Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

А.В. Блинов, А.А. Гвозденко, А.А. Блинова, А.В. Кобина, А.Б. Голик,
Д.Г. Маглакелидзе, О.К. Вишницкая
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
355017, Россия, Ставрополь, ул. Пушкина, 1
blinov.a@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.032

Аннотация: В рамках данной работы представлены результаты исследования влияния концентраций стабилизатора и прекурсора на процесс синтеза наночастиц серебра. В качестве прекурсора использован нитрат серебра, а в качестве стабилизатора – полиэтиленгликоль с молекулярной массой от 200 до 600 Да. Синтез осуществляли методом химического восстановления в водной среде. Полученные образцы исследовали фотонно-корреляционной спектроскопией и спектрофотометрией. Установлено наличие характеристической полосы поглощения на 400 нм в спектрах поглощения всех образцов наноразмерного серебра, стабилизированного полиэтиленгликолем, что обусловлено возникновением поверхностного плазмонного резонанса у металлических наночастиц серебра. Также установлено, что при наибольшей и наименьшей концентрации стабилизатора, равных, соответственно, 0,005 и 0,1 мас. %, в реакционной системе наблюдается формирование крупных частиц серебра со средним гидродинамическим радиусом от 132 до 1900 нм. В результате определены оптимальные параметры синтеза агрегативно устойчивых наночастиц серебра: концентрация нитрата серебра $C_m(AgNO_3) = 0,05$ М и концентрация полиэтиленгликоля, равная 0,01–0,05 %. Проведено компьютерное квантово-химическое моделирование. Установлено, что энергетически выгодным является взаимодействие атома серебра с концевой гидроксигруппой в молекуле полиэтиленгликоля в элементарном акте взаимодействия при стабилизации наночастиц серебра данным полимером. Данный тип взаимодействия характеризуется абсолютной химической жесткостью, равной $\eta = 0,146$ эВ, и внутренней энергией $E = -2048,34$ ккал / моль.

Ключевые слова: наночастицы серебра, полиэтиленгликоль, стабилизатор, прекурсор, спектрофотометрия, плазмонный резонанс, фотонно-корреляционная спектроскопия, компьютерное квантово-химическое моделирование.

1. Введение

В последние годы наблюдается рост фундаментальных и прикладных областей науки, связанный с синтезом наночастиц благородных металлов, а также изучением их свойств и практическим использованием. Серебро (Ag) считается одним из самых востребованных металлов на нашей планете. Помимо его использования в ювелирной промышленности, наночастицы этого металла находят все более широкое применение во многих других областях науки и техники благодаря набору необычных

физических, химических и биологических свойств.

Наночастицы серебра могут применяться в спектрально-селективных покрытиях для поглощения солнечной энергии, в качестве катализаторов химических реакций, а также в качестве антимикробных и дезинфицирующих средств [1-4]. Наночастицы серебра используют в химическом анализе для усиления аналитического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния света и флуоресцентной спектроскопии, а также при разработке электрохимических, пьезокварцевых и оптических сенсоров [5].

Методам синтеза наночастиц серебра посвящено большое число публикаций [6-8]. Анализ этих публикаций указывает на то, что свойства наночастиц серебра сильно зависят от формы и размера частиц, которые можно регулировать изменением способа синтеза, природы восстанавливающих агентов и стабилизаторов [6-8].

Одним из часто используемых методов синтеза является метод химического восстановления. В качестве восстановителей часто используют цитрат или борогидрид натрия [9-11]. Для получения стабильных наночастиц, синтез проводят в присутствии различных стабилизаторов, которые обеспечивают за счет электростатических или стерических взаимодействий агрегативную устойчивость. Изменяя стабилизатор и его количество в реакционной смеси, можно управлять размерами и зарядом наночастиц.

Итак, целью данной работы является оптимизация методики синтеза наночастиц Ag , стабилизированных полиэтиленгликолем, исследование процесса стабилизации наночастиц Ag полиэтиленгликолем, изучение влияния молекулярной массы стабилизатора на размер и оптические свойства наночастиц серебра.

2. Экспериментальная часть

Наночастицы серебра получали методом химического восстановления в водной среде. В качестве прекурсора использовали нитрат серебра (ООО «Экотек», Россия), в качестве восстановителя – борогидрид натрия (ООО «Кемикал Лайн», Россия), а стабилизатора – полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой (M_r) от 200 до 6000 Da (ООО «НОРКЕМ», Россия). Содержание ω_m стабилизатора варьировали от 0,005 до 0,1 мас. %, а концентрацию C прекурсора – от 0,005 до 0,1 моль / $дм^3$.

Определение среднего гидродинамического радиуса частиц проводили методом фотонно-корреляционной спектроскопии на приборе «Photocor-Complex» (ООО «Антекс-97», Россия). Компьютерную обработку

результатов проводили с использованием компьютерного программного обеспечения DynaLS.

Оптические характеристики наночастиц *Ag* исследовали методом оптической спектрофотометрии на оптическом спектрофотометре UNICO 2802 («UnitedProducts&Instruments, Inc.», США). Исследование проводили в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра от 300 до 1100 нм.

Компьютерные квантово-химические модели фрагмента молекулы полиэтиленгликоля, а также модели элементарных актов взаимодействия атомов серебра с участками молекулы полиэтиленгликоля при стабилизации наночастиц серебра были получены в программе QChem [12] с использованием молекулярного редактора IQmol [13]. Параметры построения: расчет: Energy, метод: HF, базис: 6-31G, convergence – 5, силовое поле – Chemical.

3. Обсуждение результатов

На первом этапе исследовали процесс стабилизации наночастиц серебра полиэтиленгликолем. Для этого с помощью компьютерного квантово-химического моделирования определяли наиболее вероятностный и энергетически выгодный тип взаимодействия молекул полиэтиленгликоля с поверхностью наночастиц серебра. Для упрощения расчетов проводили моделирование взаимодействия фрагмента молекулы полиэтиленгликоля, содержащего три мономерных звена, с атомами серебра. Полученная модель, распределение электронной плотности, градиент электронной плотности фрагмента полиэтиленгликоля представлены на рис. 1.

Рис. 1. Квантово-химическая модель полиэтиленгликоля: а – модель, б – распределение электронной плотности, в – градиент распределения электронной плотности.

Согласно [14], взаимодействие атома серебра с фрагментом

молекулы полиэтиленгликоля может протекать за счет образования химической связи по донорно-акцепторному механизму между неподеленной электронной парой кислорода и свободной орбиталью у атома серебра, поэтому рассматривалось два варианта взаимодействия полиэтиленгликоля и серебра: через концевую гидроксогруппу и через эфирный атом кислорода между этиленовыми остатками. Модели молекул представлены на рис. 2-3.

В рамках квантово-химического моделирования проводился расчет полной энергии системы и химической стабильности молекулярной системы.

Для описания химической стабильности молекулярной системы рассчитывали высшую заселённую молекулярную орбиталь (HOMO), низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) и значение абсолютной химической жесткости η . Значение абсолютной химической жесткости η определяли по формуле:

$$\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) / 2, \quad (1)$$

где E_{LUMO} – энергия LUMO, эВ; E_{HOMO} – энергия HOMO, эВ. Полученные данные представлены в Таблице 1.

Рис. 2. Квантово-химическая модель молекулярной системы Ag – ПЭГ (взаимодействие через концевую гидроксогруппу): а – модель взаимодействия, б – HOMO, в – LUMO.

На основании анализа данных, представленных в Таблице 1, можно сделать вывод о том, что молекулярная система Ag – ПЭГ, в которой

взаимодействие происходит через концевую гидроксогруппу, является наиболее стабильной и энергетически выгодной ($\eta = 0,146$ эВ, $E = -2048,34$ ккал / моль) [15, 16].

Рис. 3. Квантово-химическая модель молекулярной системы Ag – ПЭГ (взаимодействие через эфирный атом кислорода между этиленовыми остатками): а – модель взаимодействия, б – НОМО, в – LUMO.

Таблица 1. Результаты компьютерного квантово-химического моделирования.

Тип взаимодействия в молекулярной системе Ag – ПЭГ	Полная энергия, ккал / моль	$E_{НОМО}$, эВ	E_{LUMO} , эВ	η , эВ
Через концевую гидроксогруппу	-2048,34	-0,280	0,012	0,146
Через эфирный атом кислорода между этиленовыми остатками	-2047,83	-0,262	0,018	0,140
«Чистый» полиэтиленгликоль	-534,73	–	–	–

Далее нами исследовалось влияние концентрации прекурсора наночастиц Ag , стабилизированных полиэтиленгликолем с различной молекулярной массой M_r . Концентрацию нитрата серебра $AgNO_3$ варьировали от 0,005 до 0,1 М, ω_m стабилизатора оставалось постоянным – 0,01 мас. %. Для каждого образца получен спектр поглощения, полученные данные представлены на рис. 4-8.

В результате анализа полученных данных установлено, что во всех

спектрах поглощения наноразмерного серебра, стабилизированного полиэтиленгликолем, присутствует характеристическая полоса поглощения на 400 нм. Появление данной полосы в спектрах объясняется возникновением поверхностного плазмонного резонанса у металлических наночастиц Ag [17].

Важно отметить, что наибольшей интенсивности данная полоса достигает при концентрации серебра 0,05 М, а наименьшей – при 0,1 М. Установлено, что в определенных случаях ($C_m(AgNO_3)=0,005$ М и ПЭГ-200, $C_m(AgNO_3)=0,01$ М и ПЭГ-400, $C_m(AgNO_3)=0,01$ М и ПЭГ-1500, $C_m(AgNO_3)=0,005$ М и ПЭГ-1500, $C_m(AgNO_3)=0,05$ М и ПЭГ-4000, $C_m(AgNO_3)=0,01$ М и ПЭГ-6000) в спектрах поглощения наночастиц Ag наблюдается появление второй полосы поглощения на 500–600 нм. Данный факт связан с возникновением продольного плазмонного резонанса и свидетельствует об анизотропности наночастиц серебра [18]. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что оптимальной является концентрация нитрата серебра $C_m(AgNO_3)=0,05$ М при использовании полиэтиленгликоля с любой из перечисленных молекулярных масс.

На следующем этапе проводили исследование влияния содержания стабилизатора. Содержание полиэтиленгликоля варьировали от 0,005 до 0,1 мас. %, концентрация нитрата серебра оставалась постоянной – 0,05 М. У полученной серии образцов определяли средний гидродинамический радиус частиц R . Одна из гистограмм распределения гидродинамического радиуса частиц серебра, представлена на рис. 9, а данные по всем образцам – в Таблице 2.

Рис. 4. Спектры поглощения образцов наночастиц серебра, стабилизированных ПЭГ-200. Молярная концентрация нитрата серебра: 1 – 0,1 М, 2 – 0,05 М, 3 – 0,005 М, 4 – 0,001 М.

Рис. 5. Спектры поглощения образцов наночастиц серебра, стабилизированных ПЭГ-400. Молярная концентрация нитрата серебра: 1 – 0,1 М, 2 – 0,05 М, 3 – 0,005 М, 4 – 0,001 М.

Рис. 6. Спектры поглощения образцов наночастиц серебра, стабилизированных ПЭГ-1500. Молярная концентрация нитрата серебра: 1 – 0,1 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,005 М; 4 – 0,001 М.

Рис. 7. Спектры поглощения образцов наночастиц серебра, стабилизированных ПЭГ-4000. Молярная концентрация нитрата серебра: 1 – 0,1 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,005 М; 4 – 0,001 М.

Рис. 8. Спектры поглощения образцов наночастиц серебра, стабилизированных ПЭГ-6000. Молярная концентрация нитрата серебра: 1 – 0,1 М; 2 – 0,05 М; 3 – 0,005 М; 4 – 0,001 М.

Рис. 9. Гистограмма распределения гидродинамических радиусов наночастиц серебра, стабилизированных полиэтиленгликолем (ПЭГ 200).

Анализ данных, представленных в Таблице 2, показал, что при наибольшей и наименьшей ω_m стабилизатора, равных 0,005 и 0,1 мас. % соответственно, в системе наблюдается формирование крупных частиц серебра со средним гидродинамическим радиусом от 132 до 1900 нм. Данный факт связан с тем, что ω_m полиэтиленгликоля, равная 0,005 мас. %, является недостаточной для полной стабилизации всех частиц серебра, что приводит к их коагуляции с образованием более крупных агрегативно неустойчивых агломератов с большим гидродинамическим радиусом. Концентрация стабилизатора в реакционной среде равная 0,1 мас. % приводит к сшиванию нескольких застabilизированных частиц серебра в

крупные агрегаты. Важно отметить, что в образцах наночастиц серебра, стабилизированных полиэтиленгликолем, с концентрациями, соответственно, 0,01 мас. % и 0,05 мас. %, присутствует две фракции частиц. Обнаружено, что при ω_m ПЭГ, равной 0,01 мас. %, увеличение M_r стабилизатора сопровождается уменьшением содержания меньшей по размерам фракции и значительным увеличением полидисперсности второй фракции. При ω_m полимера равной 0,05 мас. % наблюдается обратная динамика: при увеличении M_r полиэтиленгликоля происходит увеличение содержания меньшей по размерам фракции.

Таблица 2. Результаты исследования влияния содержания ω_m и молекулярной массы M_r полиэтиленгликоля на содержание фракции X и средний гидродинамический радиус R наночастиц серебра.

M_r ПЭГ, Да	ω_m , ПЭГ, мас. %							
	0,005		0,01		0,05		0,1	
	X , %	R , нм	X , %	R , нм	X , %	R , нм	X , %	R , нм
ПЭГ-200	1,5	6,5	8,6	3,8	5,9	3,6	1,2	13,1
	98,5	243,7	91,4	42,1	94,1	73,3	61,2 37,6	494,2 1900,0
ПЭГ-400	5,6	11,7	5,8	2,0	6,4	1,1	3,1	7,1
	94,4	442,7	94,2	42,1	93,6	40,0	96,9	901,6
ПЭГ-1500	100,0	243,1	8,3	2,1	9,5	1,1	100,0	450,8
			91,7	77,1	89,8	21,8		
					0,7	1200,0		
ПЭГ-4000	100,0	444,5	3,8	1,1	15,4	1,9	100,0	460,8
			96,2	42,3	84,6	39,8		
ПЭГ-6000	100,0	132,0	100,0	42,4	7,4	1,1	100,0	450,8
					92,6	39,8		

4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что молекулярная масса полиэтиленгликоля и его концентрация в реакционной среде влияют на дисперсный состав и оптические свойства зольей наносеребра. Установлено, что для синтеза агрегативно стабильных наночастиц серебра оптимальными параметрами являются: концентрация прекурсора наночастиц Ag – нитрата серебра, равная $C_m(AgNO_3) = 0,05$ М и концентрация стабилизатора 0,01–0,05 %. В результате компьютерного квантово-химического моделирования установлено, что энергетически выгодным является взаимодействие атома серебра с концевой гидроксигруппой в молекуле полиэтиленгликоля в элементарном акте взаимодействия при стабилизации наночастиц серебра данным полимером.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента

Российской Федерации (проект СП-1191.2019.4). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF - 296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

Библиографический список:

1. **Крутяков, Ю.А.** Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Успехи химии*. – 2008. – V. 77. – №. 3. – P. 242-269. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751.
2. **Wei, L.** Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications / L. Wei, J. Lu, H. Xu et al. // *Drug Discovery Today*. – 2015. – V. 20. – I. 5. – P. 595-601. DOI: 10.1016/j.drudis.2014.11.014.
3. **Anisimov, S.V.** Bactericidal and fungicidal activity of silver nanoparticles stabilized by didecyltrimethylammonium bromide / S.V. Anisimov, A.G. Khramtsov, A.V. Blinov et al. // *Journal of Hygienic Engineering and Design*. – 2019. – V. 29. – P. 140-144.
4. **Blinova, A.A.** Study of wound-healing ointment composition based on highly dispersed zinc oxide modified with nanoscale silver / A. A. Blinova, A.V. Blinov, O.A. Baklanova et al. // *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*. – 2020. – V. 10. – I. 6. – P. 237-245. DOI: 10.51847/Cu6KX0JDE3.
5. **Li, M.** Plasmon-enhanced optical sensors: a review / M. Li, S.K. Cushing, N. Wu // *Analyst*. – 2015. – V. 140. – I. 2. – P. 386-406. DOI: 10.1039/c4an01079e.
6. **Tran, Q.H.** Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives / Q.H. Tran, V.Q. Nguyen, A.-T. Le // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – V. 4. – № 3. – Art. № 033001. – 20 p. DOI: 10.1088/2043-6262/4/3/033001. Corrigendum: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – V. 9. – № 4. – Art. № 049501. – 2 p. DOI: 10.1088/2043-6254/aad12b.
7. **Shenashen, M.A.** Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications / M.A. Shenashen, S.A. El-Safty, E.A. Elshehy // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2014. – V. 31. – I. 3. – P. 293-316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.
8. **Haider, A.** Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: a comprehensive review / A. Haider, I.-K. Kang // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2015. – V. 2015. – Art. ID 165257. – 16 p. DOI: 10.1155/2015/165257.
9. **Tan, K.S.** Advances of Ag, Cu, and Ag–Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route / K.S. Tan, K.Y. Cheong // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2013. – V. 15. – I. 4. – Art. № 1537. – 29 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1537-1.
10. **He, Y.** Ultrasensitive colorimetric detection of manganese (II) ions based on anti-aggregation of unmodified silver nanoparticles / Y. He, X. Zhang // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 222. – P. 320-324. DOI: 10.1016/j.snb.2015.08.089.
11. **Agnihotri, S.** Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy / S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4. – I. 8. – P. 3974-3983. DOI: 10.1039/C3RA44507K.
12. Q-Chem is a comprehensive ab initio quantum chemistry software for accurate predictions of molecular structures, reactivities, and vibrational, electronic and NMR spectra. – Режим доступа: url: <https://www.q-chem.com>. – 20.04.2021.
13. **Gilbert, A.** Introduction to IQmol / A. Gilbert. – Режим доступа: url: <http://iqmol.org/downloads/IQmolUserGuide.pdf>. – 22.04.2021.
14. **Блинов, А.В.** Компьютерное квантово-химическое моделирование наночастиц серебра, стабилизированных полимерами / А.В. Блинов, М.А. Ясная, А.А. Блинова // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – №. 11. – С. 414-421. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.414.
15. **Blinov, A.V.** Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cysteine / A.V. Blinov, A.A. Gvozdenko, A.A. Kravtsov et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 265. – Art. № 124510. – 10 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124510.
16. **Гвозденко, А.А.** Компьютерное квантово-химическое моделирование поликомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{Me}_x\text{O}_y$ / А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, М.А. Ясная и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 394-404. DOI:

10.26456/pcascnn/2020.12.394.

17. **Xie, Y.** Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant / Y. Xie, R. Ye, H. Liu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 279. – I. 1-3. – P. 175-178. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.056.

18. **Mulfinger, L.** Synthesis and study of silver nanoparticles / L. Mulfinger, S.D. Solomon, M. Bahadory et al. // *Journal of Chemical Education*. – 2007. – V. 84. – I. 2. – P. 322-325. DOI: 10.1021/ed084p322.

References:

1. Krutyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y., Lisichkin G.V. Sintez i svoistva nanochastits serebra: dostizheniya i perspektivy [Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects], *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 3, pp. 242-269. DOI: 10.1070/RC2008v077n03ABEH003751. (In Russian).

2. Wei L., Lu J., Xu H. et al. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications, *Journal of Drug Discovery Today*, 2015, vol. 20, issue 5, pp. 595-601. DOI: 10.1016/j.drudis.2014.11.014.

3. Anisimov S.V., Khrantsov A.G., Blinov A.V. et al. Bactericidal and fungicidal activity of silver nanoparticles stabilized by didicyldimethylammonium bromide, *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 2019, vol. 29, pp. 140-144.

4. Blinova A.A. A.V. Blinov, O.A. Baklanova et al. Study of wound-healing ointment composition based on highly dispersed zinc oxide modified with nanoscale silver, *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research*, 2020, vol. 10, issue 6, pp. 237-245. DOI: 10.51847/Cu6KX0JDE3.

5. Li M., Cushing S.K., Wu N. Plasmon-enhanced optical sensors: a review, *The Analyst*, 2015, vol. 140, issue 2, pp. 386-406. DOI: 10.1039/c4an01079e.

6. Tran Q.H., Nguyen V.Q., Le A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 4, no. 3, art. no. 033001, 20 p. DOI: 10.1088/2043-6262/4/3/033001. Corrigendum: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, vol. 9, no. 4, art. no. 049501, 2 p. DOI: 10.1088/2043-6254/aad12b.

7. Shenashen M.A., El-Safty S.A., Elshehy E.A. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2014, vol. 31, issue 3, pp. 293-316. DOI: 10.1002/ppsc.201300181.

8. Haider A., Haider A., Kang I.-K. Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: a comprehensive review, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 2015, art. id 165257, 16 p. DOI: 10.1155/2015/165257.

9. Tan K.S., Cheong, K.Y. Advances of Ag, Cu, and Ag–Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route, *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, vol. 15, issue 4, art. no. 1537, 29 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1537-1.

10. He Y., Zhang X. Ultrasensitive colorimetric detection of manganese(II) ions based on anti-aggregation of unmodified silver nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 222, pp. 320-324. DOI: 10.1016/j.snb.2015.08.089.

11. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, issue 8, pp. 3974-3983. DOI: 10.1039/C3RA44507K.

12. Q-Chem is a comprehensive ab initio quantum chemistry software for accurate predictions of molecular structures, reactivities, and vibrational, electronic and NMR spectra. Available at: <https://www.q-chem.com> (accessed 20.04.2021).

13. Gilbert A. Introduction to IQmol. Available at: <http://iqmol.org/downloads/IQmolUserGuide.pdf> (accessed 22.04.2021).

14. Blinov A.V., Yasnaya M.A., Blinova A.A. i dr. Komp'yuternoe kvantovo-khimicheskoe modelirovanie nanochastits serebra, stabilizirovannykh polimerami [Computer quantum-chemical simulation of polymeric stabilization of silver nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2019, issue 11, pp. 414-421. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.414. (In Russian).

15. Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Kravtsov A.A. et al. Synthesis of nanosized manganese methahydroxide stabilized by cystine, *Materials Chemistry and Physics*, 2021, vol. 265, art. no. 124510, 10 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124510.

16. Gvozdenko A.A., Blinov A.V., Yasnaya M.A. i dr. Komp'yuternoe kvantovo-khimicheskoe modelirovanie polikomponentnoi sistemy SiO₂-Me_xO_y [Computer quantum-chemical simulation of multicomponent

$\text{SiO}_2 - \text{Me}_x\text{O}_y$ systems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 394-404. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.394. (In Russian).

17. Xie Y., Ye R., Liu H. Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 279, issue 1-3, pp. 175-178. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.056.

18. Mulfinger L., Solomon S.D., Bahadory M. et al. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles, *Journal of Chemical Education*, 2007, vol. 84, issue 2, pp. 322-325. DOI: 10.1021/ed084p322.

Original paper

DETERMINATION OF OPTIMAL PARAMETERS FOR SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES STABILIZED WITH POLYETHYLENE GLYCOL

A.V. Blinov, A.A. Gvozdenko, A.A. Blinova, A.V. Kobina, A.B. Golik, D.G. Maglakelidze,
O.K. Vishnitskaya

North-Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.032

Abstract: Within the framework of this work, the results are presented of a study of the effect of the concentrations of the stabilizer and precursor on the synthesis of silver nanoparticles. Silver nitrate was used as a precursor, and polyethylene glycol with a molecular weight from 200 to 600 Da was used as a stabilizer. The synthesis was carried out by the method of chemical reduction in an aqueous medium. The obtained samples were investigated by photon correlation spectroscopy and spectrophotometry. The presence of a characteristic absorption band at 400 nm in the absorption spectra of all samples of nanosized silver stabilized with polyethylene glycol was established, which is due to the appearance of surface plasmon resonance in metallic silver nanoparticles. It was also found that at the highest and lowest concentration of the stabilizer, equal, respectively, 0,005 and 0,1 mass. %, the formation of large silver particles with an average hydrodynamic radius from 132 to 1900 nm is observed in the reaction system. As a result, the optimal parameters for the synthesis of aggregatively stable silver nanoparticles were determined: the concentration of silver nitrate $C_m(\text{AgNO}_3) = 0,05$ M and the concentration of polyethylene glycol equal to 0,01–0,05 %. Computer quantum-chemical modeling is carried out. It is found that the interaction of the silver atom with the terminal hydroxogroup in the polyethylene glycol molecule in the elementary act of interaction during the stabilization of silver nanoparticles by this polymer is energetically advantageous. This type of interaction is characterized by an absolute chemical hardness equal to $\eta = 0,146$, and an internal energy of $E = -2048,34$ kcal / mol.

Keywords: *silver nanoparticles, polyethylene glycol, stabilizer, precursor, spectrophotometry, plasmon resonance, photon correlation spectroscopy, computer quantum chemical modeling.*

Блинов Андрей Владимирович – к.т.н., доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Гвозденко Алексей Алексеевич – студент 4 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Блинова Анастасия Александровна – к.т.н., доцент кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Кобина Анна Витальевна – студент 1 курса магистратуры кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Голки Алексей Борисович – студент 4 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Маглакелидзе Давид Гурабиевич – студент 2 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

университет»

Вишницкая Ольга Константиновна – студент 1 курса кафедры физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Andrey. V. Blinov – Ph. D., Assistant professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Alexey A. Gvozdenko – 4th year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Anastasiya A. Blinova – Ph. D., Assistant professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Anna V. Kobina – 1st year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Alexey B. Golik – 4th year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

David G. Maglakelidze – 2nd year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Olga K. Vishnitskaya – 1st year student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, Faculty of Physics and Technology, North Caucasus Federal University

Поступила в редакцию/received: 06.07.2021; после рецензирования/revised: 12.08.2021; принята/accepted 20.08.2021.