



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

**Sidabro nanodalelių sintezė naudojant užuomazgas**  
Baigiamasis magistro studijų projektas

---

**Audronė Šeštakauskaitė**  
Projekto autorė

**Doc. dr. Asta Tamulevičienė**  
Vadovė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

## **Sidabro nanodalelių sintezė naudojant užuomazgas**

Baigiamasis magistro studijų projektas  
Medžiagų mokslas (6211FX009)

---

**Audronė Šeštakauskaitė**  
Projekto autorė

**Doc. dr. Asta Tamulevičienė**  
Vadovė

**Doc. dr. Judita Puišo**  
Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**

Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas

Audronė Šeštakauskaitė

## **Sidabro nanodalelių sintezė naudojant užuomazgas**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Audronės Šeštakauskaitės, baigiamasis projektas tema „Sidabro nanodalelių sintezė naudojant užuomazgas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Šeštakauskaitė, Audronė. Sidabro nanodalelių sintezė naudojant užuomazgas. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Asta Tamulevičienė; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis: Technologijų mokslai (F), Medžiagų technologijos (F03).

Reikšminiai žodžiai: sidabro nitratas, trinatrio citratas, tanino rūgštis, užuomazgų auginimas.

Kaunas, 2020. 46 p.

### **Santrauka**

Gebėjimas kurti sidabro nanodaleles, kontroliuojant jų fizikines, chemines ir struktūrines savybes, yra labai svarbus, plečiant jų pritaikomumą įvairiose srityse, pvz.: optoelektronikoje, energijos kaupime, katalizėje, cheminiuose ir biologiniuose jutikliuose, biomedicinoje ir kt. Dėl savo savybių, sidabras gali būti naudojamas stiprinamos Ramano sklaidos (SERS) jutikliuose, leidžiančiuose aptikti nykstančiai mažus įvairių medžiagų kiekius, o kai kuriais atvejais ir pavienes molekules.

Šio darbo tikslas buvo susintetinti sferines sidabro nanodaleles, naudojant užuomazgų auginimo metodą. Sidabro nitratas ( $\text{AgNO}_3$ ), tanino rūgštis ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ ) ir trinatrio citratas ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) buvo naudojami atitinkamai kaip pirmtakas, reduktorius ir stabilizatorius. UV-Vis sugerties spektrų rezultatai buvo užfiksuoti optiniu spektrometru „AvaSpec-2048“. Sidabro nanodalelių dydis ir forma nustatyti skenuojančiu elektronų mikroskopu „QUANTA 200FEG“. SEM vaizdai buvo išanalizuoti, naudojant vaizdų apdorojimo programą „ImageJ“, ir nustatytas dalelių dydžio pasiskirstymas, išmatuojant virš 50 dalelių kiekviename paveikslėlyje. Sidabro nanodalelių sugerties spektro teorinė vertė buvo apskaičiuota, naudojant modeliavimo programą „MiePlot“. Susintezuotų koloidinių tirpalų sugerties smailių padėtis kito 430 – 543 nm intervale. Nustatyta, jog vyraujanti sidabro nanodalelių forma yra sferinė, o suformuotos dalelės, kurių skersmuo kito nuo 11 nm iki 74 nm (standartinis nuokrypis siekė 2,9 – 6,9 nm) yra monodispersinės.

Šeštakauskaitė, Audronė. Seeded Growth Synthesis of Silver Nanoparticles. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Asta Tamulevičienė; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Kaunas University of Technology.

Study field and area: Technological Sciences (F), Material Technology (F03)

Keywords: silver nitrate, trisodium citrate, tannic acid, seeded growth.

Kaunas, 2020. 46 pages.

### **Summary**

The ability to create silver nanoparticles with precise control of their physical, chemical and structural properties is crucial for expanding their applicability in various applications, e.g. optoelectronics, energy storage, catalysis, chemical and biological sensors, biomedicine and others. Because of its properties, silver can be used in surface enhanced Raman scattering (SERS) sensors, which allow the detection of vanishingly small amounts of various materials and, in some cases, single molecules.

The aim of this work was to synthesize spherical silver nanoparticles employing seeded growth method. Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ), tannic acid ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ ) and trisodium citrate ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) were used as precursor, reducer and stabilizer respectively. The results of UV-Vis absorption spectra were recorded on an AvaSpec-2048 fiber optic spectrometer. The size and shape of silver nanoparticles were determined by microscopic analysis using scanning electron microscope QUANTA 200FEG. The SEM images were analyzed with ImageJ software and size distribution of particles was determined measuring over 50 particles in each image. The absorption spectrum of silver nanoparticles was theoretically calculated using the MiePlot software. The position of absorbance peaks of the synthesized colloidal solutions varied between 430 nm and 543 nm. The investigated silver nanoparticles are monodisperse with a diameter ranging from 11 nm to 74 nm (standard deviation is only 2.9 - 6.9 nm).

## Turinys

<b>Lentelių sąrašas .....</b>	<b>7</b>
<b>Paveikslų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>9</b>
<b>1. Nanodalelių sintezė.....</b>	<b>10</b>
1.1. Pagrindinės nanomedžiagų savybės .....	10
1.2. Nanodalelių sintezės būdai .....	13
1.2.1. Fizikinė sintezė.....	13
1.2.2. Biologinė sintezė .....	14
1.2.3. Cheminė sintezė.....	14
1.2.3.1. Cheminė redukcija.....	14
1.2.3.2. Užuomazgų auginimas .....	15
<b>2. Medžiagos.....</b>	<b>17</b>
2.1. Tanino rūgštis .....	17
2.2. Trinario citratas .....	17
2.3. Sidabro nitratas.....	18
<b>3. Tyrimo metodai .....</b>	<b>20</b>
3.1. UV-Vis spektroskopija .....	20
3.1.1. Šviesolaidinis spektrometras „AvaSpec-2048“ .....	21
3.2. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM).....	22
3.2.1. Skenuojantis elektronų mikroskopas „FEI Quanta 200 FEG“ .....	23
3.2.2. Vaizdų apdorojimo programa „ImageJ“ .....	24
3.3. Mie sklaida .....	24
3.3.1. Modeliavimo programa „MiePlot“ .....	25
<b>4. Rezultatai.....</b>	<b>27</b>
4.1. Sidabro nanodalelių sintezė.....	27
4.1.1. Sidabro užuomazgų sintezė .....	27
4.1.2. Sidabro nanodalelių augimas.....	29
4.2. Dalelių dydžių skirstinio nustatymas.....	33
4.3. Teorinis sugerties spektrų modeliavimas .....	37
<b>Išvados .....</b>	<b>39</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>40</b>

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b> AvaSpec-2048 parametrai [99].....	21
<b>2 lentelė.</b> Mikroskopo skiriamoji geba, naudojant skirtingus matavimo režimus [104].....	23
<b>3 lentelė.</b> Sidabro užuomazgų sintezei naudotų tirpalų koncentracijos. ....	27
<b>4 lentelė.</b> Sidabro nanodalelių auginimui naudotų medžiagų koncentracija ir kiekis.....	29
<b>5 lentelė.</b> Vidutinis dalelių skersmuo, eksperimentinės ir sumodeliuotos UV-VIS sugerties smailių padėtys. ....	36

## Paveikslų sąrašas

<b>1.1 pav.</b> Aukso nanokristalų optinės savybės [35].	11
<b>1.2 pav.</b> Lokaluotas paviršiaus plazmonas [44].	12
<b>1.3 pav.</b> HEBM metodo principinė schema [53] ir paruošimas lazeriu [54].	13
<b>1.4 pav.</b> Biologinė nanodalelių sintezė [55].	14
<b>1.5 pav.</b> Metalo nanodalelių sintezės „iš apačios į viršų“ schema, naudojant cheminės redukcijos metodą [62].	15
<b>1.6 pav.</b> Nanodalelių augimo schema [69].	16
<b>2.1 pav.</b> Tanino rūgšties molekulinė struktūra [75].	17
<b>2.2 pav.</b> Trinatrio citrato molekulinė struktūra [83].	18
<b>2.3 pav.</b> Sidabro nitrato molekulinė struktūra [88] ir sidabro nitrato milteliai [89].	18
<b>3.1 pav.</b> Beer'o dėsnis [98].	21
<b>3.2 pav.</b> AvaSpec-2048 spektrometras [99].	21
<b>3.3 pav.</b> Skenuojantis elektronų mikroskopas „FEI Quanta 200 FEG“ [104].	23
<b>3.4 pav.</b> Dalelių dydžio nustatymas vaizdų apdorojimo programa „ImageJ“: a) automatiškai identifikuotas dalelių kontūras, b) dydžio nustatymas rankiniu būdu.	24
<b>3.5 pav.</b> Rayleigh'o ir Mie sklaida [109].	25
<b>4.1 pav.</b> Sidabro užuomazgų S1 sugerties spektro kitimas ilginant tirpalo kaitinimo laiką.	28
<b>4.2 pav.</b> Sidabro užuomazgų S1 sugerties smailės padėties kitimas ilginant terpės kaitinimo laiką.	28
<b>4.3 pav.</b> Sidabro užuomazgų sugerties kitimas keičiant tanino rūgšties koncentraciją: S1 – 0,0125 mM, S2 – 0,1 mM, S3 – 0,5 mM, S4 – 0,75 mM.	29
<b>4.4 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S2 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.	30
<b>4.5 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S2 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose augimo procesuose.	31
<b>4.6 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S3 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.	31
<b>4.7 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose augimo procesuose.	32
<b>4.8 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.	32
<b>4.9 pav.</b> Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose augimo procesuose.	33
<b>4.10 pav.</b> Skirtingais S2 sintezės etapais gautų dalelių SEM nuotraukos ir skersmens dydžių skirstiniai.	34
<b>4.11 pav.</b> Skirtingais S3 sintezės etapais gautų dalelių SEM nuotraukos ir skersmens dydžių skirstiniai.	35
<b>4.12 pav.</b> Dalelių vidutinio dydžio kitimas naudojant skirtingą tanino rūgšties koncentraciją užuomazgų formavimo metu (S2- 0,1 mM, S3 - 0,5 mM, S4 – 0,75 mM). S2 ir S3 dydžiai nustatyti iš SEM analizės, S4 – teorinio modeliavimo.	36
<b>4.13 pav.</b> Sumodeliuoti S2 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.	37
<b>4.14 pav.</b> Sumodeliuoti S3 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.	38
<b>4.15 pav.</b> Sumodeliuoti S4 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.	38



## Įvadas

Nanodalelės - dalelės, kurių bent vienas matmuo kinta nuo 1 iki 100 nanometrų. Nanotechnologijoje dalelės apibrėžiamos kaip nedideli objektai, kurie elgiasi kaip individualūs kūnai, priklausomai nuo dalelių savybių [1].

Galimybė kurti sidabro nanodaleles, tiksliai kontroliuojant jų struktūrą, fizikines ir chemines savybes, yra labai svarbi norint plėsti jų pritaikomumą įvairiose srityse, pvz.: optoelektronikoje, energijos kaupime, katalizėje [2], cheminiuose ir biologiniuose jutikliuose [3], biomedicinoje [4] ir kt. Dėl savo didelio elektrinio ir šiluminio laidumo, sidabras yra idealus katalizatorius bei komponentas elektros jungčių gamyboje. Sidabras yra svarbus komponentas medicinoje, nes buvo įrodyta, jog  $Ag^+$  jonai, išsiskiriantys iš sidabro nanodalelių, veikia kaip antibiotikai [5]. Dėl savo savybių, sidabras taip pat yra naudojamas stiprinamos Ramano sklaidos (SERS) jutikliuose. Šie jutikliai leidžia aptikti nykstantai mažus įvairių medžiagų kiekius, o tam tikrais atvejais ir pavienes molekules [6,7].

Šiame darbe aprašomas sidabro nanodalelių sintezės metodas, pagrįstas sidabro nitrato redukcija, esant dviejų reduktorių deriniui – natrio citratui ir tanino rūgščiai. Natrio citratas yra dažnai naudojamas reduktorius, tuo tarpu tanino rūgštis yra mišinys tarp poligalotanino gliukozės bei poligaloilo (angl. *polygalloyl*) chininės rūgšties esterių, kurie anksčiau būdavo naudojami metalų nanodalelių sintezei [8,9].

**Darbo tikslas** – atlikti sidabro nanodalelių užuomazgų sintezę, parinkti dalelių auginimo, naudojant užuomazgas, sąlygas ir suformuoti monodispersines skirtingo dydžio nanodaleles.

### Uždaviniai:

1. atlikti literatūros analizę apie nanodalelių sintezės metodikas, kai naudojamos užuomazgos;
2. atlikti sidabro užuomazgų sintezę, cheminės redukcijos būdu, įvertinti tanino rūgšties koncentracijos įtaką nanodalelių dydžiui;
3. ištirti suformuotų nanodarinių optines savybes ir nustatyti dalelių dydį;
4. atlikti teorinį nanodalelių optinių savybių modeliavimą ir palyginti teorinius rezultatus su eksperimentiniais.

## 1. Nanodalelių sintezė

Nanodalelės yra dalelės, kurių dydis varijuoja nuo 1 iki 100 nanometrų su aplinkiniu tarpsluoksniu sluoksniu. Tarpinis sluoksnis yra neatskiriama nanodalelių struktūros dalis, kuri daro įtaką visoms nanodalelių savybėms. Tarpinis sluoksnis įprastai susideda iš jonų, neorganinių ir organinių molekulių. Organinės molekulės, kurios dengia neorganines nanodaleles, yra žinomos kaip stabilizatoriai, uždengimo ir paviršiaus ligandai (angl. *ligands*) arba pasyvuojantys agentai. Nanotechnologijoje dalelės apibrėžiamos kaip nedideli objektai, kurie elgiasi kaip individualūs kūnai, priklausomai nuo jų savybių [1].

Nanodalelės gali būti naudojamos kaip tarpininkas sujungti tūrinės (makro matmenų) medžiagas (angl. *bulk material*) ir atomines ar molekulinės struktūras. Tūrinės medžiagos turi savo nuolatinės fizines savybes, neatsižvelgiant į jų dydį ar formą. Nanoskalėje, cheminės medžiagos dydis, morfologinis struktūros pobūdis ir forma yra pagrindiniai veiksniai, lemiantys jų biologines, chemines ir fizikines savybes. Yra pastebėta, kad lyginant su tūrinėmis medžiagomis, nanomatmenų medžiagos turi skirtingas savybes. Medžiagos gali tapti sprogiomis (aliuminis [10]), pasikeisti jų lydymosi temperatūra (sidabras ir auksas [11]), įgauti naujas savybės (sidabro nanodalelės pasižymi antibakteriniu pobūdžiu ir naikina kvapą [12]) [13].

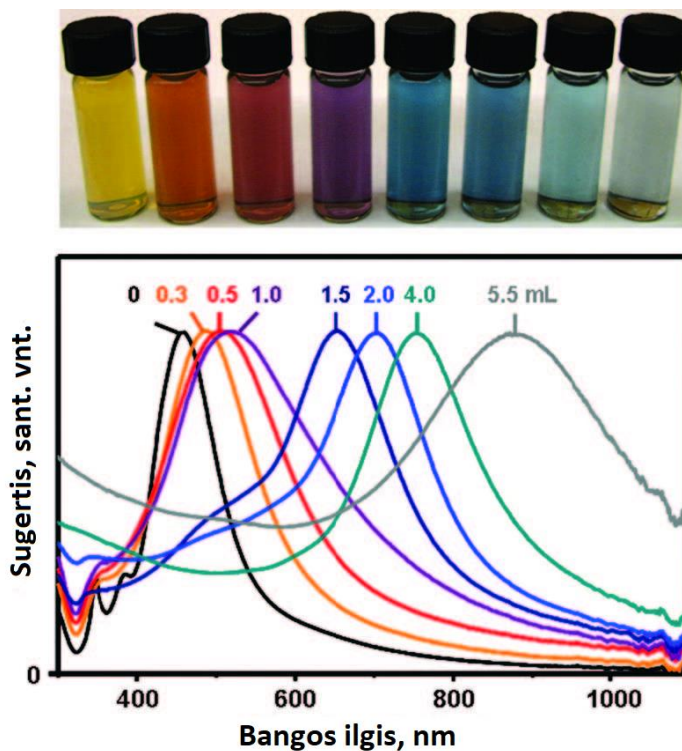
Nanodalelės gali būti sintezuojamos fizikiniais, cheminiais ar biologiniais metodais. Daugelis neigiamų padarinių yra susiję su cheminės sintezės metodais, dėl toksiškų cheminių medžiagų, absorbuotų ant medžiagos paviršiaus. Ekologiškai draugiškos cheminių ir fizikinių metodų alternatyvos yra biologiniai nanodalelių sintezės būdai, naudojant įvairius mikroorganizmus [14,15], fermentus [16], grybelius (angl. *fungus*) [17] ir augalus arba augalų ekstraktus [18,19]. Dėl savo pritaikomumo ir ekologiškumo, ypatingą dėmesį įgavo sidabro nanodalelės – todėl nanodalelių sintezė įgauna vis didesnę susidomėjimą pasaulyje [20,21,22].

### 1.1. Pagrindinės nanomedžiagų savybės

Nanodalelėms būdingos savybės atsiranda dėl dalelių dydžio ir masto pokyčių. Dalelės paviršinio ploto ir tūrio santykis priklauso nuo dalelės dydžio ir formos. Nanodalelės parodo papildomus reiškinius – atsitiktinį mažų dalelių judėjimą, kvantinį tuneliavimą (angl. *quantum tunneling*), energijos diskretiškumą, bangų dalelių energiją ir kt. [23]. Gravitacinė jėga tampa mažiau reikšminga nanomatmenyse, o Vander Valso jėga priverčia daleles sulipti [24]. Dėl erdviųjų matmenų sumažėjimo, šių kvazi dalelių ribojimas, tam tikra kristalografine kryptimi, struktūroje įprastai sukelia fizinių sistemos savybių kryptinius pokyčius. Kai kurios nanodalelių savybės (gravitacinė jėga, garų slėgis, virimo temperatūra ir pan.) kinta kartu su jų dalelių dydžiu ir tampa nereikšmingos nanoskalėje, dėl protonų elektromagnetinės jėgos, kuri yra 1036 kartų didesnė už esamas gravitacines jėgas [25].

Lyginant su makro matmenų metalais, tyrimai rodo, kad metalų nanodalelės turi skirtingas savybes. Viena iš svarbiausių metalo savybių, kuri yra pritaikoma įvairiose srityse, yra elektrinis laidumas. Be metalui įprastų savybių, tūriniai metalai pasižymi gebėjimu formuotis (angl. *self assemble*), turi specifinį šiluminį laidumą [26]. Nanoskalėje, makro matmenų laidininkai ir puslaidininkai pradeda veikti kaip superlaidininkai arba laidininkai. Skirtingai, aukso ar sidabro nanodalelės, mažesnės nei 10 nm dydžio, tampa nelaidžios elektros srovei [27,28,29].

Nanomedžiagų optinės savybės priklauso nuo dydžio. Dėl nanoskalėje tarp nanodalelių esančių atstumų, elektronų judėjimas yra apribojamas. Dėl šio apribojimo, elektronai skirtingai reaguoja į šviesą. Auksas makro skalėje išlaiko savo auksinį atspalvį, tačiau pažvelgus į aukso daleles nanometriniame skalėje, jos tampa raudonos [30,31]. Cinko oksido nanodalelės neišsklaido matomos šviesos ir atrodo baltos [32]. Kvantinių taškų optinė išvaizda keičiasi, keičiant dalelių dydžius, o tai lemia matomą dalelių spalvą [33,34].



1.1 pav. Aukso nanokristalų optinės savybės [35].

Paviršiuje vykstančioms reakcijoms, tokias kaip lydymasis, reakcijos greitis, kapiliarų veikimas ir sukibimas, daro įtaką dalelių paviršiaus plotas. Makro skalėje aukso lydymosi temperatūra yra 1064 °C, dalelėms esant 10 nm skersmens, lydymosi temperatūra nukrinta iki 100 °C [13,36,37]. Nanodalelių lygmenyje yra stebima, kaip keičiasi mechaninės savybės. Keletas mechaninių savybių pavydžių yra Jungo modulis, kietumas, tamprumas, sukibimas, trintis, trapumas ir įvairių tipų deformacija [38,39].

Kai plazmoninė medžiaga yra veikiamą elektromagnetine spinduliuote, tauriųjų metalų nanodalelių laisvieji elektronai yra sužadinti ir pradeda virpėti pagal elektromagnetinės bangos elektrinio lauko kryptį [40,41,42]:

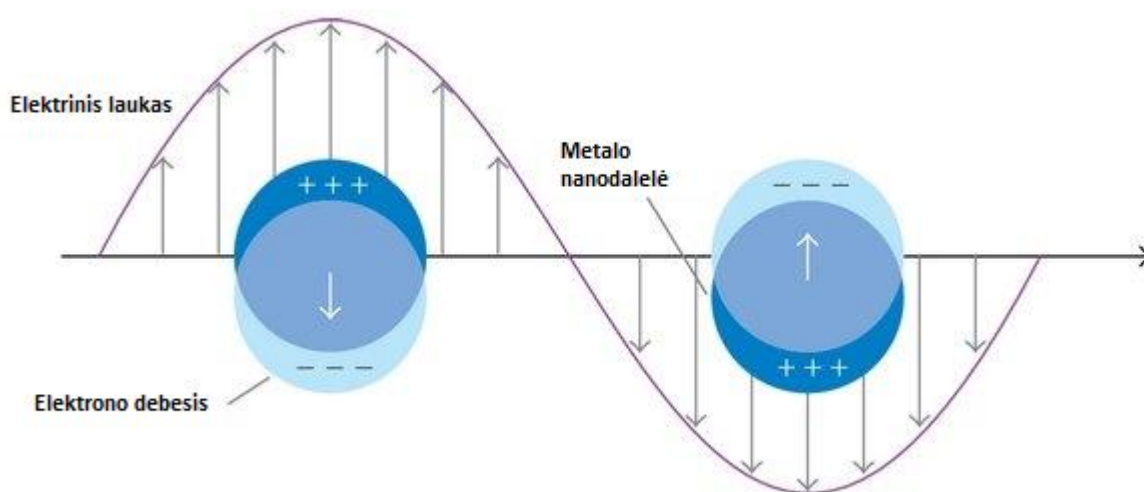
$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}. \quad (1)$$

čia  $\epsilon_0$  – laisvos erdvės leistinumas,  $n$  – elektronų tankis,  $e$  – elektronų krūvis,  $m$  – elektronų masė.

Šie virpesiai sukelia lokalų paviršiaus plazmoninį rezonansą (angl. *Localized surface plasmon resonance*, toliau LPPR). Paviršiaus plazmonai yra optiškai sužadinti, o šviesa gali pasiekti stovinčio ar sklindančio paviršiaus plazmonus per gardelę ar metalo paviršiuje esantį defektą.

Kadangi įeinančios plokštumos bangos svyruojantis elektrinis laukas sužadina paviršiaus plazmonus, efektyviausiai poruojasi šviesa esant dideliame šviesos kritimo kampui [43].

Kai paviršiaus plazmonai ribojasi su nanodalelėmis, kurių dydis yra panašus į šviesos bangos ilgį, dalelės laisvieji elektronai dalyvauja kolektyviniuose virpesiuose, vadinamuose lokalizuotais paviršiaus plazmonais (LPP). LPP turi dvi pagrindines savybes: 1) elektriniai nanodalelės laukai paviršiuje yra sustiprinti, t.y. didžiausia trauka yra dalelės paviršiuje, o tolstant nuo jos trauka silpnėja; 2) dalelių optinė ekstincija yra didžiausia, esant plazmono rezonanciniam dažniui (vyksta tauriųjų metalų nanodalelėms esant matomos šviesos spektre). Ši ekstincijos smailė priklauso nuo supančios terpės lūžio rodiklio[43,44].



1.2 pav. Lokalizuotas paviršiaus plazmonas [44].

LPPR pagerina šilumos pasiskirstymą, UV-Vis sugertį, sumažina  $e/h$  difuzijos ilgį, padidina vietinio elektrinio, molekulinės poliarizacijos efektus, kvantinį tuneliavimą ir kita. Dėl prieš tai minėtų savybių, tauriųjų metalų nanodalelės yra naudojamos kaip terminio redokso reakcijos aktyvieji centrai, kurie gali sulaikyti, išsklaidyti bei sukoncentruoti šviesą [45]. Cu, Ag, Au, Pt, Pd ir jų lydiniai Cu – Ag, Cu – Au, Cu – Ag – Au yra tik keletas tauriųjų metalų pavyzdžių, kuriems stebimas paviršiaus plazmonų rezonansas. Šis reiškinys lemia selektyvią sugertį plačiame intervale (nuo UV iki beveik IR), priklausomai nuo nanodalelės medžiagos ir jos dydžio, geresnę šilumos pasiskirstymą ir sklaidų elektronų pernešimą. Dėl šios priežasties, fotosužadimas lemia sklaidų elektronų pernešimą tarp puslaidininkio krūvininko ir tauriųjų metalų nanodalelių. Ag arba Au (<10 nm) nanodalelės yra dažniausiai naudojamos plazmoninės medžiagos [46,47,48].

Branduolinio kvadrupolinis rezonansas (BKR) yra cheminės analizės technika, susijusi su branduolinio magnetiniu rezonansu (BMR). Bet kuris branduolys, turintis daugiau nei vieną neporinę branduolio dalelę (protonus ar neutronus), turi krūvio pasiskirstymą, dėl kurio atsiranda elektrinis kvadrupolinis momentas. Esami branduolinės energijos lygiai pasiskirsto netolygiai dėl branduolinio krūvio sąveikos su elektrinio lauko gradientu, gaunamu dėl nevienodo elektronų tankio pasiskirstymo ir (arba) aplinkinių jonų. Švitinant branduolį radijo bangų dažnio elektromagnetine spinduliuote, branduolys gali absorbuoti tam tikrą energiją, o tai gali būti vertinama kaip kvadrupolinis energijos lygio trikdymas. Kitaip nei BMR atveju, BKR absorbcija vyksta nesant magnetiniui laukui. Išorinio statinio lauko pritaikymas kvadrupoliniui branduoliui padalija lygius pagal Zeemano sąveikos

energiją [49]. Energijos skirtumas tarp gretimų energijos lygių, yra proporcingas taikomam statiniam magnetiniam laukui ir giromagnetiniui santykiui (angl. *gyromagnetic ratio*):

$$\Delta E_{m \rightarrow m+1} = h\gamma_n B_0, \quad (2)$$

čia  $\Delta E$  – energijos skirtumas,  $B_0$  – statinis magnetinis laukas,  $\gamma_n$  – giromagnetinis santykis.

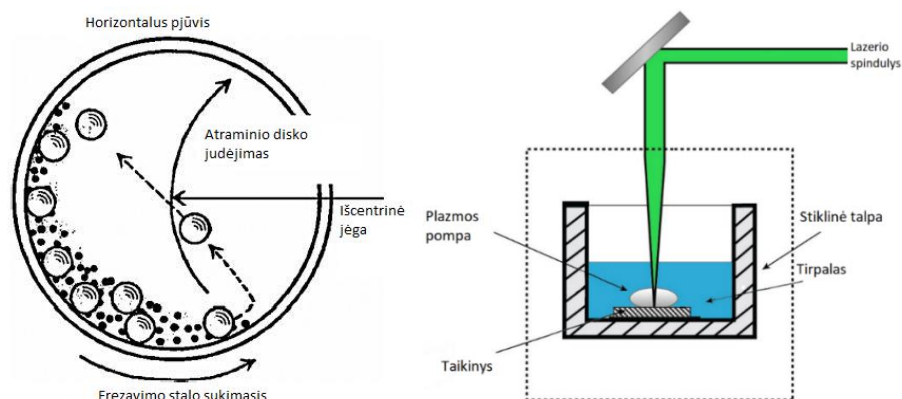
BKR gali nustatyti fazių pakitimus kietose medžiagose, temperatūros pokyčio metu. Dėl simetrijos skysčių fazėje, pasislinkimai artėja į nulį, todėl BKR spektrai matuojami tik kietosioms medžiagoms [50].

## 1.2. Nanodalelių sintezės būdai

Nanodalelių sintezės būdus galima išskirti į dvi sritis – „iš viršaus į apačią“ ir „iš apačios į viršų“. „Iš viršaus į apačią“ (angl. *top-down*) metodo metu, nano dydžio dalelės yra sukuriamos naudojant didesnius, iš išorės valdomus mechanizmus. Šio proceso metu, išoriniu būdu valdomi įrankiai, smulkina ir formuoja daleles į norimą dydį bei formą [51]. Fotolitografija, elektronų pluošto litografija, frezavimas, anodavimas, jonų ir plazmos ėsdinimas yra dažniausiai naudojami „iš viršaus į apačią“ metodai nanodalelių formavimui [52]. „Iš apačios į viršų“ (angl. *bottom-up*) metodo metu yra sudaromos sąlygos atomams ar molekulėms jungtis į didesnes sankaupas, iš kurių susiformuoja nanostruktūros [51]. Keli iš „iš apačios į viršų“ metodo pavyzdžių – cheminis ar elektrocheminis nusodinimas, zolių-gelių metodas, lazerinė pirolizė, cheminis garų nusodinimas, plazmos ar liepsnos purškimas ir biologinė sintezė [52]. Nanodalelių sintezę galima suskirstyti į tris grupes: fizikinius, cheminius ir biologinius metodus.

### 1.2.1. Fizikinė sintezė

Fizikinės sintezės metu yra naudojamas mechaninis slėgis, didelis energijos spinduliuotės, šilumos arba elektros energijos kiekis, sukelti medžiagos dulkėjimą, garavimą, lydymą ir t.t.. Ši sintezė dažniausiai naudoja „iš apačios į viršų“ metodą. Šis metodas yra patrauklus, nes proceso metu danga neužsiteršia ir suformuoja monodispersinę nanodangą. Šis būdas nėra ekonomišką, nes sintezės metu susidariusios atliekos nėra panaudojamos iš naujo. Keli iš dažniausiai naudojamų fizikinių metodų nanodalelių formavimui yra aukštos energijos rutulinis frezavimas (angl. *high energy ball milling* – *HEBM*), lazerinė abliacija, purškimas (angl. *electrospraying*), inertinių dujų kondensavimas, fizikinis garų nusodinimas, lazerinė pirolizė, dalelių purškimo pirolizė (angl. *ash spray pyrolysis*), lydinių maišymas (angl. *melt mixing*) [52].

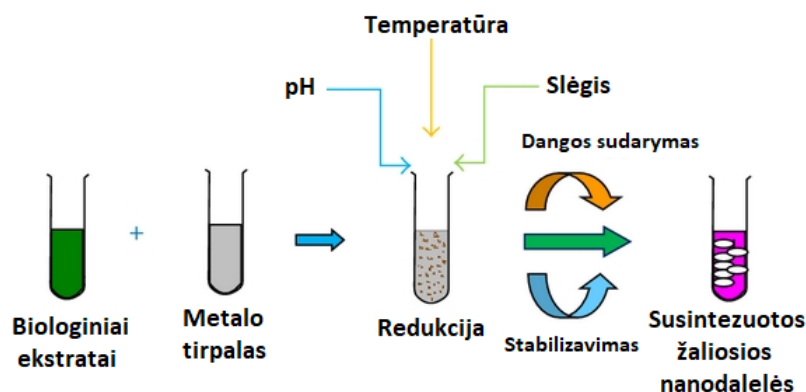


1.3 pav. HEBM metodo principinė schema [53] ir paruošimas lazeriu [54].

### 1.2.2. Biologinė sintezė

Biologinės sintezės metodai, dar vadinamoji „žalioji“ sintezė, yra nekenksmingas aplinkai, netoksiškas, bei pigus nanodalelių sintezės būdas. Biologinė sintezė skirstoma į kelias rūšis:

- mikroorganizmų biogeninę sintezę;
- biogeninę sintezę, naudojant biomolekules kaip pradinius šablonus;
- augalų ekstraktų biogeninę sintezę [52].



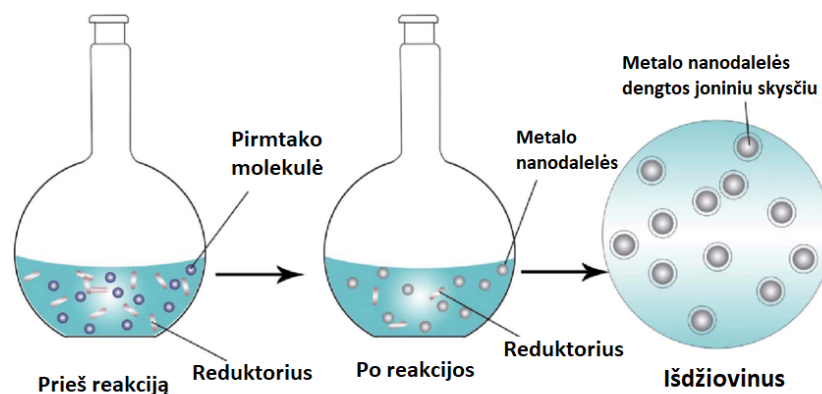
1.4 pav. Biologinė nanodalelių sintezė [55].

### 1.2.3. Cheminė sintezė

Cheminė sintezė – tikslingas cheminių reakcijų vykdymas, norint gauti produktą arba keletą produktų. Tai atsitinka manipuliuojant fizikiniais ir cheminiais būdais, susijusiais su viena ar daugiau reakcijų. Cheminė sintezė prasideda parenkant junginius, kurie yra žinomi kaip reagentai. Šiems reagentams arba tarpiniams produktams gali būti pritaikyti įvairūs reakcijų metodai. Proceso metu junginiai yra maišomi reakcijos inde (pvz.: cheminiame reaktoriuje, apvaliadugnėje kolboje). Daugelis reakcijų reikalauja, kad prieš galutinį produktą būtų izoliuotas tam tikras apdorojimo būdas [56]. Dažniausiai naudojami cheminės sintezės metodai – zolių-gelių metodas, mikroemulsijos metodas, hidroterminė sintezė, poliolio sintezė, cheminė redukcija [57].

#### 1.2.3.1. Cheminė redukcija

Dažniausias metodas sintezuoti sidabro nanodeles yra cheminė redukcija [57]. Ši redukcija naudoja organinius ir neorganinius reduktorius. Sidabro jonų ( $Ag^+$ ) redukcijai vandeniniuose ir nevandeniniuose tirpaluose yra naudojami įvairūs reduktoriai, tokie kaip natrio citratas, askorbatas, natrio borohidridas ( $NaBH_4$ ), vandenilis, N,N-dimetilformamidas. Šie reduktoriai redukuoja  $Ag^+$  ir po reakcijos susidaro metalinis sidabras ( $Ag^0$ ), sudarant aglomeraciją į oligomerų grupes. Augant sidabro užuomazgoms susidaro sidabro nanodalelės, disperguotos reakcijos terpėje (koloidas) [58,59,60]. Proceso metu svarbu naudoti stabilizuojančias medžiagas, jog būtų stabilizuotos susidaranti nanodalelės. Stabilizuojančios medžiagos apsaugo metalo nanodaleles nuo augimo, kai prie jų prisijungia mažesnės dalelės [61]. Paviršiaus aktyviosios medžiagos (angl. *surfactants*) turi funkcinės grupes (pvz.: tiolių, aminių, rūgščių ir alkoholių), kurių sąveika su dalelių paviršiumi lemia dalelių augimo stabdymą bei jų aglomeraciją (apsaugo daleles nuo nusėdimo).

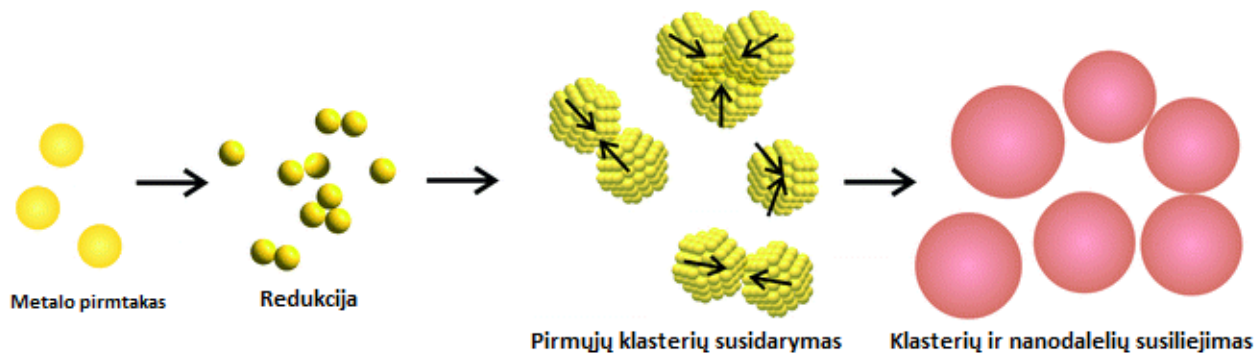


**1.5 pav.** Metalo nanodalelių sintezės „iš apačios į viršų“ schema, naudojant cheminės redukcijos metodą [62].

Polimeriniai junginiai, tokie kaip polivinilo alkoholis, polivinilo piroolidonas, polietilenglikolis, polimetakrilo rūgštis ir polimetilmetakrilatas, yra veiksmingi apsauginiai junginiai stabilizuojant nanodaleles. Savo darbe M. Oliveira ir kiti paruošė dodekanetoliu dengtas Ag nanodaleles pagal Briusto procedūrą [61], pagrįstą  $\text{Ag}^{3+}$  komplekso fazės perkėlimu iš vandeninės į organinę fazę dviejų fazių skysčio-skysčio sistemoje. Metalų druska buvo redukuojama natrio borohidridu. Dodekanetiolis tarpėje buvo kaip stabilizuojanti medžiaga, kuri adsorbuojasi nanodalelių paviršiuje. Buvo nustatyta, jog nedideli sintezės parametrai gali smarkiai pakeisti nanodalelių vidutinį dydį, pasiskirstymą, stabilumą, struktūrą bei galimybę savarankiškai susirinkti. J. Moon ir kiti savo darbe aptaria kontroliuojamo dydžio ir didelio monodispersiškumo sferinių Ag nanodalelių sintezę, naudojant poliolių procesą ir modifikuotą pirmtako įpurškimo metodą [63]. Šio metodo metu įpurškimo greitis ir reakcijos temperatūra buvo svarbūs gaminant mažesnio ir vienodo dydžio sidabro nanodaleles.

### 1.2.3.2. Užmazgų auginimas

Užmazgų auginimo sintezėms metalo nanodalelės (Au, Ag, Pd, Pt, Cu) dažnai ruošiamos vandeniniuose arba nevandeniniuose tirpaluose redukuojant ištirpintą metalo pirmtaką (paprastai metalo druską) redukuojančiu agentu (pvz.: natrio borohidridas, askorbo rūgštis, trinatrio citratas ar alkoholiai) [64]. Ši sintezė dažnai atliekama esant stabilizuojančiai medžiagai, o tai daro įtaką grupių ir nanodalelių agregacijai. Stabilizuojantys agentai adsorbuojasi ant nanodalelių paviršiaus ir, atstumiančiomis jėgomis, užtikrina elektrostatinę stabilizavimą (pvz.: citrato jonai) arba erdvinę stabilizavimą (polimerų, tokių kaip PVA (polivinilo alkoholis) ir PVP (polivinilpirolidonas) atžvilgiu). Organiniai ligandai, pasižymintys dideliu giminiškumu metalo paviršiams dėl fosfino arba tiolio funkcionalumo, gali slopinti nanodalelių agregaciją [65,66,67]. Micelės ar emulsijos lašeliai gali būti naudojami kaip nanoreaktoriai, kurie lokaliai riboja pirmtakų tirpalą, o tai turi įtakos nanodalelių formavimuisi [68].



**1.6 pav.** Nanodalelių augimo schema [69].

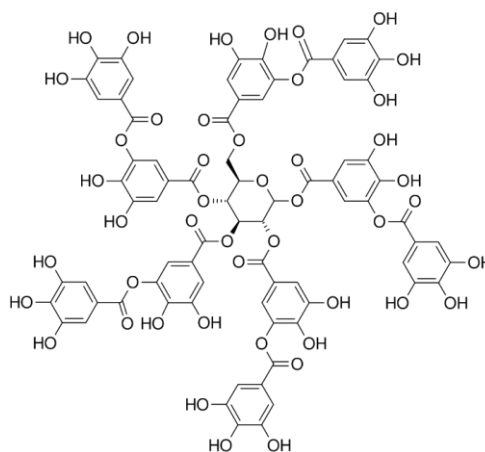
Nanodalelių dydį galima kontroliuoti termodinaminėmis, kinetinėmis ar stochiometrinėmis sąlygomis. Šios sąlygos gali remtis stipriai adsorbuotu stabilizatoriumi ant nanodalelių paviršiaus, taip sulaikant ribotą kiekį reagentų micelėse, padidinant nanodalelių dydžio homogeniškumą. Įprastas dydžio reguliavimo metodas yra ribojamųjų medžiagų, kurios paprastai adsorbuojasi ant nanokristalų paviršiaus, naudojimas, sukuriant nanodalelių stabilizatorių, kuris padaro termodinamiškai stabilią nanodalelių konfigūraciją. Tauriųjų metalų nanodalelės generuojamos greitai redukuojant (pvz.:  $\text{HAuCl}_4 + \text{NaBH}_4$ ), esant stabilizuojančiai medžiagai (pvz.: natrio citratui), pridedant silpną reduktorių (pvz.: askorbo rūgštį) ir antrą stabilizatorių (pvz.: cetrimonio bromidą) [67,70,71]. Dalelių augimas skatinamas pakartotinai pridedant mažus pirmtakų kiekius. Siekiant išvengti tolimesnio naujų (mažų) dalelių generavimo, pridedamas pirmtako kiekis mažinamas gana lėtai, nes naudojamas silpnas reduktorius [66,72].



## 2. Medžiagos

### 2.1. Tanino rūgštis

Tanino rūgštis (*angl. tannic acid*, TA) – specifinės tanino rūgšties struktūros junginys. Šiam junginiui būdingas silpnas rūgštingumas dėl struktūroje esančių fenolio hidroksilų grupių įvairovės. Dėl hidroksilo grupių, tanino rūgštis ypač gerai tirpsta vandenyje [73]. Tanino rūgšties molekulė pagal UPAC yra aprašoma  $C_{72}H_{52}O_{46}$ , o jos molinė masė – 1701 g/mol. Milteliai pasižymi geltonu atspalviu, ištirpinus vandenyje, suteikia tirpalui drumstumo [74].



2.1 pav. Tanino rūgšties molekulinė struktūra [75].

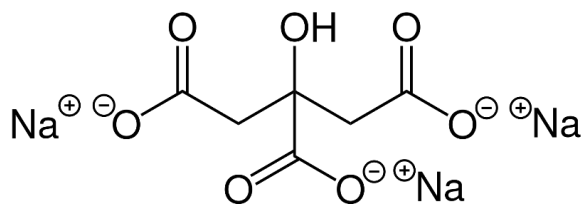
Gamtoje tanino rūgštis randama riešutmedžiuose, parazitinių vapsvų sukeltuose medžių patinimuose, dažniausiai tanino rūgštis randama tam tikrų medžių, ypač kaštonų ir ąžuolų, šakelėse [76]. Tanino rūgšties ir vandens tirpalas, sumažina pH lygį žemiau 7 ir sukuria rūgštesnę aplinką [77].

Nors tanino rūgštis turi neigiamą poveikį aplinkai, ši rūgštis medicinoje turi teigiamą poveikį. Remiantis istoriniais šaltiniais, tanino rūgštis buvo naudojama kaip priešnuodis sugerti nuodus [78], dabartyje ši rūgštis naudojama kraujavimo stabdymui, bėrimų ir patinimų gydymui [76]. Tanino rūgštis naudojama užblokuoti CXCR4 receptorius ląstelėse [79,80]. CXCR4 junginys yra stiprus metastazių tarpininkas, nepatikrinus žmogaus organizmo, gali atsirasti vėžinių ląstelių. Tanino rūgštis turi trūkumą – skrandžio rūgštis gali ją išskaidyti, todėl šią rūgštį galima naudoti tik trumpalaikiam simptomų palengvinimui. Tanino rūgšties panaudojimas, siekiant visiškai pašalinti vėžines ląsteles, yra sunkiai įmanomas, nes trūksta metodikos gydant tokias vėžinių ląstelių kompozicijas [79,80].

### 2.2. Trinario citratas

Trinario citratas – šarminančio aktyvumo natrio citrato druska. Trinatrio citrato (TC) cheminė formulė yra  $Na_3C_6H_5O_7$ , molekulinė masė – 258,07 g/mol. Kartais šis junginys vadinamas tiesiog natrio citratu, nors yra galimi trys skirtingi citrinos rūgšties ir natrio druskų junginiai. Jis turi druskingo, švelniai rauginto skonio, yra švelniai šarminis ir gali būti naudojamas kartu su citrinos rūgštimi, biologiškai suderinamiems buferiams gaminti [81]. Įsisavintas trinatrio citratas disocijuoja į natrio katijonus ir citrato anijonus. Organiniai citrato jonai yra metabolizuojami į bikarbonato jonus, dėl to padidėja bikarbonato koncentracija plazmoje, perteklinis vandenilio jonų buferis, padidėja kraujo pH ir gali padidėti acidozė. Padidėjęs laisvojo natrio kiekis dėl natrio citrato vartojimo gali

padidinti kraujagyslių tūrį kraujyje, palengvindamas bikarbonato junginių pasišalinimą ir užtikrinant antiaurologinį poveikį (angl. *antiuro lithic effect.*) [82].

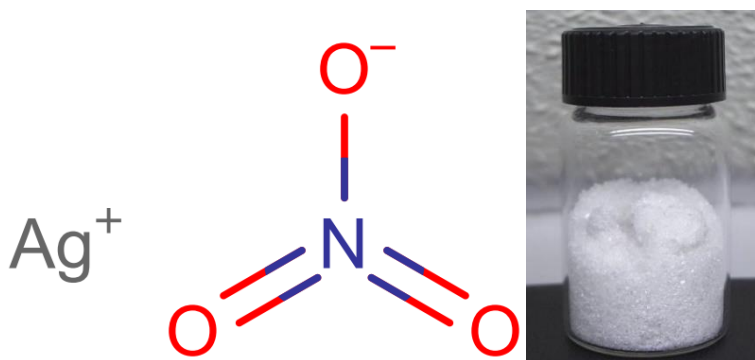


**2.2 pav.** Trinatrio citrato molekulinė struktūra [83].

Natrio citratas yra dažnai panaudojamas maisto pramonėje kaip maisto priedas arba kaip konservantas, gaminant įvairius gazuotus gėrimus ir jų mišinius, saldumynus, pieno produktus, komercinius pašarus [84,85]. Medicinoje natrio citratas yra naudojamas kaip antikoaguliantas perpilant kraują ir kraujui išlaikyti kraujo bankuose. Citrato jonai chelatuoja kalcio jonus kraujyje, sudarydami kalcio citrato junginius, taip sutrikdydami kraujo krešėjimą [86]. Natrio citratas naudojamas šlapimo takų infekcijų diskomfortui malšinti, siekiant sumažinti acidozę, kuri pastebima esant distalinei inkstų kanalėlių acidozei, irgi gali būti naudojamas kaip osmosinis vidurius laisvinantis vaistas [86]. Šis junginys naudojamas kaip priešrūgštis (angl. *antacid*) preparatas prieš anesteziją, atliekant cezario pjūvio procedūras, siekiant sumažinti rūgšties aktyvumą [86].

### 2.3. Sidabro nitratas

Sidabro nitratas – neorganinis cheminis junginys, pasižymintis antiseptiniu poveikiu. Sidabro nitrato cheminė formulė –  $\text{AgNO}_3$ , molekulinė masė – 169,87 g/mol. Tai bespalviai arba baltos spalvos kristaliniai milteliai, kurie paveikti šviesos ar organinių medžiagų tampa juodi [87].



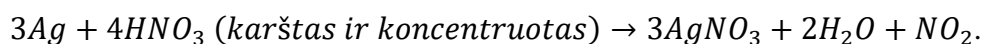
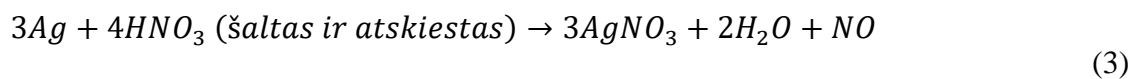
**2.3 pav.** Sidabro nitrato molekulinė struktūra [88] ir sidabro nitrato milteliai [89].

Tepamas ant odos ir gleivinių, sidabro nitratas naudojamas šalinti karpas, granuliacinius audinius (angl. *granulation tissue*), gydyti žaizdas ir opas. Labai praskiesti tirpalai yra sutraukiantys (angl. *astringent*) ir švelniai antiseptiniai. 1 % arba 2 % tirpalai yra veiksmingi kovojant su gonokokų bakterijomis [90] ir gali būti taikomi naujagimių akims, kad būtų išvengta aklumo nuo gonorėjos [91].

Grynas sidabro nitratas yra tarpinis produktas gaminant kitas sidabro druskas, įskaitant koloidinius sidabro junginius, naudojamus medicinoje, ir sidabro halogenidus, įterptus į fotografijos emulsijas [92]. Analitinėje chemijoje vandeniniai sidabro nitrato tirpalai naudojami tūriniam halogenidų,

cianidų ir tiocianatų kiekiui nustatyti, reduktoriams ir įvairių rūgščių katijonams nustatyti, kurie sudaro netirpias sidabro druskas [93].

Sidabro nitratas yra pagamintas dideliais kiekiais ištirpinant sidabrą azoto rūgštyje. Jis kristalizuojasi skaidriose plokštelėse, kurios lydosi 212 °C temperatūroje. Jis silpnai tirpsta metilo ir etilo alkoholiuose ir yra beveik netirpus kituose organiniuose tirpikliuose. Šildant iki 320 °C, sidabro nitratas praranda deguonį ir sudaro sidabro nitritą.



Sidabro nitrato gamyba vyksta po garų gaubtu, dėl reakcijos metu susidarantių toksinių azoto oksidų [94].

### 3. Tyrimo metodai

#### 3.1. UV-Vis spektroskopija

Ultravioletinės–matomos šviesos spinduliuotės (UV-Vis) spektroskopija yra vienas populiariausių analizės metodų, dėl savo universalumo ir gebėjimo aptikti beveik kiekvieną molekulę. Taikant UV-Vis spektroskopiją, UV-Vis šviesa praleidžiama per mėginį yra matuojamas šviesos pralaidumas. UV spindulys yra nuo 100 – 400 nm, o matomos šviesos spektras – 400–700 nm intervale. 100–200 nm diapazonas vadinamas gilia UV spinduliuote. Šio diapazono spinduliuotė yra sugerama atmosferoje, todėl reikalingos vakuuminės kameros norint išmatuoti sugertį šiame intervale. Dažniausiai UV-Vis spektrometrai naudoja deuterio lempą, skleidžiančią šviesą 170–375 nm intervale, ir volframo ar halogeno šaltinius, skleidžiančius šviesą 350–2500 nm intervale [95].

Fotonui pataikius į molekulę, jis yra absorbuojamas ir molekulė pereina į sužadintą būseną. UV–matoma šviesa turi pakankamai energijos, kad paskatintų elektronus peršokti į aukštesnę elektroninę būseną, pradedant nuo didžiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) iki žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO). Energijos skirtumas tarp šių orbitalių vadinamas draustine juosta. Fotono energija turi tiksliai atitikti juostos tarpą, kad fotonas būtų absorbuotas. Molekulės, turinčios skirtingą cheminę struktūrą, turi skirtingus energijos juostų tarpus ir skirtingus sugerties spektrus. Sugerties procesas aprašomas Beer'o dėsnium:

$$A = \epsilon l C, \quad (4)$$

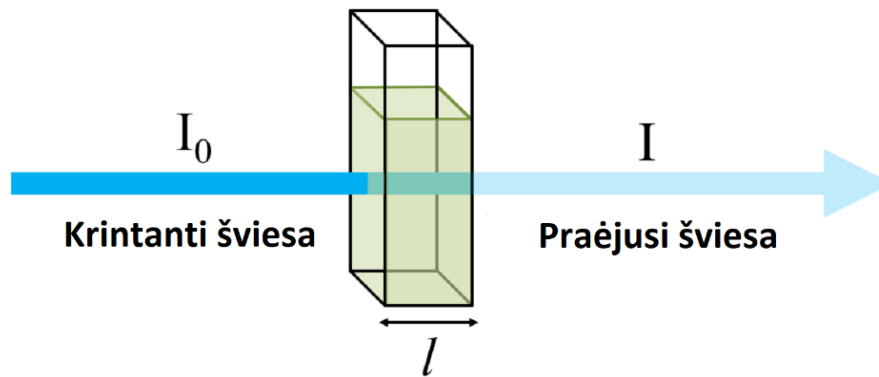
kur  $\epsilon$  – molinis silpnėjimo koeficientas ( $M^{-1}cm^{-1}$ ),  $l$  – kelio ilgis (cm), o  $C$  – koncentracija (M).

Molinis silpnėjimo koeficientas yra būdingas atskiro junginio sugerčiai ties tam tikru bangos ilgiu [96].

UV spinduliuotę galima naudoti kokybiškai, norint nustatyti funkcines grupes arba patvirtinti junginio tapatumą, suderinant absorbcijos spektrą. Metodas gali būti naudojamas ir kiekybiškai, nes analitės koncentracija yra susijusi su sugertimi, naudojant Beer'o dėsnį. UV-Vis spektroskopija naudojama DNR ar baltymo kiekiui mėginyje nustatyti, vandens analizei ir kaip HPLC (angl. *High-Performance Liquid Chromatography*) detektorius. UV-Vis matavimai yra atliekami spektrofotometru [97]. Spektrofotometras išmatuoja šviesos stiprį  $I$ , praėjusį pro mėginį, palygina su krintančios šviesos intensyvumu  $I_0$ .  $I/I_0$  santykis vadinamas pralaidumu  $T$ , kuris išreškiamas procentais. Sugertis  $A$  priklauso nuo pralaidumo:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log \frac{\%T}{100\%}, \quad (5)$$

kur  $I_0$  – krintančios šviesos stipris esant tam tikram bangos ilgiui,  $I$  – praėjusios pro bandinį šviesos stipris,  $\%T$  – pralaidumas.



3.1 pav. Beer'o dėsnis [98].

UV-Vis nėra jautriausias spektroskopijos metodas, nes per trumpą kelio ilgį absorbuojama nedaug šviesos. Kiti spektroskopijos metodai, tokie kaip fluorescencija, turi didesnę jautrumą, tačiau jie nėra tokie taikomi, nes dauguma molekulių nepasižymi fluorescencinėmis savybėmis. UV spinduliuotės jautrumas yra panašus į kitus sugerties matavimus, tokius kaip infraraudonųjų spindulių spektroskopija [96,97].

### 3.1.1. Šviesolaidinis spektrometras „AvaSpec-2048“

Šis spektrometras naudojamas daugelyje UV-Vis diapazono sričių, todėl yra ypatingai naudingas kritinėmis situacijomis dėl išskirtinio reagavimo greičio.



3.2 pav. AvaSpec-2048 spektrometras [99].

Galimos parinktys: gilaus UV detektoriaus dangą, užtikrinanti geresnę veikimą giliame UV diapazone, detektoriaus signalo surinkimo lęšis, padidinantis jautrumą 200–1100 nm diapazone, ir tvarkos rūšiavimo filtrai, kurie gali sumažinti antrosios eilės efektus. Be to, „AvaSpec-2048“ galima įsigyti su pasirenkamu plyšio dydžiu, optinio įvado jungtimi. Ryšys su kompiuteriu palaikomas per USB2.0 jungtį, nuskaitymas atliekamas kas 14–31 ms. Integravimo laikas gali būti ne trumpesnis kaip 2 milisekundės, ir ne daugiau kaip 60 sekundžių [99,100].

1 lentelė. AvaSpec-2048 parametrai [99].

Konfigūracija	Simetriškas „Czerny-Turner“, židinio nuotolis 75 mm
Bangos ilgių diapazonas	200–1100 nm

Skiriamoji geba	0,04 - 20 nm, atsižvelgiant į konfigūraciją
Natūralios šviesos patekimas į jutiklį	< 0,1%
Jautrumas	5000 vienetų / $\mu$ W per ms integravimo laiką
Jutiklis	CCD tiesinis masyvas, 2048 pikseliai
Signalas / triukšmo santykis	200:1
AD keitiklis	14 bitų, 1,33 MHz
Integravimo laikas	2 ms – 60 sekundžių
Sąsaja	USB 2.0, 12 Mbps RS-232, 115.200 bps
Duomenų perdavimo greitis	14-31 ms / skenavimas
Maitinimas	12 VDC, atvirkštinio poliškumo apsauga, 160 mA (PS12V / 1.0A) arba 5 VDC USB maitinimas
Matmenys ir svoris	175 x 110 x 44 mm (1 kanalas), 716 gramų 175 x 165 x 85 mm (2 kanalas), 1700 gramų

### 3.2. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Signalai, atsirandantys dėl elektronų ir mėginių sąveikos, atskleidžia informaciją apie mėginį, įskaitant išorinę morfologiją (tekstūrą), cheminę sudėtį, kristalinę struktūrą ir medžiagas, iš kurių susidaro mėginys. Daugelyje programų duomenys renkami iš mėginio paviršiaus ir yra sukuriama 2 dimensijų vaizdas, kuriame pateikiamos erdvinės šių savybių variacijos. Apytiksliai nuo 1 cm iki 5 mikronų pločio plotai gali būti vaizduojami skenavimo režimu, naudojant įprastus SEM metodus (padidinimas nuo 20 kartų iki maždaug 30 000 kartų, erdvinė skiriamoji geba nuo 50 iki 100 nm). SEM gali atlikti mėginio pasirinktų taškų vietų analizę. Šis metodas yra ypač naudingas kokybiškai arba pusiau kiekybiškai nustatant chemines kompozicijas (naudojant energiją išskleidanti rentgeno spektroskopiją (angl. *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), toliau EDS), kristalinę struktūrą ir kristalų orientacijas (naudojant elektronų atgalinės sklaidos difrakciją (angl. *electron backscatter diffraction*, toliau EBSD). SEM konstrukcija ir funkcija yra labai panaši į elektronų zondo mikroanalizatorių (angl. *electron probe micro-analyzer*, toliau EPMA), o abiejų priemonių galimybės labai sutampa [101,102].

SEM pagreitinti elektronai turi didelius kinetinės energijos kiekius, ir ši energija išsisklaido kaip įvairūs signalai, kuriuos sukuria elektronų ir mėginių sąveika, kai krentantys elektronai lėtėja dėl sąveikos su tiriamąja medžiaga. Šiuos signalus sudaro antriniai elektronai (angl. *secondary electrons*, SE), atgal išsklaidyti elektronai (angl. *back-scattered electrons*, toliau BSE), difrakcionuoti atgaliniai elektronai (EBSD, kurie naudojami kristalų struktūroms ir mineralų orientacijai nustatyti), fotonai (rentgeno spinduliai naudojami elementinei analizei), matoma šviesa (katodoluminescencija) ir šiluma. Antriniai elektronai ir atgal išsklaidyti elektronai dažniausiai naudojami atvaizdų vaizdavimui: antriniai elektronai geriausiai parodo mėginių morfologiją ir topografiją, o atgal

išsklaidyti elektronai – kompozicijos kontrastus daugiafaziuose mėginiuose (t.y. greitam fazių atskyrimui). Rentgeno spinduliuotė sukuriama kai elektronai, sąveikaudami su tiriamą medžiaga, sukelia perėjimus tarp atominių orbitalių. Sužadintiems elektronams grįžtant į mažesnės energijos būsenas, jie išspinduliuoja fiksuotos energijos rentgeno spindulius. SEM analizė laikoma neardomąja (angl. *non-destructive*), nes elektronų sąveikos sugeneruoti rentgeno spinduliai nenulemia mėginio tūrio, todėl galima pakartotinai analizuoti tas pačias medžiagas [103].

### 3.2.1. Skenuojantis elektronų mikroskopas „FEI Quanta 200 FEG“

„FEI Quanta 200 FEG“ yra aukštos skiriamosios gebos skleidžiamasis elektroninis mikroskopas su Schottky tipo elektronų šaltiniu. Mikroskopą galima naudoti esant dideliame, žemam ar net aplinkos vakuumui. Žemo ir aplinkos skenuojančio elektronų mikroskopo (angl. *environmental scanning electron microscope*, toliau ESEM) vakuumo galimybės leidžia registruoti vaizdus ir analizuoti nelaidžius bandinius ir (arba) hidratuotus pavyzdžius. Įtampą galima keisti nuo 200 V iki 30 kV, kai zondo srovė yra iki 100 nA. Didžiausia pasiekiamą skiriamąją gebą esant aukštam vakuumui ir 30 kV įtampai, naudojant antrinius elektronus, yra 1,2 nm.



3.3 pav. Skenuojantis elektronų mikroskopas „FEI Quanta 200 FEG“ [104].

Mikroskopas aprūpintas plačiu detektorių asortimentu, todėl gali būti naudojamas skirtingomis vakuumo sąlygomis: Everhardt-Thornley SE ir BSE (didelis vakuumas), žemo vakuumo stochastinė elektrodinamika (angl. *stochastic electrodynamics*, toliau SED)(žemas vakuumas), dujinis SED SE (ESEM), kietojo kūno BSE (didelis ir žemas vakuumas), infraraudonųjų spindulių CCD kamera [105]. Mikroskopo vakuuminę sistemą sudaro vienas turbomolekulinis siurblys (angl. *turbo molecular pump*), du jonų gėterių siurbliai (angl. *ion getter pump*) ir du mechaniniai siurbliai (angl. *pre-vacuum pump*). Darbinis atstumas gali būti keičiamas nuo 2 iki 10 mm. Motorizuotą stalę galima reguliuoti X, Y, Z kryptimis  $\pm 25$  mm ir pasukti 360°. Pakreipimas rankiniu būdu valdomas nuo  $-15^\circ$  iki  $+75^\circ$ . Mikroskopas valdomas naudojant 32 bitų grafinę vartotojo sąsają „Windows XP“ aplinkoje. Maksimali galima vaizdo skiriamoji geba yra 4096 x 3536 taškai (TIFF (8 arba 16 bitų), BMP, JPEG). Dinaminius eksperimentus galima įrašyti kaip AVI failus [104,106].

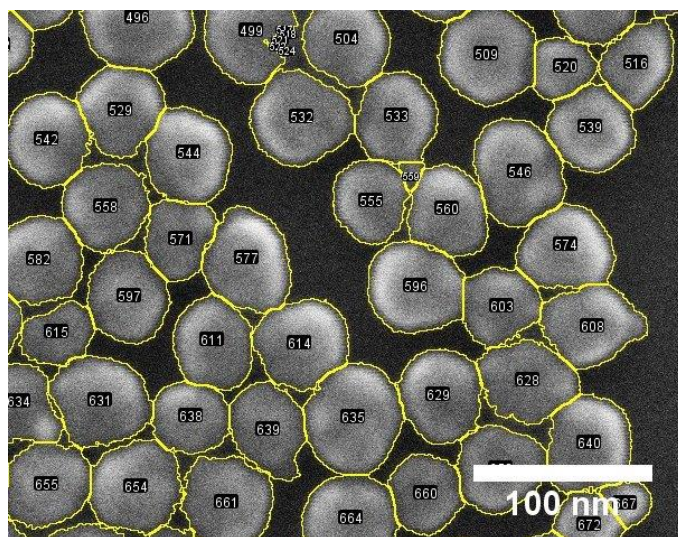
2 lentelė. Mikroskopo skiriamoji geba, naudojant skirtingus matavimo režimus [104].

Didelis vakuumas	Žemas vakuumas	ESEM
Rezoliucija		

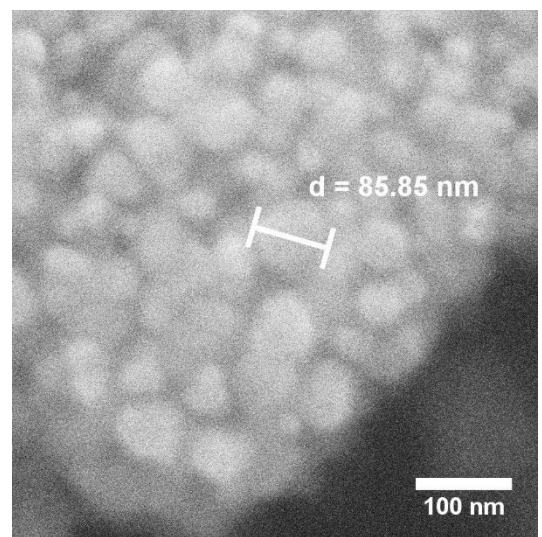
1,2 nm prie 30 kV (SE) 2,5 nm prie 30 kV (BSE) 3,0 nm prie 1 kV (SE)	1,5 nm prie 30 kV (SE) 2,5 nm prie 30 kV (BSE) 3,0 nm prie 3 kV (SE)	1,5 nm prie 30 kV (SE)
Vakuumo kameros spaudimas		
$< 6e^{-4}$ Pa	Nuo 10 iki 130 Pa	Nuo 10 iki 4000 Pa

### 3.2.2. Vaizdų apdorojimo programa „ImageJ“

„ImageJ“ yra atviro kodo „Java“ vaizdų apdorojimo programa, skirta rodyti, redaguoti, analizuoti, apdoroti, išsaugoti ir spausdinti 8 bitų, 16 bitų ir 32 bitų vaizdus. Ši programa gali skaityti įvairius vaizdo formatus, įskaitant TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS. „ImageJ“ gali apskaičiuoti pasirinkto apibrėžto ploto ir pikselių vertės statistiką, išmatuoti atstumus ir kampus. Su šia programa galima sudaryti tankio histogramas ir linijų profilio diagramas. Ši programa palaiko standartines vaizdo apdorojimo funkcijas, tokias kaip manipuliavimas kontrastu, ryškinimas, glotninimas ir kita [107]. Bandinių SEM nuotraukos buvo analizuotos naudojantis „ImageJ“ programa. Esant geram nuotraukos kontrastui, dalelių dydis buvo nustatomas automatiškai (3.4 pav., a, tačiau pastebėjus programos netikslų dalelių dydžio įvertinimą, matavimai buvo atliekami rankiniu būdu (3.4 pav.,b).



a)



b)

**3.4 pav.** Dalelių dydžio nustatymas vaizdų apdorojimo programa „ImageJ“: a) automatiškai identifikuotas dalelių kontūras, b) dydžio nustatymas rankiniu būdu.

### 3.3. Mie sklaida

Gustavas Mie panaudodamas Maksvelio lygtis aprašė elektromagnetinės plokščios bangos sklaidą vienalytėje sferoje, kurios atspindžio koeficientas skiriasi nuo terpės, pro kurią eina banga [108]. Terminas „Mie sprendimas“ (dar žinomas kaip Lorenzo – Mie sprendimas, Lorencio – Mie – Debye sprendimas arba Mie sklaida) yra vartojamas Maksvelio lygčių sprendimams ar kitoms geometrijoms, kurios yra išsklaidytos stratifikuotomis sferomis ar begaliniais cilindrais. Mie teorija yra naudojama apibūdinti šiam sprendimų ir metodų rinkiniui. Mie sklaida vertina situacijas, kai išsklaidytų dalelių dydis yra sulyginamas su šviesos bangos ilgiu [108]. Šios sklaidos metu dalelių sklaidimo fazė labai priklauso nuo pačios dalelės matmenų dėl esamų elektromagnetinių laukų.





3.5 pav. Rayleigh'o ir Mie sklaida [109].

Mie sprendimas yra begalinės daugiapolių poliarizacijos plėtimosi sferinėje terpėje serijos, atsirandančios dėl kritimo bangos. Tokios poliarizacijos elektrinis ir magnetinis laukas gali būti išreikštas begalinės eilės pavidalu, kai kiekvienas elementas parodo vienos tam tikros daugiapolių išsiplėtimo tvarkos indėlį. Bet kuria kryptimi sklindančią galią galima apskaičiuoti remiantis ta kryptimi nukreiptu Pointingo vektoriumi (angl. *Poynting vector*) [110]. Jei laukų  $E$  ir  $H$  išraiška yra žinoma, tada gali būti nustatytas ir Pointingo vektorius. Taigi, žinant  $E$  ir  $H$  išraiškas, dalelės skerspjūvį galima nustatyti panaudojant šias išraiškas bet kuriai konkrečiai kryptiai [108].

Mie klasikinį sprendimą galima apibūdinti 2 parametrais:

- $m$ , lūžio rodiklio dydis ( $n$ ), išsklaidytos šviesos nuo dalelių ir pagrindinės terpės neatitikimas, išreikštas dalelių ir terpės lūžio rodiklių santykiu  $m = n_p / n_{med}$ ;
- $x$ , išsklaidytų dalelių dydžio parametras, kuris yra rutulio dalelių perimetro ( $2\pi a$ , kur  $a$  = spindulys) ir terpėje esančios šviesos bangos ilgio ( $\lambda / n_{med}$ ) santykis,  $x = 2\pi a / (\lambda / n_{med})$  [111].

Bendrasis sklaidos ir absorbcijos skerspjūvis apskaičiuojamas pagal kryptinį skerspjūvį, integruojant vertes visomis kryptimis. Visas sklaidos skerspjūvis nurodomas kaip  $\sigma_s$ , bendras absorbcijos skerspjūvis –  $\sigma_a$ , o bendras ekstinkcijos skerspjūvis –  $\sigma_e$ . Šios vertės gali būti gaunamos kaip kai kurių  $a_n$  ir  $b_n$  koeficientų, gautų iš Maksvelio lygčių sprendinių ribinių sąlygų, vykstant sklaidos procesui, funkcija. Remiantis Mie sprendimu, sklaidos ir ekstinkcijos skerspjūvis, normalizuotas pagal dalelių geometrinį skerspjūvį  $\alpha$  ( $\alpha = \pi d^2 / 4$ ), gali būti išreikštas kaip:

$$\begin{aligned} Q_s &= \frac{\sigma_s}{\alpha} = \frac{2}{x^2} \sum (2n_p + 1) [|a_n|^2 + |b_n|^2]; \\ Q_e &= \sigma_e / \alpha = \frac{2}{x^2} \sum (2n_p + 1) [Re(a_n) + Re(b_n)]; \end{aligned} \quad (6)$$

čia  $x = (2\pi/\lambda)(d/2)$  ir  $d$  – yra dalelės skersmuo, o  $\lambda$  – krintančios bangos ilgis,  $n_p$  – poliarizacijos daugiapolio išsiplėtimo (angl. *multipole expansion*) tvarka, atsirandanti dėl krūvio svyravimo dalelės viduje. Koeficientai  $a_n$  ir  $b_n$  rodo eilės  $n_p$  daugiapolių indėlį [108].

### 3.3.1. Modeliavimo programa „MiePlot“

„MiePlot“ programa buvo sukurta siekiant suteikti paprastą sąsają (kompiuteriams, kuriuose naudojama „Microsoft Windows“) su klasikiniu BHMIE algoritmu, skirtą apskaičiuoti Mie sklaidą nuo sferinių dalelių.

Programoje galima skaičiuoti vienos bangos ilgio sklaidą, plataus spektro (pvz.: saulės) sklaidą ir atmosferoje vykstančius procesus [112].

„MiePlot“ leidžia vartotojui parinkti modeliavimo sąlygas:

- Sklaidančios sferos medžiagą ir ją supančios terpės tipą (pvz.: vanduo ore, stiklas vakuume, metalo nanodalelės vandenyje, ir pan.), susijusius lūžio rodiklio pokyčius, atsižvelgiant į šviesos bangos ilgį;
- Terpės ir sklaidančios medžiagos dispersines lūžio rodiklio kreives (pvz.: vanduo, oras, auksas, sidabras, varis);
- Galimybė naudoti vandens menamas lūžio rodiklio vertes (kompleksinė funkcija);
- Krintančios šviesos spektrą, gautą atliekant įvairius saulės spektro matavimus arba pagrįstą juodo kūno (angl. *black body*) spinduliuote;
- Atliekant skaičiavimus galima nurodyti bangos ilgių ribas, kai naudojami keli bangos ilgiai;
- Rezultatų vidurkinimas nustatytame intervale (pvz.: per  $1^\circ$ ) [112].

Šiame darbe buvo analizuojamos dalelių esančių vandeninėje terpėje sklaidos skerspjūvis („Cext“, „Csca“ ir „Cabs“) ir sklaidos efektyvumas („Qext“, „Qsca“ ir „Qabs“), kaip funkcija nuo bangos ilgio. Naudojantis šia funkcija, sumodeliuotos teorinės dalelių sugerties priklausomybės nuo bangos ilgio.

## 4. Rezultatai

### 4.1. Sidabro nanodalelių sintezė

Sidabro koloidiniai tirpalai buvo paruošti redukuojant  $\text{AgNO}_3$  (99 %, tiekėjas „Sigma Aldrich“) dviem reduktoriais – trinatrio citratu (tiekėjas „Lach-ner“) ir tanino rūgštimi (tiekėjas „Sigma Aldrich“) remiantis [112].

Visos cheminės medžiagos buvo naudojamos be papildomo gryninimo. Sintzei naudotas dejonizuotas vanduo (angl. *Millipore Q*),  $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ . Sintzė atlikta alyvos vonelėje, kaitinant apvaliadugnę kolbą su reakcijos reagentais. Visos sintzės metu vyko intensyvus maišymas magnetine maišykle. Prieš kiekvieną sintzės etapą reakcijos indai buvo valomi 20 min karališkuoju vandeniu ( $\text{HNO}_3$  ir  $\text{HCl}$  mišinys tūrių santykiu 1:3) ir praplaunami distiliuotu vandeniu.

#### 4.1.1. Sidabro užuomazgų sintzė

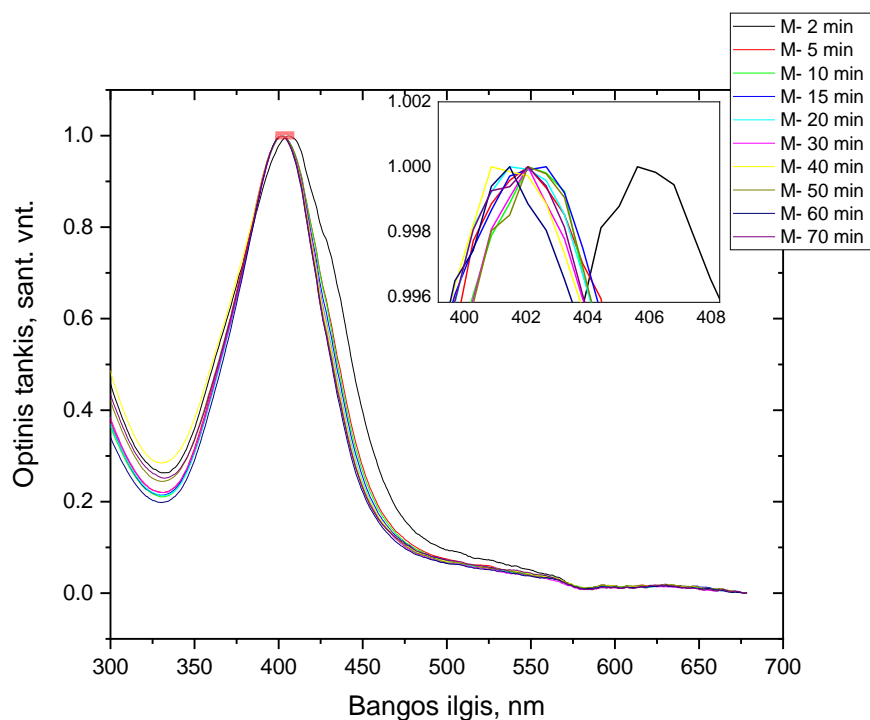
Sidabro užuomazgų sintzė yra pradinis dalelių auginimo žingsnis. Šiam tikslui buvo paruošti vandeniniai 5 mM trinatrio citrato ir 0,1 mM tanino rūgšties bei 25 mM  $\text{AgNO}_3$  tirpalai. 100 ml dejonizuoto vandens su trinatrio citratu (5 mM) ir tanino rūgštimi (0,1 mM) 15 minučių kaitinama intensyviai maišant. Tirpalui pasiekus virimo temperatūrą, įlašinama 1 ml 25 mM  $\text{AgNO}_3$ , tirpalo spalva iš karto tampa geltona. Gautas sidabro užuomazgų tirpalas yra atvėsintas iki kambario temperatūros ir centrifuguojamas (8000 g, 15 min). Centrifugavimo metu užuomazgos nusėda mėgintuvėlio dugne. Atskyrus daleles, jos disperguojamos 2,5 mM trinatrio citrato tirpale. 3 lentelėje pateiktos sidabro nanodalelių užuomazgų formavime naudotų medžiagų koncentracijos. Visais atvejais buvo keičiama tik tanino rūgšties koncentracija, o sidabro nitrato ir trinatrio citrato koncentracijos išlaikytos pastovios.

**3 lentelė.** Sidabro užuomazgų sintzei naudotų tirpalų koncentracijos.

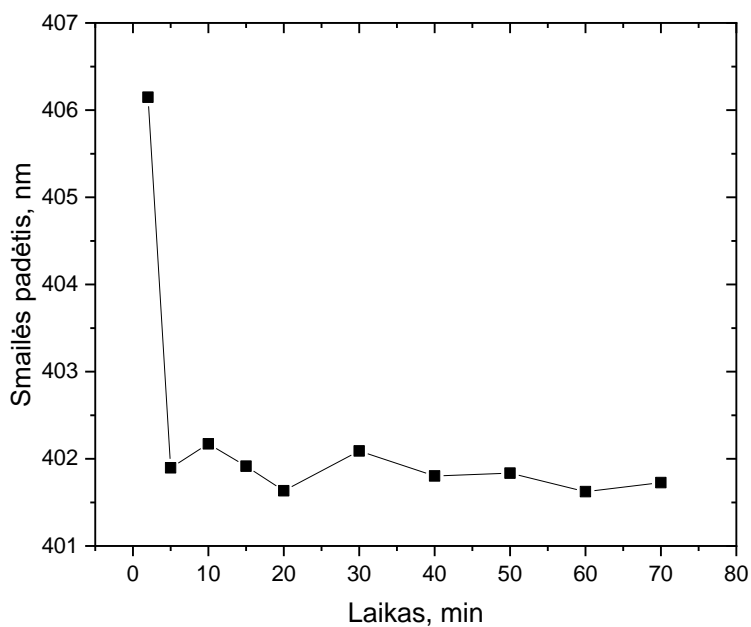
Pirmtako sintzė (100 ml)	S1	S2	S3	S4
Konc. TA	0,0125 mM	0,1 mM	0,5 mM	0,75 mM
Konc. TC	5 mM	5 mM	5 mM	5 mM
Konc. $\text{AgNO}_3$	1 ml 25 mM	1 ml 25 mM	1 ml 25 mM	1 ml 25 mM

Sidabro nanodariniams, dėl lokalaus plazmonų rezonanso, būdinga selektyvi sugertis matomos šviesos srityje, todėl sidabro užuomazgų susidarymo patvirtinimui buvo atlikti UV-VIS spektroskopijos matavimai. Atliekant pirmąją sintzė (S1) buvo įvertinta ar užuomazgų dydžiui turi įtakos reakcijos terpės kaitinimo trukmė po  $\text{AgNO}_3$  įlašinimo. Spektrai buvo registruojami sintzei vykstant 2-70 min kas 5-10 min, išskyrus pirmojo mėginio ties 2 min riba rezultatus, nebuvo pastebėta didelių smailės padėties pokyčių (4.1 pav.). Galime spręsti, jog dalelių dydis viso proceso metu kito nežymiai. 4.2 pav. pateikta smailių padėtis skirtingais sintzės laiko momentais. Iš šio grafiko matoma, kad smailės padėtis kinta nežymiai. Galima teigti, jog visos sintzės metu, dalelių dydis išlieka panašus. Įvertinus šiuos duomenis, kitose užuomazgų sintzėse, terpė buvo kaitinama 30 minučių. Keičiant tanino rūgšties koncentraciją, skirtinga sparta vyksta užuomazgų formavimasis ir galima suformuoti skirtingo dydžio užuomazgas. S1-S4 užuomazgų sugerties spektrai pateikti 4.3 paveiksle. Pastebėta, jog didinant tanino rūgšties koncentraciją, sugerties smailė slenkasi į ilgesnį

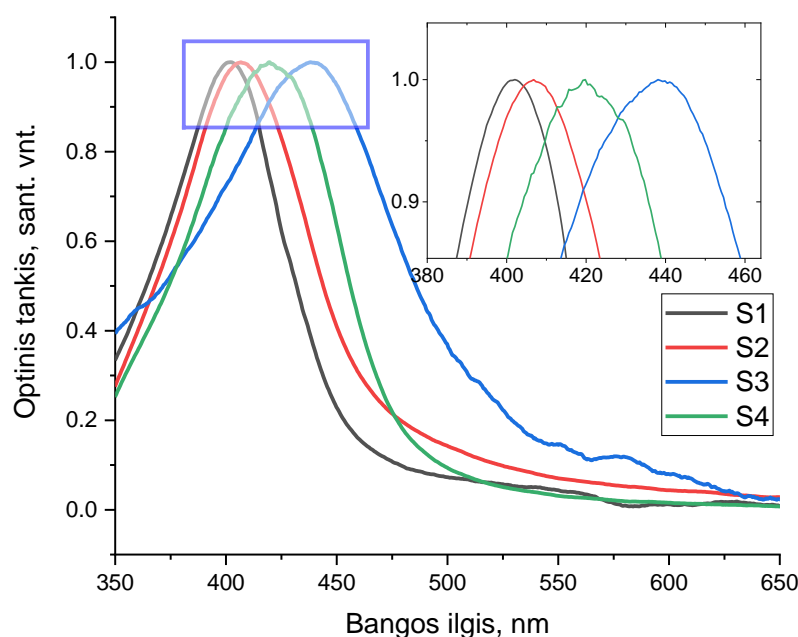
bangų sritį, galime teigti, kad dalelės didėja. Verta paminėti, kad sugerties smailė pasislinko į ilgesnių bangos ilgių pusę kai tanino rūgšties koncentracija buvo 0,5 mM nei tuo atveju kai tanino rūgšties koncentracija buvo 0,75 mM. Tolimesniame etape šios užuomazgos buvo naudojamos nanodalelių sintezei (auginimui).



4.1 pav. Sidabro užuomazgų S1 sugerties spektro kitimas ilginant tirpalo kaitinimo laiką.



4.2 pav. Sidabro užuomazgų S1 sugerties smailės padėties kitimas ilginant terpės kaitinimo laiką.



**4.3 pav.** Sidabro užuomazgų sugerties kitimas keičiant tanino rūgšties koncentraciją: S1 – 0,0125 mM, S2 – 0,1 mM, S3 – 0,5 mM, S4 – 0,75 mM.

#### 4.1.2. Sidabro nanodalelių augimas

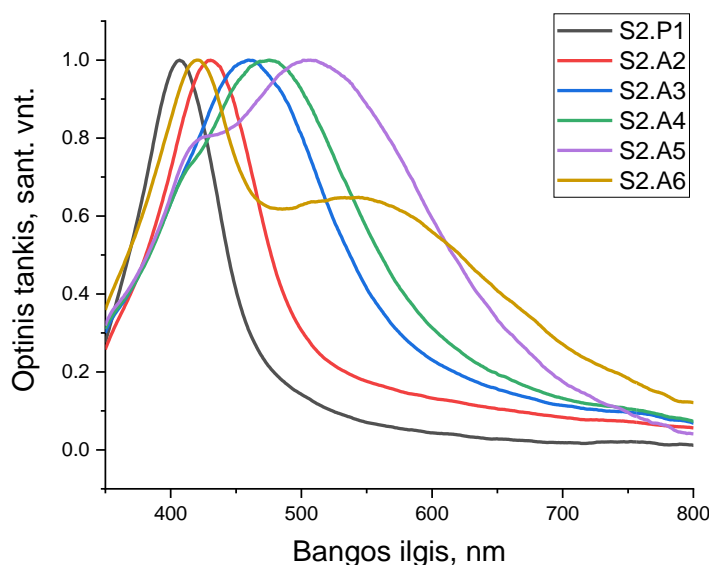
Atskyrus sidabro dalelių užuomazgas buvo atliekamas dalelių auginimas. Į kolbą įpilama 36 ml vandens ir 0,5 ml sidabro užuomazgų. Tirpalas intensyviai maišomas ir kaitinamas iki 90°C, po to sulašinama 0,5 ml trinatrio citrato (25 mM), 1,5 ml tanino rūgšties (2,5 mM) ir 1 ml AgNO<sub>3</sub> (25 mM). Tirpalas yra kaitinamas apie 25 min. Pasibaigus sintezės laikui, tirpalas ataušinamas ir centrifuguojamas (8000 g, 15 min.). Kaip ir Ag užuomazgų atveju, po centrifugavimo, Ag nanodalelės nusėda mėgintuvėlio dugne, pašalinus tirpalą jos praskiedžiamos su 0,5 ml trinatrio citrato (2,5 mM). Visi išvardinti auginimo žingsniai apibūdina vieną auginimo procesą. Norint suformuoti didesnes monodispersines daleles, paskutinio auginimo proceso metu gautos dalelės yra naudojamos sekančiame auginimo procese. Procesas kartojamas tiek kartų kol gaunamas norimas dalelių dydis. Šiuo atveju auginimo procesas buvo kartojamas 3-5 kartus. Keičiant kiekviename auginimo etape išgautą šių Ag nanodalelių kiekį, galima kontroliuoti užuomazgų koncentraciją bei jų augimo greitį. 4 lentelėje pateikti sintezėje naudotų medžiagų koncentracijos ir kiekiai.

**4 lentelė.** Sidabro nanodalelių auginimui naudotų medžiagų koncentracija ir kiekis.

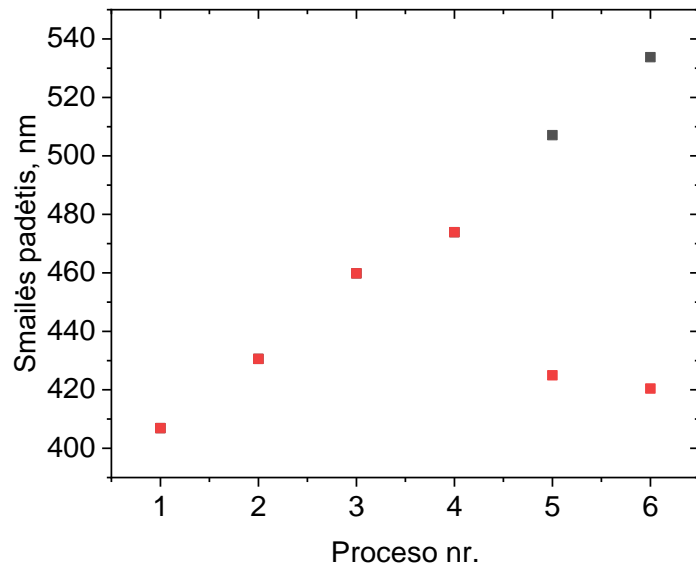
<b>Auginimas (36 ml)</b>	Konc. TA	0,1 mM (1,5 ml 2,5 mM)
	Konc. TC	0,33 mM (500 µl, 25mM)
	Konc. AgNO <sub>3</sub>	1 ml, 25mM

5.4 pav. pavaizduoti sidabro nanodarinių, augintų iš S2 užuomazgų, sugerties spektrai, kurių smailės atitinkamai yra ties 407 nm, 430 nm, 459 nm, 475 nm, 505 nm ir 421–543 nm. Iš sugerties spektrų

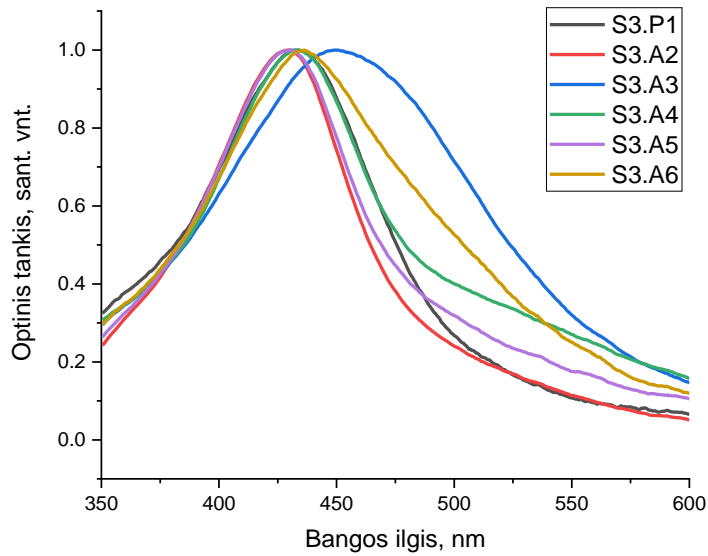
galima pastebėti, jog smailės padėtis slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę, kas leidžia teigti, jog dalelių dydis didėja skirtingais sintezės etapais. Grafikuose sintezės auginimo etapai žymimi A. Ties 5 auginimo žingsniu, sugerties smailėje pradeda ryškėti „kupra“ ties 405 nm kuri nusako kvadrupolinį sidabro nanodarinių rezonansą. 4.6 pav. pavaizduoti sidabro nanodarinių, augintų iš S3 užuomazgų, sugerties spektrai, kurių smailės atitinkamai yra ties 433 nm, 435 nm, 451 nm, 433 nm, 429 nm ir 426 nm. Iš esamų sugerties spektrų matome netolygų smailių padėčių pasiskirstymą. Galime spręsti, kad skirtingais sintezės etapais dalelių dydis keičiasi. 4.8 pav. pavaizduoti S4 bandinių sugerties spektrai, kurių smailės atitinkamai yra ties 420 nm, 439 nm, 428 nm ir 418 nm. Iš esamų sugerties spektrų galime pastebėti, kad kaip ir su S3 bandiniais, smailių padėtis S4 bandiniuose kinta netolygiai, kas nusako skirtingą dalelių dydį skirtinguose sintezės etapuose. Galima pastebėti, jog S4.P1 ir S4.A4 smailės yra toje pačioje padėtyje. Taip galėjo atsitikti, nors ir smailės viršūnė lieka toje pačioje padėtyje, tačiau dalelių šonai keičiasi. Lyginat su užuomazgomis S4.P1, S4.A4 turi platesnę uodegą, rodančią, kad tirpale yra ir didesnių nanodarinių lyginant su pirmtako spektru. 4.5, 4.7 ir 4.9 pav. pavaizduoti S2–S4 sintezių sugerties smailių kitimai skirtinguose auginimo procesuose. Iš grafiko galime matyti, kad tolygus nanodalelių didėjimas pastebimas S2 auginimo metu. Grafike galime matyti, jog smailė slenkasi į ilgesnių bangos ilgių pusę kiekvieno auginimo proceso metu, tačiau A5 ir A6 reikia vertinti ir išryškėjusią antrą smailę kuri yra trumpesnių bangos ilgių intervale. Susidaręs netolygus nanodalelių dydžių kitimas S3 ir S4 sintezių metu galėjo susidaryti dėl netolygaus nanodalelių nusėdimo tirpale, kurios yra paaimamos ir naudojamos tolimesniems auginimams.



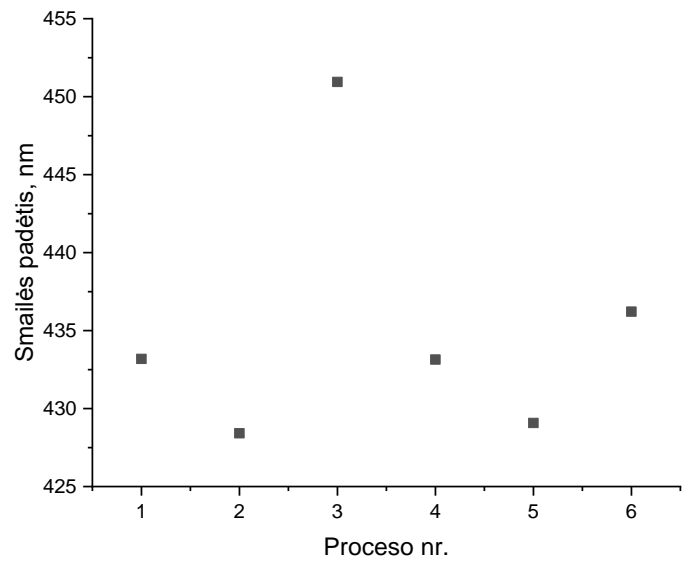
**4.4 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S2 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.



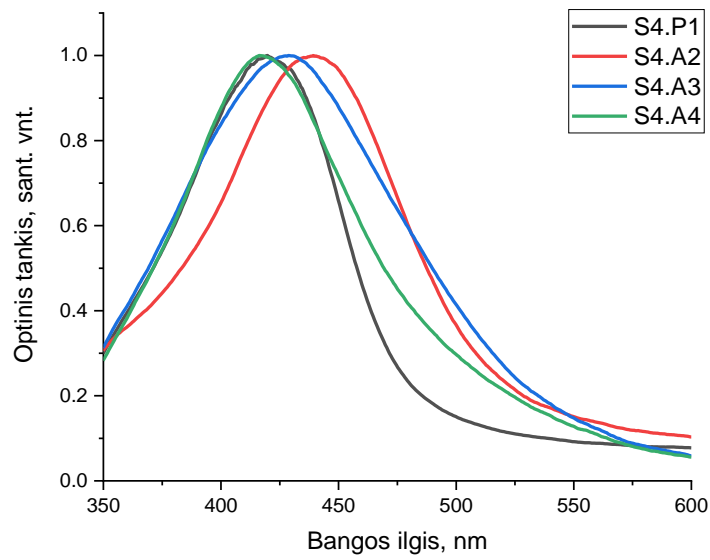
**4.5 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S2 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose augimo procesuose.



**4.6 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S3 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.

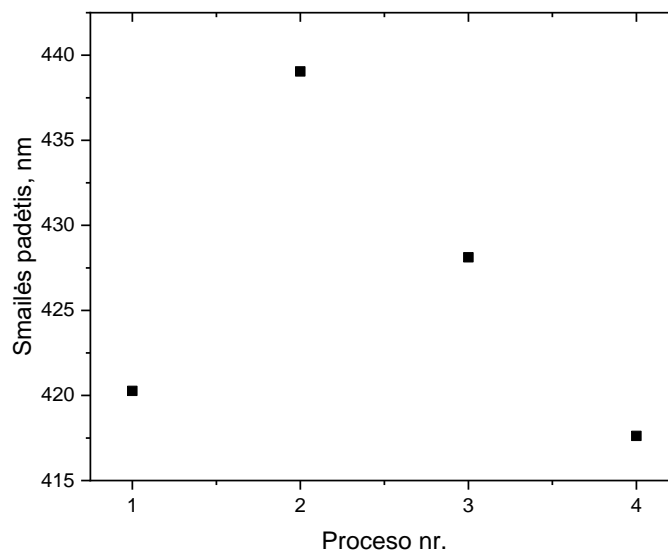


**4.7 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose auginimo procesuose.



**4.8 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas UV-VIS sugerties spektrai.





**4.9 pav.** Sidabro nanodalelių išaugintų naudojant S4 užuomazgas sugerties smailės kitimas skirtinguose auginimo procesuose.

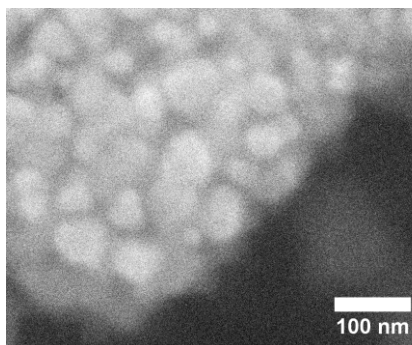
#### 4.2. Dalelių dydžių skirstinio nustatymas

Dalelių, susidariusių sintezės metu, dydžių įvertinimui atlikta SEM analizė, o SEM vaizdų analizė atlikta „ImageJ“ programa.

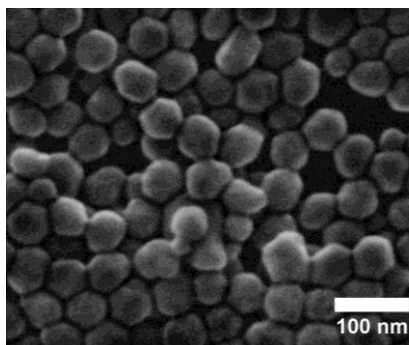
SEM vaizdų analizė (4.10 pav.) parodė, jog susintetintos dalelės yra sferinės formos. Tokiu atveju, analizuojant „ImageJ“ programa, buvo sudaryti dalelių dydžio skirstiniai, kurie pateikti kartu 4.10 pav. S2 sintezės metu gautų darinių vidutinis skersmuo ir standartiniai nuokrypiai yra  $11,4 \pm 2,9$  nm (S2.P1),  $33,1 \pm 3,5$  nm (S2.A2),  $34,1 \pm 3,9$  nm (S2.A3),  $53,4 \pm 6,7$  nm (S2.A4),  $64,9 \pm 6,1$  nm (S2.A5) ir  $73,8 \pm 6,8$  nm,  $18,6 \pm 6,9$  nm (S2.A6) (atitinkamai a-f 4.11 pav.). Nuotraukų analizė parodė, jog susidariusios sidabro nanodalelės yra gana vienodos ir monodispersiškos (standartinis nuokrypis neviršija 6,9 nm), dauguma atvejų galima išskirti vieną vyraujančią dalelių dydį. Verta paminėti, jog S2.A4 ir S2.A6 bandiniuose egzistuoja dviejų skirtingų dydžių dalelės. S2.A4 atveju dalelių dydis kinta siaurame intervale nuo 35 iki 55 nm, S2.A6 atveju galima aiškiai išskirti dvi dalelių frakcijas: labai mažų (~10 nm skersmuo) ir didelių (~74 nm). Šiuo atveju galima teigti, jog galimai buvo per trumpas centrifugavimo laikas ir dėl to neatsiskyrė mažesnių dalelių frakcija arba sintezės laikas buvo nepakankamas, kad dalelės spėtų užaugti iki vienodo dydžio. 4.11 pav. pavaizduoti S3 sintezės SEM vaizdai ir dalelių dydžio (skersmens) pasiskirstymas. Iš pateiktų vaizdų matoma, jog šiuo atveju taip pat susintetintos sferinės nanodalelės. Šių mėginių vidutinis skersmuo ir standartiniai nuokrypiai buvo  $26,4 \pm 20$  nm (S3.A2),  $34,6 \pm 22$  nm (S3.A3),  $36,6 \pm 19$  nm (S2.A4),  $33,1 \pm 24$  nm (S2.A5) (atitinkamai a-d 4.11 pav.). Nuotraukų analizė parodė, jog susidariusios S3 sidabro nanodalelės yra gana vienodos ir monodispersiškos, dauguma atvejų galima išskirti vieną vyraujančią dalelių dydį. 4.12 pav. pateikti skersmens dydžių skirstiniai. Iš grafiko galime matyti, kad tik S2 metu nanodalelės parodė matmenų didėjimą. S3 atveju, pastebimas nepastovus nanodalelių dydžio kitimas. Taip galėjo atsitikti dėl netolygaus dalelių nusėdimo tirpale. Tokiu atveju, šios nanodalelės buvo paimamos tolesniam dalelių auginimui ir buvo išaugintos skirtingos formos

nanodalelės. Patekti S4 duomenys grafike yra numanomi, buvo atsižvelgiama į esamų smailių padėtis bei prieš tai nustatytų dalelių dydžius, parenkant optimaliausius rezultatus.

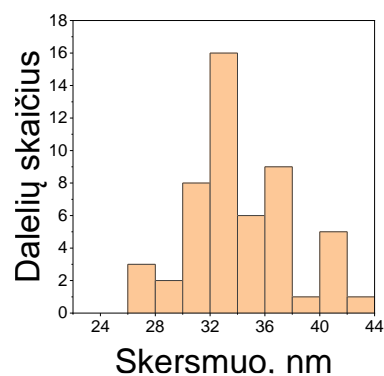
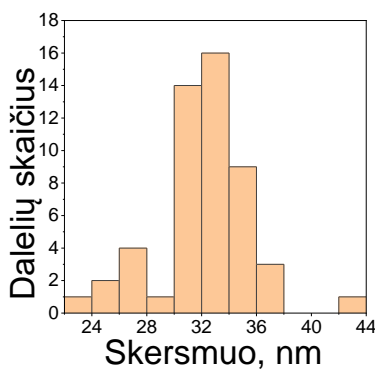
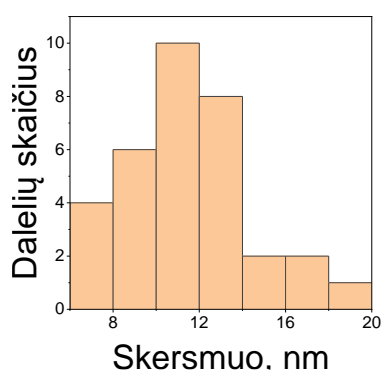
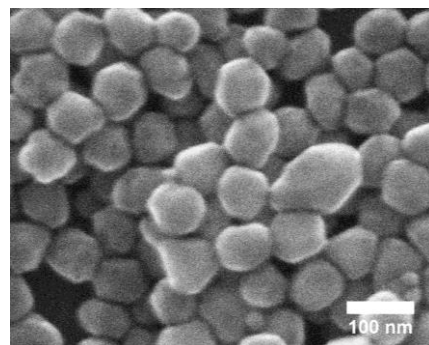
a) S2.P1



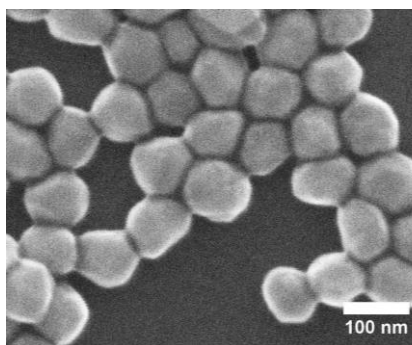
b) S2.A2



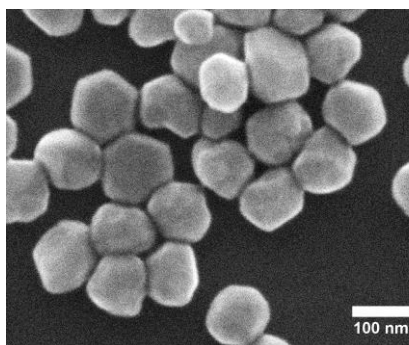
c) S2.A3



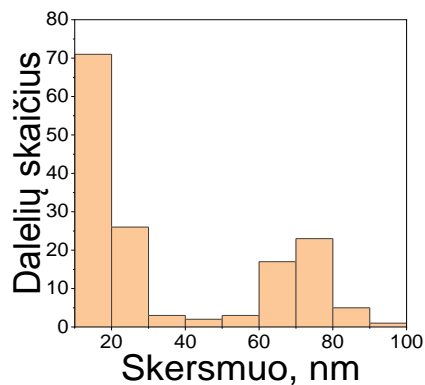
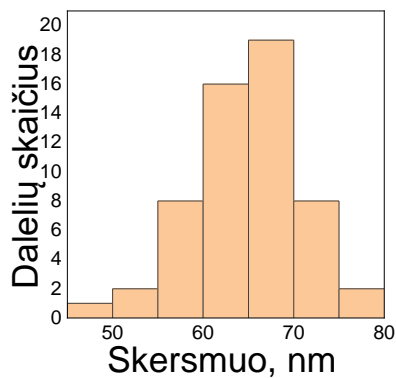
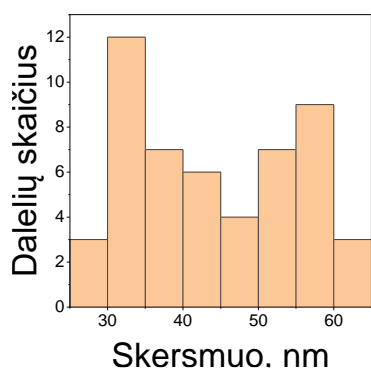
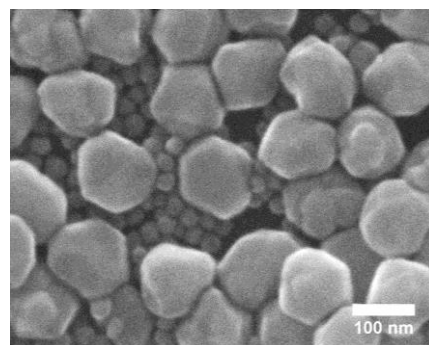
d) S2.A4



e) S2.A5



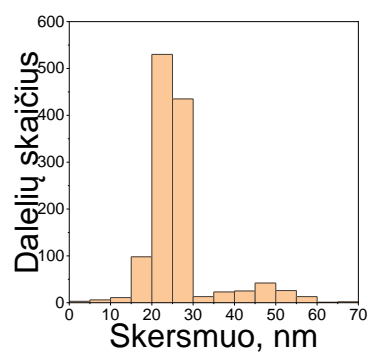
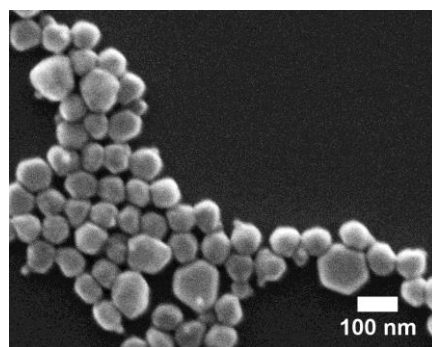
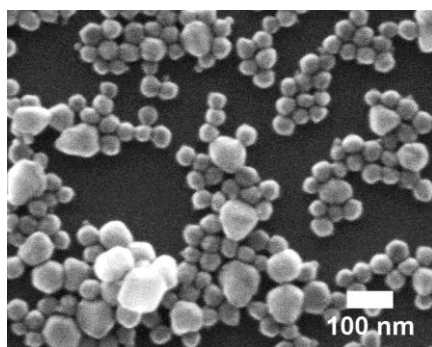
f) S2.A6



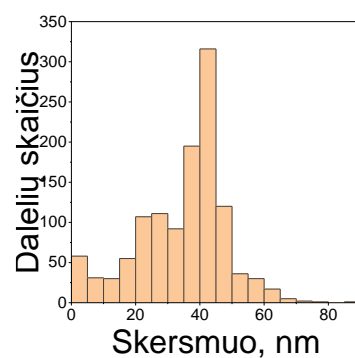
4.10 pav. Skirtingais S2 sintezės etapais gautų dalelių SEM nuotraukos ir skersmens dydžių skirstiniai.

a) S3.A2

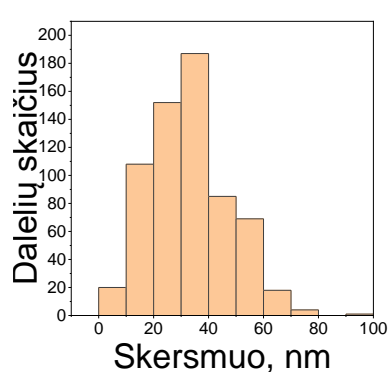
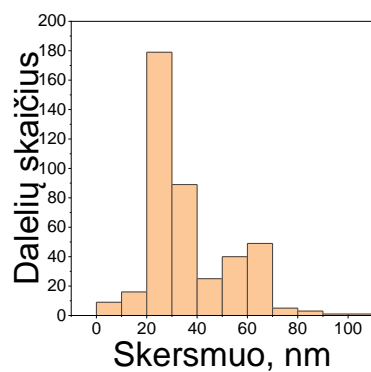
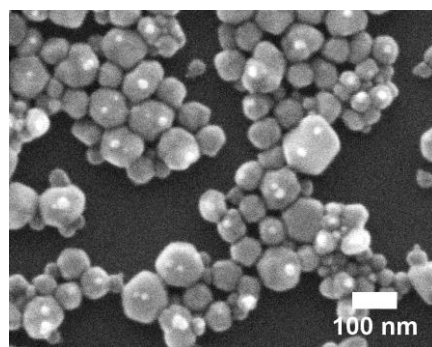
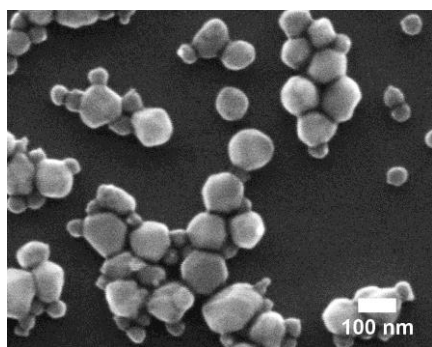
b) S3.A3



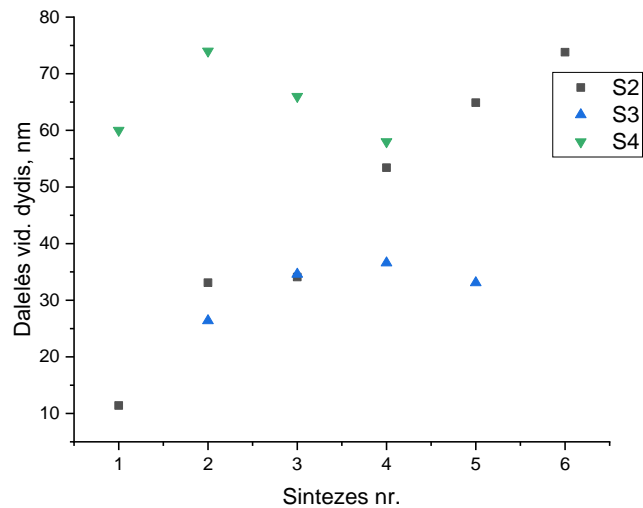
c) S3.A4



d) S3.A5



4.11 pav. Skirtingais S3 sintezės etapais gautų dalelių SEM nuotraukos ir skersmens dydžių skirstiniai.



**4.12 pav.** Dalelių vidutinio dydžio kitimas naudojant skirtingą tanino rūgšties koncentraciją užuomazgų formavimo metu (S2- 0,1 mM, S3 - 0,5 mM, S4 – 0,75 mM). S2 ir S3 dydžiai nustatyti iš SEM analizės, S4 – teorinio modeliavimo.

Žemiau pateiktoje lentelėje apibendrinami SEM analizės, UV-VIS ir modeliavimo rezultatai.

**5 lentelė.** Vidutinis dalelių skersmuo, eksperimentinės ir sumodeliuotos UV-VIS sugerties smailių padėtys.

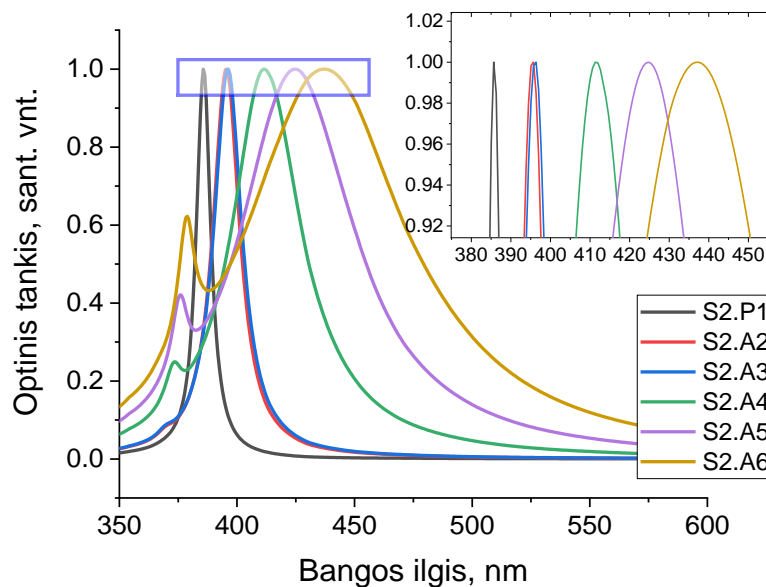
Bandinio pav.	Užuomazgos	Dalelių vid. skersmuo d, nm	Smailės padėtis, nm	Sumodeliuota smailės padėtis, nm
S2.P1	S2	11,4 ± 2,9	407	385,6
S2.A2		33,1 ± 3,5	431	395,7
S2.A3		34,1 ± 3,9	460	396,4
S2.A4		53,4 ± 6,7	474	411,3
S2.A5		64,9 ± 6,1	425-507	424,8
S2.A6		18,6 ± 6,9, 73,8 ± 6,8	420-534	437,2
S3.P1	S3		433	
S3.A2		26,4 ± 20	428	392,4
S3.A3		34,6 ± 22	451	397,3
S3.A4		36,6 ± 19	433	398,7
S3.A5		33,1 ± 24	429	396,3
S3.A6			426	
S4.P1	S4	60*	420	420,8
S4.A2		74*	439	438,9
S4.A3		66*	428	428

S4.A4		58*	418	418,3
-------	--	-----	-----	-------

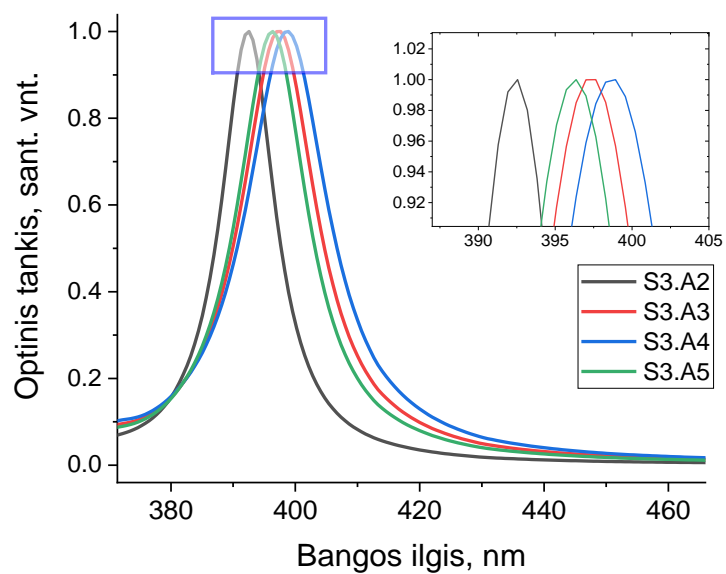
\* – dalelių dydis nustatytas iš teorinių skaičiavimų MiePlot programa.

### 4.3. Teorinis sugerties spektrų modeliavimas

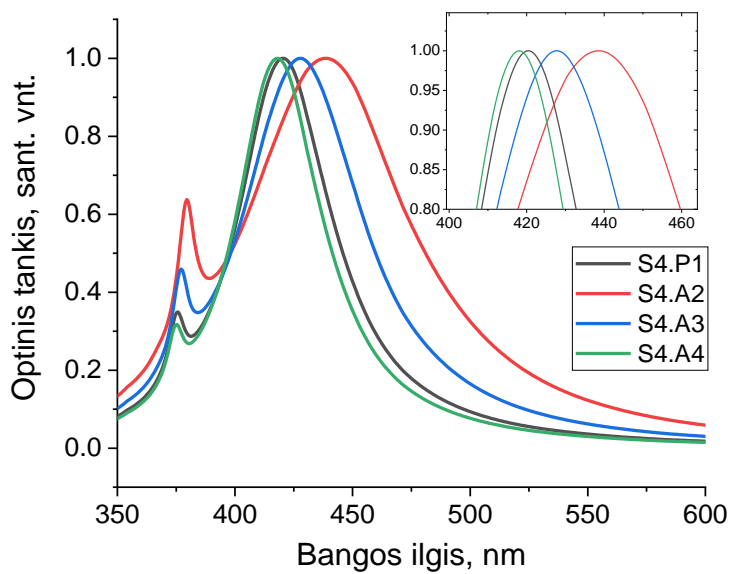
Iš SEM vaizdų analizės nustatyti dalelių dydžiai buvo panaudoti skaičiuojant teorinius sugerties spektrus „MiePlot“ programa. Rezultatai pateikti 5.13 paveiksle. Šiame grafike smailės yra atitinkamai ties 386 nm, 396 nm, 396 nm, 411 nm, 425 nm, 437 nm. Lyginat teorinius (4.13 pav.) ir eksperimentinius (4.4 pav.) S2 rezultatus galima pastebėti, jog S2.P1, S2.A2 ir S2.A3 smailės yra siauresnės bei kur kas arčiau viena kitos nei eksperimentiniuose rezultatuose. Skirtingai nei šios smailės, S2.A4, S2.A5 ir S2.A6 rodo platesnį dalelių dydžių pasiskirstymą, kaip ir papildomas smailes ties 380 nm. Iš to galime spręsti, jog teoriniuose skaičiavimuose reikia naudoti ne vien vidutinę dalelių dydžio vertę, bet įvertinti ir kitų dydžių įtaką galutiniam sugerties spektrui. Sumodeliuoti teoriniai spektrai, nustatyti iš S3 SEM vaizdų, pateikti 5.14 paveiksle. Šiame grafike smailės yra atitinkamai ties 392 nm(S3.A2), 397 nm(S3.A3), 399 nm(S3.A4), 396 nm(S3.A5). Lyginat teorinius (4.14 pav.) ir eksperimentinius (4.6 pav.) rezultatus galime pastebėti, jog S2.A3, A4 ir A5 smailės yra nutolusios nuo A2 smailės ir yra arčiau viena kitos nei eksperimentiniuose duomenyse. 4.15 pav. pavaizduoti S4 sintezės teoriniai sugerties spektrai, kurie buvo sumodeliuoti naudojant išmatuotus optinius spektrus (nustatyta sugerties smailės padėtis). Keičiant dalelių dydį buvo sumodeliuoti spektrai atitinkantys nustatytas sugerties smailės padėtis. Sumodeliuotuose spektruose galime išvelgti papildomas smailes ties 375 nm, kas leidžia manyti, kad eksperimentiniuose tirpaluose turėtų susidaryti skirtingų matmenų dalelės.



4.13 pav. Sumodeliuoti S2 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.



4.14 pav. Sumodeliuoti S3 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.



4.15 pav. Sumodeliuoti S4 sintezės UV-VIS sugerties spektrai.

## Išvados

1. Nustatyta, kad monodispersiškas sidabro nanodaleles galima susintetinti dviejų etapų sinteze: suformuojant užuomazgas, kurių dydį galima keisti priklausomai nuo tanino rūgšties koncentracijos, ir po to užuomazgas naudoti didesnių dalelių auginimui.
2. Ištyrus sidabro užuomazgų formavimosi kinetiką nustatyta, jog stabilios sidabro užuomazgos susiformuoja po 20-30 minučių (praktiškai nekinta plazmonų rezonanso padėtis). Pritaikius sidabro nanodarinių sintezės, naudojant užuomazgas, metodą buvo susintetintos monodispersiškos sidabro nanodalelės, kurių skersmuo kito nuo 11 nm iki 74 nm (standartinis nuokrypis siekė 2,9 – 6,9 nm). Didinant tanino rūgšties koncentraciją nuo 0,0125 mM iki 0,75 mM, suformuotos didesnės sidabro užuomazgos, kadangi paviršiaus plazmonų rezonanso smailė pasislinko į ilgesnių bangos ilgių pusę nuo 402 nm iki 433 nm.
3. Pradinis užuomazgų dydis bei naudojama tanino rūgšties koncentracija lemia ir auginamų nanodarinių dydį. Iš SEM analizės nustatyta, jog, naudojant mažesnę tanino rūgšties koncentraciją (S2), skirtinguose auginimo etapuose gauti didesni dariniai, lyginant su procesu, kai buvo naudota didesnė tanino rūgšties koncentracija (S3).
4. Ištyrus suformuotų koloidinių tirpalų optines savybes, buvo nustatyta, jog visais atvejais buvo suformuotos sidabro nanodalelės, nes užregistruotas sidabro nanodariniams būdingas sugerties spektras matomos šviesos diapazone 430 nm – 543 nm intervale. Smailių padėtis kito priklausomai nuo nanodalelių auginimo etapo, kas leido iš dalies spręsti ir apie susidariusių nanodalelių dydį. Atlikus modeliavimą Mie sklaidos metodu ir lyginant eksperimentinius rezultatus buvo įvertintas suformuotų sidabro nanodalelių dydis. Teorinių kreivių plotis buvo žymiai mažesnis, lyginant su eksperimentiniais rezultatais, tačiau SEM analizė patvirtino, jog dalelių dydžių skirstinys yra siauras ir daleles daugeliu atveju galima laikyti monodispersinėmis. Teorinis modelis neįvertina, jog dalelės turi stabilizuojantį apvalkalą, kuris taip pat turi įtakos optiniam spektrui.

## Literatūros sąrašas

1. BATISTA, C.A.S. et al. Nonadditivity of nanoparticle interactions. In *Science (New York, N.Y.)* [interaktyvus]. 2015. Vol. 350, no. 6257, p. 1242477. [žiūrėta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26450215>>.
2. RYCENGA, M. et al. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. In *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 2011. p. 3669–3712. [žiūrėta 2019-12-17]. Prieiga per internetą: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21395318>>.
3. LOISEAU, A. et al. Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. In *Biosensors* [interaktyvus]. [s.l.]: MDPI AG, 2019. [žiūrėta 2019-12-17]. Prieiga per internetą: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6627098/>>.
4. NAKAMURA, S. et al. Synthesis and application of silver nanoparticles (Ag nps) for the prevention of infection in healthcare workers. In *International Journal of Molecular Sciences* [interaktyvus]. 2019. Vol. 20, no. 15. Prieiga per internetą: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6695748/>>.
5. CANDELORO, P. et al. Nanoparticle microinjection and Raman spectroscopy as tools for nanotoxicology studies. In *Analyst* [interaktyvus]. 2011. Vol. 136, no. 21, p. 4402–4408. [žiūrėta 2019-12-17]. . Prieiga per internetą: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/an/c1an15313g>>.
6. FAN, M. - BROLO, A.G. Silver nanoparticles self assembly as SERS substrates with near single molecule detection limit. In *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2009. Vol. 11, no. 34, p. 7381–7389. [žiūrėta 2019-12-17]. . Prieiga per internetą: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cp/b904744a/unauth>>.
7. CHAN, T.Y. et al. SERS Detection of Biomolecules by Highly Sensitive and Reproducible Raman-Enhancing Nanoparticle Array. In *Nanoscale Research Letters* [interaktyvus]. 2017. Vol. 12, p. 0–7. Prieiga per internetą: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28494572>>.
8. DEVI, H.S. - SINGH, T.D. Iron oxide nanoparticles synthesis through a benign approach and its catalytic application. In *Perspectives in Science* [interaktyvus]. 2016. Vol. 8, p. 287–289. [žiūrėta 2019-12-18]. . Prieiga per internetą: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213020916300763>>.
9. HUANG, X. et al. One-step room-temperature synthesis of Au@Pd core-shell nanoparticles with tunable structure using plant tannin as reductant and stabilizer. In *Green Chemistry* [interaktyvus]. 2011. Vol. 13, no. 4, p. 950–957. [žiūrėta 2019-12-18]. . Prieiga per internetą: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/gc/c0gc00724b>>.
10. CHOWDHURY, S. et al. Diffusive vs explosive reaction at the nanoscale. In *Journal of Physical Chemistry C* . 2010. Vol. 114, no. 20, p. 9191–9195. .
11. GAO, F. - GU, Z. Melting temperature of metallic nanoparticles. In *Handbook of Nanoparticles* . [s.l.]: Springer International Publishing, 2015. p. 661–690. ISBN 9783319153384.
12. BAKER, C. et al. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. In *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* . 2005. Vol. 5, no. 2, p. 244–249. .
13. KHAN, I. et al. [s.l.]: Elsevier B.V., 2019. .
14. KLAUS, T. et al. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. In *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* [interaktyvus]. 1999. Vol. 96,



- no. 24, p. 13611–4. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10570120>>.
15. KONISHI, Y. et al. Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae*. In *Journal of Biotechnology* [interaktyvus]. 2007. Vol. 128, no. 3, p. 648–653. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17182148>>.
16. WILLNER, I. et al. Growing Metal Nanoparticles by Enzymes. In *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2006. Vol. 18, no. 9, p. 1109–1120. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200501865>>.
17. N., V. et al. *Materials Letters*. . 2007. 1413-1418 p.
18. AHMAD, N. et al. Biosynthesis of Silver Nanoparticles from *Desmodium triflorum*: A Novel Approach Towards Weed Utilization. In *Biotechnology research international* [interaktyvus]. 2011. Vol. 2011, p. 454090. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21350660>>.
19. SHANKAR, S.S. et al. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. In *Nature Materials* [interaktyvus]. 2004. Vol. 3, no. 7, p. 482–488. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15208703>>.
20. KIM, B.Y.S. et al. Nanomedicine. In *New England Journal of Medicine* [interaktyvus]. 2010. Vol. 363, no. 25, p. 2434–2443. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21158659>>.
21. KYRIACOU, S. V. et al. Using Nanoparticle Optics Assay for Direct Observation of the Function of Antimicrobial Agents in Single Live Bacterial Cells †. In *Biochemistry* [interaktyvus]. 2004. Vol. 43, no. 1, p. 140–147. [žiūrēta 2018-12-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14705939>>.
22. KYRIACOU, S. V. et al. Using Nanoparticle Optics Assay for Direct Observation of the Function of Antimicrobial Agents in Single Live Bacterial Cells †. In *Biochemistry* [interaktyvus]. 2004. Vol. 43, no. 1, p. 140–147. [žiūrēta 2019-01-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14705939>>.
23. GRIFONI, M. - HÄNGGI, P. Driven quantum tunneling. In *Physics Report* . 1998. Vol. 304, no. 5–6, p. 229–354. .
24. LUO, Y. et al. Van der Waals interactions at the nanoscale: The effects of nonlocality. In *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* . 2014. Vol. 111, no. 52, p. 18422–18427. .
25. BANERJEE, R. - MAJHI, B.R. Quantum tunneling beyond semiclassical approximation. In *Journal of High Energy Physics* [interaktyvus]. 2008. Vol. 2008, no. 6, p. 095–095. Prieiga per internetą: <<http://stacks.iop.org/1126-6708/2008/i=06/a=095?key=crossref.191c5c9ee28df5a2510e9ca6f6829a23>>.
26. WHITE, R.J. et al. [s.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2009. .
27. FENG, B. et al. Prediction of size effect on thermal conductivity of nanoscale metallic films. In *Thin Solid Films* . 2009. Vol. 517, no. 8, p. 2803–2807. .
28. BØGGILD, P. et al. Scanning nanoscale multiprobes for conductivity measurements. In *Review of Scientific Instruments* [interaktyvus]. 2000. Vol. 71, no. 7, p. 2781–2783. [žiūrēta 2020-05-20]. . Prieiga per internetą: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1150692>>.

29. LIANG, L.H. - LI, B. Size-dependent thermal conductivity of nanoscale semiconducting systems. In *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* . 2006. Vol. 73, no. 15, p. 153303. .
30. Gold Nanoparticles: Optical Properties – nanoComposix. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-20]. Prieiga per internetą: <<https://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>>.
31. Gold Nanoparticles: Properties and Applications | Sigma-Aldrich. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-20]. Prieiga per internetą: <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>>.
32. KUMAR, S.S. et al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. In *International Nano Letters* . 2013. Vol. 3, no. 1, p. 1–6. .
33. MOHAN BHAGYARAJ, S. - OLUWAFEMI, O.S. Nanotechnology: The Science of the Invisible. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials* . [s.l.]: Elsevier, 2018. p. 1–18. .
34. KUMBHAKAR, P. et al. Optical Properties of Nanoparticles and Nanocomposites. In *Journal of Nanomaterials* [interaktyvus]. 2014. Vol. 2014, p. 181365. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1155/2014/181365>>.
35. SKRABALAK, S.E. et al. Gold nanocages: Synthesis, properties, and applications. In *Accounts of Chemical Research* . 2008. Vol. 41, no. 12, p. 1587–1595. .
36. OAKE, A. et al. Understanding Surface Characteristics of Nanoparticles. In *Surface Modification of Nanoparticles for Targeted Drug Delivery* . [s.l.]: Springer International Publishing, 2019. p. 1–17. .
37. BANTZ, C. et al. The surface properties of nanoparticles determine the agglomeration state and the size of the particles under physiological conditions. In *Beilstein Journal of Nanotechnology* . 2014. Vol. 5, no. 1, p. 1774–1786. .
38. AN, L. et al. Effect of nanoparticle size on the mechanical properties of nanoparticle assemblies. In *Nanoscale* . 2019. Vol. 11, no. 19, p. 9563–9573. .
39. GUO, D. et al. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. In *Journal of Physics D: Applied Physics* [interaktyvus]. 2014. Vol. 47, no. 1, p. 13001. Prieiga per internetą: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/47/1/013001>>.
40. MARADUDIN, A.A. Introduction: Plasmonics and its building blocks. In *Handbook of Surface Science* . [s.l.]: Elsevier B.V., 2014. p. 1–36. .
41. WEI, X.Z. - MULVANEY, P. Optical properties of strongly coupled plasmonic nanoparticle clusters. In *Handbook of Surface Science* . [s.l.]: Elsevier B.V., 2014. p. 75–108. .
42. KAJIKAWA, K. et al. Chapter 9 Localized surface plasmon resonance enhanced second-harmonic generation. In *Handai Nanophotonics* . [s.l.]: Elsevier, 2006. p. 185–196. .
43. MAYER, K.M. - HAFNER, J.H. [s.l.]: American Chemical Society, 2011. .
44. WILLETS, K.A. - DUYNE, R.P. VAN Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. In [interaktyvus]. 2007. [žiūrėta 2020-05-24]. . Prieiga per internetą: <<http://physchem.annualreviews.org>>.
45. LINIC, S. et al. Catalytic and photocatalytic transformations on metal nanoparticles with targeted geometric and plasmonic properties. In *Accounts of Chemical Research* . 2013. Vol. 46, no. 8, p. 1890–1899. .
46. VIRKUTYTE, J. - VARMA, R.S. Fabrication and visible light photocatalytic activity of a novel Ag/TiO<sub>2</sub>-xN<sub>x</sub> nanocatalyst. In *New Journal of Chemistry* . 2010. Vol. 34, no. 6, p. 1094–1096. .

47. SUBRAMANIAN, V. et al. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> films? In *Journal of Physical Chemistry B* . 2001. Vol. 105, no. 46, p. 11439–11446. .
48. MAEDA, K. et al. Noble-Metal/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core/Shell Nanoparticles as a Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. In *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2006. Vol. 45, no. 46, p. 7806–7809. [žiūrėta 2020-05-20]. . Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200602473>>.
49. MILLER, J.B. Nuclear Quadrupole Resonance Detection of Explosives. In . 2007. p. 157–198. .
50. SELIGER, J. Nuclear Quadrupole Resonance, Theory. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* . [s.l.]: Elsevier, 1999. p. 1672–1680. .
51. Bottom-up and top-down methods of synthesis - Article1000.com. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2018-12-23]. Prieiga per internetą: <<http://article1000.com/bottom-top-methods-synthesis/>>.
52. DHAND, C. et al. Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview. In *RSC Advances* [interaktyvus]. 2015. Vol. 5, no. 127, p. 105003–105037. Prieiga per internetą: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA19388E>>.
53. CAO, W. High energy ball milling process for nanomaterial synthesis. In *Skyspring Nanomaterials, Inc.* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-01-01]. . Prieiga per internetą: <<https://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html>>.
54. Lasis.jpg (972×815). In [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-01-16]. Prieiga per internetą: <<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/25/Lasis.jpg>>.
55. PATRA, J.K. et al. *Green Nanoparticles, Synthesis and Biomedical Applications* [interaktyvus]. . Sud. Jayanta Kumar Patra, Leonardo F. Fraceto, Gitishree Das, ir Estefânia Vangelie Ramos Campos. [s.l.]: Springer International Publishing, 2020. 395 p. ISBN 978-3-030-39245-1.
56. (PDF) Vogel's TEXTBOOK OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS 5th ed - G H Jeffery | prisca anggela - Academia.edu. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-05-28]. Prieiga per internetą: <[https://www.academia.edu/9476156/Vogels\\_TEXTBOOK\\_OF\\_QUANTITATIVE\\_CHEMICAL\\_ANALYSIS\\_5th\\_ed\\_-\\_G\\_H\\_Jeffery](https://www.academia.edu/9476156/Vogels_TEXTBOOK_OF_QUANTITATIVE_CHEMICAL_ANALYSIS_5th_ed_-_G_H_Jeffery)>.
57. IRAVANI, S. et al. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. In *Research in pharmaceutical sciences* [interaktyvus]. 2014. Vol. 9, no. 6, p. 385–406. [žiūrėta 2019-01-21]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26339255>>.
58. WILEY, B. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. In *Chemistry - A European Journal* [interaktyvus]. 2005. Vol. 11, no. 2, p. 454–463. [žiūrėta 2020-04-23]. . Prieiga per internetą: <<http://doi.wiley.com/10.1002/chem.200400927>>.
59. EVANOFF, D.D. - CHUMANOV, G. Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections. In *Journal of Physical Chemistry B* . 2004. Vol. 108, no. 37, p. 13957–13962. .
60. MERGA, G. et al. Redox catalysis on „naked“ silver nanoparticles. In *Journal of Physical Chemistry C* . 2007. Vol. 111, no. 33, p. 12220–12226. .
61. OLIVEIRA, M.M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. In *Journal of Colloid and Interface Science* . 2005. Vol. 292, no. 2, p. 429–435. .
62. Schematic diagram of the „bottom up“ route of metal NP synthesis by a... | Download Scientific Diagram. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą:

- <[https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-bottom-up-route-of-metal-NP-synthesis-by-a-chemical-reduction\\_fig2\\_335864667](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-of-the-bottom-up-route-of-metal-NP-synthesis-by-a-chemical-reduction_fig2_335864667)>.
63. KIM, D. et al. Synthesis of silver nanoparticles using the polyol process and the influence of precursor injection. In *Nanotechnology* [interaktyvus]. 2006. Vol. 17, no. 16, p. 4019–24. [žiūrėta 2020-04-23]. . Prieiga per internetą: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21727531>>.
  64. TOSHIMA, N. - YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - Novel materials for chemical and physical applications. In *New Journal of Chemistry* . 1998. Vol. 22, no. 11, p. 1179–1201. .
  65. PARK, J. et al. [s.l.]: Angew Chem Int Ed Engl, 2007. .
  66. JANA, N.R. et al. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. In *Langmuir* . 2001. Vol. 17, no. 22, p. 6782–6786. .
  67. DANIEL, M.-C. - ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. In *Chemical reviews* . 2004. Vol. 104, no. 1, p. 293–346. .
  68. GUIET, A. et al. A one-pot approach to mesoporous metal oxide ultrathin film electrodes bearing one metal nanoparticle per pore with enhanced electrocatalytic properties. In *Chemistry of Materials* . 2013. Vol. 25, no. 23, p. 4645–4652. .
  69. POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. In *CrystEngComm* . 2015. Vol. 17, no. 36, p. 6809–6830. .
  70. ZHU, T. et al. Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid. In *Langmuir* [interaktyvus]. 2003. Vol. 19, no. 22, p. 9518–9525. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1021/la035157u>>.
  71. PERRAULT, S.D. - CHAN, W.C.W. Synthesis and Surface Modification of Highly Monodispersed, Spherical Gold Nanoparticles of 50–200 nm. In *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 2010. Vol. 132, no. 33, p. 11824. Prieiga per internetą: <<https://doi.org/10.1021/ja105675q>>.
  72. JANA, N.R. et al. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. In *Advanced Materials* . 2001. Vol. 13, no. 18, p. 1389–1393. .
  73. Tannic acid - American Chemical Society. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-03-24]. Prieiga per internetą: <<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/tannic-acid.html>>.
  74. Tannic Acid: Friend or Foe? | Plant ChemCast | Learn Science at Scitable. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-03-24]. Prieiga per internetą: <[https://www.nature.com/scitable/blog/plantchemcast/tannic\\_acid\\_friend\\_or\\_foe/](https://www.nature.com/scitable/blog/plantchemcast/tannic_acid_friend_or_foe/)>.
  75. 1200px-Tannic\_acid.svg.png (1200×1200). In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-03-08]. Prieiga per internetą: <[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/65/Tannic\\_acid.svg/1200px-Tannic\\_acid.svg.png](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/65/Tannic_acid.svg/1200px-Tannic_acid.svg.png)>.
  76. Tannic Acid: Uses, Side Effects, Interactions, Dosage, and Warning. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-217/tannic-acid>>.
  77. DENTINHO, M.T.P. - BESSA, R.J.B. Effect of tannin source and pH on stability of tannin - protein and fibre complexes. In *Revista de Ciências Agrárias* [interaktyvus]. 2016. Vol. 39, no. 1, p. 114–121. [žiūrėta 2020-04-15]. . Prieiga per internetą: <<http://dx.doi.org/10.19084/RCA15062>>.
  78. Tannic acid - DrugBank. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.drugbank.ca/drugs/DB09372>>.

79. TWITCHELL, D.D. et al. Tannic acid prevents angiogenesis in vivo by inhibiting CXCR4/SDF-1 alpha binding in breast cancer cells. In *Cancer Research* . 2004. Vol. 64, no. 7 Supplement. .
80. CHEN, X. et al. Tannic Acid Is an Inhibitor of CXCL12 (SDF-1 $\alpha$ )/CXCR4 with Antiangiogenic Activity. In *Clinical Cancer Research* . 2003. Vol. 9, no. 8. .
81. Trisodium citrate | C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> | ChemSpider. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5989.html>>.
82. Sodium citrate | Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> - PubChem. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-citrate>>.
83. OÖPIK, V. et al. Effects of sodium citrate ingestion before exercise on endurance performance in well trained college runners. In *British Journal of Sports Medicine* [interaktyvus]. 2003. Vol. 37, no. 6, p. 485–489. [žiūrėta 2020-03-28]. . Prieiga per internetą: <<http://bjsm.bmj.com/cgi/content/abstract/37/6/485>>.
84. Sodium Citrate / Trisodium Citrate (100g). In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.creamsupplies.co.uk/sodium-citrate-trisodium-citrate-100g>>.
85. Trisodium Citrate by Procudan - Food, Beverage & Nutrition. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.ulprospector.com/en/eu/Food/Detail/13297/392521/Trisodium-Citrate>>.
86. Sodium citrate - DrugBank. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.drugbank.ca/drugs/DB09154>>.
87. SILVER NITRATE | CAMEO Chemicals | NOAA. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4443>>.
88. Silver nitrate - DrugBank. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.drugbank.ca/drugs/DB11080>>.
89. Silver\_nitrate\_crystals.jpg (336×494). In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3b/Silver\\_nitrate\\_crystals.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3b/Silver_nitrate_crystals.jpg)>.
90. Systemic Gonococcal Infection: Causes, Symptoms & Diagnosis. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://www.healthline.com/health/gonococccemia-disseminated>>.
91. MATEJCEK, A. - GOLDMAN, R.D. Treatment and prevention of ophthalmia neonatorum. In *Canadian Family Physician* . 2013. Vol. 59, no. 11, p. 1187–1190. .
92. lunar caustic. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <[https://web.archive.org/web/20120131215637/http://dictionary.die.net/lunar caustic](https://web.archive.org/web/20120131215637/http://dictionary.die.net/lunar%20caustic)>.
93. Silver nitrate | AgNO<sub>3</sub> - PubChem. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Silver-nitrate#section=3D-Status>>.
94. Make Silver Nitrate From Silver and Nitric Acid - YouTube. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-15]. Prieiga per internetą: <[https://www.youtube.com/watch?v=d6hPgGV\\_qAg](https://www.youtube.com/watch?v=d6hPgGV_qAg)>.
95. UV-Visible Spectroscopy. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per internetą: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm>>.
96. UV/Vis spectrometry basics - UV/Vis spectrometry basics - Chromedia. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-22]. Prieiga per internetą: <<https://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=fotjtbEsHiemBpdmBIIecCAtB&subNav=lnijabEsHiemBpdmBIIecCAtBN>>.

97. UV/VIS Spectroscopy - an overview | ScienceDirect Topics. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/uv-vis-spectroscopy>>.
98. Beer Lambert Law | Transmittance & Absorbance | Edinburgh Instruments. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-05-20]. Prieiga per internetą: <<https://www.edinst.com/blog/the-beer-lambert-law/>>.
99. [interaktyvus]. . [žiūrėta 2020-05-18]. Prieiga per internetą: <[www.avantes.com•info@avantes.com](http://www.avantes.com•info@avantes.com)>.
100. Šviesolaidinis spektrometras AvaSpec-2048. In . .
101. Scanning Electron Microscopy - Nanoscience Instruments. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <<https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>>.
102. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy - Google knygos. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <[https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=D0I\\_DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=scanning+electron+microscopy&ots=35SL7IEjqp&sig=hszmdmVdK\\_xt2Cmnr4Ld-TS0E8&redir\\_esc=y#v=onepage&q=scanning+electron+microscopy&f=false](https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=D0I_DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=scanning+electron+microscopy&ots=35SL7IEjqp&sig=hszmdmVdK_xt2Cmnr4Ld-TS0E8&redir_esc=y#v=onepage&q=scanning+electron+microscopy&f=false)>.
103. Scanning Electron Microscopy (SEM). In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)>.
104. FEI Quanta 200 FEG | KTU SEM lab. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <[https://www.personalas.ktu.lt/~tomtamu/SEM/sem\\_en.htm](https://www.personalas.ktu.lt/~tomtamu/SEM/sem_en.htm)>.
105. CCD CAMERA - Contour (400-1700nm) | IRVI. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <<http://www.ir-viewers.com/product/contour-ir-ccd-camera/>>.
106. [interaktyvus]. . [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <[www.fei.com](http://www.fei.com)>.
107. ImageJ. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-23]. Prieiga per internetą: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>.
108. WRIEDT, T. [s.l.]: Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. .
109. Blue Sky and Rayleigh Scattering. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-08]. Prieiga per internetą: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>>.
110. Poynting vector | physics | Britannica. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-08]. Prieiga per internetą: <<https://www.britannica.com/science/Poynting-vector>>.
111. PU, Y. et al. Basic optical scattering parameter of the brain and prostate tissues in the spectral range of 400-2400 nm. In *Neurophotonics and Biomedical Spectroscopy* . [s.l.]: Elsevier, 2018. p. 229–252. ISBN 9780323480673.
112. BASTÚS, N.G. et al. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. In *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2014. Vol. 26, no. 9, p. 2836–2846. [žiūrėta 2019-12-23]. . Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm500316k>>.