

УДК 541(14+64):546.57

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ. ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РАЗМЕР И ФОРМУ ЧАСТИЦ

Б. М. Сергеев, М. В. Кирюхин, Ф. Н. Бахов, В. Г. Сергеев

*(кафедра химической кинетики и кафедра высокомолекулярных соединений; e-mail:
bmc@genebee.msu.ru)*

Проанализировано влияние степени ионизации и декарбоксации полиакриловой и полиметакриловой кислот различной молекулярной массы на размер и форму наночастиц, образующихся при фотохимическом восстановлении связанных в поликомплекс ионов Ag^+ . Обнаружено существование порогового значения относительного содержания карбоксилатных групп (~0,7), выше которого макромолекулы кооперативно связывают катионы в прочный комплекс, и фотовосстановление приводит к образованию сферических наночастиц серебра. Ниже порогового значения сродство исследуемых макромолекул к ионам Ag^+ резко падает, и при облучении процесс фотовосстановления катионов сопровождается агрегацией сферических частиц, их фотоиндуцированной коалесценцией и ростом наностержней.

Синтез кластеров и наночастиц металлов в растворах полимеров и полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений получения наноструктурированных металлсодержащих систем, облада-

ющих комплексом необычных физико-химических свойств [1]. Исследования в этой области показывают, что макромолекулы не только стабилизируют дисперсные системы, но и принимают непосредственное участие в их

формировании, контролируя размер и форму растущих наночастиц [2–9]. Особое место среди полимеров занимают полиэлектролиты, в частности, поликарбоновые кислоты акрилового ряда. Карбоксилатные группы поликислот способны образовывать комплексы с катионами металлов, например серебра [10–12], восстанавливать их под действием света [12–14], а также взаимодействовать с положительно заряженными кластерами и атомами поверхности наночастиц, обеспечивая их стабилизацию [11–17]. Это означает, что одним из факторов, определяющих дисперсный состав золей, образующихся в ходе фотохимического синтеза наночастиц, может быть содержание карбоксилатных групп и их взаимное расположение на полимерной цепи.

В рамках этого предположения в работе проанализировано влияние степени ионизации и декарбоксилирования полиакриловой и полиметакриловой кислот на размер и форму наночастиц, образующихся при фотохимическом восстановлении катионов серебра в водных растворах этих полиэлектролитов. Предпринята попытка установить корреляцию дисперсного состава полученных золей с равновесным составом исходной реакционной смеси.

Экспериментальная часть

В работе использовали AgNO_3 («х.ч.»), NaBH_4 (99%, «Aldrich Chemical Co.»), NaOH («х.ч.»), полиакриловые кислоты (ПАК, «Aldrich Chemical Co.») с молекулярными массами $4,5 \cdot 10^5$ (ПАК₄₅₀₀₀₀) и $1,25 \cdot 10^6$ (ПАК₁₂₅₀₀₀₀), полиметакриловую кислоту (ПМАК) с молекулярной массой $3,3 \cdot 10^5$. Степень ионизации α выбранных поликислот меняли, варьируя pH раствора, и определяли по методике [18]. Декарбоксилированный на глубину γ полиакрилат (ПА* γ) получали УФ-фотолизом на воздухе водного раствора ПА₄₅₀₀₀₀ при pH=9,0 ($\alpha = 1,0$). Содержание карбоксилатных групп в ПА* γ находили методом потенциометрического титрования по методике [19]. Растворы готовили на деионизованной воде. В качестве источника света во всех экспериментах использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250.

Взаимодействие полиэлектролитов (ПЭ) с катионами серебра исследовали при 20° потенциометрическим методом с помощью ион(Ag^+)-селективного электрода (ЭЛИТ-211, «Нико», Россия). Результаты измерений представляли в виде изотерм связывания ионов Ag^+ макромолекулами в координатах $\theta_{\text{Ag}} - \log([\text{Ag}^+]_f)$, где $[\text{Ag}^+]_f$ – концентрация свободных (несвязанных) катионов в растворе, а θ_{Ag} – степень заполнения, рассчитанная по формуле: $\theta_{\text{Ag}} = (C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+]_f) / [\text{ПЭ}]$; C_{Ag} и $[\text{ПЭ}]$ – общие концентрации серебра и полиэлектролита.

Фотохимическое восстановление катионов Ag^+ проводили в кварцевой спектрофотометрической кювете ($l = 1$ см) на воздухе при 20°. В процессе облучения реакционную смесь интенсивно перемешивали магнитной мешалкой. Для выделения различных участков спектра излучения ртутной лампы использовали светофильтры «WK-38»,

«GVK-48» и «OA-57» (Германия) с коротковолновыми границами пропускания 363, 455 и 555 нм соответственно, а также интерференционный фильтр с максимумом пропускания при 400 нм. Восстановление катионов серебра борогидридом натрия проводили по методике [20].

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Specord M-40» (Германия). Длина оптического пути составляла 2 мм. Исследования золей методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе «Hitachi-11» (Япония). Препараты готовили нанесением 1–2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку, которую затем сушили на воздухе. Седиментационный анализ золей проводили на аналитической ультрацентрифуге «Beckman-E» (США) при скорости вращения ротора $\omega = 48000$ об/мин и температуре 20°.

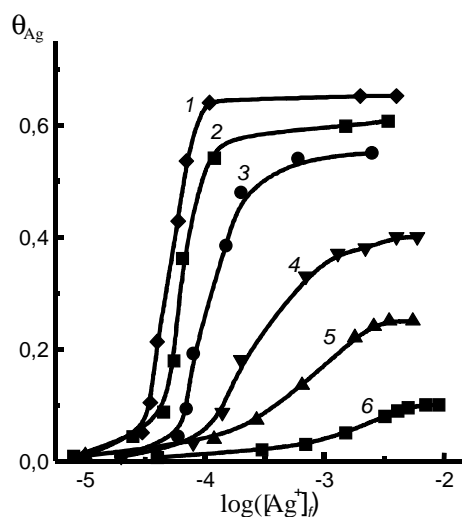


Рис. 1. Изотермы связывания катионов серебра $1 \cdot 10^{-2}$ М ПАК₄₅₀₀₀₀. Степень ионизации поликислоты: 1 – 1,0 (pH 9), 2 – 0,9 (pH 8), 3 – 0,7 (pH 7), 4 – 0,5 (pH 6), 5 – 0,3 (pH 5), 6 – 0,1 (pH 4)

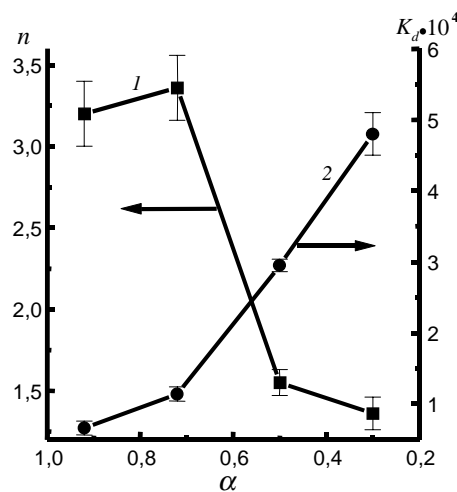


Рис. 2. Влияние степени ионизации ПАК₄₅₀₀₀₀ на параметр кооперативности связывания катионов серебра n (1) и эффективную константу диссоциации K_d комплекса $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПАК}_{450000}$ (2)

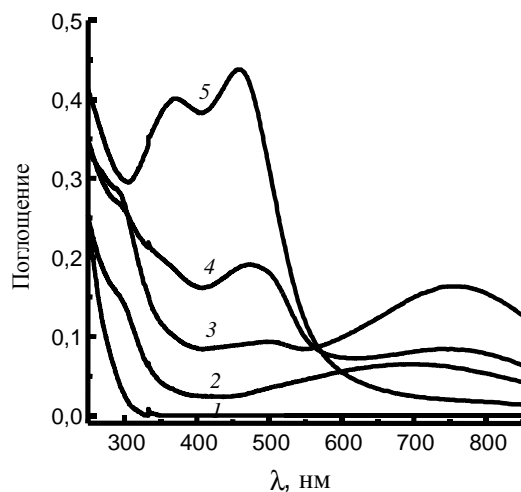


Рис. 3. Спектры поглощения, зарегистрированные при фотохимическом восстановлении катионов серебра в комплексе $\text{Ag}^+\cdot\text{PA}_{450000}$ ($\theta_{\text{Ag}} = 0,3$; $a = 1,0$). Время облучения 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4) и 15 (5) мин; $[\text{ПАК}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{AgNO}_3] = 6 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Обсуждение полученных результатов

В водных растворах исследуемых ПЭ фотохимическому восстановлению катионов серебра и формированию наночастиц металла предшествует образование комплекса $\text{Ag}^+\cdot\text{ПЭ}$. Рассмотрим влияние степени ионизации ПЭ на связывание катионов серебра на примере ПАК_{450000} . Полученные изотермы приведены на рис. 1. Яркая выраженная S-образность изотерм (кривые 1–3) указывает на высокую кооперативность процесса взаимодействия ПАК_{450000} с катионами серебра в области значений $1,0 > a > 0,7$ ($9,0 > \text{pH} > 7,0$). При степенях ионизации $a < 0,7$ (кривые 4, б) изотермы становятся более пологими и смещаются в область больших значений $[\text{Ag}^+]_f$. Обработка изотерм по уравнению Хилла [12] позволила оценить параметр кооперативности n и эффективную константу диссоциации K_d образующихся комплексов. Влияние степени ионизации ПЭК на значения этих параметров показано на рис. 2. Из

рисунка хорошо видно, что существует пороговое значение $a \sim 0,7$, ниже которого резко увеличивается K_d и уменьшается величина n , т.е. связывание катионов становится менее эффективным и в значительной степени утрачивает кооперативный характер.

При протонировании ПМАК и декарбоксилировании PA_{450000} уменьшение содержания карбоксилатных групп ниже 0,7 относительно исходного приводит к значительному увеличению констант диссоциации комплекса $\text{Ag}^+\cdot\text{ПЭ}$ и потере кооперативности связывания [19]. Таким образом, все исследуемые ПЭ характеризуются резким падением сродства к катионам серебра при уменьшении относительного содержания карбоксилатных групп ниже порогового значения, независимо от того, достигается оно протонированием или декарбоксилированием макромолекул.

Рассмотрим особенности формирования наночастиц в условиях, отвечающих высокой эффективности связывания катионов Ag^+ исследуемыми ПЭ, т.е. в допороговой области относительного содержания карбоксилатных групп. В этом случае при $\theta_{\text{Ag}} < (\theta_{\text{Ag}})_{\text{макс}}$ доля свободных катионов, находящихся в равновесии с исходными комплексами, не превышает 5%. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры поглощения, соответствующие различным временам облучения системы $\text{Ag}^+\cdot\text{PA}_{450000}$ при $a = 1,0$ ($\text{pH} 9,0$) и $\theta_{\text{Ag}} = 0,3$. Видно, что через 0,5 мин в спектре наблюдается полоса с максимумом при 700 нм и плечо в области 290–300 нм. С увеличением времени экспозиции интенсивность поглощения растет, достигая максимального значения через 2 мин, и длинноволновая полоса смещается к 750 нм. Аналогичные спектральные изменения наблюдали на ранних стадиях радиационно-химического восстановления катионов серебра в присутствии полиакрилата и связывали их с образованием стабилизированных полианионом заряженных кластеров серебра предполагаемого состава Ag_8^{2+} [11, 15]. При дальнейшем

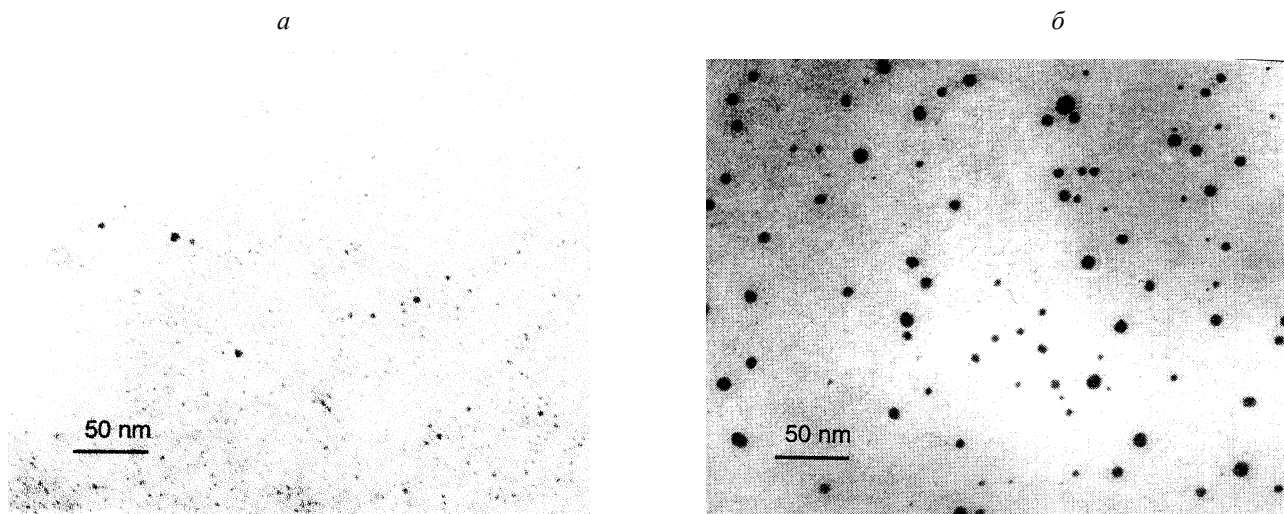


Рис. 4. Микрофотографии частиц серебра, полученных в результате 15-минутного фотооблучения комплекса $\text{Ag}^+\cdot\text{PA}_{450000}$ (а) и $\text{Ag}^+\cdot\text{PA}_{1250000}$ (б); $[\text{ПАК}] = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ($a = 1,0$), $[\text{AgNO}_3] = 6 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ($\theta_{\text{Ag}} = 0,3$)

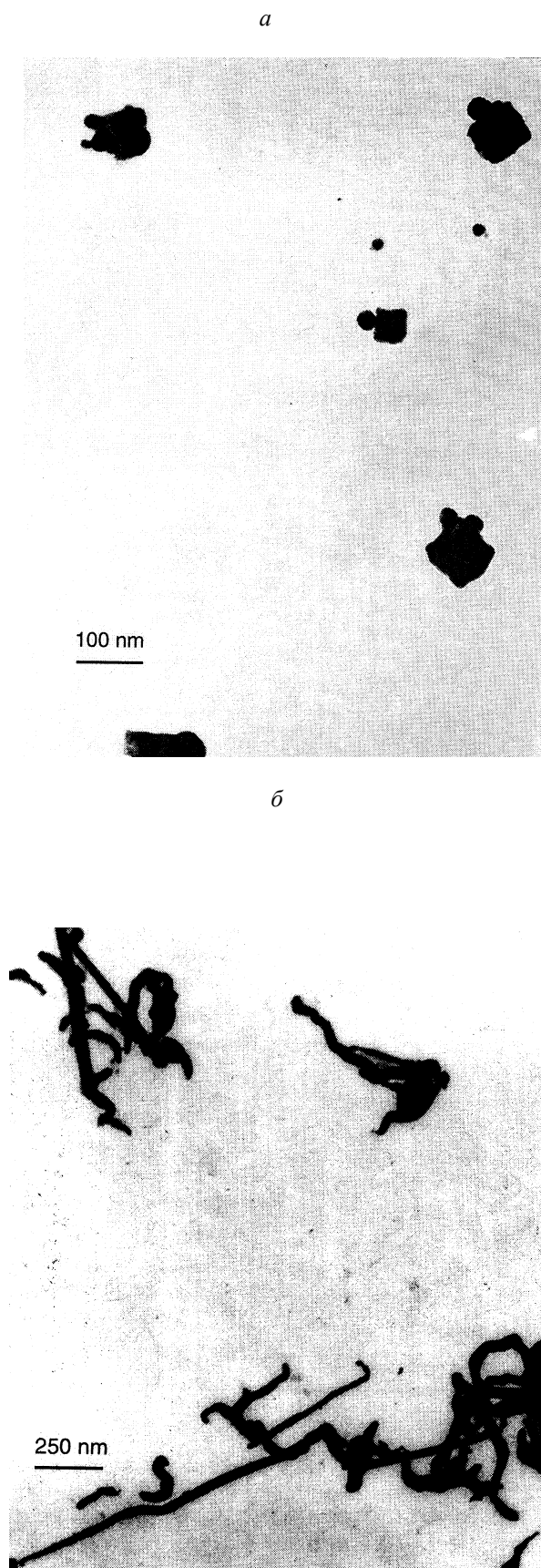


Рис. 5. Микрофотографии частиц серебра, полученных через 0,5 (а) и 20 (б) мин фотооблучения комплекса Ag^+ -ПМАК. [ПМАК] = $2 \cdot 10^{-3}$ М, $\alpha = 0,5$ (рН 5,5), $[\text{AgNO}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ М ($\theta_{\text{Ag}} = 0,05$)

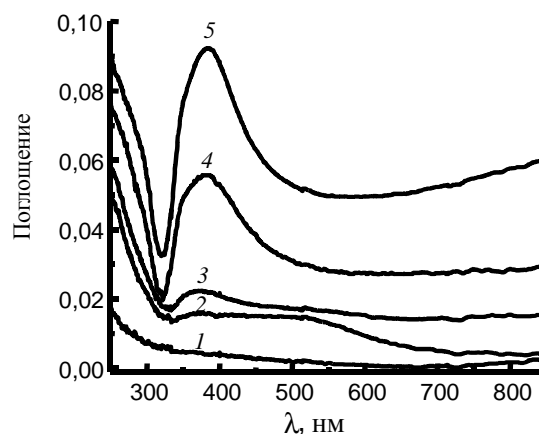


Рис. 6. Спектры поглощения, зарегистрированные при фотохимическом восстановлении катионов серебра в комплексе Ag^+ -ПМАК ($\theta_{\text{Ag}} = 0,05$, $\alpha = 0,5$). Время облучения 0 (1), 0,5 (2), 2 (3), 5 (4) и 20 (5) мин. [ПМАК] = $2 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{AgNO}_3] = 2 \cdot 10^{-4}$ М

облучении полосы поглощения этих кластеров исчезают и появляются новые – при 370 и 460 нм. Их интенсивность достигает максимума через 15 мин. Полосу при 370 нм можно отнести к более крупным кластерам состава Ag_{14}^{2+} [21]. Вторая полоса может быть связана с образованием наночастиц серебра. Ее значительное смещение в длинноволновую область относительно 380 нм, т.е. положения полосы поглощения наночастиц серебра в водной среде [22], возможно, связано с формированием на поверхности частиц адсорбционного слоя полиакрилата. Аналогичный сдвиг полосы поглощения наночастиц серебра происходит при адсорбции на их поверхности анионов SH^- и Γ^- [23, 24]. Наличие изобестической точки при ~ 570 нм указывает на то, что по истечении 2 мин завершается фотовосстановление катионов Ag^+ , и дальнейший рост частиц идет только за счет восстановления и слияния кластеров Ag_8^{2+} . Полученные золи стабильны в течение по меньшей мере нескольких недель, о чем свидетельствует отсутствие изменений в их спектрах поглощения. Увеличение содержания серебра в системе в диапазоне $0,05 \leq \theta_{\text{Ag}} \leq 0,5$, т.е. во всей области кооперативного связывания, приводит лишь к практически линейному росту интенсивностей обеих полос, что указывает на одновременное повышение концентрации как кластеров, так и наночастиц. В то же время седиментационный анализ на длине волны поглощения кластеров и наночастиц (400 нм) показал наличие в образцах только одной фракции. По-видимому, кластеры и наночастицы стабилизированы одними и теми же макромолекулами и поэтому оседают одновременно. По данным ПЭМ, размер сферических наночастиц серебра, образующихся при фотовосстановлении катионов в системе Ag^+ -ПА₄₅₀₀₀₀, практически не меняется с ростом θ_{Ag} вплоть до 0,5 и не превышает 2 нм (рис. 4, а).

По-видимому, когда доля свободных ионов Ag^+ в исходной реакционной смеси не превышает $\sim 5\%$, формирование каждой частицы идет только за счет фотовос-

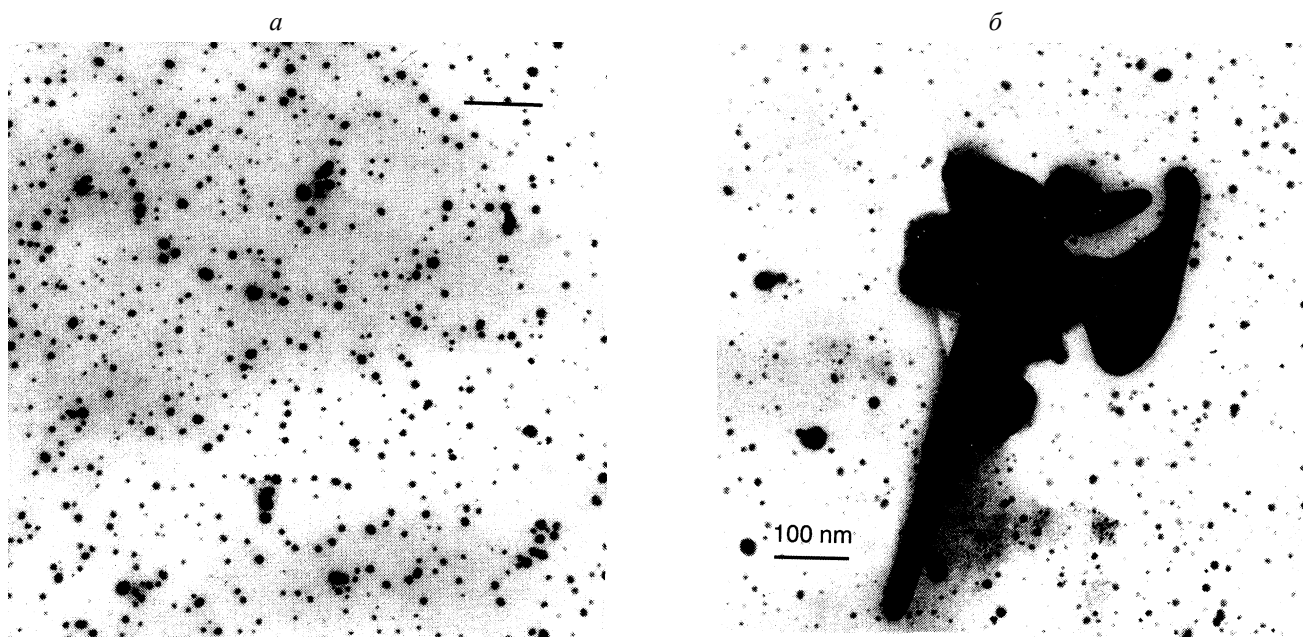


Рис. 7. Микрофотографии наночастиц серебра: (а) – в исходном золе, полученном в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М ПАК* $\gamma_{50\%}$ восстановлением $6 \cdot 10^{-4}$ М AgNO_3 с помощью $1,2 \cdot 10^{-3}$ М NaBH_4 ; (б) - после добавления к исходному золю $3 \cdot 10^{-4}$ М AgNO_3 и облучения в течение 30 мин

становления катионов, связанных с одной макромолекулой. Поэтому при относительно высоком (допороговом) содержании карбоксилатных групп комплекс $\text{Ag}^+ \cdot \text{ПЭ}$ выступает в качестве нанореактора синтеза частиц серебра. Тогда размер частиц должен расти с увеличением молекулярной массы ПА, определяющей число связывающих центров в макромолекуле, а следовательно, и количество катионов в нанореакторе. Действительно, увеличение молекулярной массы ПА до $1,25 \cdot 10^6$ приводит к тому, что в той же области значений θ_{Ag} образуются частицы диаметром 4–6 нм (рис. 4, б).

При $\theta_{\text{Ag}} > 0,5$, когда доля свободных катионов серебра, находящихся в равновесии с исходным комплексом, значительно возрастает, средний размер и полидисперсность образующихся наночастиц начинают увеличиваться. При уменьшении относительного содержания карбоксилатных групп в полианионах ниже порогового значения доля свободных ионов Ag^+ достигает 30% и более. В качестве примера формирования в этих условиях наночастиц серебра рассмотрим систему $\text{Ag}^+ \text{--} \text{ПМАК}$ при $\theta_{\text{Ag}} = 0,05$ и $a = 0,5$ (рН 5,5). По данным ПЭМ (рис. 5, а), уже через 0,5 мин облучения в образце формируются агрегаты частиц, имеющих размер 10–30 нм. Наблюдаемая агрегация не связана с приготовлением препарата для микроскопии, поскольку в спектре золя (рис. 6, кривая 2) присутствует широкая полоса поглощения со слабо разрешенными максимумами в области 370–510 нм, характерная для дисперсий, содержащих агрегаты или несферические частицы серебра [22]. Необходимо отметить, что уже на этой стадии не удастся спектрально зафиксировать образование кластеров серебра, поглощающих при 700–750 нм. Диаметр индивидуальных частиц указывает на то, что в их формиро-

вании участвуют катионы, первоначально связанные несколькими макромолекулами, а также свободные ионы серебра. Таким образом, ПЭ с содержанием карбоксилатных групп ниже порогового значения перестает выступать в качестве нанореактора синтеза частиц.

На рис. 5 показано, что увеличение времени экспозиции приводит к превращению агрегатов частиц в наностержни длиной до нескольких микрометров при толщине 20–30 нм. Образование удлинённых частиц сопровождается увеличением интенсивности полосы при 384 нм и ростом поглощения во всей видимой области (рис. 6, кривые 3–5). Максимальная интенсивность спектра достигается через

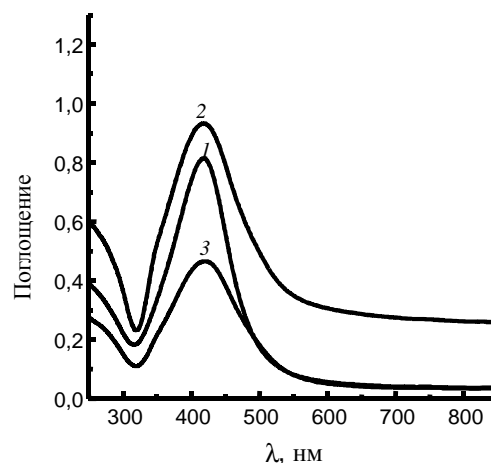


Рис. 8. Спектры поглощения золя серебра, полученного в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М ПАК* $\gamma_{50\%}$ восстановлением $6 \cdot 10^{-4}$ М AgNO_3 с помощью $1,2 \cdot 10^{-3}$ М NaBH_4 (1); после добавления к этому золю $3 \cdot 10^{-4}$ М AgNO_3 и облучения в течение 30 мин (2); супернатанта, полученного после центрифугирования облученного золя и отделения фракции крупных несферических частиц (3)

20 мин. На основании данных о влиянии формы наночастиц серебра на их оптические свойства [22] полосу при 384 нм можно отнести к высокочастотной составляющей полосы поглощения наностержней, а поглощение в длинноволновой области объяснить наложением низкочастотных составляющих полос поглощения наностержней разной длины.

Золи, содержащие стержневидные частицы, седиментационно неустойчивы. Однако образование со временем серо-зеленого осадка, по-видимому, не сопровождается существенным изменением размера и формы частиц, поскольку после перемешивания первоначальный спектр поглощения дисперсии полностью восстанавливается. Наностержни серебра образуются также при фотовосстановлении катионов Ag^+ в присутствии ПА_{450000} , если относительное содержание карбоксилатных групп уменьшить (ниже 0,7) либо протонированием, либо декарбоксилированием макромолекул [19]. Известно, что образование наночастиц металлов определенной формы может происходить вследствие неодинаковой адсорбции низко- или высокомолекулярных стабилизаторов на разных гранях, приводящей к преимущественному росту микрокристаллов по участкам поверхности, покрытым менее плотным или более подвижным адсорбционным слоем [4–6, 25]. По-видимому, исследуемые ПЭ приобретают такую способность при уменьшении относительного содержания карбоксилатных групп ниже порогового значения.

Для того чтобы установить, является ли уменьшение содержания карбоксилатных групп в полимере достаточным условием формирования наностержней, исследован дисперсный состав золя серебра, полученного химическим восстановлением катионов Ag^+ борогидридом натрия в присутствии $\text{ПА}^*_{\gamma=50\%}$ (золь I). Как видно из рис. 7, а, химическое восстановление в присутствии модифицированного ПЭ приводит к формированию не удлинённых, а изолированных сферических частиц диаметром 7 ± 4 нм. Спектр поглощения золя I (рис. 8, кривая 1) характеризуется интенсивной полосой с максимумом при 405 нм. Сопоставление результатов химического и фотохимического восстановления указывает на то, что важную роль в образовании стержнеобразных частиц может играть свет. Оказалось, что облучение золя I в течение 1,5–2 ч не приводит к заметному изменению его дисперсного состава. Однако результат качественно меняется, если непосредственно перед облучением в золь внести AgNO_3 , моделируя концентрационные условия фотохимического синтеза, когда в равновесии с исходным комплексом $\text{Ag}^+\cdot\text{ПА}^*_{\gamma=50\%}$ находится $\geq 30\%$ катионов Ag^+ . В этом случае, как видно из рис. 7, облучение вызывает коалесценцию части сферических наночастиц серебра, входящих в состав исходного золя, и появление крупных несферических (длинной до 500 нм при толщине 30–50 нм). В спектре поглощения облученного золя (рис. 8, кривая 2) наблюдается характерное для удлинённых частиц серебра поглощение

при $\lambda > 550$ нм. Сравнение интенсивностей полос поглощения наночастиц в спектрах исходного золя I и супернатанта, полученного после центрифугирования облученного золя (рис. 8, кривые 1 и 3 соответственно), показало, что содержание «первичных» сферических наночастиц в процессе облучения уменьшается на $\sim 40\%$. При этом, согласно данным ПЭМ, их размер не меняется и составляет 7 ± 4 нм. Заметим, что воздействие света на гидрозоли серебра, полученные борогидридным восстановлением в присутствии $\text{ПА}^*_{\gamma<30\%}$, после добавления к ним катионов Ag^+ приводит лишь к увеличению объемной доли сферических наночастиц вследствие фотовосстановления введенных ионов Ag^+ [20].

Для уточнения механизма действия света на исследуемые в работе системы изучали воздействие излучения различных участков спектра на золь I, содержащий добавку AgNO_3 .

Оказалось, что для коалесценции «первичных» частиц и восстановления в их присутствии ионов Ag^+ достаточно облучать золь в полосе поглощения наночастиц, практически совпадающей с полосой пропускания использованного интерференционного фильтра ($\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм). На этом основании можно предположить, что причиной коалесценции является дипольное взаимодействие наночастиц, усиленное светом, поглощаемым в полосе плазменного резонанса [26, 27]. Эффективная реализация обсуждаемого механизма требует наличия в системе микроагрегатов, состоящих из нескольких частиц, которые при последующем облучении играют роль центров конденсации (коалесценции) [28]. Подобные агрегаты могут формироваться при введении в золи перед облучением соли серебра как вследствие уменьшения суммарного отрицательного заряда стабилизирующей оболочки ПАК при связывании катионов серебра, так и благодаря способности ионов Ag^+ образовывать мостики-сшивки между макромолекулами полиэлектролита [10]. Эффективное фотовосстановление ионов Ag^+ , сопровождающееся расходом карбоксилатных групп, т.е. дополнительной модификацией ПАК, является еще одним важным обстоятельством, способствующим укрупнению частиц.

Таким образом, размер и форма наночастиц серебра, образующихся при фотовосстановлении его катионов в водных растворах поликарбоновых кислот, зависят от сродства макромолекул к ионам Ag^+ , определяющего равновесный состав исходной реакционной смеси. В присутствии ПЭ, эффективно связывающих катионы Ag^+ , фотовосстановление приводит к последовательному формированию кластеров и наночастиц металла.

Уменьшение относительного содержания карбоксилатных групп ниже порогового значения ($\sim 0,7$) вызывает резкое снижение эффективности связывания, а при облучении – создает условия для агрегации сферических частиц, их фотоиндуцированной коалесценции и роста наностержней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной Программы «Университеты России» (грант № 015-05-02-11).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М., 2000.
2. Литманович А.А., Панисов И.М. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1997. **39**, С. 323.
3. Grohn F., Bauer B.J., Akpalu Y.A. et al. // *Macromolecules*. 2000. **33**. P. 6042.
4. Miyazaki A., Nakano Y. // *Langmuir*. 2000. **16**. P. 7109.
5. Ahmadi T.S., Wang Z.L., Green T.C. et al. // *Science*. 1996. **272**. P. 1924.
6. Petroski J.M., Wang Z.L., Green T.C., El-Sayed M.A. // *J. Phys. Chem. B* 1998. **102**. P. 3316.
7. Duff D.C., Edwards P.P., Johnson B.F.G. // *J. Phys. Chem.* 1995. **99**. P. 15934.
8. Mayer A., Antonietti M. // *Colloid Polym. Sci.* 1998. **276**. P. 769.
9. Huang H.H., Ni X.P., Loy G.L. et al. // *Langmuir*. 1996. **12**. P. 909.
10. Strauss U.P., Begala A.J. // *ACS Symp. Ser.* 1980. **187**. P. 327.
11. Ershov B.G., Henglein A. // *J. Phys. Chem. B* 1998. **102**. P. 10663.
12. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // *Высокомолек. Соед. Серия Б.* 2000. **42**. С. 1069.
13. Yonezawa Y., Sato T., Ohno M., Hada H. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*. 1987. **83**. P. 1559.
14. Kapoor S. // *Langmuir*. 1998. **14**. P. 1021.
15. Mostafavi M., Delcourt M.O., Picq G. // *Radiat. Phys. Chem.* 1993. **41**. P. 453.
16. Siiman O., Bumm L.A., Callaghan R. et al. // *J. Phys. Chem.* 1983. **87**. P. 1014.
17. Wang W., Chen X., Efrima S. // *J. Phys. Chem. B*. 1999. **103**. P. 7238.
18. Практикум по ВМС / Под ред. В.А. Кабанова М., 1985.
19. Кирюхин М.В., Сергеев Б.М., Прусов А.Н., Сергеев В.Г. // *Высокомолек. соед. Серия Б.* 2000. **42**. С. 2171.
20. Sergeev B.M., Kiryukhin M.V., Prusov A.N. // *Mendeleev Commun.* 2001. **11**. P. 68.
21. Еришов Б.Г., Ионова Г.В., Киселева А.А. // *ЖФХ*. 1995. **69**. С. 260.
22. Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Berlin, 1995.
23. Henglein A. // *Isr. J. Chem.* 1993. **33**. P. 77.
24. Mulvaney P. // *Langmuir*. 1996. **12**. P. 788.
25. Pileni M.P. // *Langmuir*. 1997. **13**. P. 3266.
26. Ролдугин В.И. // *Усп. хим.* 2000. **69**. С. 899.
27. Satoh N., Hasegawa H., Tsujii K., Kimura K. // *J. Phys. Chem.* 1994. **98**. P. 2143.
28. Карпов С.В., Басько А.Л., Кошелев С.В. и др. // *Коллоидн. Ж.* 1997. **59**. С. 765.

Поступила в редакцию 12.07.01