарифмической фазе роста. Следует отметить, что дрожжи, выращенные в отсутствие ионов серебра, не способны к восстановлению. Вероятно, выработка биохимических восстанавливающих агентов дрожжевыми грибами на стадии роста вызвана своеобразным «стрессом» от введения ионов серебра.¹⁷² Для препаративного выделения материала из больших объемов предложен оригинальный метод дробного вымораживания, основанный на свойстве получаемых НЧ серебра при -20°C собираться на дне сосуда. При осторожном размораживании содержащий НЧ слой оттаивал при -8°C , а остальная среда — при 1°C , что и использовалось для разделения. Процедуру можно повторять несколько раз для достижения необходимой степени чистоты.

Описан¹⁷³ биосинтез сферических, треугольных и гексагональных наноструктур серебра (60–150 нм) посредством восстановления ионов Ag^+ олигопептидами, которые выбирали путем скрининга на основе способности селективно связываться с поверхностью НЧ серебра. Комбинаторный подход, основанный на селективном распознавании неорганических субстратов молекулами пептидов, которые в дальнейшем служили в качестве темплатов в процессе роста этих материалов, изложен в работах^{174–176}. Процессы направленного роста кристаллов той или иной формы обусловлены селективным взаимодействием пептидов с отдельными гранями. Например, с понижением поверхностной энергии грани {111} в результате ее селективного связывания с пептидом появляется возможность роста для других граней кристалла, изначально обладающих меньшей энергией. Таким образом, поверхностное взаимодействие зародышевого кластера с пептидами обуславливает в дальнейшем селективный рост отдельных его граней.

Проведены фундаментальные исследования^{177–179} роли и поведения мембран клеток микроорганизмов в процессах взаимодействия последних с металлами в ионном и коллоидном состоянии. Изучен характер отклика клетки на указанные воздействия, в том числе их влияние на физиологическую активность интактных клеток. Установлено, что взаимодействие последних с НЧ металлов обладает ярко выраженной избирательностью.

IV. Синтез несферических наночастиц серебра

В последние пять–семь лет сформировалось направление, связанное с получением несферических нанообъектов — плоских (треугольники, пяти- и шестиугольники, круглые пластины и т.п.) и объемных (тетраэдры, кубы, призмы, стержни, проволоки и др.). Термодинамически наиболее устойчива шарообразная форма частиц, обладающая минимумом поверхности при данном объеме. Если реакция восстановления иона одновалентного серебра происходит в условиях термодинамического контроля, то именно сферы являются основным продуктом. Однако в ходе синтеза нередко удается реализовать условия для протекания кинетически контроли-

руемых превращений, которые приводят к НЧ несферической формы. Как правило, применяется следующий подход: на начальных этапах синтеза в условиях термодинамического контроля реакции быстро формируются «первичные» (зародышевые) частицы, которые затем медленно превращаются в продукты синтеза в условиях кинетического контроля.

Факторы, обуславливающие анизотропный рост, можно разделить на две группы — пространственно-диффузионные и сорбционные. В первом случае область роста частиц пространственно ограничена компонентами внешней среды, а во втором — блокируется в определенных направлениях в результате селективной сорбции стабилизатора на некоторых кристаллографических гранях.

1. Синтез в мицеллярных и пространственно-ограниченных средах

В системе вода – неполярное органическое соединение – ПАВ при определенных соотношениях между компонентами возможно образование не только сферических прямых или обратных мицелл, но и упорядоченных структур другой геометрии, например слоистых. При проведении реакции восстановления соли серебра в такой среде в силу диффузионных ограничений происходит анизотропный рост частиц. Получены¹⁸⁰ пластины серебра в организованных средах. До начала восстановления ионов серебра гидразином в водную фазу вводили смесь *n*-октиламина и амиламина в соотношении 25:1. По данным рентгеновской дифракции установлено, что *n*-октиламин образует с водой слоистую структуру, причем толщина водного слоя составляет ~2.7 нм, а двойного слоя ПАВ — ~1 нм. В процессе восстановления ионы серебра и молекулы восстановителя находятся только в водном слое. По отношению к ионам одновалентного серебра гидразин может выступать не только восстановителем, но и комплексообразователем. Это способствует снижению поверхностной энергии металлических зародышей. Исследованы¹⁸⁰ зависимости конечных размеров частиц (10–80 нм) от содержания ионов серебра и от соотношения концентраций воды и ПАВ.

В качестве структурированных темплатов для синтеза анизотропных наночастиц серебра могут использоваться лиотропные жидкокристаллические среды. Так, синтез кристаллических нанопроволок с большим отношением длины к диаметру проведен¹⁸¹ в гексагональных жидкокристаллических фазах, образованных обратными мицеллами цилиндрической формы, в которых присутствуют протяженные водные каналы.

Несколько иной подход реализован¹⁸² при синтезе монодисперсных кубических НЧ серебра размером 55 ± 5 нм. Использовали реакцию серебряного зеркала (водный раствор аммиака бромид серебра и глюкозу) при повышенных температурах в присутствии бромида цетилтриметиламмония. По мнению авторов работы, образование кубических НЧ серебра происходит из-за способности ЦТМА к анизотропной адсорбции на гранях кристаллов серебра. Увеличение молярного отношения ЦТМА: серебро приводит к увеличению выхода кубических нанокристаллов.

Предложен¹⁸³ метод управляемого однофазного синтеза наносфер, наностержней и нанопроволок, основанный на восстановлении ионов серебра боргидридом натрия в присутствии молекул ДНК. С увеличением содержания ДНК и времени проведения реакции доля анизотропных объектов (наностержней и нанопроволок) возрастает.

При получении анизотропных частиц могут быть использованы не только «мягкие» матрицы, но и «жесткие». Описано^{184, 185} получение нанотрубок и наностержней серебра путем электролиза водных растворов солей серебра в пористой матрице из оксида алюминия.

2. Методы синтеза несферических объектов, основанные на кинетически контролируемых превращениях

а. Процессы, происходящие при формировании несферических частиц

Зародышевые частицы способны к дальнейшим превращениям в условиях кинетического контроля. Основными процессами при этом являются кристаллизация первоначально аморфных частиц, а затем их послойный рост. Сильные восстановители, такие как боргидрид натрия, обычно применяются лишь для получения зародышей частиц. Последующий медленный рост нанообъектов несферической формы, как правило, проводят в среде, содержащей органические восстановители с гидроксильными или альдегидными функциональными группами. Нередко одно и то же соединение служит и восстановителем, и средой для проведения реакции (растворителем). Чаще всего используется этиленгликоль, поэтому данное превращение в литературе получило название полиольный синтез НЧ.

В отличие от быстрой реакции восстановления соединений одновалентного серебра, приводящей к формированию сферических зародышевых частиц размером до 10 нм, кристаллизация и, особенно, послойный рост НЧ — процессы медленные и занимают весьма продолжительное время. Для их ускорения используют повышенные температуры (100–200°C), т.е. часто процесс ведут в кипящем органическом растворителе. Внутреннее упорядочение и рост НЧ подобны старению осадков, хорошо известному в неорганической и коллоидной химии. В ходе старения происходят внутренняя структуризация и рост крупных частиц, а также деструкция и «растворение» мелких частиц. Если размер частицы превышает некоторое определенное значение, протекает первый процесс, а если размер частицы меньше этого значения, протекает второй процесс. Эта величина называется критическим размером зародыша. В реакциях формирования НЧ серебра подобные процессы начинают интенсивно протекать при температуре выше 85°C. Вместе с тем с ростом температуры отмечается увеличение критического размера зародыша.¹⁸⁶

По мере формирования кристаллической структуры НЧ серебра возможно селективное восстановление ионов Ag^+ на определенных гранях. Для этого в систему вводится вещество, обладающее избирательной адсорбцией на определенных кристаллографических плоскостях и препятствующее таким образом их росту. В результате происходит анизотропный рост частицы. В качестве такого соединения чаще всего используют ПВП. Однако подобный эффект зафиксирован для полиакриловой¹⁸⁷ и аскорбиновой кислот,¹⁸⁸ цитрата натрия¹⁸⁹ и некоторых других реагентов. Во всех случаях существует область оптимальных концентраций реагента: если концентрация слишком мала, сорбция незначительно сказывается на процессах роста, а если концентрация слишком велика, доминирует неселективная сорбция, препятствующая восстановлению металла на всех гранях кристалла.

Морфология и размер частиц существенно зависят от условий эксперимента (температуры, концентрации соли

серебра, соотношения ПВП: Ag^+ . Если температура ниже 120 или выше 190°C, в продуктах реакции доминируют НЧ нерегулярной формы. При понижении концентрации ионов серебра ниже 0.1 моль·л⁻¹ основным продуктом реакции являются нанопроволоки. При повышении молярного отношения ПВП: Ag^+ с 1.5 до 3 начинают преимущественно расти частицы, представляющие собой агрегаты нескольких монокристаллов. В случае высокой (0.25 моль·л⁻¹) исходной концентрации ионов серебра при времени реакции 14 мин получаются кубические наночастицы размером 95 ± 7 нм. Незначительное увеличение времени реакции (до 17 мин) приводит к формированию частиц размером 115 ± 9 нм. Понижение исходной концентрации нитрата серебра (до 0.125 моль·л⁻¹) способствует уменьшению размера частиц. В этом случае даже за 30 мин формируются частицы размером 80 ± 7 нм, причем частицы несколько меньшего размера (~50 нм) образуются за 25 мин, хотя они и не являются полными (совершенными) кубами.⁵⁹

б. Наностержни и нанопроволоки

Рост наностержней может происходить в условиях кинетического контроля.¹⁹⁰ Процесс начинается с декаэдрического зародыша, который образован тетраэдрическими кластерами, объединенными своими гранями. Так как двугранный угол в тетраэдре составляет ~70.5°, то одной из наиболее термодинамически стабильных форм таких многократно сдвоенных кластеров (multiply twinned particles, МТР) является декаэдр (пятиугольная бипирамида), состоящий из пяти тетраэдрических фрагментов (рис. 9,а). Впервые структуры такой геометрии были открыты и описаны в работах^{191,192}. Следует отметить, что двугранный угол в тетраэдре чуть меньше, чем $2\pi/5$ (72°), поэтому идеальная упаковка тетраэдров в декаэдр без образования зазоров (дефектов структуры) невозможна. Подробные сведения, касающиеся экспериментального изучения структуры мельчайших частиц, в том числе условий формирования и строения многократно сдвоенных кластеров, можно найти в обзоре¹⁹³.

Формирование наностержней и нанопроволок происходит в результате анизотропного роста зародышей вдоль оси симметрии пятого порядка. В процессе формирования следующего слоя атомов на структурных дефектах при росте декаэдра происходит образование граней {100}. Молекулы ПВП селективно адсорбируются на этих гранях, блокируя их рост.¹⁸⁹ В итоге рост частиц осуществляется лишь в направлении кристаллографических плоскостей {111}, что и приводит к наностержням, торцы которых образованы

пентагональными пирамидами, состоящими из граней {111}, а боковые поверхности — из заблокированных ПВП граней {100} (рис. 9,б). По величине отношения длины к диаметру ($a = l/d$) все объекты такого рода можно разделить на 4 группы:¹⁹⁰ НЧ ($a \approx 1$), короткие наностержни ($a < 5$), длинные наностержни ($5 < a < 25$), нанопроволоки ($a > 25$). Тетраэдрическая частица серебра ограничена только плоскостями {111}, которые, естественно, сохраняются и в декаэдрическом зародыше. Уменьшение исходной концентрации ионов одновалентного серебра способствует формированию частиц с большим отношением длины к диаметру. При большем отношении концентраций ПВП и Ag^+ (≥ 18) наностержни не формируются, в то время как при низких значениях этой величины (≤ 1.5) они являются основным продуктом. Введение в состав исходной смеси аскорбиновой кислоты способствует формированию однородных (по размеру) наностержней и нанопроволок с воспроизводимым отношением длины к диаметру.¹⁸⁶

В качестве зародышей для получения наностержней и нанопроволок могут быть использованы не только частицы серебра. Описан¹⁹⁴ двустадийный синтез нанопроволок с использованием зародышей НЧ платины в качестве центров роста кристаллов серебра. На первой стадии осуществляли восстановление хлорида платины(II) в среде этиленгликоля при 160°C, а затем без охлаждения в систему вводили растворы нитрата серебра и ПВП в этиленгликоле.¹⁹⁴ Уменьшение концентрации первичных зародышей платины вызывает снижение диаметра нанопроволок.¹⁸⁶ Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что начало процесса роста одномерных структур приходится на промежутки между десятой и двадцатой минутами, а на формирование частиц с отношением длины к диаметру > 100 необходимо не менее 60 мин. Частицы размером < 5 нм формируются за счет нуклеации на зародышах серебра, а объектами диаметром 20–30 нм — на зародышах платины. Присутствие ПВП способно оказывать заметное влияние на геометрию крупных частиц из-за селективной адсорбции на разных гранях монокристалла серебра, что обуславливает анизотропию формы в процессе роста.¹⁸⁹ Если формирование первичных частиц происходит довольно быстро (порядка одной или нескольких минут), то время вторичного роста составляет 20–60 мин.

Медленное растворение первичных мелких частиц серебра также может влиять на формирование анизотропных частиц. Платиновые зародыши и ПВП играют ключевую роль в формировании нанопроволок. Дифракция электронов на нанопроволоках показывает наличие кубической гранцентрированной структуры с постоянной решетки 4.08 Å и преимущественным содержанием граней {111}.¹⁸⁹ Относительное содержание нанопроволок сильно зависит от температуры синтеза. Так, при температуре ниже 100°C они практически не образуются.¹⁹⁴ Описано¹⁸⁶ получение серебряных наностержней путем двустадийного синтеза с использованием зародышей платины или серебра. Схема синтеза аналогична получению нанопроволок, различия связаны лишь с условиями проведения эксперимента. На первой стадии происходит восстановление солей платины или серебра под действием этиленгликоля с формированием зародышей металла. Затем вводятся растворы AgNO_3 и ПВП. Рост частиц протекает как на серебряных, так и на платиновых зародышах. В результате формируются НЧ размером 20–30 нм. Нуклеация на зародышах серебра приводит к образованию НЧ с диаметром 1–5 нм. Дальнейшего роста

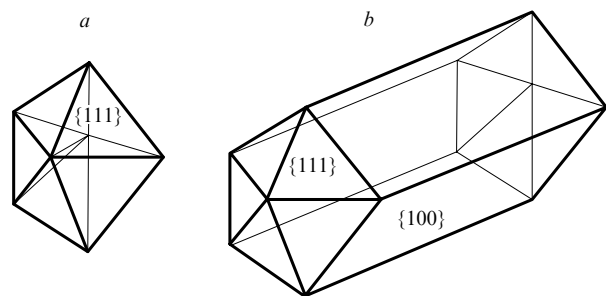


Рис. 9. Схема роста наностержня серебра. а — декаэдрический зародыш; б — наностержень.

не происходит из-за наличия в реакционной смеси достаточного количества ПВП.

Рассмотренные выше методы синтеза позволили разработать простые и воспроизводимые методики для получения нанопроволок заданной длины.¹⁹⁵

г. Нанокубы

В ходе роста наночастиц кубической формы наиболее отчетливо проявляются свойства соединений, способных к селективной адсорбции на различных кристаллографических гранях монокристаллов серебра. В работе¹⁸⁹ изучен медленный рост частиц (монокристаллов) серебра в ходе полиольного синтеза. Необходимым условием синтеза нанокубов является относительно высокая ($0.125-0.25$ моль \cdot л⁻¹) исходная концентрация ионов серебра, приводящая к формированию монокристаллических кубооктаэдрических зародышей. На начальных стадиях процесса кубические частицы формируются в результате преимущественного роста в направлении кристаллографических плоскостей $\{111\}$ кубооктаэдра, что объясняется селективной адсорбцией молекул ПВП на плоскостях $\{100\}$. После завершения формирования частиц кубической формы возможен дальнейший рост за счет наслаивания на грани куба атомов металла или небольших плоских частиц. Размер кубических НЧ можно варьировать в диапазоне 80–175 нм путем изменения концентрации исходного соединения серебра.

г. Нанопризмы, нанопластины, нанополоски

В определенных условиях восстановление соединений одновалентного серебра приводит к формированию плоских объектов — нанопризмы, нанопластины, нанополоски. Процесс роста нанопластины и нанополоски начинается с формирования плоских треугольных нанопризм. Треугольная нанопризма по существу представляет собой срез куба параллельно плоскости $\{111\}$ (рис. 10). В дальнейшем треугольные призмы могут превращаться в многогранные пластины — симметричные (круглые) или анизотропные (полоски).

Нанопластины образуются преимущественно из-за блокирования роста кристалла серебра в направлениях $[111]$. Для этого в реакционную массу вводят ПВП и цитрат натрия. Ключевую роль в этой системе играет цитрат натрия. В его присутствии формируются треугольные призмы, составляющие основу нанополоски и плоских пластины различной гео-

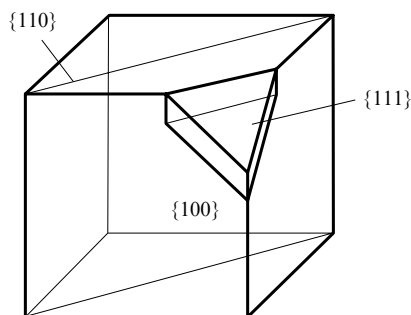


Рис. 10. Схематическое изображение расположения основных кристаллографических плоскостей в кристалле кубической сингонии.

метрии (чаще всего круглых). Описан¹⁹⁶ способ получения НЧ серебра контролируемой морфологии. При концентрации цитрата натрия выше 0.1 моль \cdot л⁻¹ основным продуктом реакции являются нанопризмы. При более низких концентрациях формируются треугольные и шестиугольные структуры с широким распределением по размерам. Обычно с увеличением продольного размера частиц происходит небольшое увеличение их толщины.¹⁸⁹ Авторами работы¹⁹⁷ синтезирован ряд образцов серебряных нанопластины толщиной ~ 30 нм и средним размером от 25 до 1000 нм. Рентгенографическими методами зарегистрирован всего один пик дифракции плоскости $\{111\}$. В работе¹⁹⁸ описан синтез и исследование серебряных нанодисков, полученных с хорошим выходом в ходе жидкофазных превращений. Синтез включал две стадии: формирование треугольных нанопластины (нанопризмы) и старение треугольных нанопластины при 40°C в течение 4 ч.

Как уже отмечалось выше, полимеры, содержащие концевые гидроксильные группы, также могут быть использованы в качестве идеальных восстановителей для кинетически контролируемого роста металлических наноструктур, чаще всего используется ПВП. Авторы работ^{199,200} вводили ПВП в состав реакционной среды при синтезе плоских частиц многих металлов (золота, серебра, платины, палладия). Продуктами реакции были частицы практически правильной треугольной и шестиугольной форм. Повышение выхода нанопризм может быть достигнуто за счет фотоиндуцированных реакций,¹² которые проводятся как обычное восстановление нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии стабилизатора (цитрата натрия, дикалиевой соли бис(*n*-сульфонатофенил)фенилфосфиндигидрата). Реакция инициируется квантами видимого света с длиной волны 350–700 нм. За 70 ч цвет системы изменяется с желтого (характерного для сферических частиц) на зеленый, а затем становится голубым. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что начальные сферические частицы размером 8.0 ± 1.7 нм в конечном итоге превращаются в призматические размером 100 ± 15 нм. По данным дифракции электронов, отдельная нанопризма представляет собой монокристалл серебра с гранецентрированной кубической решеткой. Верхняя и нижняя грани нанопризмы сформированы плоскостями $\{111\}$.

Недавно описан¹⁸⁷ метод получения нанополоски путем восстановления нитрата серебра аскорбиновой кислотой в присутствии полиакрилата натрия (Na-PAC) при 4°C в водной среде. В ряде экспериментов после смешения реагентов в реакционную массу вводилась уксусная кислота. Продукт реакции представлял собой нанополоски, состоящие из послойно наращенных друг на друга нанопластинок диаметром от 60 до 100 нм и высотой 30–40 нм. Рентгенографические исследования выявили наличие монокристаллов серебра с кубической гранецентрированной решеткой. Существует область оптимальных концентраций Na-PAC для синтеза нанопластины. При концентрации ниже 0.5 мг \cdot л⁻¹ структурного влияния Na-PAC не наблюдается. Концентрация 1.6 мг \cdot л⁻¹ вызывает существенное увеличение выхода нанополоски. Дальнейшее повышение концентрации до 160 мг \cdot л⁻¹ приводит к формированию субмикронных ответвленных структур из НЧ толщиной 20–30 нм. Это явление связано с селективной адсорбцией Na-PAC на разных кристаллографических плоскостях металлического серебра. В области средних концентраций Na-PAC прочно сорбируется на кристаллографической плоскости $\{111\}$, менее

прочно — на плоскости {211}. Это приводит к увеличению выхода [110]-ориентированных нанополосок.

V. Оптические свойства наночастиц серебра

1. Взаимодействие света с наночастицами серебра

Характерной чертой металлических НЧ является сильное и специфическое взаимодействие с электромагнитным излучением. Высокодисперсные золи металлов, как правило, интенсивно окрашены, причем окраска золя зависит от размера частиц и различна в рассеянном и проходящем свете. Не случайно первым практическим применением НЧ было изготовление пигментов для окрашивания стекла и керамики.

Оптические свойства НЧ серебра сильно зависят как от характеристик индивидуальных частиц (их размера, формы и состава, наличия и структуры адсорбционных слоев),^{130, 201} так и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц.^{130, 202}

Характерной особенностью спектров поглощения и рассеяния металлических НЧ размером более 2 нм является присутствие интенсивной и широкой полосы в видимой области (рис. 11) или в прилегающих к ней ближних ИК- и УФ-областях.

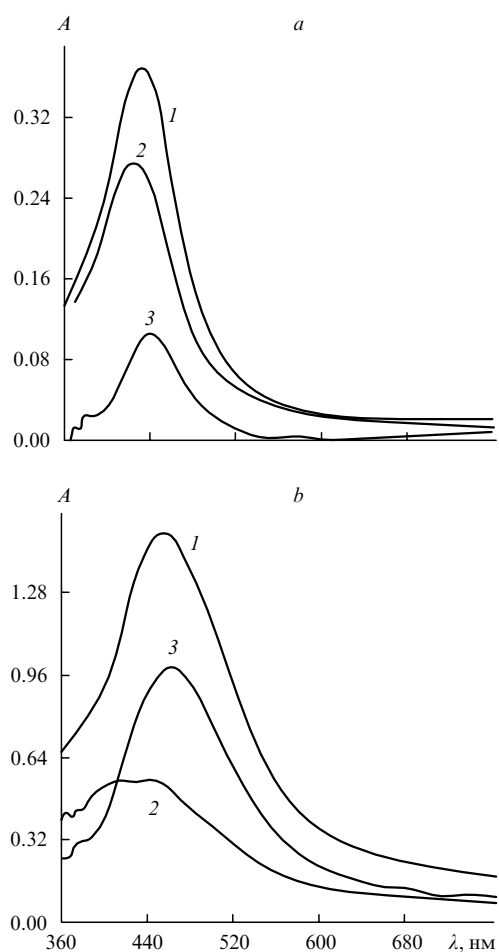


Рис. 11. Спектры экстинкции (1), поглощения (2) и рассеяния (3) НЧ серебра со средним размером 44 (а) и 76 нм (б).²³

Эту полосу называют полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР) или, реже, полосой резонанса Ми (по имени Густава Ми, внесшего наиболее заметный вклад в теоретическое объяснение этого явления). Из всех металлов серебро имеет наибольшую интенсивность полосы ППР, у золота и меди она немного слабее. Серебро обладает самым высоким коэффициентом экстинкции в максимуме полосы ППР не только среди металлов, но и среди всех других известных материалов, поглощающих в той же области спектра (т.е. НЧ серебра пропускают свет в этой спектральной области в меньшей степени, чем любые другие частицы такого же размера).

Возникновение полосы ППР — это результат взаимодействия падающего на поверхность НЧ света с электронами проводимости металла.^{203–205} Согласно теории электронного газа, электроны внутренних оболочек локализованы вблизи атомного ядра, а электроны внешних валентных оболочек могут свободно перемещаться внутри металлической частицы и обуславливают, в частности, высокую электропроводность металлов. Под действием переменного электрического поля светового луча подвижные электроны проводимости смещаются. Если размер частицы много меньше длины волны падающего света, то перемещение электронов приводит к возникновению диполя (рис. 12,а), колеблющегося с частотой возбуждающего электрического поля.

Если частота колебаний падающего света совпадает с собственной частотой колебаний электронов проводимости вблизи поверхности частицы, то наблюдается резонансное поглощение и рассеяние света, называемое ППР. Колеблющийся диполь, образовавшийся вблизи поверхности при смещении электронов проводимости, обычно называют поверхностным плазмоном. Для частиц несферической формы или частиц, находящихся в неоднородном окружении,

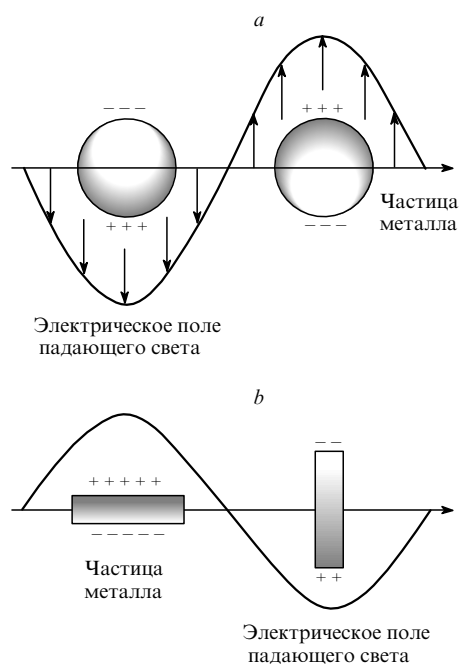


Рис. 12. Взаимодействие электромагнитного излучения с металлическими частицами (размер частиц много меньше длины волны падающего излучения).

а — сферическая частица, б — цилиндрическая частица.

например закрепленных на подложке,²⁰⁶ различные ориентации частицы по отношению к падающей световой волне неравноценны. Например, для цилиндрических частиц частоты поверхностного плазмонного резонанса для колебаний диполей, индуцированных вдоль и поперек оси цилиндра (рис. 12, *b*), различаются, что приводит к появлению в спектре двух полос ППР.

Области положительного и отрицательного заряда, сформировавшиеся вблизи поверхности НЧ в результате смещения электронов проводимости, вызывают поляризацию окружающей среды, в которой находится частица металла. Такая поляризация приводит к уменьшению величины и частоты колебаний индуцированного диполя и, как следствие, к сдвигу полосы ППР в длинноволновую область.^{205, 207} Эти эффекты выражены тем сильнее, чем больше способность окружающей среды к поляризации, т.е. чем больше диэлектрическая проницаемость окружающей среды (ϵ_M).

Чтобы количественно рассчитать положение максимума и ширину полосы ППР, необходимо знать диэлектрическую проницаемость серебра (ϵ). В общем случае для изотропного материала параметр ϵ является комплексной величиной и зависит от частоты переменного электрического поля (ω):

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega).$$

Отличие от нуля мнимой части ϵ связано с электрическим сопротивлением среды и приводит к фазовому сдвигу между колебаниями диполя и напряженности электрического поля. Функция $\epsilon(\omega)$ может быть определена экспериментально или рассчитана с использованием различных моделей строения вещества. Зависимости вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости серебра от длины волны падающего излучения приведены на рис. 13. У серебра, в отличие от других металлов, в которых также возможно возбуждение плазмонных колебаний, мнимая часть диэлектрической проницаемости, ответственная за диссипацию энергии электрического поля, невелика. Поэтому эффективность возбуждения поверхностного плазмона в НЧ серебра наибольшая.

Суммарное сечение поглощения и рассеяния света частицей (C_{ext}), согласно теории Ми, равно

$$C_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R \epsilon_M^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_M)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (2)$$

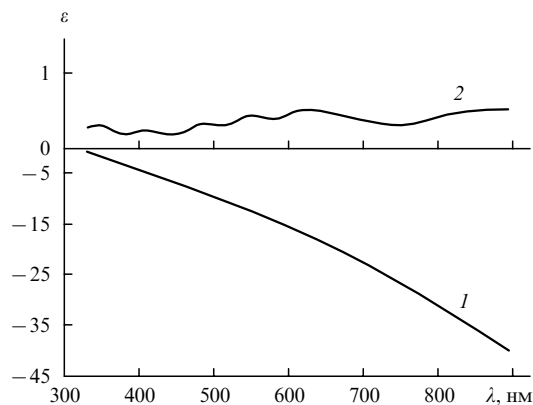


Рис. 13. Зависимости вещественной (1) и мнимой (2) частей диэлектрической проницаемости серебра от длины волны падающего излучения.²³

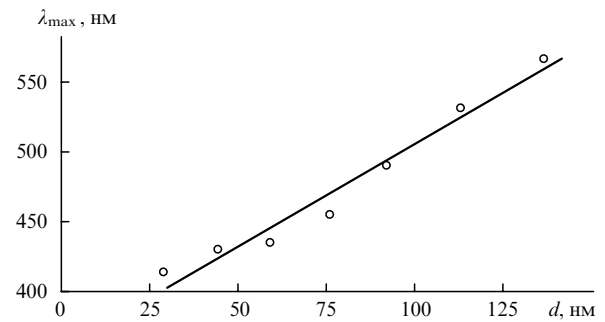


Рис. 14. Зависимость положения максимума полосы поглощения от диаметра сферических частиц серебра.²³

где R — радиус частицы, ϵ_M — диэлектрическая проницаемость среды (ее вещественная часть, мнимой частью при выводе можно пренебречь), λ — длина волны падающего света. Если учесть, что ϵ_2 для серебра слабо зависит от длины волны (см. рис. 13), то при выполнении условия $\epsilon_1 = -2\epsilon_M$ наступает резонансное возрастание интенсивности поглощения света.

Существенное достоинство теории Ми состоит в том, что задача расчета спектра поглощения частицы разбивается на две независимые составные части: электродинамическую, которая может быть решена точно или (в случае частиц сложной формы) приближенно, и задачу нахождения зависимости диэлектрической проницаемости от частоты.

Из формулы (2) следует, что зависимость формы спектра от размера частицы проявляется в возрастании интенсивности полосы ППР с увеличением радиуса частицы. Экспериментальные данные свидетельствуют, что наряду с усилением поглощения при увеличении размера серебряных частиц наблюдается увеличение ширины и сдвиг максимума полосы ППР в длинноволновую область (рис. 14).^{23, 207, 208} В то же время полоса ППР НЧ щелочных металлов при увеличении размера частиц сдвигается в коротковолновую область. Влияние размера частиц на положение и ширину полосы ППР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость серебра зависит от размера частиц.^{130, 209} Характер влияния размера частиц на спектр может меняться вплоть до противоположного при взаимодействии серебряной частицы с окружением, в том числе при хемосорбции на поверхности частицы.^{210, 211}

Теория Ми очень хорошо согласуется с экспериментальными данными для разбавленных золь серебра и отдельных НЧ,²¹² когда взаимодействием между диполями, принадлежащими различным частицам, можно пренебречь. Основной метод описания концентрированных систем — теория эффективной среды — состоит в расчете средней диэлектрической проницаемости среды, окружающей отдельную частицу, с учетом пространственной конфигурации ансамбля частиц. Согласно модели эффективной среды Максвелла-Гарнетта, диэлектрическую проницаемость среды, в которой случайным образом распределены одинаковые металлические частицы, можно рассчитать по формуле

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_M \left(1 + \frac{3\phi\beta}{1 - \phi\beta} \right), \quad \text{где } \beta = \frac{\epsilon - \epsilon_M}{\epsilon + 2\epsilon_M},$$

ϵ — комплексная диэлектрическая проницаемость металла, ϕ — объемная доля наночастиц.

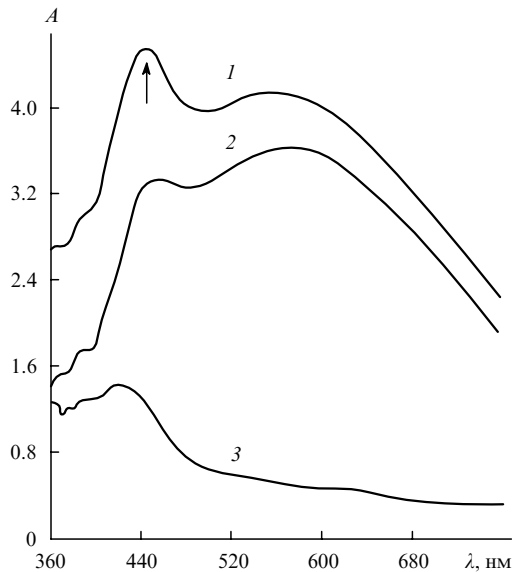


Рис. 15. Спектры экстинкции (1), рассеяния (2) и поглощения (3) НЧ серебра диаметром 136 нм. Стрелкой отмечена полоса квадрупольного ППР.²³

Следует отметить, что приведенные выше рассуждения и расчеты относятся к простейшему случаю, когда падающая электромагнитная волна индуцирует образование диполя. Чем больше размер частицы, тем выше вероятность образования систем разделенных зарядов более высокого порядка — квадрупольей и других мультипольей. При этом в спектре возникают соответствующие дополнительные полосы ППР (рис. 15). Вклад квадрупольей в суммарное поглощение света делается заметным, если размер частицы серебра превышает 50 нм, а при размере частицы 75 нм вклады дипольного и квадрупольного резонансов становятся равны.

Ганс применил теорию Ми для расчета спектра цилиндрических частиц (наностержней) и получил для суммарного сечения рассеяния и поглощения света выражение

$$C_{\text{ext}} = \frac{2\pi V \epsilon_M^{3/2}}{\lambda} \sum_j \frac{\epsilon_2/P_j^2}{[\epsilon_1 + \epsilon_M(1 - P_j)/P_j]^2 + \epsilon_2^2}, \quad (3)$$

где V — объем частицы, P_j — деполаризационные факторы для осей наностержня, j принимает значения a , b и c , где a — ось цилиндра, b и c — взаимно перпендикулярные диаметры основания ($a > b = c$). Деполаризационные факторы P_j связаны с размерами частицы:

$$P_a = \frac{1 - r^2}{r^2} \left[\frac{1}{2r} \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right) - 1 \right], \quad P_b = P_c = \frac{1 - P_a}{2},$$

где вспомогательный параметр r равен

$$r = \left[1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Как уже отмечалось, в спектре поглощения цилиндрических НЧ присутствуют две полосы ППР, относящиеся к диполям, которые колеблются вдоль и поперек оси цилиндра, — продольному и поперечному плазмонам соответственно. Из формулы (3) следует, что с удлинением

цилиндра при фиксированном диаметре основания полоса поглощения для поперечного плазмона сдвигается в коротковолновую область и ее интенсивность уменьшается, а полоса ППР продольного плазмона смещается в длинноволновую область и ее интенсивность растет.

Некоторые особенности наблюдаются при взаимодействии света с сильно вытянутыми металлическими наностержнями ($a \gg b$) — нанопроволоками, длина которых сравнима или превышает длину волны падающего света. В этом случае значения напряженности электрического поля падающего света на концах нанопроволоки существенно различаются, поэтому диполь, индуцированный на одном из концов, вызывает поляризацию прилегающих участков нанопроволоки, и вместо локализованного в пространстве колеблющегося диполя на металлической поверхности возникает бегущая волна, которая распространяется от одного конца нанопроволоки к другому.²¹³ Такая же волна, которую обычно называют поверхностным плазмонным поляритоном (surface plasmon polariton, SPP), образуется и при действии света на цепочку контактирующих наносфер серебра. Если свет падает только на один конец нанопроволоки (такое возможно, например, при облучении лазером), то бегущая волна, дойдя до другого конца, индуцирует образование колеблющегося диполя, который излучает свет той же длины волны, что и падающий. Таким образом, серебряные нанопроволоки и цепочки наносфер могут служить эффективными волноводами в оптических наноструктурах.^{214, 215}

При переходе к частицам более сложной формы, чем сферическая или цилиндрическая, решение уравнений Максвелла еще более усложняется, поэтому для расчета спектральных характеристик таких частиц используют различные приближения и численные методы.²¹⁶ Наиболее широко применяются приближение дискретных диполей (discrete dipole approximation, DDA) и метод конечных разностей для временных интервалов (finite difference time domain method, FDTD), которые позволяют рассчитывать спектры как индивидуальных НЧ серебра (рис. 16), так и их упорядоченных групп в различном окружении.

Метод FDTD основан на замене всех производных, входящих в уравнения Максвелла, в том числе и производных по

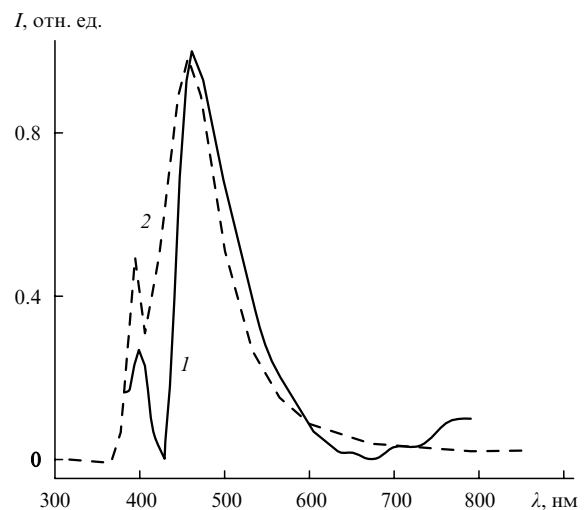


Рис. 16. Рассчитанный по методу FDTD (1) и экспериментальный (2) спектры рассеяния серебряного нанокуба с ребром 36 нм, находящегося на стеклянной подложке.²⁰⁶

времени, на конечные разности. Это позволяет значительно упростить численный расчет напряженности электрического поля.

В приближении дискретных диполей частица и ее окружение разделяются на элементарные кубические ячейки. Если размер ячейки много меньше длины волны падающего света, то можно каждый кубик считать диполем, пренебрегая индуцированием мультиполей. Напряженность электрического поля, действующего на единичный кубик, рассчитывается как векторная сумма напряженности поля падающего электромагнитного излучения и напряженности полей, вызванных диполями всех остальных кубиков. Далее различными численными методами рассчитывается эволюция электрического поля в ячейках. Метод дискретных диполей позволяет очень точно рассчитать спектральные характеристики и напряженности локальных электрических полей вблизи частицы серебра²¹⁷ и хорошо согласуется с экспериментальными данными.²¹⁸

Максимум поглощения в спектрах несферических НЧ серебра обычно смещен в область длинных волн, причем чем больше отклонение формы частицы от сферической, тем сильнее сдвиг полосы поглощения (рис. 17). Кроме того, в спектрах несферических частиц практически всегда наблюдаются несколько полос ППП²¹⁹ из-за неэквивалентности

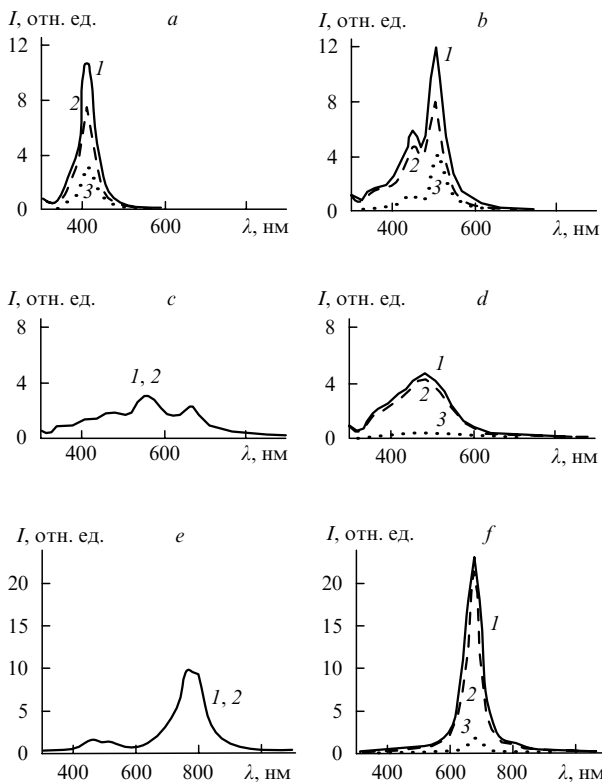


Рис. 17. Спектры экстинкции (1), поглощения (2) и рассеяния (3) НЧ серебра различной геометрии, рассчитанные по методу DDA.²¹⁷

a — сферы диаметром 40 нм; *b* — кубы с ребром 40 нм; *c* — тетраэдры с ребром 40 нм; *d* — октаэдры с ребром 40 нм и *e* — правильные треугольные призмы с ребром основания 40 нм и высотой 5 нм; *f* — диски диаметром 40 нм и толщиной 5 нм. В случаях *c* и *e* рассеяние практически равно нулю.

различных ориентаций частицы относительно падающей световой волны.

Изменение формы НЧ, в частности появление острых углов, вызывает наиболее значительное изменение спектра поглощения. Так, например, рассчитанный²¹⁷ по методу DDA максимум пика поглощения в спектре серебряных наносфер диаметром 40 нм находится при 420 нм. В спектрах различных серебряных многогранников с ребром 40 нм максимум поглощения находится в области 500 нм для нанокубов и нанооктаэдров, а для нанотетраэдров — около 550 нм. Еще более сильный сдвиг наблюдается для плоских серебряных нанообъектов: до 700 нм для нанодисков (цилиндр диаметром 40 нм и высотой 5 нм) и до 780 нм для нанотреугольников (треугольная призма с ребром 40 нм и высотой 5 нм). Подобные эффекты наблюдаются также в спектрах серебряных наностержней и нанопроволок при изменении формы сечения с круговой на треугольную.²²⁰ Даже незначительное сглаживание острых углов при сохранении общей формы частиц приводит к смещению полосы ППП в коротковолновую область и приближению вида спектра к спектру сферических частиц. Описанные выше теоретические расчеты хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми спектрами рассеяния правильных и скругленных серебряных нанотреугольников (рис. 18).²¹⁸

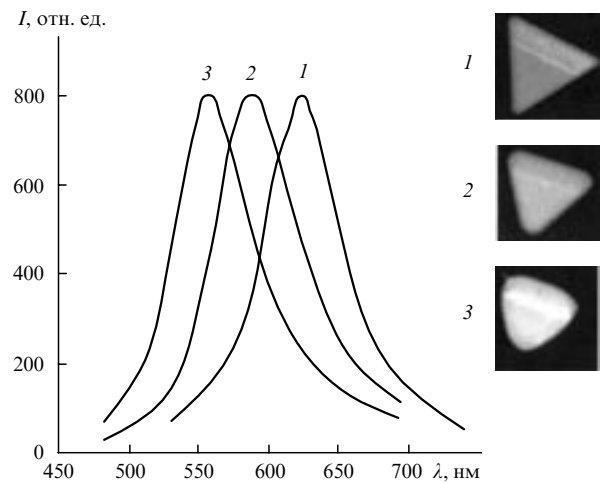


Рис. 18. Спектры рассеяния правильных и скругленных серебряных нанотреугольников.²¹⁸

2. Влияние поверхностного плазмонного резонанса на оптические характеристики приповерхностного слоя

Как уже отмечалось в разделе V.1, при облучении светом серебряной частицы в результате смещения электронов проводимости возникают положительно и отрицательно заряженные области пространства. Вблизи этих областей напряженность электрического поля (E_{ind}) во много раз превышает напряженность поля (E) световой волны, падающей на частицу:

$$E_{\text{ind}} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{\varepsilon + 2\varepsilon_M} E,$$

где ε и ε_M — комплексные диэлектрические проницаемости серебра и среды, в которой находится частица. Наибольшая интенсивность поля плазмона достигается при совпадении

частоты вынуждающего излучения с частотой ППР (при $\varepsilon = -2\varepsilon_M$). Таким образом, на молекулы вещества, находящиеся около поверхности частицы, кроме поля падающей волны действует и поле поверхностного плазмона, колеблющегося с той же частотой. В результате увеличивается вероятность взаимодействия света с этими молекулами, например фотолюминесценции, поглощения или рассеяния света, фотохимических реакций. Переход молекул, адсорбированных на поверхности частицы, в возбужденное состояние в результате поглощения света может вызывать избирательную пассивацию и депассивацию различных участков поверхности частицы серебра.²²¹

а. Гигантское комбинационное рассеяние света

Явление усиления комбинационного рассеяния света вблизи металлической поверхности впервые наблюдали в 1974 г. при изучении спектров КР пиридина, адсорбированного на шероховатом серебряном электроде.²²² Увеличение интенсивности полос в спектре составило в расчете на одну молекулу 10^5 – 10^6 раз по сравнению со спектром КР чистого пиридина.^{219, 223} После этого гигантское комбинационное рассеяние света (ГКР, surface enhanced Raman scattering, SERS) наблюдалось для многих молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности, на тонких пленках и НЧ серебра.²²⁴ Наиболее значительное усиление КР (в 10^5 – 10^{10} раз) наблюдается на агрегатах НЧ серебра, полученных различными способами.^{33, 35, 225–228} Приведенные значения усиления интенсивности полос в спектре являются усредненными величинами, полученными при регистрации спектра большого числа частиц.²²⁹ Если же с помощью точной фокусировки возбуждающего светового пучка удастся получить спектры ГКР с небольшого по площади участка контакта НЧ, то наблюдаемое на опыте усиление КР может достигать 10^{15} . Такого усиления достаточно даже для того, чтобы зарегистрировать спектр КР одной молекулы вещества или нескольких молекул.^{230–232}

Теоретические расчеты электрического поля поверхностного плазмона показывают, что наибольшие значения напряженности и, соответственно, коэффициента усиления КР достигаются вблизи участков с большой кривизной поверхности, а наименьшие — вблизи плоской поверхности, что хорошо согласуется с опытом. Напряженность поля быстро убывает с увеличением расстояния от поверхности серебра, поэтому в спектрах КР молекул больших размеров могут усиливаться не все полосы, а только отвечающие колебаниям групп, приближенных к поверхности.²³³ Относительное уменьшение интенсивности электрического поля с удалением от поверхности металла тем сильнее, чем больше кривизна поверхности. Так, например, для серебряных нанопроволок с треугольным и квадратным сечениями на расстоянии 1 нм от вершины угла 60° коэффициент усиления КР уменьшается почти в 1000 раз, а на таком же расстоянии от вершины угла 90° — только в 100 раз (рис. 19).²²⁰

Для одного и того же вещества относительные интенсивности и число полос в спектре ГКР и в спектре КР, как правило, различаются (рис. 20).^{226–235} Одна из причин этого состоит в том, что при адсорбции, а особенно при хемосорбции,^{235, 236} изменяется геометрия молекулы. Кроме того, согласно теории спектров ГКР, при возбуждении поверхностного плазмона с резонансной частотой ω_0 падающим электромагнитным излучением с той же частотой ω_0 интенсивность полосы КР со сдвигом ω пропорциональна

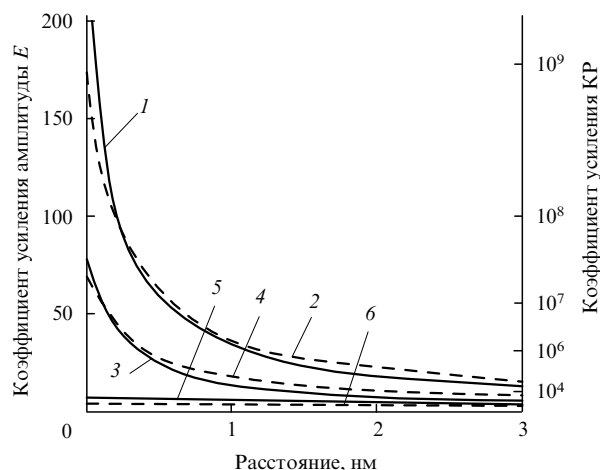


Рис. 19. Зависимости коэффициента усиления амплитуды напряженности (E) электрического поля и коэффициента усиления КР от расстояния до поверхности серебряных нанопроволок с толщиной 20 (1, 3, 5) и 50 нм (2, 4, 6) и различной формой поперечного сечения: треугольник (1, 2), квадрат (3, 4), круг (5, 6).²²⁰

Расстояния измерялись вдоль следующих направлений: \triangle —, \diamond —, \square —, \circ —.

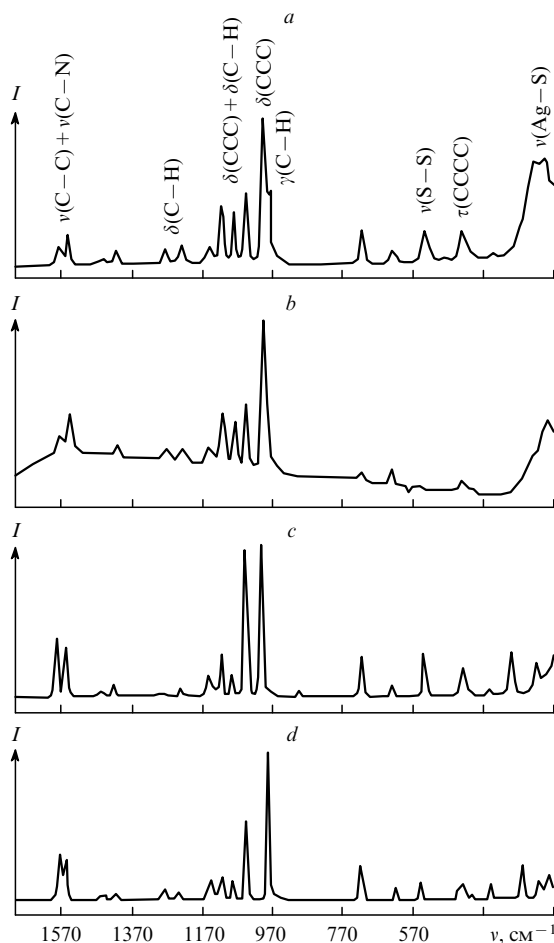


Рис. 20. Спектры КР бис(2-пиридил)дисульфида (bpds), зарегистрированные в разных условиях: в водном растворе, содержащем наночастицы серебра (а), на плоской поверхности серебра (b), комплекса $[\text{Ag}(\text{bpds})]\text{NO}_3$ (c), чистого bpds (d).²³⁵

$$E(\omega_0)^2 E(\omega + \omega_0)^2,$$

где $E(\omega)$ — напряженность электрического поля частоты ω вблизи поверхности металла. Если $\omega \ll \omega_0$, то $E(\omega + \omega_0) \approx E(\omega_0)$ и интенсивность соответствующей полосы в спектре КР пропорциональна $(\omega_0)^4$. При увеличении ω в результате отклонения частоты колебаний электрического поля от резонансной частоты ω_0 значение $E(\omega + \omega_0)$ быстро уменьшается. Из этого следует, что коэффициент усиления интенсивности полос КР должен уменьшаться с ростом ω . Наряду с этим эффектом на опыте наблюдаются также аномальные интенсивности отдельных полос в спектре ГКР и появление полос, отсутствующих в спектрах адсорбированных или чистых веществ. Для объяснения этих явлений был предложен²³⁷ дополнительный механизм увеличения интенсивности спектра КР вблизи поверхности в результате переноса электронов между адсорбатом и серебром. При этом облегчается переход между основным и возбужденными состояниями молекулы адсорбата, что приводит к увеличению интенсивности соответствующей полосы. Эта теория позволила объяснить также обнаруженное вскоре после первого наблюдения ГКР пиридина, адсорбированного на серебряном электроде, влияние приложенного к электроду потенциала на спектр КР. Описанный механизм обычно обуславливает увеличение интенсивности полос в спектре ГКР в $10 - 10^3$ раз. При анализе спектров ГКР необходимо также принимать во внимание наличие у НЧ серебра собственных спектров КР, информацию о которых можно найти в обзорной работе²³⁸.

б. Особенности флуоресценции вблизи поверхности наночастиц серебра

Увеличение интенсивности электрического поля вблизи поверхности при возбуждении поверхностного плазмона наряду с описанным выше усилением КР света приводит и к увеличению интенсивности спектров флуоресценции (рис. 21).

Усиление флуоресценции молекул, адсорбированных на поверхности НЧ серебра или химически связанных с ней, наблюдается при совпадении длины волны, соответствующей ППР, и длины волны возбуждения флуоресценции.²³⁹ Это согласуется с тем, что экспериментальная зависимость

коэффициента усиления флуоресценции от размера НЧ серебра имеет максимум при совпадении указанных длин волн.

При флуоресценции адсорбированных на серебре молекул зачастую наблюдается увеличение скорости затухания флуоресценции.^{240, 241} Причина этого явления во взаимодействии флуоресцирующей молекулы и серебряной частицы, особенно сильном при нахождении флуорофора вблизи поверхности металла. При взаимодействии электронных уровней частицы серебра с молекулой адсорбата облегчается процесс перехода между возбужденным и основным состояниями флуоресцирующей молекулы и сокращается время жизни возбужденного состояния, что и приводит к наблюдаемому на опыте быстрому затуханию флуоресценции, увеличению квантового выхода возбуждения молекулы и увеличению доли безызлучательных процессов в превращениях возбужденного состояния.^{240 - 243} При совпадении энергии возбуждения поверхностного плазмона с энергией перехода молекулы из возбужденного состояния в основное возможна передача возбуждения на НЧ серебра с ее последующей флуоресценцией. Это явление экспериментально наблюдалось на пленках^{244, 245} и на НЧ²⁴⁶ серебра. Флуоресценция НЧ серебра в присутствии адсорбата может наблюдаться при низкой мощности возбуждающего излучения, в то время как собственная фотолюминесценция НЧ в области 550–650 нм проявляется при мощностях 30–100 Вт·см⁻¹ (см.²⁴⁷).

Сокращение времени жизни возбужденного состояния способствует увеличению фотостабильности флуоресцирующей молекулы, поскольку фотохимическим превращениям подвергается главным образом возбужденное состояние.²⁴⁸

В отличие от интенсивности КР интенсивность флуоресценции пропорциональна не четвертой степени, а квадрату напряженности поля. Данное обстоятельство вместе с увеличением доли безызлучательных превращений возбужденного состояния и процессом передачи возбуждения на серебряную частицу приводит к тому, что наблюдаемые значения коэффициента усиления флуоресценции для НЧ^{239, 243} и пленок серебра²⁴⁴ не превышают $10^2 - 10^4$. Более высокие коэффициенты усиления (до 10^8) наблюдаются при двухфотонном возбуждении флуоресценции,²⁴⁸ поскольку при этом интенсивность полосы в спектре пропорциональна четвертой степени напряженности поля.

VI. Антибактериальные свойства наносеребра

О бактерицидных свойствах металлического серебра и его соединений известно с незапамятных времен. В небольших концентрациях оно безопасно для человеческих клеток, но губительно для большинства бактерий и вирусов, поэтому получило широкое распространение для обеззараживания воды и пищи в быту и в борьбе с инфекциями при лечении людей.²⁴⁹ К настоящему времени уникальные антимикробные и антивирусные свойства соединений серебра всесторонне изучены,^{250 - 257} и этому вопросу посвящено несколько исчерпывающих обзоров.^{258 - 260} Представляется маловероятным, что микроорганизмы в процессе мутаций способны вырабатывать резистентность к серебру (кроме тех случаев, когда она существует *a priori*), так как его ионы атакуют большое количество разнообразных белковых объектов в клетке. Это ценное свойство стало особенно актуальным в настоящее время с появлением все большего количества штаммов болезнетворных бактерий, устойчивых к антибиотикам узкого действия и представляющих серьезную угрозу для жизни и здоровья людей.²⁶¹

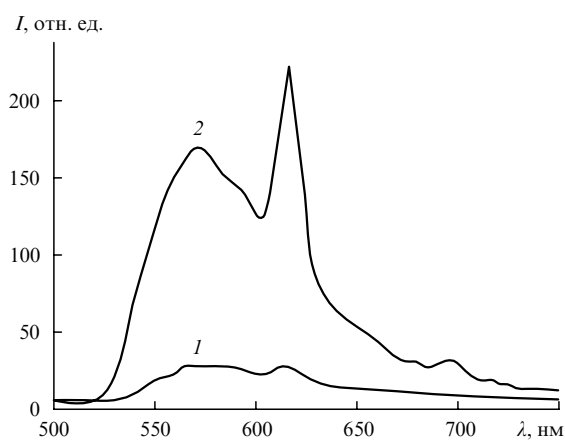


Рис. 21. Спектры флуоресценции комплекса EuCl_3 с тетрациклином, нанесенного на стеклянную подложку (1) и подложку, покрытую серебряной пленкой толщиной 30 нм (2).²³¹

Бактерицидные свойства металлического серебра связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов Ag^+ в окружающую среду, поэтому представляется перспективным использование препаратов наносеребра как особого класса биоцидных агентов. Наночастицы обладают высокой антибактериальной эффективностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с окружающей средой. Кроме того, они достаточно малы и способны проникать сквозь клеточные мембраны, влиять на внутриклеточные процессы изнутри.

Изучению влияния НЧ серебра на жизнедеятельность грамотрицательных микроорганизмов *E. coli*, *V. cholera*, *P. aeruginosa* и *S. typhus* в логарифмической фазе роста современными высокоточными методами посвящено исследование²⁶². Для этого использовались растворы НЧ серебра с широким распределением по размерам (от 3 до 25 нм) различных концентраций (0, 25, 50, 75, 100 мкг · мл⁻¹). При этом *V. cholera* и *P. aeruginosa* отличались большей устойчивостью, чем *E. coli* и *S. typhus*, однако при содержании серебра 75 мкг · мл⁻¹ прекращение роста отмечалось во всех образцах. Методом электронной микроскопии было установлено, что НЧ серебра не только закреплены на клеточной мембране, но способны также проникать сквозь нее и распределяться внутри бактерии. Такой способностью обладали только индивидуальные НЧ, но не их агломераты. Кроме того, размеры НЧ, связанных с мембраной, как правило, не превышали размеров частиц, находящихся внутри клетки. На этом основании был сделан вывод, что только кластеры, способные к взаимодействию с клеточной оболочкой, могут внедряться в цитоплазматическое пространство.

Вычисление распределения по размерам НЧ, находящихся внутри бактерий и на их мембранах, показало, что их диаметр составляет $\sim 5 \pm 2$ нм. Таким образом, становится очевидным то обстоятельство, что бактерицидный эффект НЧ сильно зависит от их размера и возрастает с его уменьшением. Только НЧ диаметром меньше 10 нм способны к непосредственному взаимодействию с бактерией. В предположении, что все частицы сферические, была рассчитана доля биологически активных кластеров в используемом образце, которая составила 0.093%. Рост микроорганизмов в значительной степени подавлялся, когда в среднем на одну клетку приходилось ~ 2000 таких кластеров. Статистические исследования показали, что в интервале 1–10 нм $\sim 98\%$ НЧ представляют собой декаэдры и икосаэдры, которые образованы, как отмечалось выше, тетраэдрическими кластерами, соединенными гранями. Хорошо известно, что повышенной химической активностью обладают грани {111} в кристалле серебра,^{263–265} которые присутствуют в больших количествах в указанных многогранниках. Кроме того, уменьшение размера НЧ сказывается на увеличении удельной поверхности бактерицидного образца и, как следствие, его суммарной активности. Этими обстоятельствами, возможно, обусловлена высокая биологическая активность частиц диаметром < 10 нм.

Механизм, по которому НЧ проникает внутрь клетки, до конца не ясен. Сообщалось²⁶⁶ о сильных изменениях в мембранной структуре бактерии *E. coli*, увеличении ее проницаемости и гибели микроорганизма при взаимодействии с НЧ серебра. Наблюдение за НЧ, связанными с мембраной и находящимися внутри клетки, важно для понимания бактерицидного действия наносеребра. Бактериальная стенка содержит большое количество серо- и фосфорсодержащих молекул, взаимодействующих с НЧ и теряющих свою активность. Внутри бактерии НЧ могут взаимодействовать с

ДНК, которая при этом утрачивает способность к репликации,²⁶⁶ что также вызывает ее гибель. Очевидно, что НЧ серебра выступают как самостоятельные биоцидные агенты; тем не менее для оценки вклада ионов серебра в активность НЧ в работе²⁶² была определена концентрация ионов Ag^+ , которая составляла единицы микромолей на литр. Это свидетельствует о некотором вкладе ионов Ag^+ в бактерицидные свойства НЧ, связанном с их незначительным растворением. Однако подавление роста бактерий под действием нитрата серебра показало различие в механизмах действия ионов и НЧ на клетки.

Та же группа исследователей изучала влияние НЧ серебра на активность вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-1).²⁶⁷ Для этого тестировались образцы НЧ, стабилизированных пеноуглеродом, поли(*N*-винил-2-пирролидоном) и бычьим сывороточным альбумином. В первом случае на этапе предварительного диспергирования в воде с помощью ультразвука стабилизирующая пеноуглеродная оболочка отслаивалась с высвобождением НЧ с немодифицированной серебряной поверхностью. На рис. 22 представлено изображение ВИЧ-1 с закрепленными НЧ серебра, полученное методом темного поля в сканирующей ПЭМ.²⁶⁷

По данным электронной микроскопии были сделаны два основных вывода. Во-первых, оказалось, что все НЧ, закрепленные на вирусной оболочке, во всех экспериментах имели размеры от 1 до 10 нм. Это подтверждает заключение о ярко выраженной размерной зависимости биологической активности кластеров, сделанное в работе²⁶². Во-вторых, обнаружено упорядоченное пространственное распределение (это видно из фотографии) НЧ, связанных с вирусной оболочкой и находящихся на расстоянии ~ 28 нм друг от друга. Эти факты можно объяснить, если учесть внешнее строение частицы ВИЧ-1. В общих чертах его оболочка состоит из липидной мембраны со встроенными гликопротеиновыми узлами, включающими тримеры, сформированные двумя субъединицами — поверхностным гликопротеином gp120 и трансмембранным гликопротеином gp41 с внутренним матричным белком p17.²⁶⁸ Основная функция гликопротеина gp120 заключается в распознавании и связывании вирусной частицы с клеткой-хозяином посредством рецепторного участка CD-4. Хорошо известно, что субъединица gp120

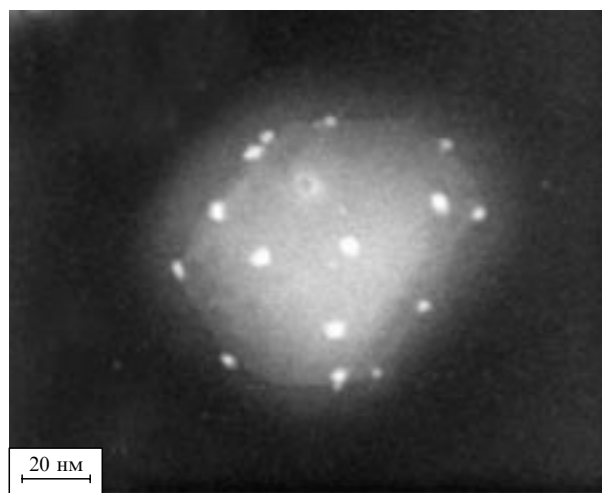


Рис. 22. Изображение ВИЧ-1 с закрепленными НЧ серебра, полученное методом темного поля в сканирующей ПЭМ.²⁶⁷

имеет в своей структуре девять дисульфидных связей, три из которых находятся в непосредственной близости от рецептора CD-4.²⁶⁹ Эти фрагменты гликопротеина gp120, расположенные на расстоянии ~22 нм друг от друга и включающие внешние дисульфидные связи, скорее всего, и являются объектами атаки НЧ серебра. Связывание термодинамически невыгодно, если НЧ крупнее gp120-фрагмента (~14 нм²⁷⁰), и такая связь не будет прочной. Несмотря на то что механизм инфицирования клетки-хозяина ВИЧ-1 изучен не до конца, роль рецептора CD-4 gp120-фрагмента на стадии внедрения вируса является решающей, и антивирусный агент, способный селективно взаимодействовать с этим гликопротеиновым участком, блокирует способность ВИЧ-1 связываться с клеткой и внедряться в нее. Наибольшую биологическую активность в этом отношении проявили НЧ серебра с немодифицированной поверхностью. Для всех типов НЧ с концентрацией 25 мкг·мл⁻¹ в экспериментах с клетками MT-2 и сMAGI HIV-1 активность вируса практически исчезала. Однако НЧ в таких концентрациях оказывались цитотоксичными для самих клеток, используемых в исследовании, что препятствует их применению. Возможно, дальнейшие работы будут направлены на изменение поверхностных свойств и морфологии наноматериалов, чтобы сделать их способными к высокоселективным воздействиям на избранные биологические мишени.

Авторами работы²⁷¹ предложен ответ на фундаментальный вопрос о том, какими именно поверхностными физико-химическими свойствами НЧ серебра обусловлено их сильное антибактериальное действие. В свое время Хенглияном было показано,^{15, 130} что наносеребро чувствительно к кислороду воздуха. В результате этого процесса образуются частицы с окисленной поверхностью и хемосорбированными ионами Ag⁺. В экспериментах со штаммами *E. coli* (116S, J53) изучали²⁷¹ влияние состояния поверхности НЧ серебра на их бактерицидную активность. Для этого в инертной атмосфере восстановлением NaBH₄ были синтезированы серебряные НЧ (9.2 ± 2.8 нм). Частично окисленный материал с адсорбированными ионами Ag⁺ получали при пропускании O₂ через раствор НЧ в течение 30 мин. Методом масс-спектрометрии было установлено, что равновесное содержание свободных ионов серебра в растворе НЧ не превышает 0.1% от общего количества металла, что практически не вносит вклада в биоцидную активность. Оказалось, что минимальная концентрация окисленных НЧ, полностью ингибирующая рост микроорганизмов *E. coli* (116S, J53) (в логарифмической фазе), составляет всего 2 нмоль·л⁻¹, что соответствует содержанию металла 5.4 мкг·мл⁻¹. Наносеребро, полученное восстановлением в инертной атмосфере, антибактериальной активностью не обладало, теряли ее также и окисленные наночастицы после обработки боргидридом натрия. По спектральным данным с помощью уравнения¹⁵

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{[Ag^+]}{[Ag]} \right)^{1/2},$$

где λ_0 и λ — абсорбционные максимумы соответственно до и после окисления, а $[Ag^+]$ и $[Ag]$ — концентрация адсорбированных ионов и общая концентрация металла в растворе соответственно, в предположении, что $[Ag^+] \ll [Ag]$, было оценено содержание адсорбированных ионов Ag⁺, оказавшееся равным ~12% от общего количества серебра. Таким образом, по мнению авторов, решающий вклад в антибактериальную активность НЧ серебра вносят не нейтральные

атомы металла, а ионы Ag⁺, адсорбированные на поверхности НЧ. Для выяснения влияния размеров окисленных НЧ на бактерицидное действие их дисперсий были синтезированы крупные НЧ серебра (62 ± 18 нм). Выяснилось, что при одинаковом содержании металла дисперсии НЧ со средним диаметром 9.8 нм проявляли биологическую активность, в 10 раз превышающую активность дисперсий крупных серебряных кластеров. Результаты исследований, посвященных изучению бактерицидной активности крупных НЧ серебра (от 25 нм и больше), можно найти в работе⁵³. При изучении влияния НЧ на штаммы бактерий, устойчивых к действию нитрата серебра (мутанты *E. coli* — штаммы 116AgNO₃R и J53(pMG101)), выяснилось, что эти микроорганизмы сохраняют способность к размножению при максимально возможных в условиях эксперимента концентрациях НЧ. Данный факт косвенно свидетельствует о том, что хемосорбированные ионы оказывают решающее влияние на биоцидные свойства частиц. Подробнее о резистентных к серебру бактериях можно прочитать в обзорах^{258, 259} и статьях^{160, 272, 273}.

Открытия последнего десятилетия продемонстрировали, что оптические, каталитические и другие свойства наноразмерных объектов сильно зависят от их геометрической формы,²⁷⁴ но ко времени подготовки настоящего обзора была опубликована единственная работа,²⁷⁵ цель которой состояла в изучении зависимости антибактериальных свойств НЧ серебра от их морфологии. Для выяснения этих закономерностей исследовали воздействие растворов нитрата серебра, сферических НЧ, наностержней и усеченных нанотреугольников с одинаковой концентрацией по металлу (1, 6, 12, 12.5, 50 и 100 мкг на 100 мл питательной среды) на клеточную культуру *E. coli* ATCC 10536. Оказалось, что для усеченных нанотреугольников практически полное ингибирование роста микроорганизмов достигалось при общем содержании серебра 1 мкг, в случае сферических НЧ количество 12.5 мкг существенно подавляло размножение, а 50–100 мкг полностью его останавливало. В случае наностержней даже при содержании серебра 100 мкг был отмечен продолжающийся рост отдельных колоний. Биоцидная активность нитрата серебра оказалась сравнимой с действием сферических НЧ. Причиной неодинакового биологического действия кластеров различной формы является, возможно, различный вклад граней {111}, обладающих наибольшей активностью, в суммарную поверхность частиц. Так, в случае усеченных нанотреугольников их вклад в поверхностную структуру максимален, а наностержни содержат их только на концах. В сферических и квазисферических частицах вклад граней {111} в поверхностную структуру также невелик. Количественные оценки влияния различных поверхностей на бактерицидную емкость и активность НЧ, а также механизмы поражения бактериальных клеток должны явиться предметом дальнейших исследований в этой области.

Изучение фундаментальных вопросов, касающихся механизмов антибактериального действия НЧ серебра, в настоящее время находится на начальном этапе. Тем не менее появляется все больше публикаций, в которых описано использование бактерицидных свойств наночастиц серебра для решения прикладных медицинских и промышленных задач. Так, сообщалось²⁷⁶ о положительном синергическом эффекте наносеребра и различных антибиотиков в борьбе с *S. aureus* и *E. coli*. Простая и дешевая процедура создания биосовместимого полиэлектролитного слоя на основе аминированной пленки полиэтилентерефталата, содержащего серебряные кластеры и обладающего высокой антикоагуля-

ционной и бактерицидной активностью, описана в работе²⁷⁷. По мнению авторов, такие пленки могут иметь потенциальные применения в поверхностном модифицировании различных медицинских устройств, особенно сердечно-сосудистых имплантантов. Авторы исследования²⁷⁸ получили и описали свойства пищевых упаковочных материалов на основе природных полимеров, способных к биодegradации и обладающих антибактериальными свойствами благодаря серебро-содержащему нанокompозиту. Большое число работ посвящено пропитке текстильных изделий растворами НЧ серебра с целью придания им антибактериальных свойств.^{279–281} Разработан²⁸² простой и эффективный промышленный метод пропитки тканых и нетканых волокон наночастицами серебра (~2–3 нм). Показано, что при пропитке волокна 2·10⁻⁵ %-ным раствором НЧ его полная бактериостатическая активность по отношению к грамположительным микроорганизмам *S. aureus* ATCC 6538 и грамотрицательным микроорганизмам *E. coli* ATCC 25922 не исчезала даже после более десяти влажных обработок с применением мощных средств. Кроме того, испытания материала на животных обнаружили его полную безопасность для кожных покровов.

VII. Заключение

Проведенный анализ литературы наглядно демонстрирует, что в области исследований, посвященных синтезу НЧ серебра, не наблюдается спада активности, несмотря на то что общие принципы препаративных методов получения НЧ уже достаточно хорошо разработаны. Однако до сих пор актуальны проблемы синтеза гидрофильных НЧ серебра, агрегативно устойчивых в широком интервале рН, и задача их воспроизводимого получения решена далеко не полностью. Вместе с тем гидрофильность оказывается особенно ценным свойством для практического применения НЧ в аналитической химии, биологии и медицине, так как почти все их объекты исследований предполагают наличие водной среды. Отдельной и трудно решаемой задачей в настоящее время является разработка универсальных и высокоэффективных методов очистки дисперсий НЧ серебра. Это необходимо для их дальнейшего использования в микроэлектронике, медицине, спектроскопии, катализе и других областях.

С каждым годом растет число работ, посвященных использованию НЧ серебра для усиления интенсивности спектров КР и флуоресценции различных органических молекул. Именно применение НЧ серебра, отличающихся наибольшей эффективностью возбуждения ППП среди всех известных проводников, позволило зарегистрировать спектр КР одиночной молекулы,^{230, 231} что в дальнейшем может привести к созданию сверхчувствительных методов анализа, необходимых, например, для обнаружения суперэкоксикантов. Для такого применения НЧ очень важна возможность тонкой подстройки частоты ППП путем варьирования их размера и формы. Низкие потери энергии при возбуждении поверхностного плазмона позволяют создавать миниатюрные волноводы на основе серебряных наностержней, нанопроволок и упорядоченных систем НЧ для передачи оптических колебаний в наноструктурах.^{213–215} Наночастицы серебра различной формы и их упорядоченные ассоциаты могут стать основой для развития новых направлений в физической нелинейной оптике, связанных с конструированием материалов с уникальными оптическими характеристиками и широким диапазоном применения.

Уже не вызывает никаких сомнений то обстоятельство, что НЧ серебра обладают высокой активностью в отношении всех биологических объектов, начиная от вирусных частиц и заканчивая организмом человека. Растущее с каждым годом число работ, посвященных изучению анти-вирусной и антибактериальной активности НЧ серебра, доказывает наличие повышенного интереса исследователей к этой проблеме как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Вместе с тем работы, направленные на количественную оценку биологического действия НЧ серебра на человека и животных, практически отсутствуют. К сожалению, неоспоримым является и тот факт, что в определенных условиях многие НЧ (в том числе и серебра, хотя, возможно, в меньшей степени) способны оказывать крайне негативное влияние на живые системы и даже вызывать тяжелые и необратимые изменения в организме. В этой связи неудивительно, что в последние годы стала зарождаться новая область медицины — нанотоксикология, усилия которой направлены на разработку комплексных подходов к изучению биологической (в том числе и токсикологической) активности НЧ в зависимости от их состава, размера, формы и функционального покрова поверхности.^{283–285} Результатом этой работы в будущем должно стать создание высокоэффективных и малотоксичных препаратов широкого спектра действия на основе НЧ серебра.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса на 2007–2012 годы» (проект № 007-3-2.3-07-06-007).

Литература

1. D.J.Barber, I.C.Freestone. *Archaeometry*, **32**, 33 (1990)
2. J.A.Creighton, C.G.Blatchford, M.G.Albrecht. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **75**, 790 (1979)
3. P.C.Lee, D.Meisel. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3391 (1982)
4. A.Henglein. *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989)
5. T.A.Taton, C.A.Mirkin, R.L.Letsinger. *Science*, **289**, 1757 (2000)
6. Y.C.Cao, R.Jin, C.A.Mirkin. *Science*, **297**, 1536 (2002)
7. J.Zhang, J.Malicka, I.Gryczynski, J.R.Lakowicz. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7643 (2005)
8. Г.К.Вертелов, А.Ю.Оленин, Г.В.Лисичкин. *Журн. аналит. химии*, **62**, 903 (2007)
9. А.Ю.Оленин, Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский, Г.В.Лисичкин. *Коллоид. журн.*, **70**, 78 (2008)
10. J.Turkevich, P.C.Stevenson, J.Hiller. *Discuss. Faraday Soc.*, (11), 55 (1951)
11. G.Schmid. *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
12. R.Jin, Y.W.Cao, C.A.Mirkin, K.L.Kelly, G.S.Schatz, J.G.Zheng. *Science*, **294**, 1901 (2001)
13. G.N.R.Tripathi, M.Clements. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11125 (2003)
14. A.Henglein, M.Giersig. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9533 (1999)
15. A.Henglein. *Chem. Mater.*, **10**, 444 (1998)
16. B.G.Ershov, E.Janata, A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 339 (1993)
17. Y.Xiong, I.Washio, J.Chen, M.Sadilek, Y.Xia. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4917 (2007)
18. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **83**, 2209 (1979)
19. D.Meisel. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6133 (1979)
20. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3461 (1980)
21. A.Henglein, J.Lilie. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1059 (1981)
22. Z.S.Pillai, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 945 (2004)
23. D.D.Evanoff Jr., G.Chumanov. *ChemPhysChem*, **6**, 1221 (2005)

24. V.LaMer, R.Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950)
25. J.-L.Look, G.H.Bogush, C.F.Zukoski. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 345 (1990)
26. S.Kim, C.Zukoski. *J. Colloid Interface Sci.*, **139**, 198 (1990)
27. D.L.Van Hying, C.F.Zukoski. *Langmuir*, **14**, 7034 (1998)
28. D.L.Van Hying, W.G.Klemperer, C.F.Zukoski. *Langmuir*, **17**, 3120 (2001)
29. D.L.Van Hying, W.G.Klemperer, C.F.Zukoski. *Langmuir*, **17**, 3128 (2001)
30. С.П.Губин, Н.А.Катаева. *Коорд. химия*, **32**, 883 (2006)
31. T.Yonezawa, S.Onoue, N.Kimizuka. *Langmuir*, **16**, 5218 (2000)
32. R.C.Doty, T.R.Tshikhudo, M.Brust, D.G.Fernig. *Chem. Mater.*, **17**, 4630 (2005)
33. X.Zou, H.Bao, H.Guo, L.Zhang, L.Qi, J.Jiang, L.Niu, S.Dong. *J. Colloid Interface Sci.*, **295**, 401 (2006)
34. S.Zhao, K.Zhang, J.An, Y.Sun, C.Sun. *Mater. Lett.*, **60**, 1215 (2006)
35. S.Zhao, K.Zhang, Y.Sun, C.Sun. *Bioelectrochemistry*, **69**, 10 (2006)
36. X.Li, J.Zhang, W.Xu, H.Jia, X.Wang, B.Yang, B.Zhao, B.Li, Y.Ozaki. *Langmuir*, **19**, 4285 (2003)
37. J.Liu, J.-B.Lee, D.-H.Kim, Y.Kim. *Colloids Surf., A*, **302**, 276 (2007)
38. M.Brust, M.Walker, D.J.Schiffirin, R.Whyman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994)
39. N.Sandhyarani, M.R.Resmi, R.Unnikrishnan, K.Vidyasagar, S.Ma, M.P.Antony, G.P.Selvam, V.Visalakshi, N.Chandrakumar, K.Pandian, Y.-T.Tao, T.Pradeep. *Chem. Mater.*, **12**, 104 (2000)
40. S.He, J.Yao, S.Xie, S.Pang, H.Gao. *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 28 (2001)
41. C.J.Kiely, J.Fink, J.G.Zheng, M.Brust, D.Bethell, D.J.Schiffirin. *Adv. Mater.*, **12**, 640 (2000)
42. R.M.Lahtinen, S.F.L.Mertens, E.East, C.J.Kiely, D.J.Schiffirin. *Langmuir*, **20**, 3289 (2004)
43. M.Husein, E.Rodil, J.Vera. *Langmuir*, **19**, 8467 (2003)
44. P.Mulvaney. *Langmuir*, **12**, 788 (1996)
45. A.Manna, T.Imae, M.Iida, N.Hisamatsu. *Langmuir*, **17**, 6000 (2001)
46. C.A.Waters, A.J.Mills, K.A.Johnson, D.J.Schiffirin. *Chem. Commun.*, 540 (2003)
47. K.J.Lee, Y.-I.Lee, I.-K.Shim, J.Joung, Y.S.Oh. *J. Colloid Interface Sci.*, **304**, 92 (2006)
48. W.Cheng, E.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 24 (2004)
49. Y.Yang, S.Liu, K.Kimura. *Colloids Surf., A*, **290**, 143 (2006)
50. Y.Yin, Z.-Y.Li, Z.Zhong, B.Gates, Y.Xia, S.Venkateswaran. *J. Mater. Chem.*, **12**, 522 (2002)
51. S.Panigrahi, S.Kundu, S.K.Ghosh, S.Nath, T.Pal. *J. Nanopart. Res.*, **6**, 411 (2004)
52. L.Qu, L.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13985 (2005)
53. A.Panáček, L.Kvítek, R.Prucek, M.Kolář, R.Večeřová, N.Pizúrová, V.K.Sharma, T.Nevěčná, R.Zbořil. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 16248 (2006)
54. L.-C.Steve Hsu, R.-T.Wu. *Mater. Lett.*, **61**, 3719 (2007)
55. S.P.Chandran, M.Chaudhary, R.Pasricha, A.Ahmad, M.Sastry. *Biotechnol. Prog.*, **22**, 577 (2006)
56. S.S.Shankar, A.Ahmad, M.Sastry. *Biotechnol. Prog.*, **19**, 1627 (2003)
57. X.Wang, J.Zhuang, Q.Peng, Y.Li. *Nature (London)*, **437**, 121 (2005)
58. P.-Y.Silvert, R.Herrera-Urbina, N.Duvauchelle, V.Vijayakrishnan, K.J.Tekaia-Elhissen. *J. Mater. Chem.*, **6**, 573 (1996)
59. Y.Sun, Y.Xia. *Science*, **298**, 2176 (2002)
60. Z.Chen, L.Gao. *Mater. Res. Bull.*, **42**, 1657 (2007)
61. I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzán. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 83 (2000)
62. M.Green, N.Allsop, G.Wakefield, P.J.Dobson, J.L.Hutchison. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2671 (2002)
63. S.W.Kim, J.Paark, Y.Jang, Y.Chung, S.Hwang, T.Hyeon. *Nano Lett.*, **3**, 1289 (2003)
64. S.D.Bunge, T.J.Boyle, T.J.Headley. *Nano Lett.*, **3**, 901 (2003)
65. M.Boutonnet, J.Kizling, P.Stenius. *Colloids Surf., A*, **5**, 209 (1982)
66. K.Kurihara, J.Kizling, P.Stenius, J.H.Fendler. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2574 (1983)
67. I.Ravet, J.B.Nagy, E.G.Derouane. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31**, 505 (1987)
68. K.Osseo-Asare, F.Arriagada. *Ceram. Trans.*, **12**, 3 (1990)
69. T.F.Towey, A.Khan-Lodhi, B.H.Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3757 (1990)
70. T.Hirai, H.Sato, I.Komasawa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3014 (1993)
71. M.A.López-Quintela, J.Rivas. *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446 (1993)
72. R.Bandoyopadhyaya, R.Kumar, K.S.Gandhi. *Langmuir*, **13**, 3610 (1997)
73. J.Schmidt, C.Guesdon, R.Schomäcker. *J. Nanopart. Res.*, **1**, 267 (1999)
74. P.Barnickel, A.Wokaun. *Mol. Phys.*, **69**, 1 (1990)
75. P.Barnickel, A.Wokaun, W.Sager, H.F.Eicke. *J. Colloid Interface Sci.*, **148**, 80 (1992)
76. M.P.Pileni, T.Zemb, C.Petit. *Chem. Phys. Lett.*, **118**, 414 (1985)
77. J.H.Fendler. *Chem. Rev.*, **87**, 877 (1987)
78. C.Petit, P.Lixon, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12974 (1993)
79. A.Taleb, C.Petit, M.P.Pileni. *Chem. Mater.*, **9**, 950 (1997)
80. M.Sastry. *Curr. Sci.*, **85**, 1735 (2003)
81. K.S.Mayya, F.Caruso. *Langmuir*, **19**, 6987 (2003)
82. Y.Negishi, T.Tsukuda. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4046 (2003)
83. A.C.Templeton, M.J.Hosteler, E.K.Warmoth, S.Chen, C.M.Hartshorn, V.M.Krishnamurthy, M.D.E.Forbes, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4845 (1998)
84. A.Swami, A.Kumar, M.Sastry. *Langmuir*, **19**, 1168 (2003)
85. T.Pellegrino, L.Manna, S.Kudera, T.Liedl, D.Koktysh, A.L.Rogach, S.Keller, J.Radler, G.Natile, W.J.Parak. *Nano Lett.*, **4**, 703 (2004)
86. Y.Wang, J.F.Wong, X.Teng, X.Z.Lin, H.Yang. *Nano Lett.*, **3**, 1555 (2003)
87. B.L.V.Prasad, S.K.Arumugam, T.Bala, M.Sastry. *Langmuir*, **21**, 822 (2005)
88. W.Wang, S.Efrima, O.Regev. *Langmuir*, **14**, 602 (1998)
89. W.Wang, X.Chen, S.Efrima. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7238 (1999)
90. S.K.Ghosh, S.Kundu, M.Mandal, S.Nath, T.Pal. *J. Nanopart. Res.*, **5**, 577 (2003)
91. P.V.Kamat, M.Flumiani, G.V.Hartland. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998)
92. J.Xu, X.Han, H.Liu, Y.Hu. *Colloids Surf., A*, **273**, 179 (2006)
93. R.Zana. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **97**, 203 (2002)
94. D.Kitamoto, H.Isoda, T.Nakahara. *J. Biosci. Bioeng.*, **94**, 187 (2002)
95. Y.W.Xie, Y.Li, R.Q.Ye. *J. Disp. Sci. Technol.*, **26**, 455 (2005)
96. Y.Xie, R.Ye, H.Liu. *Colloids Surf., A*, **279**, 175 (2006)
97. J.R.Heath, C.M.Knobler, D.V.Leff. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 189 (1997)
98. A.Swami, P.R.Selvakannan, R.Pasricha, M.Sastry. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19269 (2004)
99. L.Zhang, Y.Shen, A.Xie, S.Li, B.Jin, Q.Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6615 (2006)
100. I.Lisiecki, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **99**, 5077 (1995)
101. R.P.Bagwe, K.C.Khilar. *Langmuir*, **13**, 6432 (1997)
102. R.P.Bagwe, K.C.Khilar. *Langmuir*, **16**, 905 (2000)
103. D.W.Matson, J.L.Fulton, R.D.Smith. *Mater. Lett.*, **6**, 31 (1987)
104. J.P.Cason, K.Khambaswadkar, C.B.Roberts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4749 (2000)
105. J.P.Cason, C.B.Roberts. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1217 (2000)
106. K.P.Johnston, K.L.Harrison, M.J.Clarke, S.M.Howdle, M.P.Heitz, F.V.Bright, C.Carlier, T.W.Randolph. *Science*, **271**, 624 (1996)

107. Z.-T.Liu, C.Erkey. *Langmuir*, **17**, 274 (2001)
108. R.G.Zielinski, N.Rosov, E.W.Kaler, S.R.Kline. *Langmuir*, **13**, 3934 (1997)
109. G.B.Jacobson, C.T.Lee, K.P.Johnston. *J. Org. Chem.*, **64**, 1201 (1999)
110. M.Ji, X.Chen, C.M.Wai, J.L.Fulton. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 2631, (1999)
111. Y.-P.Sun, P.Atorngitjawat, M.J.Meziani. *Langmuir*, **17**, 5707 (2001)
112. H.Ohde, F.Hunt, C.M.Wai. *Chem. Mater.*, **13**, 4130 (2001)
113. P.S.Shah, J.D.Holmes, R.C.Doty, K.P.Johnston, B.A.Korgel. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4245 (2000)
114. A.Kameo, T.Yoshimura, K.Esumi. *Colloids Surf., A*, **215**, 181 (2003)
115. M.C.McLeod, R.S.McHenry, E.J.Beckman, C.B.Roberts. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2693 (2003)
116. A.Henglein, R.Tausch-Treml. *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 84 (1981)
117. B.G.Ershov, A.Henglein. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10663 (1998)
118. B.G.Ershov, A.Henglein. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10667 (1998)
119. A.Pyatenco, K.Shimokawa, M.Yamagichi, O.Nishimura, M.Suzuki. *Appl. Phys. A*, **79**, 803 (2004)
120. A.V.Simakin, V.V.Voronov, N.A.Kirichenko, G.A.Shafeev. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004)
121. R.A.Ganeev, M.Baba, A.I.Ryasnyansky, M.Suzuki, H.Kuroda. *Opt. Commun.*, **240**, 437 (2004)
122. T.Tsujii, T.Kakita, M.Tsujii. *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 314 (2003)
123. G.A.Shafeev, E.Freysz, F.Bozon-Verduraz. *Appl. Phys. A*, **78**, 307 (2004)
124. Y.Chen, C.Yeh. *Colloids Surf., A*, **197**, 133 (2002)
125. V.Amendola, S.Polizzi, M.Meneghetti. *Langmuir*, **23**, 6766 (2007)
126. W.T.Nichols, G.Malyavanatham, D.E.Henneke, J.R.Brock, M.F.Becker, J.W.Keto, H.D.Glicksman. *J. Nanopart. Res.*, **2**, 141 (2000)
127. W.T.Nichols, J.W.Keto, D.E.Henneke, J.R.Brock, G.Malyavanatham, M.F.Becker, H.D.Glicksman. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1128 (2001)
128. J.Lee, M.F.Becker, J.W.Keto. *J. Appl. Phys.*, **89**, 8146 (2001)
129. F.Mafuné, J.Kohno, Y.Takeda, T.Kondow, H.Sawbe. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9111 (2000)
130. A.Henglein. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993)
131. E.Janata, A.Henglein, B.G.Ershov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 10888 (1994)
132. X.Xu, Y.Yin, X.Ge, H.Wu, Z.Zhang. *Mater. Lett.*, **37**, 354 (1998)
133. Y.J.Zhu, Y.Qian, X.Li, M.Zhang. *Chem. Commun.*, 1081 (1997)
134. S.-H.Choi, S.-H.Lee, Y.-M.Hwang, K.-P.Lee, H.-D.Kang. *Radiat. Phys. Chem.*, **67**, 517 (2003)
135. J.A.Jacob, S.Kapoor, N.Biswas, T.Mukherjee. *Colloids Surf., A*, **301**, 329 (2007)
136. B.Soroshian, I.Lampre, J.Belloni, M.Mostafavi. *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 111 (2005)
137. J.F.Hund, M.F.Bertino, G.Zhang, C.Sotiriou-Leventis, N.Leventis, A.T.Tokuhiro, J.Farmer. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 465 (2003)
138. D.Lawless, S.Kapoor, P.Kennepohl, D.Miesel, N.Serpone. *J. Phys. Chem.*, **98**, 9619 (1994)
139. A.Sarkany, I.Sajo, P.Hargittai, Z.Papp, E.Tombacz. *Appl. Catal., A*, **293**, 41 (2005)
140. S.P.Ramnani, J.Biswal, S.Sabharwal. *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1290 (2007)
141. P.Chen, L.Song, Y.Liu, Y.Fang. *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1165 (2007)
142. M.P.Andrews, G.A.Ozin. *Chem. Mater.*, **1**, 174 (1989)
143. G.A.Ozin, H.Huber, S.A.Mitchell. *Inorg. Chem.*, **18**, 2932 (1979)
144. M.P.Andrews, G.A.Ozin. *J. Phys. Chem.*, **90**, 2922 (1986)
145. S.A.Mitchell, G.A.Kenney-Wallace, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6030 (1981)
146. H.Huber, P.Mackenzie, G.A.Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1548 (1980)
147. Ю.А.Новожилов, М.А.Лунина. *Журн. физ. химии*, **42**, 2114 (1968)
148. G.Bredig. *Z. Electrochem.*, **4**, 514 (1898)
149. T.Svedberg. *Kolloidn. Z.*, **21**, 1 (1919)
150. М.Московиц, Г.Озин. *Криохимия*. Мир, Москва, 1979
151. *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*. (Eds L.Andrews, M.Moskovits). North Holland, Amsterdam, 1989
152. K.J.Klabunde. *Chemistry of Free Atoms and Particles*. Academic Press, New York, 1980
153. S.E.Kondakov, A.Yu.Olenin, V.V.Smirnov. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 369 (1995)
154. А.Ю.Васильков, А.Ю.Оленин, Е.Ф.Титова, В.А.Сергеев. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 356 (1995)
155. М.А.Лунина, Ю.А.Новожилов. *Коллоид. журн.*, **31**, 467 (1969)
156. М.А.Лунина. Дис. д-ра хим. наук. МХТИ, Москва, 1970
157. D.P.E.Dickson. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 46 (1999)
158. S.Mann. *Nature (London)*, **365**, 499 (1993)
159. S.Oliver, A.Kupermann, N.Coombs, A.Lough, G.A.Ozin. *Nature (London)*, **378**, 47 (1995)
160. P.Messner, D.Pum, M.Sara. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 1034 (1999)
161. J.R.Stephen, S.J.Macnaughton. *Curr. Opin. Biotechnol.*, **10**, 230 (1999)
162. T.Klaus, R.Joerger, E.Olsson, C.G.Granqvist. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 13611 (1999)
163. T.Klaus-Joerger, R.Joerger, E.Olsson, C.G.Granqvist. *Trends Biotechnol.*, **19**, 15 (2001)
164. P.Mukherjee, A.Ahmad, D.Mandal, S.Senapati, S.R.Sainkar, M.I.Khan, R.Parishcha, P.V.Ajaykumar, M.Alam, R.Kumar, M.Sastry. *Nano Lett.*, **1**, 515 (2001)
165. C.T.Dameron, R.N.Reese, R.K.Mehra, P.J.Kortan, M.L.Carrol, M.L.Steigerwald, L.E.Brus, D.R.Winge. *Nature (London)*, **338**, 596 (1989)
166. M.C.Brelle, J.Z.Zhang, L.Nguyen, R.K.Mehra. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 10194 (1999)
167. A.Ahmad, P.Mukherjee, S.Senapati, D.Mandal, M.I.Khan, R.Kumar, M.Sastry. *Colloids Surf., B*, **28**, 313 (2003)
168. N.Durán, P.D.Marcato, O.L.Alves, G.I.H.De Souza, E.Esposito. *J. Nanobiotechnol.*, **3**: 8, 1 (2005)
169. D.K.Newman, R.Kolter. *Nature (London)*, **405**, 94 (2000)
170. S.A.Kumar, M.K.Abyaneh, S.W.Gosavi, S.K.Kulkarni, R.Pasricha, A.Ahmad, M.I.Khan. *Biotechnol. Lett.*, **29**, 439 (2007)
171. M.Kowshik, S.Ashtaputre, S.Kharrazi, W.Vogel, J.Urban, S.K.Kulkarni, K.M.Paknikar. *Nanotechnology*, **14**, 95 (2003)
172. J.T.Trevors. *Enzyme Microb. Technol.*, **9**, 331 (1987)
173. R.R.Naik, S.J.Stringer, G.Agarwal, S.E.Jones, M.O.Stone. *Nature Mater.*, **1**, 169 (2002)
174. R.R.Naik, L.L.Brott, S.J.Clarson, M.O.Stone. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 95 (2002)
175. S.-W.Lee, C.Mao, C.E.Flynn, A.M.Belcher. *Science*, **296**, 892 (2002)
176. S.R.Whaley, D.S.English, E.L.Hu, P.F.Barbara, A.M.Belcher. *Nature (London)*, **405**, 665 (2000)
177. З.Р.Ульберг, Н.В.Перцов, Ю.Ф.Баженов, Л.Г.Марочко. *Коллоид. журн.*, **50**, 1026 (1988)
178. З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, Т.Г.Грузина. *Биотехнология*, **1**, 109 (1986)
179. З.Р.Ульберг, В.И.Карамушка, А.С.Духин, Ф.Д.Овчаренко. *Докл. АН СССР*, **303**, 738 (1988)
180. D.O.Yener, J.Sindel, C.A.Randall, J.H.Adair. *Langmuir*, **18**, 8692 (2002)
181. L.Huang, H.Wang, Z.Wang, A.Mitra, K.N.Bozhilov, Y.Yan. *Adv. Mater.*, **14**, 61 (2002)
182. D.Yu, V.W.-W.Yam. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13200 (2004)

183. G.Wei, H.Zhou, Z.Liu, Y.Song, L.Wang, L.Sun, Z.Li. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8738 (2005)
184. S.-H.Zhang, Z.-X.Xie, Z.-Y.Jiang, X.Xu, J.Xiang, R.-B.Huang, L.-S.Zheng. *Chem. Commun.*, 1106 (2004)
185. A.Drury, S.Chaure, M.Kröll, V.Nicolosi, N.Chaure, W.J.Blau. *Chem. Mater.*, **19**, 4252 (2007)
186. Y.Sun, Y.Yin, B.T.Mayers, T.Herricks, Y.Xia. *Chem. Mater.*, **14**, 4736 (2002)
187. J.Bai, Y.Qin, C.Jiang, L.Qi. *Chem. Mater.*, **19**, 3367 (2007)
188. N.R.Jana, L.Gearheart, C.J.Murphy. *Chem. Commun.*, 617 (2001)
189. B.Wiley, Y.Sun, B.Mayers, Y.Xia. *Chem. – Eur. J.*, **11**, 454 (2005)
190. C.J.Murphy, A.M.Gole, S.E.Hunyadi, C.J.Orendorff. *Inorg. Chem.*, **45**, 7544 (2006)
191. S.Ino, D.Ogawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 1365 (1967)
192. S.Ino. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 346 (1966)
193. L.D.Marks. *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 603 (1994)
194. Y.Sun, B.Gates, B.Mayers, Y.Xia. *Nano Lett.*, **2**, 165 (2002)
195. Y.Sun, Y.Xia. *Adv. Mater.*, **14**, 833 (2002)
196. D.M.Ledwith, A.M.Whelan, J.M.Kelly. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2459 (2007)
197. X.Zou, E.Ying, H.Chen, S.Dong. *Colloids Surf., A*, **303**, 226 (2007)
198. S.Chen, Z.Fan, D.L.Carroll. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10777 (2002)
199. Y.Xiong, I.Washio, J.Chen, H.Cai, Z.-Y.Li, Y.Xia. *Langmuir*, **22**, 8563 (2006)
200. Y.Sun, B.Mayers, Y.Xia. *Nano Lett.*, **3**, 675 (2003)
201. P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7729 (2002)
202. A.K.Popov, R.S.Tanke, J.Brummer, G.Taft, M.Loth, R.Langlois, A.Wruck, R.Schmitz. *Nanotechnology*, **17**, 1901 (2006)
203. D.J.Campbell, Y.Xia. *J. Chem. Educ.*, **84**, 91 (2007)
204. L.M.Liz-Marzán. *Mater. Today*, **7**, 26 (2004)
205. A.Moore, F.Goettmann. *New J. Chem.*, **30**, 1121 (2006)
206. L.J.Sherry, S.-H.Chang, G.C.Schatz, R.P.Van Duyne. *Nano Lett.*, **5**, 2034 (2005)
207. H.Mertens, J.Verhoeven, A.Polman, F.D.Tichelaar. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1317 (2004)
208. J.Tiggesbaumer, L.Koller, H.O.Lutz, K.H.Meiwesbroer. *Chem. Phys. Lett.*, **190**, 42 (1992)
209. A.Liebsch. *Phys. Rev. B*, **48**, 11317 (1993)
210. Y.Hosoya, T.Suga, T.Yanagawa, Y.Kurokawa. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1475 (1997)
211. W.Cai, H.Hofmeister, T.Rainer, W.Chen. *J. Nanopart. Res.*, **3**, 443 (2001)
212. P.Billaud, J.-R.Huntzinger, E.Cottancin, J.Lermé, M.Pellarin, L.Arnaud, M.Broyer, N.Del Fatti, F.Vallée. *Eur. Phys. J., D*, **43**, 271 (2007)
213. A.W.Sanders, D.A.Routenberg, B.J.Wiley, Y.Xia, E.R.Dufresne, M.A.Reed. *Nano Lett.*, **6**, 1822 (2006)
214. S.A.Maier, M.L.Brongersma, P.G.Kik, S.Meltzer, A.A.G.Requicha, H.A.Atwater. *Adv. Mater.*, **13**, 1501 (2001)
215. A.L.Stepanov, J.R.Krenn, H.Ditlbacher, A.Hohenau, A.Drezet, B.Steinberger, A.Leitner, F.R.Aussenegg. *Opt. Lett.*, **30**, 1524 (2005)
216. T.Jensen, L.Kelly, A.Lazarides, G.C.Schatz. *J. Clust. Sci.*, **10**, 295 (1999)
217. B.J.Wiley, S.H.Im, Z.-Y.Li, J.McLellan, A.Siekkinen, Y.Xia. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15666 (2006)
218. J.J.Mock, M.Barbic, D.R.Smith, D.A.Schultz, S.Schultz. *J. Chem. Phys.*, **116**, 6755 (2002)
219. J.Nelayah, M.Kociak, O.Stéphan, F.J.G.De Abajo, M.Tencé, L.Henrard, D.Taverna, I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz-Marzán, C.Collix. *Nature Phys.*, **3**, 348 (2007)
220. J.P.Kottmann, O.J.F.Martin, D.R.Smith, S.Schultz. *Phys. Rev. B*, **64**, 235402 (2001)
221. R.Jin, Y.C.Cao, E.Hao, G.S.Métraux, G.C.Schatz, C.A.Mirkin. *Nature (London)*, **425**, 487 (2003)
222. M.Fleischmann, P.J.Hendra, A.J.McQuillan. *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974)
223. A.J.McQuillan, P.J.Hendra, M.Fleischmann. *J. Electroanal. Chem.*, **65**, 933 (1975)
224. A.Campion, P.Kambhampati. *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 241 (1998)
225. I.Khan, D.Cunningham, R.E.Littleford, D.Graham, W.E.Smith, D.W.McComb. *Anal. Chem.*, **78**, 224 (2006)
226. A.Tao, F.Kim, C.Hess, J.Goldberger, R.He, Y.Sun, Y.Xia, P.Yang. *Nano Lett.*, **3**, 1229 (2003)
227. J.B.Jackson, N.J.Halas. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 17930 (2004)
228. B.Fang, Y.Gao, M.Li, G.Wang, Y.Li. *Microchim. Acta*, **147**, 81 (2004)
229. G.H.Gu, J.Kim, L.Kim, J.S.Suh. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7906 (2007)
230. S.R.Emory, S.Nie. *Science*, **275**, 1102 (1997)
231. K.Kniepp, Y.Wang, H.Kniepp, L.T.Perelman, I.Itzkan, R.R.Dasari, M.Feld. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1667 (1997)
232. H.Xu, E.J.Bjorneld, M.Kall, L.Borjesson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4357 (1999)
233. P.Matějka, B.Vlčková, J.Vohlidal, P.Pančoška, V.Baumruk. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1361 (1992)
234. G.Levi, J.Pantigny, J.P.Marsault, D.H.Christensen, O.Faurskov Nielsen, J.Aubard. *J. Phys. Chem.*, **96**, 926 (1992)
235. H.I.S.Nogueira, P.C.R.Soaes-Santos, S.M.G.Cruz, T.Trindade. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2339 (2002)
236. S.Yamamoto, K.Fujiwara, H.Watarai. *Anal. Sci.*, **20**, 1347 (2004)
237. J.R.Lombardi, R.L.Birke, T.Lu, J.Xu. *J. Chem. Phys.*, **84**, 4174 (1986)
238. G.Bachelier, A.Mlayah. *Phys. Rev. B*, **69**, 205408 (2004)
239. O.Stranik, R.Nooney, C.McDonagh, B.D.MacCraith. *Plasmonics*, **2**, 15 (2007)
240. M.Wu, J.R.Lakowicz, C.D.Geddes. *J. Fluorescence*, **15**, 53 (2005)
241. J.R.Lakowicz, B.P.Maliwal, J.Malicka, Z.Gryczynski, I.Gryczynski. *J. Fluorescence*, **12**, 431 (2002)
242. I.-Y.S.Lee, H.Suzuki, K.Ito, Y.Yasuda. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19368 (2004)
243. K.Aslan, P.Holley, C.D.Geddes. *J. Mater. Chem.*, **16**, 2846 (2006)
244. M.H.Chowdhury, K.Aslan, S.N.Malyn, J.R.Lakowicz, C.D.Geddes. *J. Fluorescence*, **16**, 295 (2006)
245. K.Aslan, Z.Leonenko, J.R.Lakowicz, C.D.Geddes. *J. Fluorescence*, **15**, 643 (2005)
246. А.Ю.Оленин, Г.В.Романовская, Ю.А.Крутяков, Г.В.Лисичкин, Б.К.Зуев. *Докл. АН*, **418**, (2008) (в печати)
247. C.D.Geddes, A.Parfenov, I.Gryczynski, J.R.Lakowicz. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9989 (2003)
248. J.R.Lakowicz, I.Gryczynski, J.Malicka, Z.Gryczynski, C.D.Geddes. *J. Fluorescence*, **12**, 299 (2002)
249. K.I.Batarseh. *J. Antimicrob. Chemother.*, **54**, 546 (2004)
250. M.Yamanaka, K.Hara, J.Kudo. *Appl. Environ. Microbiol.*, **71**, 7589 (2005)
251. I.J.Davis, H.Richards, P.Mullany. *Oral Microbiol. Immunol.*, **20**, 191 (2005)
252. Y.Matsumura, K.Yoshikata, S.Kunisaki, T.Tsuchido. *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 4278 (2003)
253. L.Balogh, D.R.Swanson, D.Tomalia, G.L.Hagnauer, A.T.McManus. *Nano Lett.*, **1**, 18 (2001)
254. A.Melaiye, Z.Sun, K.Hindi, A.Milsted, D.Ely, D.H.Reneker, C.A.Tessier, W.J.Youngs. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2285 (2005)
255. P.Podsiadlo, S.Paternel, J.M.Rouillard, Z.Zhang, J.Lee, J.W.Lee, E.Gulari, N.A.Kotov. *Langmuir*, **21**, 11915 (2005)
256. R.W.Sun, R.Chen, N.P.Chung, C.M.Ho, C.L.Lin, C.M.Che. *Chem. Commun.*, 5059 (2005)
257. A.J.Bard, K.B.Holt. *Biochemistry*, **44**, 13214 (2005)
258. S.Silver. *FEMS Microbiol. Rev.*, **27**, 341 (2003)

259. S.Silver, L.T.Phung, G.Silver. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **33**, 627 (2006)
260. J.L.Clement, P.S.Jarrett. *Metal-Based Drugs*, **1**, 467 (1994)
261. G.D.Wright. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **57**, 1451 (2005)
262. J.R.Morones, J.L.Elechiguerra, A.Camacho, K.Holt, J.B.Kouri, J.T.Ramirez, M.J.Yacamán. *Nanotechnology*, **16**, 2346 (2005)
263. J.G.Allpress, J.V.Sanders. *Surf. Sci.*, **7**, 1 (1967)
264. D.W.Hatchett, H.S.White. *J. Phys. Chem.*, **100**, 9854 (1996)
265. P.M.Ajayan, L.D.Marks. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 585 (1988)
266. I.Sondi, B.Salopek-Sondi. *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 177 (2004)
267. J.L.Elechiguerra, J.L.Burt, J.R.Morones, A.Camacho-Bragado, X.Gao, H.H.Lara, M.J.Yacamán. *J. Nanobiotechnol.*, **3**: 6, 1 (2005)
268. M.J.Forster, B.Mulloy, M.V.Nermut. *J. Mol. Biol.*, **298**, 841 (2000)
269. C.K.Leonard, M.W.Spellman, L.Riddle, R.J.Harris, J.N.Thomas, T.J.Gregory. *J. Biol. Chem.*, **265**, 10373 (1990)
270. H.R.Gelderblom, E.H.S.Hausmann, M.Ozel, G.Pauli, M.A.Koch. *Virology*, **156**, 171 (1987)
271. C.-N.Lok, C.-M.Ho, R.Chen, Q.-Y.He, W.-Y.Yu, H.Sun, P.K.-H.Tam, J.-F.Chiu, C.-M.Che. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **12**, 527 (2007)
272. A.Gupta, K.Matsui, J.F.Lo, S.Silver. *Nat. Med. (N.Y.)*, **5**, 183 (1999)
273. X.Z.Li, H.Nikaido, K.E.Williams. *J. Bacteriol.*, **179**, 6127 (1997)
274. C.Burda, X.Chen, R.Narayanan, M.A.El-Sayed. *Chem. Rev.*, **105**, 1025 (2005)
275. S.Pal, Y.K.Tak, J.M.Song. *Appl. Environ. Microbiol.*, **73**, 1712 (2007)
276. A.R.Shahverdi, A.Fakhimi, H.R.Shahverdi, S.Minaian. *Nanomedicine*, **3**, 168 (2007)
277. J.Fu, J.Ji, D.Fan, J.Shen. *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **79A**, 665 (2006)
278. J.-W.Rhim, S.-I.Hong, H.-M.Park, P.K.W.Ng. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5814 (2006)
279. H.J.Lee, S.Y.Yeo, S.H.Jeong. *J. Mater. Sci.*, **38**, 2199 (2003)
280. W.J.Ye, M.F.Leung, J.Xin, T.L.Kwong, D.K.L.Lee, P.Li. *Polymer*, **46**, 10538 (2005)
281. S.T.Dubas, P.Kumlangdudsana, P.Potiyaraj. *Colloids Surf., A*, **289**, 105 (2006)
282. H.J.Lee, S.H.Jeong. *Textile Res. J.*, **75**, 551 (2005)
283. G.Oberdörster, E.Oberdörster, J.Oberdörster. *Environ. Health Perspect.*, **113**, 823 (2005)
284. G.Oberdörster, V.Stone, K.Donaldson. *Nanotoxicology*, **1**, 2 (2007)
285. A.Nel, T.Xia, L.Mödler, N.Li. *Science*, **311**, 622 (2006)

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES: ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS

Yu.A.Krutyakov, A.A.Kudrinskiy, A.Yu.Olenin, G.V.Lisichkin

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-4638*

Traditional and novel methods for the synthesis of silver nanoparticles are considered, their advantages and shortcomings are analysed. The attention is focused on the preparation methods of non-spherical nano-sized particles. The unique optical and antibacterial properties of nanosilver and related applications are discussed.

Bibliography — 285 references.

Received 5th October 2007