



Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra fyzikální chemie

Příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra

Diplomová práce

Autor práce:

Zuzana Komínková

Studijní obor:

Materiálová chemie

Vedoucí diplomové práce:

RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

Olomouc 2010

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry fyzikální chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

.....

Zuzana Komínková

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu diplomové práce RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za jeho pomoc, trpělivost, odborné rady a čas, které mi věnoval při práci v laboratoři, ale i při konzultacích. Chtěla bych také poděkovat Katedře fyzikální chemie za to, že mi umožnila provádět měření potřebné k provedení této práce.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Zuzana Komínková
Název práce:	Příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2010
Abstrakt:	<p>Předmětem této práce je příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra na různých makroskopických materiálech (sklo, bavlna, slitina hliníku). Samoorganizované vrstvy byly připravovány s částicemi s velikostí 28 nm a 60 nm, které byly připraveny modifikovaným Tollens procesem redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltosou (částice s velikostí 28 nm), respektive D-glukosou (částice s velikostí 60 nm). K přípravě vrstev byla využita metoda samovolné organizace částic stříbra (self-assembly layers; SA) na chemicky upraveném povrchu makroskopického materiálu pomocí látek 3-aminopropyltriethoxysilan (APTES), 3-mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES) a poly(diallyldimethylammonium chlorid) (PDDA). Připravené vrstvy nanočástic stříbra byly charakterizovány metodami transmisní elektronové mikroskopie (TEM), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). Rovněž byly studovány optické vlastnosti připravených vrstev částic stříbra pomocí UV-VIS spektrofotometrie. Samovolně organizované vrstvy nanočástic stříbra byly úspěšně využity jako substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii (SERS) při analýze adeninu.</p>
Klíčová slova:	Nanočástice stříbra, samoorganizované vrstvy, metoda layer-by-layer, 3-aminopropyltriethoxysilan,

3-mercaptopropyltriethoxysilan,
poly(diallyldimethylammonium chlorid).

Počet stran: 111
Počet příloh: 0
Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Zuzana Komínková

Title: Preparation of assembled layers of silver nanoparticles

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Master

Supervisor: RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

The year of presentation: 2010

Abstract: The aim of diploma thesis was to prepare self-assembled layers of silver nanoparticles on different macroscopic substrates such as quartz glass, cotton or aluminium alloy. Self-assembled layers were prepared with silver nanoparticles of different size - 28 nm and 60 nm. The synthesis of 28 nm-sized and 60 nm-sized silver nanoparticles was performed using a modified Tollens process by reduction of complex cation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ by D-maltose (28 nm-sized silver nanoparticles) and by D-glucose (60 nm-sized silver nanoparticles). Layers of silver nanoparticles were prepared by their self-assembly on 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) interlayer. The prepared self-assembled layers of silver nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and UV-VIS absorption spectrophotometry. Self-assembled layers were successfully used as substrates for surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) with adenine as a testing substance.

Keywords: Silver nanoparticles, self-assembled layers, layer-by-layer method, 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-mercaptopropyltriethoxysilane, poly(diallyldimethylammonium chloride).

Number of pages: 111

Number of appendices: 0
Language: Czech

OBSAH

1	Úvod	11
2	Teoretická část	12
2.1	Disperzní soustava	12
2.1.1	Koloidně disperzní systémy	13
2.1.2	Rozdělení koloidně disperzních systémů	14
2.2	Příprava koloidů	15
2.2.1	Kondenzační metody (chemické)	15
2.2.2	Dispergační metody (fyzikální)	15
2.3	Vlastnosti koloidních soustav	17
2.3.1	Kinetické vlastnosti	17
2.3.2	Optické vlastnosti	17
2.3.2.1	Absorpce záření	18
2.3.2.2	Rozptyl světla	18
2.3.2.2.1	Statický rozptyl světla	18
2.3.2.2.2	Dynamický rozptyl světla	21
2.3.2.3	Mikroskopické metody	22
2.3.3	Elektrické vlastnosti	23
2.3.3.1	Elektrická dvojvrstva	23
2.3.3.2	Elektrokinetický potenciál	25
2.3.3.3	Elektrokinetické jevy	26
2.4	Stabilita koloidů	27
2.4.1	Stabilizace koloidů	28
2.4.1.1	Elektrostatická stabilizace	29
2.4.1.2	Stérická stabilizace	29
2.4.1.3	Elektrostérická stabilizace	30
2.4.2	Kinetika koagulace	31
2.4.3	Koagulace elektrolyty (DLVO teorie)	32
2.5	Koloidní stříbro	33
2.5.1	Metody přípravy koloidních částic stříbra	33
2.5.1.1	Příprava koloidních částic stříbra pomocí laserové ablace	34
2.5.1.2	Příprava koloidních částic stříbra pomocí ultrazvuku, \square - a UV-záření	35
2.5.1.3	Příprava koloidních částic stříbra redukcí anorganickými látkami	36

2.5.1.4	Příprava koloidních částic stříbra redukcí organickými látkami	37
2.5.2	Vlastnosti koloidního stříbra a jejich využití	39
2.5.2.1	Katalytické vlastnosti koloidních částic stříbra	39
2.5.2.2	Biologické vlastnosti koloidních částic stříbra	40
2.5.2.3	Optické vlastnosti koloidních částic stříbra	42
2.5.2.3.1	Povrchem zesílený Ramanův rozptyl a povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl	46
2.5.2.3.2	Využití koloidních částic stříbra jako biosenzorů.....	48
2.6	Tvorba vrstev.....	50
2.6.1	Metody používané k přípravě vrstev.....	51
2.6.1.1	Fyzikální metody	51
2.6.1.2	Chemické metody	53
2.6.2	Využití vrstev s nanočásticemi stříbra	61
3	Experimentální část	63
4	Literatura	107

1 Úvod

V posledních dvaceti letech se začal hojně rozvíjet výzkum zaměřený na selektivní a citlivé chemické a biologické nanosensory. Tyto nanosensory obsahují nanočástice z ušlechtilého kovu (zlato, stříbro), které jsou známé svoji stabilitou a jedinečnými vlastnostmi - optickými, katalytickými a biologickými. V nanosensorech se především využívají jejich optické vlastnosti spojené s jevem nazývaným povrchová plasmonová resonance.

Tvorba biosensorů spočívá v navázání nanočástic kovů přes vazající se molekulu na pevný substrát. V posledních letech vzrůstá zájem o biosensory vytvořené pomocí metody samovolné organizace částic, protože monovrstvy vytvořené prostřednictvím této metody mohou sloužit jako rozhraní mezi ušlechtilým kovovým povrchem a látkami přítomnými v roztoku či v plynné fázi. Díky nim mohou být do biosensorů navázány biomolekuly, jako jsou protilátky, enzymy nebo celé buňky. Proto biosensory nacházejí uplatnění při detekci nejruznějších onemocnění, v odhalování přítomnosti drog, v proteomice a v monitorování životního prostředí.

V diplomové práci se zaměřuji na koloidní částice stříbra a jejich imobilizaci právě ve formě vrstev. Předmětem této práce je příprava organizovaných vrstev nanočástic stříbra na makroskopických materiálech, s různými sloučeninami. K přípravě vrstev byla využita metoda samovolné organizace částic a metoda layer-by-layer v případě multivrstev. Byly připraveny silanové vrstvy [3-mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES) a 3-aminopropyltriethoxysilan (APTES)] a vrstvy s polyelektrolyty [poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA)]. Koloidní roztok nanočástic stříbra byl připraven modifikovaným Tollens procesem redukcí $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ D-maltosou a D-glukosou.

Připravené vrstvy byly charakterizovány metodami UV-VIS spektroskopií, atomovou absorpční spektroskopií, transmisní elektronovou mikroskopií, skenovací elektronovou mikroskopií a mikroskopií atomárních sil. Takto připravené vrstvy mohou být v budoucnu využity právě jako biosensory nebo substráty pro povrchem zesílenou Ramanovu spektroskopii.

2 Teoretická část

2.1 Disperzní soustava

Disperzní soustava neboli disperze je soustava, kterou tvoří disperzní podíl, rozptýlený ve formě částic ve spojitém disperzním prostředí. Disperzní podíl může, ale i nemusí představovat samostatnou fázi a chemickým složením se může, ale nemusí vždy odlišovat od disperzního prostředí. Podle tohoto mluvíme buď o disperzní fázi, nebo o disperzní složce. Převážná část disperzních soustav se řadí k vícesložkovým systémům. Povahu disperzního systému ovlivňuje mnoho faktorů, pod kterými si můžeme představit velikost disperzních částic a počet fází v systému, tvar částic, interakce mezi částicemi a disperzním prostředím a vzájemné interakce mezi částicemi, povrchové a elektrické vlastnosti částic, skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu.^[1]

Po srovnání charakteristických vlastností jsou disperze podle velikosti částic rozdělovány na tři systémy, mezi kterými je plynulý přechod a nejedná se o ostře oddělené skupiny:

Analyticky disperzní systémy – systémy s nejmenšími částicemi (do 1 nm). Jsou to roztoky nízkomolekulárních látek, ve kterých jsou disperzní částice (molekuly nebo ionty) velikostí srovnatelné s molekulami disperzního prostředí, disperzní částice jsou tedy monomolekulární. Částice nevidíme ani v elektronovém mikroskopu. Procházejí filtračním papírem i membránami, rychle difundují, nesedimentují a vyvolávají velký osmotický tlak. Vznikají samovolným rozpouštěním na pravé roztoky, jsou stálé, vždy homogenní a nevytváří gely.

Koloidně disperzní systémy – systémy s dolní hranicí rozměru koloidních částic 1 nm, za horní hranici je považován rozměr částic, odpovídající rozlišovací schopnosti optických mikroskopů, přibližně 1 μm . Koloidní částice jsou tedy viditelné pouze v ultramikroskopu nebo elektronovém mikroskopu, procházejí filtračním papírem. Intenzita tepelného pohybu roste se stupněm disperzity (vyjádření velikosti částic disperzní soustavy, kde stupeň disperzity je převrácená hodnota lineárního rozměru částic; čím jemnější rozptýlení disperzní soustavy, tím vyšší stupeň disperzity). Pomalu difundují i sedimentují a vyvolávají malý osmotický tlak. Tvorba gelů je pro ně charakteristická.

Hrubě disperzní systémy – systémy s velkými částicemi viditelné optickým mikroskopem. Ty, které mají velikost od 1 μm se nazývají *mikrodisperzní*, a systémy s částicemi, které jdou vidět již pouhým okem (větší než 50 μm) se nazývají *makrodisperzní*. Tyto disperze jsou neprůhledné, neprocházejí filtračním papírem ani membránami. Vykonávají velmi slabý nebo žádný tepelný pohyb, nedifundují, sedimentují velmi rychle a nevyvolávají osmotický tlak. Disperzní částice jsou polymolekulární, jsou nestálé, samovolně zanikají a jsou vždy heterogenní. Gely vytváří výjimečně.^[1]

2.1.1 Koloidně disperzní systémy

Výzkum koloidních systémů se uvádí až k počátku minulého století, ale jejich příprava je známa z dřívějších let. Staří Číňané psali stálou tuž, což byla koloidní disperze sazí stabilizovaná želatinou. Ve starém Egyptě kreslili a psali barevnými inkousty, které si můžeme představit jako disperze různých zemin a minerálů ve vodě, stabilizovanými arabskou gumou. Středověcí alchymisté popsali přípravu kovových solí, kde nejznámějším je elixír mládí. Soli zlata se také používalo k barvení hedvábí nebo k výrobě červeného skla či míšeňského a sevreského porcelánu.^[1]

První vědecké záznamy pocházejí z poloviny 19. století. Francesco Selmi upozornil na anomální vlastnosti roztoků, které se zahrnují podle dnešních představ mezi koloidní soustavy. Tyto roztoky silně rozptylovaly světlo a srážely se s malým přídavkem solí, které nereagovaly s rozpuštěnou látkou. Selmi pojmenoval tyto roztoky jako „pseudoroztoky“. Michael Faraday (1856-7) se zabýval přípravou solí zlata a v četných experimentech ukázal jejich sedimentaci, koagulaci elektrolyty a ochranné působení želatiny. Některé z jeho připravených koloidů jsou dodnes vystaveny v muzeu Královské vědecké společnosti v Londýně. Za zakladatele koloidní chemie se uvádí Thomas Graham, který se v roce 1861 zabýval studiem difuze odlišných látek pergamenovou membránou. Na základě rychlosti difuze rozdělil látky buď na krystaloidy, u kterých byla rychlost difuze měřitelná a ochotně krystalizovali (cukr, soli) nebo na látky, které difundovaly i krystalizovaly neochotně. Podle jejich představitele – klihu – nazval Graham celou skupinu látek koloidy (kolla je řecky klih). Graham objevil a popsal i dialýzu, když zjistil, že difuzí přes vhodnou membránu je možné odseparovat krystaloidy od koloidů. Graham také pojmenoval různé termíny užívané v koloidní chemii, jako jsou sol, gel, hydrosol, hydrogel, peptizace, koagulace nebo koagulát.^[1]

V počátku 20.století se koloidní chemie začala intenzivněji rozvíjet. Freundlich (1903) studoval adsorpci, Siedentopf a Zsigmondy (1903) vynalezli ultramikroskop. Smoluchowský, Svedberg, Perrin a Einstein (1906-8) se zabývali problémem stanovení velikosti částic, sedimentací a koagulací částic. Peter von Weinmarn a Wolfgang Ostwald (1907) demonstrovali, že stejná látka může být připravena v krystalickém nebo koloidním stavu a navrhli jednu z prvních klasifikací disperzních systémů dělenou podle velikosti částic. Od 20.let 20.století se začaly vyvíjet různé metody a přístroje (ultracentrifuga, elektronový mikroskop, metody rozptylu světla, neutronů, nukleární magnetická resonance, optická spektroskopie, rentgenová analýza...), které umožňovaly velmi dobře charakterizovat změřené koloidy a tím se začala koloidní chemie dále rozvíjet.^[1]

2.1.2 Rozdělení koloidně disperzních systémů

Podobně jako disperzní soustavy, také koloidní soustavy můžeme různě dělit. Obecně se koloidní soustavy označují jako *soly* (disperze pevných částic v kapalině), kterým se může přiřadit předpona vystihující fyzikální stav disperzního prostředí. Například *aerosoly* jsou soly s plynným disperzním prostředím nebo *lyosoly*, což jsou soly s kapalným disperzním prostředím. Podle druhu kapalného disperzního prostředí se lyosoly mohou ještě nazývat jako *hydrosoly* (disperzní prostředí je tvořené vodou) či *organosoly* (disperzní prostředí je tvořeno organickou kapalinou). Lyosoly můžeme dále rozdělit podle vlastností fázového rozhraní na lyofobní, lyofilní a asociativní koloidy.^[2]

Lyofobní koloidy (koloidní disperze) – heterogenní systémy, ve kterých disperzní podíl a disperzní prostředí představují dvě různé fáze oddělené fázovým rozhraním (plocha fázového rozhraní systému vzrůstá se zmenšujícími se rozměry částice). Toto fázové rozhraní je ostře vymezené. Tyto systémy jsou připravovány z makrofází disperzací nebo z pravých roztoků kondenzací. Jsou nestálé a samovolně zanikají.

Lyofilní koloidy (koloidní roztoky) – homogenní systémy, ve kterých disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím jednu fázi. Fázové rozhraní je zde rozprostřeno do větších šířek. Jsou to pravé roztoky makromolekul. Vznikají samovolným rozpouštěním a jsou stálé.

Asociativní (micelární) koloidy – vznikají samovolnou vratnou asociací nízkomolekulárních látek s amfifilní strukturou (PAL) v pravém roztoku. Mezi molekulami v roztoku a vzniklými

asociáty je rovnováha. Koloidní částice se označuje jako micela, která podle koncentrace povrchově aktivní látky (PAL) mění svůj tvar.^[1]

2.2 Příprava koloidů

Jak již bylo uvedeno, lyofilní koloidy vznikají samovolně smícháním disperzního podílu a disperzního prostředí. Jejich vznik jde jednoduše urychlit mícháním. Oproti tomu příprava lyofobních koloidů je mnohem složitější. Připravit je můžeme obecně dvěma cestami – kondenzační (chemická) a dispergační (fyzikální).^[1]

2.2.1 Kondenzační metody (chemické)

Produktem této metody je disperzní systém, který můžeme získat z téměř všech typů chemických reakcí (srážecích, redukčních, oxidačních, hydrolytických nebo výměnných). Pro vznik koloidně disperzních částic je zapotřebí splnit jednu podmínku, a to, že musíme dosáhnout značného přesycení. Toto přesycení lze vyvolat změnou fyzikálně-chemických podmínek (teploty, tlaku, změnou složení rozpouštědla, ve kterém má daná látka nízkou rozpustnost) nebo chemickou přeměnou rozpuštěné látky na jinou látku, v disperzním prostředí nerozpustnou.^[1]

2.2.2 Dispergační metody (fyzikální)

Použitím této metody se snažíme z látky makroskopických rozměrů připravit částice koloidních rozměrů. Protože dispergace většinou neprobíhá samovolně, je zapotřebí na přípravu koloidních soustav touto metodou vynaložit práci.^[2] Do skupiny těchto fyzikálních metod se zahrnuje:

Mechanické rozměňování. Při tomto způsobu se používají kulové mlýny, stroje na tření nebo koloidní mlýny, které jsou v přítomnosti disperzního prostředí. Z relativně hrubých

částic se v těchto přístrojích stávají drobné částice. Ty v přítomnosti stabilizátoru v disperzním prostředí vytváří disperzní soustavu.

Rozměňování pomocí ultrazvuku. Těto metody se využívá jen v případě, když dispergovaná látka má malou pevnost.

Elektrické metody. Při výboji se vytváří na povrchu částic povlak oxidů, který má funkci stabilizátoru. Ve stejnosměrném elektrickém oblouku můžeme připravit hydrosoly kovů, ale k přípravě organosolů se používá vysokofrekvenční metoda, která využívá střídavého proudu. Hydrosoly některých kovů, ale i nekovů (uhlíku, síry a sulfidů těžkých kovů) byly připraveny katodickým rozprašováním, ke kterému dochází při elektrolýze elektrolytu mezi katodou (tvar drátku) a anodou (tvar destičky).

Peptizace. Je opakem koagulace a spočívá v převodu čerstvé sraženiny, na sol.^[1]

Buď postačí promývání sraženiny vodou (vymyjí se elektrolyty, které způsobily koagulaci) nebo musíme přidat *peptizátor* (látka, která se adsorbuje na povrchu částic a stabilizuje koloidní soustavu).

Laserová ablace. Nejnovější dispergační způsob, při kterém působí laserový paprsek na pevný povrch materiálu. Na tomto povrchu dochází k přehřátí a vlivem tlaku se z něj začnou odtrhávat částice koloidních rozměrů.^[2]

2.3 Vlastnosti koloidních soustav

2.3.1 Kinetické vlastnosti

Částice disperzní fáze, které jsou dostatečně malé, se zapojují se do tepelného pohybu (Brownův pohyb). Tento pohyb molekul je doprovázen nárazy molekul disperzního prostředí na povrch částic disperzní fáze, což vede k jejich posunu. Díky němu se projevují v disperzních soustavách jevy, které jsou charakteristické pro molekulární roztoky: difúze, sedimentace a osmóza. Jejich výzkum umožňuje studium složení těchto soustav, jako je analýza stupně disperzity nebo rozdělení částic disperzní fáze podle jejich rozměrů.^[2]

Difúze. Hnací silou je rozdíl chemických potenciálů difundující látky (koncentrační gradient) v různých částech soustavy. Směr difúze udává koncentrační gradient (z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací se snahou vyrovnat koncentraci v celém systému).^[1]

Sedimentace. Koloidní částice se díky působení gravitační síly F_g pohybují v jejím směru, tedy sedimentují. Proti každé částici v kapalině pod vlivem gravitační síly F_g působí navíc vztlaková síla F_{vz} a viskozitní odpor F_{vis} . Zařízení, které umožňují urychlení ustavování této rovnováhy, se nazývají odstředivky nebo ultracentrifugy, v nichž místo gravitační síly F_g působí síla odstředivá $F_{odstř.}$

Osmóza. Děj, při kterém dochází k vyrovnávání nestejných koncentrací roztoků, stýkajících se přes polopropustnou (semipermeabilní) membránu. Tato membrána je propustná pouze pro molekuly rozpouštědla. Osmóza probíhá opačným směrem než difúze rozpuštěné látky. Hnací silou pohybu molekul je osmotický tlak (π). Na tomto principu, jsou založeny separační metody, které lze využít k separaci koloidů od nízkomolekulárních látek (dialýza, ultrafiltrace, elektrodialýza a elektrofiltrace).^[2]

2.3.2 Optické vlastnosti

Při dopadu elektromagnetického záření na částici koloidní soustavy můžeme pozorovat lom, odraz, absorpci nebo rozptyl záření. Nejvýznamnější z těchto vlastností jsou absorpce a rozptyl světla, protože nám poskytují nejvíce informací o koloidní částici.^[3]

2.3.2.1 Absorpce záření

Při dopadu světla na látku, dojde k absorpci A , kterou vysvětluje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \quad (1)$$

kde I je intenzita prošlého záření látkou, I_0 je intenzita dopadajícího světla na látku, ε je absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka vrstvy, kterou prochází paprsek. Tento zákon je ale u elektricky vodivých koloidních soustav ztížen závislostí absorpce záření na velikosti částic disperzní fáze.^[2]

2.3.2.2 Rozptyl světla

K rozptylu světla dochází, když vlnová délka dopadajícího záření je mnohem větší než poloměr rozptylující koloidní částice ($\lambda \gg r$). V opačném případě dochází k odrazu světla, který se projeví v hrubě disperzních soustavách jako zákal. Rozptyl světla můžeme dělit na statický a dynamický.^[4]

2.3.2.2.1 Statický rozptyl světla

V 19. století byl rozptyl světla poprvé pozorován Tyndallem, který vysledoval, že při průchodu disperzním prostředím dochází k rozšíření světelného paprsku (Tyndallův jev). Avšak klasickou teorii statického rozptylu záření popsal Rayleigh. Uvedl, že rozptyl záření spočívá v tom, že při dopadu elektromagnetického záření na částici, v ní dochází k indukci elektrického dipólu vlivem elektromagnetického pole dopadajícího záření. Tento indukovaný dipól pak vyzařuje záření s nezměněnou vlnovou délkou.^[2]

Pro jednu elektricky nevodivou kulovou částici, jejíž poloměr je menší než $0,1\lambda$, Rayleigh odvodil rovnici:

$$\frac{I_{\theta}}{I} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (2)$$

Podle této rovnice, intenzita rozptýleného záření I_{θ} závisí na polarizovatelnosti částice α (elektrická vlastnost rozptylující částice), vlnové délce světla λ , pozorovací vzdálenosti R a pozorovacím úhlu θ .^[4]

Pro rozptyl světla jsou charakteristické dvě veličiny, které nejsou ovlivněny geometrickým uspořádáním nebo změnou stupně polarizace rozptýleného světla s úhlem pozorování. Patří sem Rayleighův poměr a turbidita.^[1]

Rayleighův poměr R_{θ} , kterým se změřená intenzita záření rozptýleného jednotkovým objemem pod úhlem θ , I_{θ} , přepočítává na jednotkovou intenzitu dopadajícího světla, jednotkovou vzdálenost detektoru od květy a na úhel $\theta = 0^{\circ}$:

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} \cdot \frac{r^2}{(1 + \cos^2 \theta)} \quad (3)$$

Turbidita τ , která je mírou úhrnné energie, rozptýlené při průchodu elektromagnetického záření vrstvou suspenze o jednotkové tloušťce na všechny strany od tohoto paprsku. Snížení intenzity primárního paprsku při průchodu světla disperzním systémem je možno popsat vztahem podobným Lambert-Beerovu zákonu:

$$I_o - I_r = I_o \cdot \exp(-\tau \cdot x) \quad (4)$$

kde x je vzdálenost, kterou primární paprsek urazí při průchodu disperzní soustavou.^[1]

Pro systém rozptylujících částic N , platí vztah, z kterého lze odvodit, že rozptyl světla vzrůstá s klesající vlnovou délkou ($1/\lambda^4$) a s rostoucím poloměrem koloidní částice (r^6).^[4]

$$R_{\theta} = \frac{8\pi^4 N r^6}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (5)$$

kde n je index lomu.

Pro praxi je měření rozptylu světla důležité pro získání informací o koncentraci a velikosti částic v disperzní soustavě. Metodou statického rozptylu světla se určuje průměrná relativní molekulová hmotnost M makromolekulárních látek.^[2]

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} \cdot \frac{r^2}{1 + \cos^2 \theta} = KMc \quad (6)$$

kde K představuje konstantu rozptylu^[4]. Tento vztah platí pouze pro ideálně se chovající soustavy.

Pro reálně se chovající soustavy platí vztah vyjádřený pro rozptylový úhel 90° :

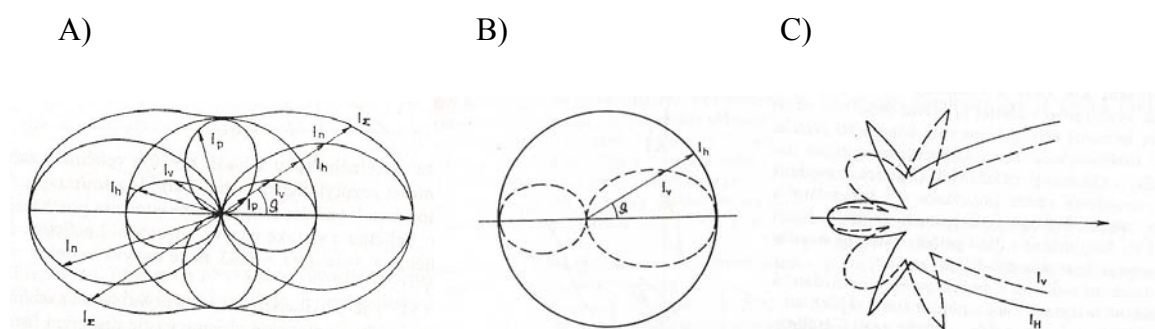
$$K'c/R_{90} = 1/M + 2B'c \quad (7)$$

kde veličina B' představuje 2. viriální koeficient soustavy^[4].

Pro částice, které nesplňují základní podmínku rozptylu světla ($\lambda \gg r$), ale poloměr částice je srovnatelný s velikostí vlnové délky dopadajícího záření ($\lambda \approx r$), byla vytvořena Debyeho teorie. Podle této teorie není rozptylová křivka zrcadlově symetrická a uvedená Rayleighovy rovnice lze upravit pouhým vynásobením vhodným korekčním faktorem.^[4]

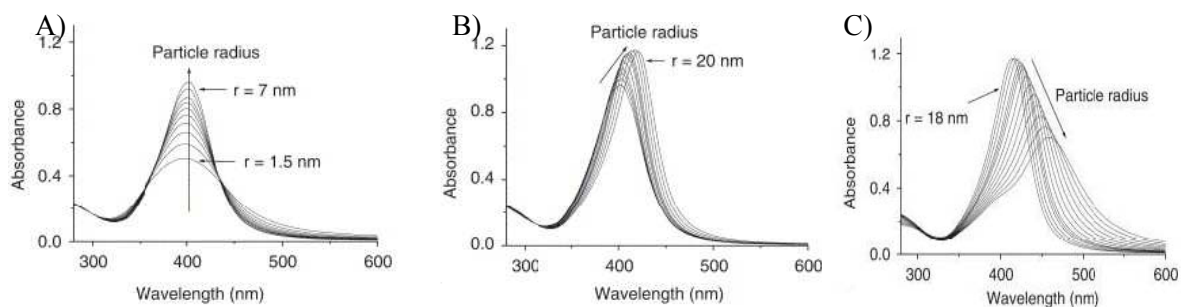
Pro mnohem větší částice Mie vytvořil novou teorii, ve které ukázal nelineární závislost rozptýlené intenzity světla na úhlu pozorování.^[4]

Rozptyl světla můžeme znázornit **Mieovými vektorovými diagramy**, ve kterých se vynášejí intenzity polarizovaného a nepolarizovaného světla ve tvaru rádiusvektorů směřujících na všechny strany od bodu představujícího částici.^[2]



Obr. 1 Mieovy vektorové diagramy pro rozptyl světla částicemi A) $\lambda \gg r$, B) $\lambda \approx r$, C) $\lambda \ll r$. (I_{Σ} - celková intenzita rozptýleného světla, I_n a I_p - intenzity nepolarizovaného a polarizovaného světla, I_v a I_h - intenzity světla s vertikální a horizontální polarizací).^[6]

V důsledku elektrické vodivosti částic (částice kovů) se mohou výše uvedené vztahy pozměnit, protože společně s rozptylem světla se zde uplatňuje i specifická absorpce některých vlnových délek dopadajícího záření. V Rayleighově rovnici přestane platit závislost intenzity rozptýleného záření na poloměru částic a vlnové délce. Intenzita rozptýleného světla a absorpce záření se nezměňuje s klesající vlnovou délkou dopadajícího záření, ale prochází maximem. Poloha maxima ve spektru je závislá na typu kovu, stupni disperzity, tvaru a míře agregace částic disperzní fáze. Čím je větší velikost částic, tím se poloha maxima posouvá do dlouhovlnné oblasti spektra.^[7] Za tento posun, který je závislý na velikosti nanočástic, může přítomnost *povrchového plasmonu*, jehož existence se vysvětluje jako kolektivní kmitání vodivostních elektronů ve fázi s elektromagnetickým vlněním. Díky povrchovému plasmonu kovových částic dochází při specifické absorpci světla při určitých vlnových délkách k barevné změně koloidních roztoků.^[4]



Obr. 2 Teoreticky vypočítaná absorpční spektra povrchového plasmonu nanočástic stříbra s rostoucím poloměrem: A) 1,5-7 nm, B) 7-20 nm a C) 18-40 nm.^[5]

2.3.2.2.2 Dynamický rozptyl světla

Při statickém rozptýlení světla od částic je rozptýlené světlo v náhodné fázi, proto nedochází k jeho interferenci. V případě, když nahradíme klasický zdroj světla (žárovka, výbojka) laserem (zdroj koherentního záření), dochází v určitých směrech k jeho interferenci. Ta způsobuje zesílení intenzity rozptýleného záření.^[2] Jak již bylo řečeno, malé částice se v kapalině pohybují díky Brownovu pohybu. Rozptýlené vlnění pak může interferovat v závislosti na vzdálenosti mezi částicí a detektorem. Výsledkem jsou fluktuace intenzity rozptýleného záření, jejichž velikost se pohybuje kolem průměrné hodnoty intenzity, z nichž se získá korelační funkce, která vyjadřuje vztah mezi průměrem intenzity v čase $(t+\tau)$ a v čase

t. Při velkém zpoždění τ jsou intenzity $I(t)$ a $I(t+\tau)$ na sobě nezávislé. V případě stejně velkých kulových částic lze korelační funkci vyjádřit takto:^[4]

$$g(\tau) = \exp(-\tau / \tau_c) \quad (8)$$

kde veličina τ_c je doba zániku fluktuace a je úměrná difúznímu koeficientu částic D :

$$\tau_c = 1 / 2DQ^2 \quad (9)$$

kde Q je vlnový vektor.

V praxi se měří doba zániku fluktuace τ_c při různých úhlech rozptylu a vynáší se její reciproká hodnota $1/\tau_c$ proti druhé mocnině vlnového vektoru Q^2 . Z toho se získá difúzní koeficient D a odtud poloměr částic R , což vychází z rovnice:^[4]

$$R = (kT / 6\pi\eta)Q^2\tau_c \quad (10)$$

Metoda dynamického rozptylu světla (DLS) nebo také se označuje jako foton korelační spektroskopie (PCS) je používána pro určení velikosti koloidních částic. Rozsah metody je 0,5 nm (dolní mez) a 3 μ m (horní mez).^[4]

2.3.2.3 Mikroskopické metody

Optická mikroskopie. Používá se pouze pro studium hrubě disperzních systémů. Pozorování koloidních soustav je omezeno teoretickou rozlišovací schopností mikroskopu, závislou na vlnové délce použitého záření (viditelného světla).^[1]

Ultramikroskop. Tento přístroj využívá Tyndallovu jevu, při němž se po průchodu koloidní nebo hrubou disperzí svazek paprsků jeví jako světelný kužel (Tyndallův kužel). Uspořádání přístroje je stejné jako u optického mikroskopu, jen vzorek koloidního systému je pozorován v kolmém směru vůči osvětlovacímu paprsku a proti temnému pozadí. Tímto přístrojem nelze přímo stanovit velikost částic, jen odhadnout střední velikost částice a získat představu o tvaru částice.^[4]

Elektronová mikroskopie. Je vhodnou metodou k přímému studiu velikosti (jednotek stovek nm i menších) a tvaru koloidně disperzních částic, při níž se používá místo světla paprsek rychle letících elektronů, které se na pozorovaném vzorku rozptylují. Elektronové mikroskopy

se dělí na *transmisní* (Transmission Electron Microscopy, TEM) a *skenovací* (Scanning Electron Microscopy, SEM). Rozdíl mezi nimi je takový, že TEM využívá vysokého vakua tedy i vyšší urychlovací napětí, má vyšší rozlišovací schopnost (0,1 nm) a poskytuje 2D obraz. Elektronový paprsek prochází vzorkem a výsledný zvětšený obraz (díky elektromagnetickým čočkám), na základě zeslabení paprsku absorpcí elektronů ve vzorku, vzniká po dopadu zbývajících elektronů na luminiscenční stínítko. Ale SEM využívá nižšího vakua tedy i nižší urychlovací napětí, má menší rozlišovací schopnost (10 nm) a poskytuje 3D obraz. Elektronový paprsek skenuje povrch vzorku a výsledný obraz vzniká po dopadu odražených elektronů na stínítko.^[4]

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM). Dochází zde k velmi těsnému přiblížení hrotu sondy ke zkoumanému povrchu, při kterém dochází k interakci s atomy. Interakce může být odpudivá (dotykový režim) nebo přitažlivá van der Waalsova (bezdotykový režim). Určuje se zde síla interakcí, která je z hrotu přenášena na snímač a pak elektronicky převáděna na výsledný obraz povrchu vzorku. Tato mikroskopie je vhodná pro zkoumání vrstev částic na substrátu.^[4]

2.3.3 Elektrické vlastnosti

Na fázovém rozhraní mezi heterogenními koloidními systémy a vodným prostředím vzniká elektrický náboj, který má obrovský význam pro stabilitu těchto systémů.^[1] Elektrické vlastnosti disperzních soustav byly poprvé objeveny profesorem Moskevské univerzity F. F. Rejssem v roce 1808 při studiu elektrolýzy.^[6]

2.3.3.1 Elektrická dvojvrstva

Elektrický náboj nabitého povrchu na fázovém rozhraní při styku s roztokem přitahuje ionty opačného znaménka (protiionty), které následně tento nabitý povrch neutralizují. Poté vzniká útvar, který je složený ze dvou opačně nabitých vrstev, připomínající kondenzátor, tzv. *elektrická dvojvrstva*.^[1] Současná teorie uspořádání elektrické dvojvrstvy byla uvedena v pracích Goŷyho, Chapmana, Sterna, Frumkina nebo Grahama. Základem této teorie byla analýza elektrostatických interakcí v elektrické dvojvrstvě ve srovnání s mezimolekulárními

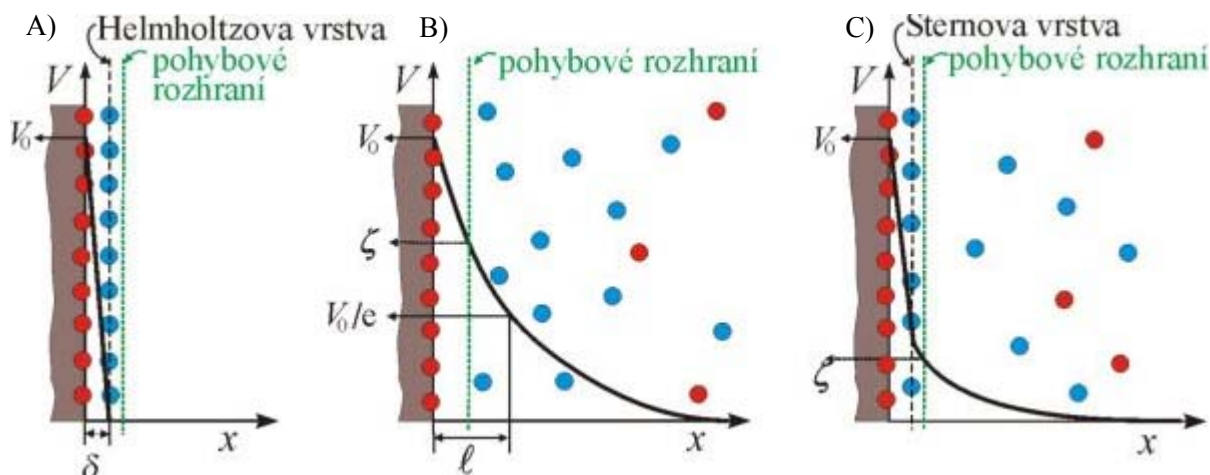
interakcemi a tepelným pohybem iontů. Většinou se zjišťuje velikost potenciálu φ_0 ($=V_0$) povrchu pevné fáze oproti disperznímu prostředí. V jednodušším případě je velikost potenciálu roven rozdílu potenciálů mezi fázemi φ ($=V$). Podobně jako v objemu fází, chování iontů v blízkosti povrchu rozhraní je dáno třemi faktory, které určují složení elektrické dvojvrstvy. Jsou to mezimolekulární síly, elektrostatické interakce iontů s nabitým povrchem a mezi ionty navzájem a tepelný pohyb iontů.^[6] Je známo tedy několik teorií, které se zabývají strukturou elektrické dvojvrstvy.

Quinckeho předpoklad. Jako první vyslovil teorii, že vznik elektrokinetických jevů je spojený s prostorovým rozložením nábojů v blízkosti povrchu fázového rozhraní. Na jeho myšlenky navázal Helmholtz.^[6]

Helmholtzův model. Podle jeho modelu (obr. 3A) si můžeme elektrickou dvojvrstvu představit jako dvě rovnoběžné desky nabitého kondenzátoru, v jehož blízkosti povrchu jsou prostorově rozloženy náboje. Tyto desky jsou oddělené mezivrstvou disperzního prostředí s určitou střední (efektivní) tloušťkou δ . Jedna deska kondenzátoru je tvořená ionty na samotném povrchu (ionty určující potenciál) a druhá deska je vytvořena protiionty z prostředí. Ionty mající stejný náboj jako povrch jsou odpuzovány do objemu roztoku. Při takovém rozložení nábojů dochází ke vzniku rozdílu potenciálů $\Delta\delta$ mezi stýkajícími se fázemi a v tomto modelu k lineárnímu poklesu potenciálu mezi deskami kondenzátoru.^[6]

Goüy-Chapmanova teorie. Podle této teorie (obr. 3B) je k první vrstvě poután pouze určitý počet protiiontů a zbývající část opačně nabitých iontů se kupí v tzv. vnější (difúzní) vrstvě. První vrstva iontů určuje povrchový náboj koloidní částice a nazývá se vnitřní (kompaktní) vrstva.^[1]

Sternova teorie. Do jeho teorie zahrnul konečné rozměry iontů a specifické neelektrické interakce iontů. Na povrchu je těsně přiléhající vrstva protiiontů, tzv. Sternova vrstva, tvořená ionty vázanými většinou adsorpčními silami a společně s ionty vázanými na povrchu částice vytváří zmíněnou kompaktní vnitřní vrstvu. Při pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou vzhledem k nepohyblivému disperznímu prostředí, se kompaktní vrstva iontů s částicí pohybuje, ale vrstva difúzní se s částicí nepohybuje. Rozhraní, které dělí pohyblivou a nepohyblivou část elektrické dvojvrstvy se nazývá pohybové rozhraní (obr. 3C).^[1]



Obr. 3 Modely elektrické dvojvrstvy A) Helmholtzův model, B) Gouyův-Chapmanův model, C) Sternův model.^[8]

Elektrická dvojvrstva, která vzniká na povrchu disperzních částic mající při pohybu náboj stejného znaménka, je důležitá pro tvorbu a stabilitu lyofobních solů.^[1]

2.3.3.2 Elektrokinetický potenciál

Při pohybu povrchu s elektrickou dvojvrstvou oproti roztoku se elektrická dvojvrstva rozdělí. Její vnitřní vrstva a část vnější vrstvy, která je vázaná adsorpčními silami spolu s ionty patřícími k difúzní části dvojvrstvy, se zachycují na povrchu tuhé látky. Zbylá část difúzní části dvojvrstvy se s tuhou látkou nehýbe, ale pohybuje se s kapalinou. Potenciál na pohybovém rozhraní se nazývá *elektrokinetický potenciál* či *ζ-potenciál* (zeta-potenciál). Tento potenciál je funkcí uspořádání fázového rozhraní. Znaménko elektrokinetického potenciálu je opačné než znaménko iontů vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy. Elektrokinetický potenciál je ovlivněn přidávkem elektrolytů. O jeho velikosti rozhodují adsorbované ionty a iontová síla roztoku, ale jeho hodnota nebývá vyšší než 0,1 V.^[1]

2.3.3.3 Elektrokinetické jevy

Elektrokinetické jevy jsou kinetické děje, které vznikají působením elektrického pole na disperzní systém.

Hodnota elektrokinetického potenciálu je získána pomocí měření elektrokinetických jevů, které zahrnuje obecně čtyři metody:

Elektroforéza. Jev, při němž dochází k pohybu částic disperzní fáze v elektrickém poli. Elektricky nabitá částice se s přilínající vrstvou pohybuje k jedné elektrodě a zbytek difúzní vrstvy směřuje k druhé elektrodě. Pro elektroforézu je charakteristická elektroforetická pohyblivost u_i , což je rychlost částice v elektrickém poli o jednotkové intenzitě.^[1]

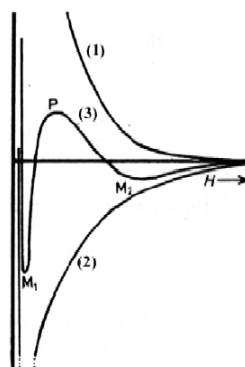
Elektroosmóza. Průtok disperzního prostředí kapilárou, na níž působí elektrické pole.^[1]

Proudový potenciál. Rozdíl elektrických potenciálů, které se ustaví na obou koncích kapiláry, při průtoku roztoku elektrolytu kapilárou za působení tlaku.^[1]

Sedimentační potenciál. Potenciál, který vzniká při sedimentaci nabitých částic mezi dvěma různě položenými hladinami. Jev opačný k elektroforéze. Pohyb disperzních částic, které směřují jedním směrem v disperzním prostředí, je vyvolán mechanickou silou.^[1]

2.4 Stabilita koloidů

Pojmem stabilita se rozumí schopnost heterogenních disperzních soustav odolávat průběhu dějů, které mají za následek změnu jejich struktury, stupně disperzity nebo vedou ke změně rozdělení částic podle rozměrů. Známe dva extrémy stability disperzních soustav. Buď mohou vykazovat úplnou nestabilitu (jen sekundy až zlomky sekund) nebo úplnou stabilitu (změny soustavy se projeví po velmi dlouhé době), kde příkladem úplně stabilních koloidů je sol zlata připravený Faradayem.^[1] Převážně jsou koloidní soustavy v tzv. *metastabilním stavu*, díky velkému povrchu jejich částic a tedy i přebytku povrchové energie, v důsledku existence fázového rozhraní. Může také nastat situace, že dojde k poklesu jejich povrchové energie. V tom případě musíme vytvořit dostatečně velkou energetickou bariéru, která by zabránila jejich shlukování. Energie, která je nutná pro překonání energetické bariéry, se nazývá *aktivační energie*. Mezi částicemi v disperzní fázi působí jak přitažlivé, tak odpudivé mezimolekulární síly. Závislost částic disperzní fáze na jejich vzdálenosti H vystihuje *křivka interakční energie* (obr. 4), ze které lze vyčíst první minimum energie M_1 popisující koagulaci (nevratnou agregaci), maximum energie P , při němž převažují odpudivé mezimolekulové síly nad přitažlivými a koloidní soustava je stabilní. Toto maximum je shodné s energetickou bariérou proti spojování částic. Na křivce interakční energie se také může vyskytnout sekundární minimum energie M_2 , které odpovídá flokulaci částic (vratné agregaci).^[2]



Obr. 4 Křivka interakční energie (3), křivka odpudivých sil (1), křivka přitažlivých sil (2).^[2]

Stabilita disperzních systémů se dělí na *kinetickou stabilitu* a *agregátní stabilitu*. Kinetická stabilita je stabilita, s jakou systém udržuje rozdělení koncentrace částic v gravitačním poli (sedimentace). Oproti tomu agregátní stabilita je stabilita, se kterou

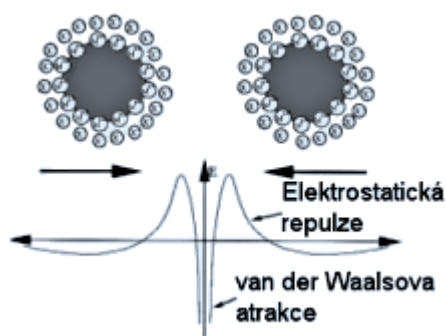
disperzní systém zachovává vlastní stupeň disperzity. U analyticky disperzních systémů se uplatňují oba typy stability, hrubé disperze se vyznačují kinetickou nestabilitou (sedimentují). Čím je větší koncentrace a menší velikost disperzních částic, tím více jsou částice agregátně nestabilní. Samovolný přechod koloidních disperzí na hrubé disperze může probíhat buď tzv. Ostwaldovým zráním (růst částic izotermickým převodem látky) nebo shlukováním částic koagulací (agregace částic) či koalescencí (srůstání částic). K Ostwaldově zrání dochází v důsledku toho, že rozpustnost malých částic je větší než velkých částic, protože malé částice mají více zakřivené fázové rozhraní. V případě, že v koloidním systému budou částice o různé velikosti, pak v důsledku tohoto jevu se malé částice začnou dříve rozpouštět, tím bude podpořen růst větších částic a velikost distribuce částic se zužuje. V soustavách s pevným disperzním prostředím, ve kterém částice nemohou vykonávat Brownův pohyb, je Ostwaldovo zrání jedinou možností, která vede k růstu disperzních částic. Častějším a také rychlejším procesem je shlukování dispergovaných částic ve větší agregáty. Při přiblížení částic v disperzi na dostatečně malou vzdálenost vlivem přitažlivých sil dojde v místě dotyku k jejich spojení. Při tomto procesu se uplatňují coulombické přitažlivé síly a van der Waalsovy mezimolekulární interakce. Tyto síly tedy vedou k přechodu soustavy do stavu o nižší energii (nižší disperzitě).^[1] Při koalescenci (srůstání částic) je celkový pokles povrchové energie způsoben zmenšením plochy fázového rozhraní. Při koagulaci (agregace částic), dochází ke snížení velikosti povrchové energie v důsledku částečného nasycení nevykompenzovaných molekulárních sil na povrchu částic.^[7] Stabilita koloidních systémů je tedy podmíněna vhodným zvolením experimentálních podmínek, které zajistí dostatečnou výšku energetické bariéry.^[1] Častým způsobem, jak zabránit shlukování částic v systémech je jejich stabilizace.

2.4.1 Stabilizace koloidů

Soustavy koloidních částic mohou být stabilní po dlouhou dobu. V případě, že je porušena některá ze stabilizačních podmínek, klesne jejich agregátní stabilita. Proto přidáváme do disperzních systémů stabilizátory, což jsou látky, které zabraňují koagulaci koloidních částic. Existují různé druhy stabilizace koloidních soustav – elektrostatická, sterickeá, elektrosterickeá a stabilizace pomocí povrchově aktivních látek.^[1]

2.4.1.1 Elektrostatická stabilizace

Základem elektrostatické stabilizace je stabilizace elektrickou dvojrstvou, která zabrání agregaci částic v systémech s vodným prostředím. V případě, že se k sobě začnou přibližovat dva stejně nabitě povrchy, difúzní části jejich elektrických dvojrstev se začnou navzájem prostupovat. V prostoru mezi povrchy dojde k ustavení nového rozložení iontů, čímž se změní průběh potenciálů a hustota náboje. Elektrický potenciál v určitém bodě je dán součtem potenciálů jednotlivých dvojrstev. Při zmenšování mezery dochází k desorpci iontů a roste Gibbsova energie systému. To má za následek vznik odpudivé síly mezi částicemi, které se v důsledku tepelného pohybu opět od sebe vzdálí a nedojde k jejich shlukování. Účinnost elektrostatické stabilizace můžeme zjistit změnou iontové síly roztoku (přidáváním soli). Při určité hodnotě iontové síly dojde k rozrušení elektrostatické repulze, což má za následek agregaci částic, při které dojde i ke změně vlnové délky plasmonové rezonance. ^[1]

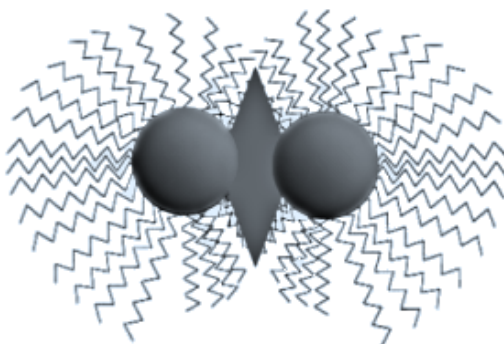


Obr. 5 Elektrostatická stabilizace. ^[9]

2.4.1.2 Stérická stabilizace

Stérická stabilizace spočívá v přidavku vhodného polymeru k disperznímu systému. Stabilizační účinky lyofilních koloidů na lyofobní koloidy byly známy už před mnoha lety, kdy například při přípravě barev nebo inkoustů se vhodný pigment dispergoval ve vodě s přidavkem polymerů, které se vyskytovaly v přírodě (vaječný albumin, arabská guma, kasein). Přítomnost polymerů v koloidním systému může vést k přitažlivým, ale i odpudivým interakcím. K účinné stabilizaci může dojít přidavkem látek, jejichž molekuly se dokážou velice silně adsorbovat na povrch lyofobní částice a zároveň jsou rozpustné v disperzním

prostředí. Podmínkou je, aby povrch stabilizované částice byl zcela pokryt dostatečně silnou vrstvou pevně vázané stabilizující látky (makromolekuly a povrchově aktivní látky). V jiném případě by se koncové skupiny makromolekul musely připojit k povrchu lyofobní částice chemickou vazbou. Při přibližování dvou částic, jejichž povrchy jsou pokryty vrstvou pevně adsorbovaných makromolekul, mohou tyto adsorbované vrstvy navzájem pronikat nebo dojde k jejich stlačování, což závisí na kvalitě disperzního prostředí (na afinitě polymeru k rozpouštědлу). V dobrém rozpouštědle se adsorpční vrstvy makromolekul pronikání brání, vyvíjí odpor proti stlačování. Důsledkem je zabránění přibližování částic a koagulaci. V opačném případě adsorpční vrstvy samovolně pronikají a dojde ke shlukování částic. Afinita polymeru k rozpouštědлу závisí na teplotě, která se označuje jako *kritická koagulační teplota*.^[1]



Obr. 6 Stérická stabilizace.^[9]

2.4.1.3 Elektrostérická stabilizace

Po přidavku lyofilního koloidu k lyofobnímu, z nichž buď jeden, nebo oba mají elektrický náboj, mohou vzniknout případy, které závisí na znaménku elektrického náboje obou systémů, poměru jejich množství a také na poměru jejich velikostí.^[1]

Vliv znaménka a poměru množství koloidů. Když se znaménka náboje obou koloidů shodují, dojde k adsorpci částic lyofilního koloidu na částice lyofobního koloidu, zvětší se elektrokinetický potenciál a stabilizující účinky jsou už v malých koncentracích přidavku lyofilního koloidu. V případě, že mají částice obou koloidů opačná znaménka, pak při malých přidavcích lyofilního koloidu se nemůže vytvořit úplná adsorpční vrstva na částicích lyosolu,

sníží se hodnota elektrokinetického potenciálu, což se projeví zvýšenou citlivostí systému k přidavku elektrolytů. Když do lyofobního systému přidáme velké množství lyofilního koloidu, vytvoří se úplná adsorpční vrstva na částicích lyosolu, což má za následek změnu znaménka elektrického náboje částic lyosolu, povrch nebude mít charakter lyofilního koloidu a stabilita celého systému vzroste. Také může nastat poslední situace, a to ta, když lyofilní koloid bude amfoterní. Pak znaménko elektrického náboje částic závisí na pH disperzního prostředí.^[1]

Vliv poměru velikosti částic. Jestliže velikost částic lyofobního koloidu je mnohem menší, než je velikost lyofilních částic a lyofilní částice jsou v malé koncentraci, nastane většinou koagulace lyofobního koloidu. V opačném případě dojde ke stabilizaci systému.^[1]

2.4.2 Kinetika koagulace

Jak už jsem zmínila, při zmenšení velikosti energetické bariéry, která zabraňuje agregaci částic, dochází ke zjevné koagulaci, která se projeví např. zákalem systému, vyvločkováním nebo spojením částic ve větší agregáty.

Ke koagulaci systému dojde zvýšením jeho koncentrace, změnou teploty, mechanickými otřesy, ozařováním, přidávkem solí opačného znaménka nebo odstraněním ochranné vrstvy stabilizujících látek. V případě, že jsou srážky částic dány jen změnou jejich tepelného pohybu, pak mluvíme o *perikinetické koagulaci*. Rychlost koagulace tedy závisí na výšce energetické bariéry. Tuto závislost popisuje Smoluchowského rovnice. Obecně se koagulace dělí na *rychlou* a *pomalou*.^[1] Při rychlé koagulaci dochází vždy ke spojení částic, které nastává v důsledku vzájemného přiblížení částic vlivem Brownova pohybu. Při pomalé koagulaci dojde ke spojení koloidních částic jen při zvlášť výhodném přiblížení, vzhledem k tomu, že je na povrchu částic částečně zachována elektrická dvojvrstva, solvátový obal atd. Podle Müllerovy teorie koagulace pro polydisperzní systémy dochází dříve k agregaci částic o různých rozměrech, než když jsou částice stejné velikosti. Přitom větší částice plní úlohu „zárodku“ koagulace.^[10]

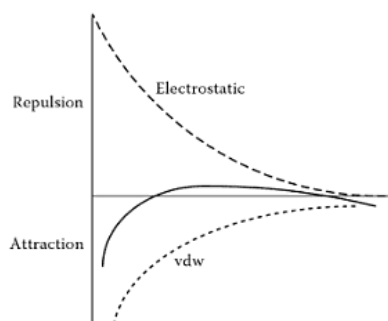
2.4.3 Koagulace elektrolyty (DLVO teorie)

Při elektrostatické stabilizaci dochází k překrytí elektrických dvojvrstev částic. Závislost energie, která je spojená s překrytím elektrických dvojvrstev na vzdálenosti nabitých povrchů částic, popisuje DLVO teorie. Tuto teorii vypracovali v čtyřicátých letech minulého století Boris Derjagin a Lev Landau ze Sovětského Svazu, a nezávisle na nich i Evert Verwey a Theo Overbeek z Nizozemí, kteří se zabývali koagulací elektrolyty. Tato teorie je pojmenována po počátečních písmenech jejich příjmení. Aby došlo ke koagulaci částic, musí platit, že přitažlivé síly mezi částicemi jsou větší, než odpudivé síly. Čím je poměr tloušťky mezery k efektivní tloušťce dvojvrstvy menší, tím se víc elektrické dvojvrstvy překrývají a odpudivý účinek je větší. Tato teorie tedy popisuje stabilitu koloidních systémů, která závisí na vzdálenosti částic (obr. 7). Elektrostatické síly způsobují odpuzování na velké vzdálenosti. Výsledná interakční energie (V_T) je dána součtem přitažlivých Londonových sil (V_A) a odpudivých elektrostatických sil (V_R), podle rovnice:^[11]

$$V_T = V_A + V_R \quad (11)$$

Přidáním elektrolytu k elektrostaticky stabilizované koloidní soustavě dochází ke stlačení elektrické dvojvrstvy a poklesu hodnoty elektrokinetického potenciálu. Částice se potom mohou lépe spojovat. Ale podmínkou při koagulaci je, že musí být překročena hodnota koagulační prahu (koncentrace elektrolytu je postačující).^[2]

DLVO teorie popisuje dva typy koagulace – neutralizační a koncentrační. Neutralizační koagulace je způsobena adsorpcí iontů na povrchu částice, čímž se sníží velikost povrchového náboje i odpudivých sil a dojde ke koagulaci částic. Oproti tomu koncentrační koagulace vzniká v důsledku stlačení elektrické dvojvrstvy po přidávku elektrolytu.^[2]



Obr. 7 Znárodnění odpudivých a přitažlivých sil v závislosti na vzdálenosti mezi částicemi.^[12]

2.5 Koloidní stříbro

Použití materiálů a struktur, které jsou v rozmezí 1 až 100 nanometrů (nm), má za následek rozvíjení relativně nových oblastí, jako jsou nanovědy a nanotechnologie. Nanomateriály mohou poskytovat řešení při technologických a environmentálních problémech v oblasti přeměny sluneční energie, katalýze, medicíně a úpravě vody. Rostoucí poptávka po těchto materiálech je doplněna tzv. metodami "zelené" syntézy, při kterých se používají ekologicky nezávadná rozpouštědla a netoxické chemikálie. Obecně nanomateriály vykazují jedinečné fyzikální, chemické a biologické vlastnosti ve srovnání s jejich objemovými materiály.^[13]

O syntézu nanočástic ušlechtilých kovů (zlato, stříbro a měď) je velký zájem, především díky tomu, že po jejich syntéze vznikají stabilní disperze nanočástic, které jsou užitečné v oblastech, jako jsou fotografie, katalýza, biologické značení, fotonika, optoelektronika a při detekci metodou povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS).^[13]

Stříbro je široce známé jako katalyzátor oxidace methanolu na formaldehyd nebo ethylenu na ethylen oxid. O výzkum koloidního stříbra je velký zájem kvůli jeho charakteristickým vlastnostem, jako je dobrá vodivost, chemická stabilita, katalytická a antibakteriální aktivita, optické vlastnosti (příprava vysoce citlivých a selektivních detektorů z důvodu existence povrchového plasmonu). Stříbrné koloidy jsou také užitečné substráty pro povrchově zesílenou spektroskopii (SERS), protože částečně vyžaduje elektricky vodivý povrch.^[13]

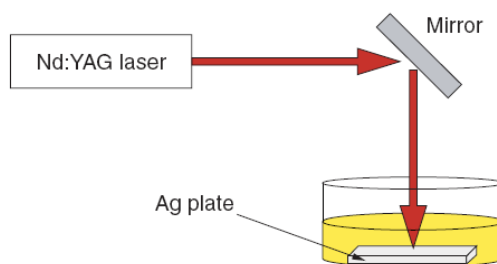
2.5.1 Metody přípravy koloidních částic stříbra

Všechny výše uvedené aplikace jsou závislé na vlastnostech nanočástic stříbra, především na velikosti částic, rozdělení podle velikosti (polydispersitě) a povrchovém náboji. Pro přípravu nanočástic stříbra již bylo vyvinuto mnoho různých technik, které zahrnují metody chemické redukce, tepelné metody, ozařovací metody nebo metody využívající laserové ablaci.^[14]

2.5.1.1 Příprava koloidních částic stříbra pomocí laserové ablace

Laserová ablace (rozměňování) v kapalinách je relativně nová a jednoduchá technika pro přípravu nanočástic. Nanočástice z různých druhů materiálů, jako jsou oxidy kovů, polovodiče a organické materiály je možné získat jejich ozáření laserovým paprskem. Při ozařování jsou tyto materiály uloženy v rozpouštědle. Odlišností od laserové ablace v plynu nebo ve vakuu je právě vliv okolního rozpouštědla, které poskytuje nejen chemické reakce (oxidace, redukce), ale i upevnění a chlazení materiálu. Mnoho autorů zkoumalo vliv rozpouštědla na výslednou stabilitu a velikost vzniklých nanočástic. T.Tsuji a kol. provedli laserovou ablaci stříbrných desek ve vodném roztoku polyvinylpyrrolidonu (PVP) za účelem přípravy stříbrných nanočástic. PVP je polymer, který se používá jako stabilizační činidlo kovových koloidů, proto koloidy připravené v roztoku PVP byly stabilnější, neagregovaly a PVP měl i vliv na jejich velikost.^[15] Také byl zkoumán vliv použitého laseru na velikost částic. Koloidní částice připravené laserovou ablací ve vodě s femtosekundovými laserovými pulsy při 800 nm, byly menší, než koloidy připravené nanosekundovými impulsy.^[16] Procházka a kol.^[17] ukázaly, že velikost částic se snižuje s počtem laserových střel. T.Tsuji a kol. zjistili, že na velikost částic má vliv změna výkonu a vlnové délky laserových pulsů. Také byly provedeny pokusy laserové ablace ve vodném roztoku povrchově aktivních látek. Ty ukázaly, že velikost částic se mění s koncentrací povrchově aktivních látek.^[16] Příprava chemicky čistých stříbrných nanočástic laserovou ablací v čisté vodě, za přítomnosti Cl⁻ aniontů a absorbátů 2,2'-bipyridinem [bpy] a phtalazine [PHT], mají využití jako aktivní plocha pro povrchově zesílený Ramanův rozptyl (SERS).^[17] Přítomnost zbytkových iontů na povrchu koloidních částic má vliv na adsorpční procesy, stabilitu koloidních částic a reprodukovatelnost SERS měření.^[7]

Experimentální sestava pro laserovou ablaci v kapalném prostředí (obr. 8) je jednoduchá. Pevný cíl (materiál) je umístěn pod tenkou (několik milimetrů) vrstvou kapaliny a je vystaven laserovému záření. Vzniklé nanočástice zůstávají v rozpouštědle, který obklopuje materiál, za vzniku koloidního roztoku.^[18]



Obr. 8 Experimentální vybavení pro přípravu stříbrných nanočástic laserovou ablací.^[19]

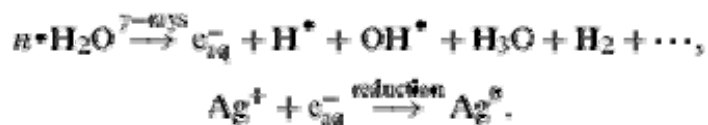
2.5.1.2 Příprava koloidních částic stříbra pomocí ultrazvuku, γ - a UV-záření

Redukce stříbrných iontů (Ag^+) na stříbrné částice (Ag^0) je často dosažena chemickou metodou pomocí redukčních činidel, jako je NaBH_4 , formamid, dimethylformamid, triethanolamin, hydrazin, atd. Tato příprava je jednoduchá a účinná, ale stále více jsou problémy se zbytky redukčních činidel, které ohrožují životní prostředí a jsou biologicky toxické. Proto jsou užívány alternativní způsoby přípravy nanočástic a to pomocí γ -záření, UV záření, mikrovln a ultrazvuku.^[20]

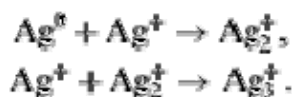
Redukce stříbrných iontů ultrazvukem se řadí mezi kondenzační metody přípravy nanočástic, při níž dochází k rozkladu molekul vody na vodíkové atomy a hydroxylové radikály. V přítomnosti aditiv následnou reakcí tyto radikály vytváří organické radikály, které jsou vlastními redukčními činidly. Y.Nagata a kol.^[21] připravovali koloidní stříbro ozařováním vodných roztoků AgClO_4 nebo AgNO_3 ultrazvukem o frekvenci 200 kHz. Zjistili, že rychlost redukce stříbrných iontů bez přídavku aditiv je malá, nově vznikající částice stříbra jsou nestabilní a během několika hodin tvoří sraženinu. V případě, že k vodnému roztoku stříbrné soli přidáme surfaktant, zvýší se rychlost redukce a koloidní částice stříbra se stabilizují na několik měsíců.

Ionty stříbra mohou být také redukovány γ -zářením. Aby se zabránilo jejich agregaci při tvorbě kovových nanočástic, používají se různé typy stabilizátorů. R.Yoksan a kol.^[20] a P.Chen a kol.^[22] využili ve svých pracích chitosan a Y.Qian a kol.^[23] zase poly(4-vinylpyridin). Ozařováním roztoku stříbrné soli pod atmosférou vodíku dochází ke tvorbě hydratovaných elektronů e^-_{aq} a vodíkových atomů, které redukují ionty stříbra a současně vznikají OH radikály, které částice stříbra oxidují. Zároveň jsou v přítomnosti vodíku zhaseny za tvorby atomů vodíku, což přispívá k redukci stříbrných iontů Ag^+ .^[7]

Schéma procesu ozáření vody nebo jiného roztoku s ionty stříbra γ -zářením, může být zapsáno následovně:



Stejně jako v kyselém vodném roztoku, vodíkové atomy, tvořené hydratovanými elektrony e_{aq}^- mohou redukovat Ag^+ ionty. Neutrální atom Ag^0 reaguje s Ag^+ ionty a vytváří relativně stabilizované stříbrné klastry:



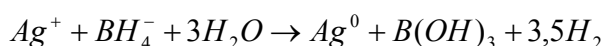
Poté se takové klastry seskupí nebo absorbují neutrální Ag^0 , což vede k vytvoření stříbrných nanočástic.^[22] Velikost nanočástic závisí na počáteční koncentraci stříbrné soli, koncentraci stabilizátoru a dávce γ -záření.^[20,22]

Další metodou přípravy stříbrných nanočástic je redukce UV zářením. Tato metoda je jednoduchá a nenákladná na experimentální vybavení, oproti redukci γ -zářením. K redukci jsou opět nezbytné sloučeniny poskytující radikály, stříbrná sůl a stabilizátory.^[3] A.Henglein^[24] připravoval koloidní nanočástice stříbra pomocí UV záření, ozářením vodného roztoku, který obsahoval $AgClO_4$, aceton, 2-propanol a různé polymerní stabilizátory. UV zářením se v roztoku vytvořily ketyl radikály. Jejich reakcí se stříbrnými ionty, došlo k redukci na Ag^0 .

2.5.1.3 Příprava koloidních částic stříbra redukcí anorganickými látkami

Chemické redukční metody zahrnují redukci stříbrné soli (především $AgNO_3$) redukčními činidly v přítomnosti vhodného stabilizátoru. Jeho hlavní úlohou je zabránit aglomeraci částic při jejich růstu. Velikost částic a agregační stabilita stříbrných nanočástic jsou ovlivněny řadou parametrů, jako jsou počáteční koncentrace $AgNO_3$, molární poměr redukčního činidla a $AgNO_3$, koncentrace stabilizátoru,^[25] rychlost míchání, teplota, druh redukčního a disperzního činidla.^[26] Nejpoužívanějším anorganickým redukčním činidlem je tetrahydridoboritan sodný ($NaBH_4$). Creighton, Blatchford a Albrecht jako první použili $NaBH_4$ k redukci $AgNO_3$ v koncentračním poměru 6:1. Redukce probíhala při teplotě 2 °C a za intenzivního míchání roztoku. Vzniklé nanočástice stříbra měly relativně malou velikost

5-20 nm s absorpčním maximem kolem 400 nm. Těto metody se využívá především pro přípravu nanočástic stříbra vhodných k použití v oblasti povrchem zesílené Ramanovy spektroskopie. Schneider navrhl způsob přípravy větších částic stříbra s využitím NaBH₄, který spočívá ve dvoustupňové redukci stříbrné soli. Nejprve jsou připraveny malé částice stříbra pomocí silného redukčního činidla, tedy NaBH₄ a po tomto kroku následuje redukce dalšího podílu stříbrné soli slabým redukčním činidlem, v tomto případě kyselinou askorbovou. Již vzniklé malé částice jsou využity jako zárodečná centra pro další růst koloidních částic stříbra.^[3] Redukci AgNO₃ pomocí NaBH₄ potřebného k přípravě stříbrných nanočástic a stabilizačního činidla dodecyl sulfátu sodného (SDS) také využili ve své studii K.Ch.Song a kol., probíhající podle chemické rovnice:



Ve své práci měnili molární poměr NaBH₄/AgNO₃. Zjistili, že s rostoucím přídavkem NaBH₄ se snižuje schopnost agregace částic a zlepšuje se stupeň disperzity.^[25] J.Kim a kol. zase k přípravě nanočástic stříbra stejným způsobem, ale jako stabilizační činidlo využili kyselinu olejovou. Vzniklé nanočástice měly kulovitý tvar s jednotnou velikostní distribucí a dobrou disperzní stabilitou.^[27]

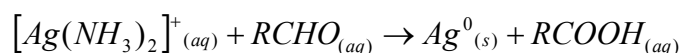
Dalšími, ale už méně používanými metodami přípravy koloidních částic stříbra, je redukce hydrazinem, vodíkem, hydroxylaminem, peroxidem vodíku, sodíkem nebo NaH₂PO₂. Příkladem redukce AgNO₃ hydrazinem (N₂H₄) je studie M.L.Guljaraniho a kol.,^[26] kteří studovali účinky procesních parametrů jako jsou rychlost míchání, teplota či druh redukčního činidla. Zjistily, že velikost částic se snižuje s nárůstem rychlosti míchání a poklesem teploty. Podařilo se jim připravit nanočástice stříbra s průměrnou velikostí 10 a 35 nm redukcí hydrazinem při teplotě 5 a 40 °C.

2.5.1.4 Příprava koloidních částic stříbra redukcí organickými látkami

Z oblasti organických redukčních činidel se nejvíce využívá k redukci stříbrné soli citrát sodný. Tímto redukčním způsobem vzniklým podle Lee a Meisela získáme relativně větší, polydisperznější a méně stabilní nanočástice stříbra oproti redukci stříbrné soli pomocí NaBH₄. Nanočástice stříbra mají velikost 30-120nm s absorpčním maximem kolem 420 nm.

Podle této metody připravovali nanočástice stříbra například S.Miljanić a kol.^[28] kteří 1 ml 1% (w/v) vodného roztoku citrátu trisodného přidali k 50 ml vroucího roztoku AgNO₃ (10⁻³ mol.dm⁻³). Roztok nechali ještě hodinu vřít. Výsledný koloidní roztok měl žlutozelenou barvu. Takto připravené nanočástice stříbra měly užití v povrchově zesílené Ramanově spektroskopii. K.G. Stampelcoskie a kol.^[29] připravovali nanočástice stříbra rovněž redukcí citrátem sodným v přítomnosti stabilizátorů L-argininu a poly(vinylpyrrolidonu) (PVP). Poté částice ozářili pomocí LED aparatury se čtyřmi LED diodami. Se změnou vlnové délky UVA záření měnily velikost a tvar vzniklých nanočástic.

Využívá se také jiných redukčních činidel, jako jsou kyselina askorbová, EDTA, formaldehyd a jeho deriváty, hydrochinon nebo jednoduché cukry. V případě jednoduchých cukrů (glukosa, maltosa, laktosa, galaktosa či fruktosa) dochází k redukcí amoniakálního komplexního kationtu stříbra $[Ag(NH_3)_2]^+$ redukujícím cukrem. Tato příprava nanočástic stříbra se nazývá modifikovaný Tollensův proces, která vychází z historického Tollensova postupu přípravy stříbrného zrcátka. Změnou redukujícího cukru, hodnoty pH nebo změnou koncentrace ligandu se dá jednoduše řídit velikost vzniklých nanočástic stříbra, jejichž velikost je v rozmezí 25-400 nm.^[30] Modifikovaný Tollensův proces se dá jednoduše zapsat podle rovnice:



kde RCHO jsou aldehydy nebo sacharidy.

Velikost částic, velikostní distribuce a stabilita disperze nanočástic závisí také na teplotě procesu. Vlastnosti disperzí nanočástic stříbra mohou být změněny dalšími látkami, jako jsou povrchově aktivní látky. Vzniklé nanočástice poté mají velikost v průměru 20-70 nm a vyznačují se poměrně širokou velikostní distribucí.^[31] A.Panáček a kol.^[32] ve své studii zkoumali vliv změny různých redukujících cukrů v modifikovaném Tollensově procesu. Provedli redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ se dvěma monosacharidy (glukózou a galaktózou) a dvěma disacharidy (maltosou a laktózou). Syntéza byla provedena v různých koncentracích amoniaku (0.005-0.20 M) a podmínek pH (11,5-13,0), s výslednou průměrnou velikostí částic 25-450nm. Průměrná velikost částic se zvyšovala se zvyšujícím přídatkem amoniaku. Maximální velikosti částic bylo dosaženo při koncentraci 0,035 M pro disacharidy a 0,20 M pro monosacharidy. Maltosa poskytla stříbrné nanočástice s nejužší velikostní distribucí a nejmenší průměrnou velikostí částic 25 nm. V jiné práci L.Kvítek a kol.^[33] zkoumali vliv stabilizačních činidel, tenzidů dodecyl sulfátu sodného (SDS) a polyoxyethylenesorbitane monooleátu (Tween 80), a polymeru poly(vinylpyrrolidonu) (PVP 360) při redukcí

$[Ag(NH_3)_2]^+$ D-maltosou na agregátní stabilitu a antibakteriální aktivitu připravených nanočástic stříbra. J. Soukupová a kol.^[14] se zabývali vlivem různých typů surfaktantů ionických (SDS, CTAC – cetyltrimethylammonium chlorid) a neionických (Tween 80) na základní charakteristiky stříbrných nanočástic (velikost, polydisperzita, zeta-potenciál), připravené redukcí $[Ag(NH_3)_2]^+$ D-glukosou.

Koloidní částice stříbra se mohou připravovat i v nevodných prostředích, ve kterých je rozpouštědlo přímo redukčním činidlem např. 2-propanol, dimethylsulfoxid (DMSO) či N,N-dimethylformamid (DMF). Velikost částic stříbra získaných v těchto rozpouštědlech se měnila se změnou teploty nebo koncentrací přítomného stabilizačního činidla. Nanočástice stříbra měly velikost v rozsahu od několika jednotek do dvou desítek nanometrů.^[7]

2.5.2 Vlastnosti koloidního stříbra a jejich využití

Využití koloidních částic stříbra je dáno převážně díky jejich unikátním optickým, katalytickým a biologickým vlastnostem. Tyto unikátní vlastnosti závisí na velikosti koloidních částic stříbra, protože stříbrné makroskopické materiály tyto vlastnosti nevykazují. Optických vlastností koloidních částic stříbra se využívá především při tvorbě biosenzorů a v povrchu zesílené Ramanově spektroskopii. S biologickými vlastnostmi koloidních částic stříbra souvisí jejich antibakteriální účinky, které se v posledních několika letech studují, hlavně kvůli možnosti nahrazení koloidních částic stříbra za antibiotika.

2.5.2.1 Katalytické vlastnosti koloidních částic stříbra

Redoxní vlastnosti koloidních částic kovů (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au, Hg) jsou odlišné od vlastností jejich makroskopických materiálů. Katalytické vlastnosti těchto kovů závisí na velikosti částic.^[7] Čím je koloidní částice menší, tím větší má specifický povrch a povrchovou energii, což umožňuje využití koloidních částic stříbra jako katalyzátorů. Koloidní stříbro se nejčastěji užívá jako oxidační katalyzátor, zejména pro přípravu ethylenoxidu z ethylenu.^[3] Této reakce využili ve své studii P.Christopher a kol.,^[34] kteří se zabývali závislostí geometrického tvaru a velikosti stříbrných nanočástic na rychlosti chemické reakce. Zjistili, že stříbrné nanotrubičky vykazují větší katalytickou selektivitu než

nanovlákna a nanokoule. Katalytické částice závislé na velikosti a tvaru představují slibné heterogenní katalyzátory pro selektivní výrobu chemických látek, ale také se mohou využít pro studium heterogenních katalýz. Velice často zkoumanou reakcí je redukce 4-nitrofenolu v přítomnosti NaBH_4 na 4-aminofenol, katalyzovanou pomocí stříbrných nanočástic. Například D. Wei a kol.^[35] využili této reakce ve své práci. Nejprve připravili biokonjugáty koloidních nanočástic stříbra a zlata s chitosanem, které fungovaly jako účinný katalyzátor při redukcí 4-nitrofenolu pomocí NaBH_4 a zkoumali jejich katalytickou aktivitu opakovaně po dobu sedmi cyklů. Zjistili, že biokonjugáty zlaté nanočástice-chitosan vykazují slabou katalytickou aktivitu už ve druhém cyklu. Oproti tomu, biokonjugáty stříbrné nanočástice-chitosan měli vynikající katalytickou aktivitu po opakovaném použití i při sedmém cyklu reakce. Nitrofenoly a jejich deriváty, které jsou výsledkem procesů výroby pesticidů, herbicidů, insekticidů a umělých barviv, jsou znečišťujícími látkami v průmyslových odpadních vodách. Proto se tato studie může využít i z hlediska snižování jejich znečištění. Vzhledem k tomu, že poptávka po aromatických amino sloučeninách v průmyslu roste, o výzkum této reakce je velký zájem.

2.5.2.2 Biologické vlastnosti koloidních částic stříbra

Již staří Egypťané věděli o antibakteriálních účincích stříbra a jeho sloučenin. Od počátku 20. století bylo široce využíváno v moderní humánní medicíně. Avšak vynález penicilinu způsobil odklon od používání stříbra v lékařství. Vývoj nových bioaktivních sloučenin stříbra ale nebyl úplně potlačen. V roce 1960 byla připravena sloučenina stříbro (I) sulfadiazine a v současné době je nejznámější a nejpoužívanější stříbrnou látkou uplatňující se v lidské medicíně, hlavně pro léčbu a snížení infekce vážných popálenin. Úprava stříbrem se také používá v případech, kdy je vhodné předat jejich antibakteriální účinky různým chirurgickým nástrojům (např. katetry) nebo pro povrchové modifikace endoprotéz a srdečních chlopní. Konec 20. století přinesl zvýšení bakteriální rezistence vůči antibiotikům (například multirezistentní *Staphylococcus aureus* (MRSA), vankomicin rezistentní *Enterococcus faecium* (VRE) nebo methicilin rezistentní *Staphylococcus epidermidis*^[3]), způsobenou jejich nadužíváním. Proto se začalo stříbro intenzívně zkoumat a stále více se provádí různé testy na jeho antibakteriální vlastnosti.^[33] Syntetizují se stříbrné nanočástice i různé stříbrné směsi obsahující iontové stříbro (Ag^+) nebo kovové nanočástice stříbra (Ag^0)

vykazující antibakteriální aktivitu. Připravené materiály s antibakteriálními vlastnostmi mohou být použity v již zmíněné medicíně, ale i na textilie k odstranění mikroorganismů, nebo pro úpravu vody.^[32] Koloidní částice stříbra, díky jejich antibakteriálním účinkům, jsou schopny působit proti více než 650 druhům mikrobů včetně některých plísní a virů.^[3] Nanočástice stříbra také vykazují silnou cytoprotektivní činnost na buňky infikované virem HIV. Na rozdíl od baktericidních účinků iontového stříbra, antimikrobiální aktivita koloidních částic stříbra je ovlivněna rozměrem částic. Čím menší částice, tím větší antimikrobiální účinek. Proto se klade důraz na metody syntézy koloidních částic stříbra, aby měly částice co nejmenší velikost.^[32]

Mechanismus baktericidního účinku stříbrných nanočástic není doposud znám, ale ve studiích již bylo navrženo, že při kontaktu s nežádoucím mikrobenem se nanočástice stříbra mohou připojit k povrchu buněčné membrány mikroba a zablokují tak propustnost a dýchací funkce buňky. Menší stříbrné nanočástice mají k dispozici velkou plochu pro interakce, a proto poskytují větší baktericidní účinek než velikostně větší nanočástice stříbra.^[33] Je také možné, že stříbrné nanočástice nezůstanou jen v kontaktu s povrchem membrány, ale také mohou proniknout přímo do bakterie.^[13]

Antimikrobiální aktivita nanočástic stříbra se testuje pomocí standardní mikrodiluční metody, kterou se stanovuje buď minimální inhibiční koncentrace (minimum inhibitory concentration, MIC) vedoucí k inhibici růstu bakterií, nebo minimální baktericidní koncentrace (minimum bactericidal concentration, MBC), což je minimální koncentrace vzorku, potřebná k dosažení nevratné inhibice, tj. zabíjení bakterií po stanovenou dobu inkubace.^[32]

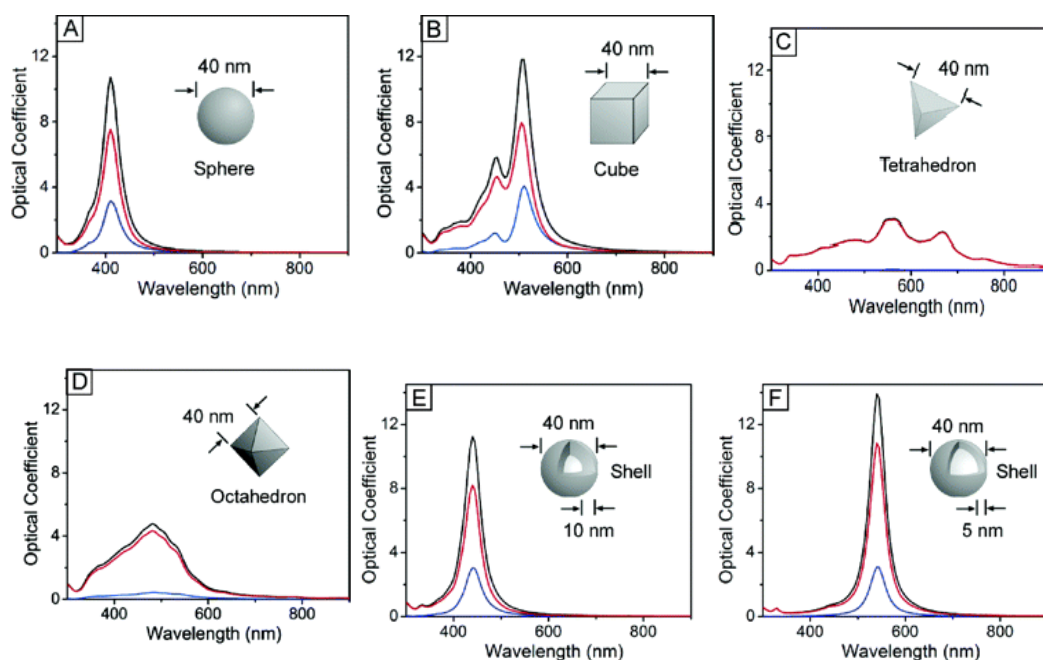
A.Panáček a kol.^[32] studovali antibakteriální aktivitu nanočástic stříbra připravených modifikovaným Tollensovým procesem se čtyřmi různými redukujícími cukry (monosacharidy glukosa a galaktosa, disacharidy maltosa a laktosa). Nanočástice stříbra připravených redukcí disacharidů měly vyšší antibakteriální aktivitu než nanočástice stříbra vzniklé redukcí monosacharidů, což bylo způsobené velikostí připravených nanočástic stříbra. Velikost nanočástic stříbra syntetizovaných pomocí disacharidů byla menší než u nanočástic stříbra připravených redukcí monosacharidů. Velikost nanočástic stříbra maltosového koloidu byla nejmenší, tedy 25 nm a vykazovaly nejvyšší aktivitu, oproti nanočásticím stříbra galaktosového koloidu, které byly velké 50nm a měly nejnižší antimikrobiální účinek.^[32] V další studii^[36] se zabývali stanovením fungicidních účinků nanočástic stříbra na vybraný patogen *Candida* spp., který je často zodpovědný za plísňové infekce. Bylo zjištěno, že nanočástice stříbra vykazují vysokou antifungální aktivitu proti patogenním *Candida* spp.

v koncentracích přibližně 1 mg/l Ag. Navíc, byl studován potenciální nárůst antifungální aktivity nanočástic stříbra v závislosti na jejich stabilizaci pomocí polymerů a povrchově aktivních látek L.Kvítek a kol.^[33] porovnávali antibakteriální aktivitu maltosového koloidu připraveného s různými stabilizačními činidly (SDS, Tween 80 a PVP 360). Nejlepší antibakteriální aktivita byla prokázána u nanočástic stříbra modifikovaných SDS, který poskytoval i nejvíce agregační stability. SDS je iontová povrchově aktivní látka a může mít schopnost proniknout nebo narušit buněčnou stěnu, zejména gram-pozitivních kmenů. Antibakteriální aktivita nanočástic stříbra upravených pomocí PVP 360 byla značná, protože polymer je neúčinnější ve stabilizaci částic proti agregaci.

2.5.2.3 Optické vlastnosti koloidních částic stříbra

Nanočástice stříbra (podobně i ostatní nanočástice kovů) vynikají svými unikátními optickými vlastnostmi. Jejich soly mají svoji charakteristickou barvu díky existenci jevu, který je známý pod pojmem *povrchová plasmonová rezonance* (Surface Plasmon Resonance, SPR). První, kdo se zabýval zkoumáním kovových koloidů, byl Michael Faraday, který se snažil odpovědět na otázku, jak světlo interaguje s hmotou. První ukázal, že kovové částice jsou mnohonásobně menší než vlnová délka světla, ale jejich rozptyl a absorpce světla je silná. Díky tomu i zředěné roztoky vykazují jasné barvy.^[37] Jev SPR se dá vysvětlit jako interakce vodivostních elektronů kovu, které mají v této malé částici jen určité povolené hladiny energie, měřitelné s energií fotonu s dopadajícím elektromagnetickým zářením. Při dopadu světla na tuto soustavu, dojde k silné absorpci světelné energie v okamžiku, kdy je kmitočet záření v rezonanci s pohyby vodivostních elektronů. Ve výsledku pozorujeme intenzivní zbarvení koloidů kovů. Například oranžově žluté zbarvení koloidů stříbra.^[38] V případě, že oscilační náboje jsou omezeny a zvýšeny na povrchu nanočástic, mluvíme o *lokalizované rezonanci povrchového plasmonu* (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR).

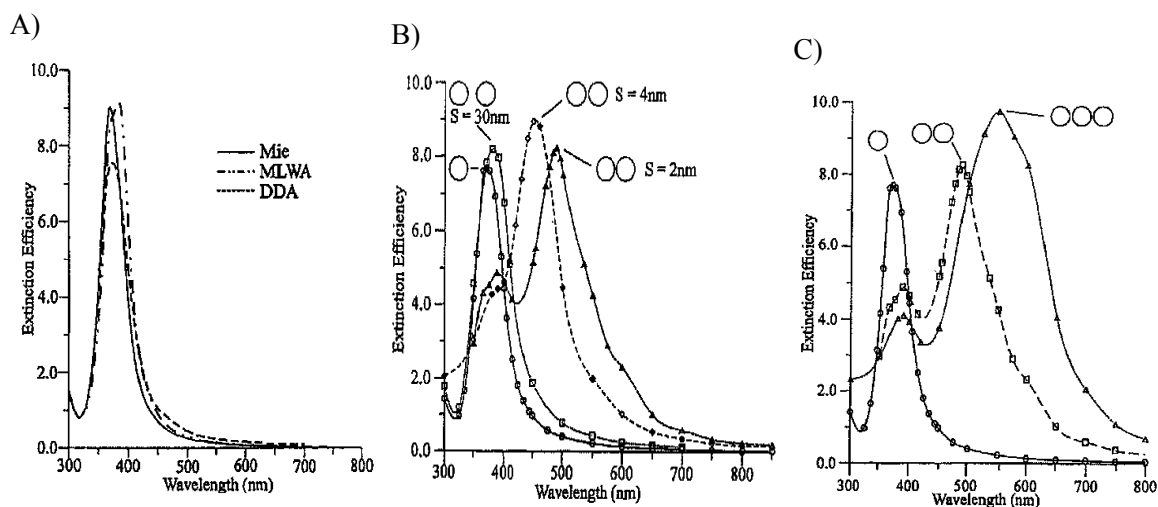
Téměř 100 let je známo, že tvar nanočástic má vliv na jeho interakci se světlem, ale v průběhu posledních desetiletí se naskytla možnost kontroly tvaru nanočástic kovu syntetizovaných v roztoku. Nejjednodušší metodou pro charakterizaci nanočástic stříbra (kovů) je UV-VIS spektroskopie, která nám podává informace o přítomnosti nanočástic, jejich tvaru a velikosti.^[37]



Obr. 9 Různé druhy UV-VIS spekter charakterizující nanočástice s odlišným tvarem, ve kterých vypočítané UV-VIS extinkční (zhášecí) spektrum je znázorněno černou barvou, absorpční spektrum červenou a spektrum rozptylu je modré. Izotropní koule A) vykazují spektra s jediným rezonančním píkem, anizotropní krychle B), tetraedr C) a oktaedr D) vykazují spektra s více rezonančními píky posunuté do červené oblasti spektra. Na posledních dvou spektrech je znázorněn rezonanční kmitočet koule s červeným posunem, pokud je koule dutá E) a další červený posun v případě duté koule s ještě tenčí stěnou F).^[37]

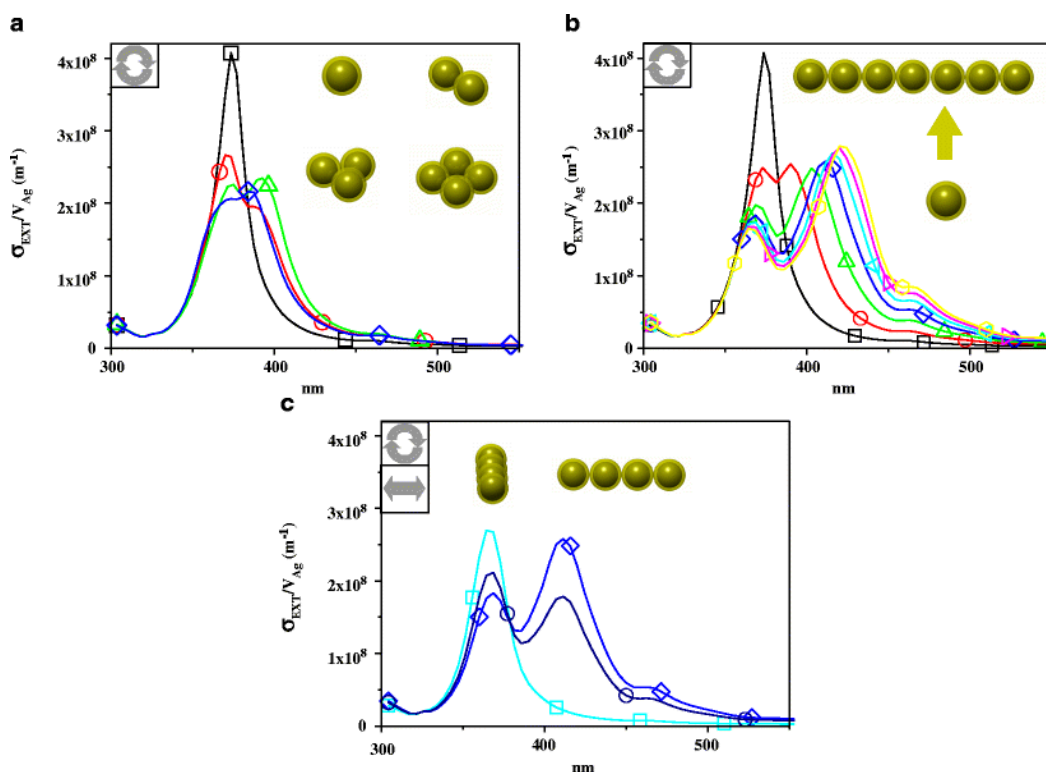
Absorpční spektra se mohou také matematicky vypočítat. Gustav Mie byl první, který k vysvětlení zabarvení roztoků kovových koloidů použil Maxwellovy rovnice. Nevýhodou tohoto řešení bylo, že se dal použít jen pro některé geometrické tvary kovových nanočástic (koule, slupky, nekonečné válce). Aproximační metodou pro řešení rovnic s jinou geometrií nanočástic se stala numerická *metoda aproximace oddělených dipolů* (Discrete Dipole Approximation, DDA).^[37] V této metodě je daná částice (či více částic) rozdělena do krychlového seskupení jednotek určité velikosti. Každá jednotka má polarizovatelnost, která je odvozena od dielektrické konstanty materiálu, která tvoří částici. Reakce tohoto seskupení vůči aplikovanému elektromagnetickému poli je pak popsána indukovaným dipólovým momentem v každé jednotce. Pomocí této zjištěné informace se může určit hodnota absorpce nebo příčného průřezu rozptylu světla nebo také elektromagnetické zesílení v povrchu zesíleném Ramanově rozptylu (SERS). Dalšími používanými metodami (přístupy) pro výpočet SPR je *modifikovaná dlouhovlnná aproximace* (Modified Long-Wavelength Approximation, MLWA), která je založena na elektrostatickém přístupu

s elektrodynamickými korekcemi, a *aproximace jedna částice – jeden dipól* (Single Dipole per particle Approximation, SDA). Tato teorie je vhodná pro klastry částic. Pomocí těchto metod můžeme vypočítat extinkční spektra koloidních částic.^[39]



Obr. 10 Extinkční spektra pro kulovité částice stříbra o velikosti 30 nm znázorňující: A) srovnání Mieho teorie, MLWA a DDA, B) různou vzdálenost mezi částicemi a C) pro jednu, dvě a tři částice stříbra vzdálené 2 nm.^[39]

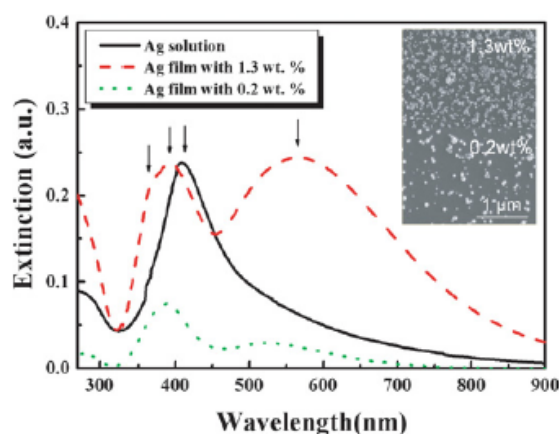
Je známo, že izolované stříbrné koule mají jen jednu plasmovou resonanci kvůli jejich symetrii. Ale mohou se objevit nové resonance v případě, že jsou koule organizovány do malých sestav v závislosti na symetrii seskupení. Na obrázku je ukázáno σ_{EXT}/V_{Ag} pro kulovité stříbrné nevodivé core-shell nanočástice organizované do malých seskupení v závislosti na jejich uspořádání. σ_{EXT}/V_{Ag} vyjadřuje extinkční průřez σ_{EXT} normalizovaný na objem částice V . Toto označení autoři zvolili kvůli tomu, aby mohly být srovnány plasmonové odezvy různých struktur závislých na jejich objemu.^[40]



Obr. 11 Efekt uspořádání částic. Teoreticky vypočítaná spektra kulových nanočástic $\sigma_{\text{EXT}}/V_{\text{Ag}}$ v závislosti na vlnové délce. Grafy A) ukazují seskupení (klastry) jedné (čtverce), dvou (kruhy), tří (trojúhelníky) a čtyř (diamanty) stříbrných nanočástic. Grafy na B) znázorňují seskupení jedné (čtverce), dvou (kruhy), tří (trojúhelníky), čtyř (diamanty), pěti (trojúhelníky nalevo), šesti (pravotočivé trojúhelníky) a sedmi (šestiúhelníky) stříbrných nanočástic. Grafy C) ukazují seskupení čtyř nanočástic stříbra, na něž dopadá elektromagnetické záření kolmo k přímce (diamanty), rovnoběžně s osou (čtverce) a průměr pro náhodné směry dopadu (kruhy).^[40]

Povrchový plasmon nanočástic stříbra tedy závisí na jejich velikosti, tvaru, dielektrickém prostředí a na jejich vzájemných elektromagnetických interakcích mezi částicemi v těsné blízkosti. Optická spektra povrchového plasmonu se nemusí měřit jen v roztocích nanočástic stříbra, ale i na vysušených vrstvách. Extinkčními spektry vrstev se zabývali ve své studii B. Choi a kolektiv.^[41] Vrstvy nanášeli na sklíčko metodou odstředivého nanášení vrstvy, jejichž optická spektra ukazují rezonanční píky povrchového plasmonu nejen pro samostatné nanočástice stříbra, ale i pro spojené nanočástice. Na obrázku č. 12 jsou ukázány odlišnosti mezi extinkčními spektry stříbrných nanočástic v koloidním roztoku a ve vrstvě. Extinkční spektrum koloidního roztoku má užší pík s maximem 410 nm, odrážející monodisperzní a kulovitý tvar samostatných nanočástic stříbra. Avšak extinkční spektrum nanočástic stříbra ve vrstvě má tři píky odpovídající 360, 390 a 580 nm. Pík při 390 nm

pochází od samostatných nanočástic a jeho modrý posun z 410 nm píku koloidního roztoku vznikl odstraněním okolního rozpouštědla. Další dva píky pochází z mezičásticové dipól-dipól vazby nanočástic. Autoři připravili různé typy vrstev se stříbrnými nanočásticemi s koncentracemi od 0,2 % do 1,3 %. Relativní intenzita píku při 580 nm vrstvy s nanočásticemi stříbra při koncentraci 1,3 % je osmkrát vyšší než při koncentraci 0,2 %. Z toho vychází nižší vazebná šance nanočástic vázajících se na povrch, při nižší koncentraci než při vyšší koncentraci a relativní intenzita píku pocházející z vázání nanočástic by měla být tedy nižší.^[41]



Obr. 12 Extinkční spektra stříbrných nanočástic v koloidním roztoku a ve vrstvách. Obrázek nahoře napravo v grafu ukazuje SEM obrázky filmů s nanočásticemi stříbra v různých koncentracích.^[41]

Optické vlastnosti povrchového plasmonu nanočástic stříbra se využívá v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii a při tvorbě biosenzorů.

2.5.2.3.1 Povrchem zesílený Ramanův rozptyl a povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl

Povrchem zesílený Ramanův rozptyl (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) je analytická metoda, která umožňuje studium molekul naadsorbovaných na povrchu nanostruktur nebo na nanočásticích vzácných kovů. SERS je široce užívána pro získání informací o vibračním spektru různých chemických a biologických látek. Vývoj SERS techniky poskytuje možnost získat Ramanova spektra z velmi nízkého množství látky, a to i jen z jediné molekuly. SERS efekt je založen na velkém faktoru zesílení oproti normální

Ramanově spektroskopii. Faktor zesílení závisí nejen na konkrétním ušlechtilém kovu a vlnové délce excitace, ale také na velikosti a tvaru nanostruktur a jejich prostorovém umístění. Na tyto parametry má velký vliv metoda, kterou jsou připraveny kovové nanostruktury. SERS efekt se týká lokalizované povrchové plasmonové resonance kovových nanočástic, která se projevuje v absorpčním spektru jako intenzivní a široké pásmo. Nanočástice stříbra jsou známé svoji nejvyšší účinností SPR mezi vodiči. SERS faktoru zesílení stříbrných nanočástic bylo dosaženo v rozmezí 10^5 - 10^{10} . Vysoký faktor zesílení je důležitý pro vysokou citlivost analytické metody, díky kterému mohou stříbrné nanočástice najít ještě širší uplatnění v chemii, fyzice a biologii.

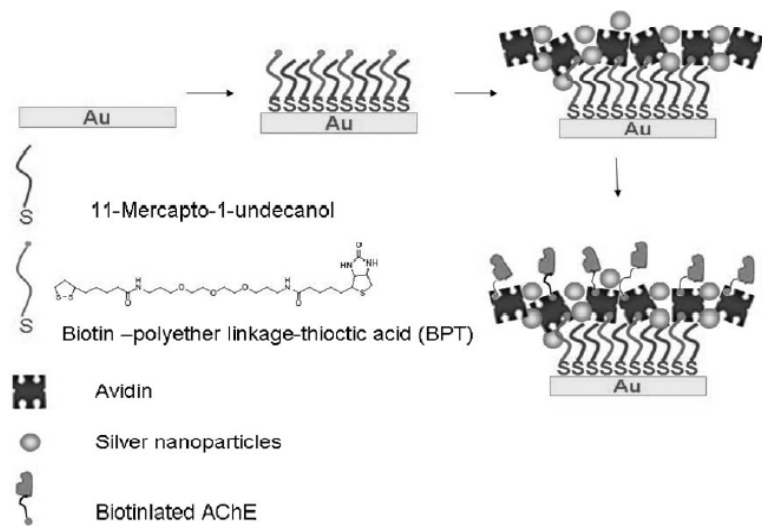
N. V. Surovtsev a kol. v jejich práci navrhli nový aktivní substrát pro SERS metodou, která je založena na Langmuir-Blodgett technice. Aktivní substrát je tvořen vrstvou stříbrných nanočástic na pevném povrchu. Stříbrné nanočástice jsou syntetizovány foto- nebo termodekompozicí na Langmuir-Blodgett vrstvě, která je tvořena stříbrnou solí mastných kyselin. Počet Ag nanočástic závisí na počtu a složení monovrstev. Výhodami Langmuir-Blodgett techniky jsou dobrá reprodukovatelnost substrátu nanočástic stříbra a kontrola plošné hmotnosti a velikosti nanočástic stříbra.^[42]

V případě, že má excitační zdroj elektromagnetického záření vhodnou vlnovou délku, může docházet k resonanci, která umožňuje dodatečné zesílení, potom mluvíme o *povrchem zesíleném rezonančním Ramanově rozptylu* (Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering, SERRS).^[3] SERRS využili P.H.B. Aoki a kol.^[43] k prošetření vzniklých vrstev metodou layer by layer. Vícevrstvé filmy byly vytvořené kombinací aniontového fosfolipidu dipalmitoyl fosfatidyl glycerolu (DPPG) a negativních stříbrných nanočástic za použití kationtového polymeru poly (allylamine hydrochlorid) (PAH) jako podpůrného polyelektrolytu. Vzniklé filmy byly dále zkoumány v přítomnosti methylenové modře (MB). V tomto případě stříbrné nanočástice hrály klíčovou úlohu při dosažení MB SERRS signálu.

Výzkumy v oblasti SERS spektroskopie také ukazují, že pouze velmi malý počet stříbrných koloidních částic vykazuje opravdu vysokou účinnost zesílení. Tyto částice se nazývají „hot particles“ a jejich skutečné faktory zesílení SERS se pohybují v rozmezí 10^{14} - 10^{15} .^[3] Vzhledem k tomu, že pásmo lokalizované povrchové plasmonové resonance musí být ostré a částice jsou od sebe dobře odděleny, SERS účinnost se výrazně zvyšuje. Zvýšení účinnosti je způsobeno těsnou blízkostí stříbrných nanočástic, což vede právě k vytvoření „hot particles“.^[44]

2.5.2.3.2 Využití koloidních částic stříbra jako biosenzorů

Biosensory založené na jevu povrchové plasmonové resonance (SPR) byly poprvé představeny na počátku roku 1980. Využívají metod vázajících analyty na funkcionalizovaném povrchu a zároveň se stanovují imobilizované biomolekuly. Metoda je založena na excitaci povrchového plasmonu na rozhraní mezi dielektrikem a tenkou vrstvou kovu, typicky zlatem či stříbrem. O lokalizovanou SPR je v současné době velký zájem především proto, že se dá využít při výrobě a optické charakterizaci zlatých a stříbrných nanočástic na pevném povrchu. Ušlechtilé kovové nanočástice vykazují silný UV-VIS absorpční pás, který není přítomen ve spektru „velkoobjemového“ kovu. Absorbance a vlnová délka pásma lokalizované SPR jsou silně závislé na velikosti, tvaru a prostředí nanočástic nebo také dielektrickém prostředí nanočástic. Různorodost prostředí, ve kterém jsou kovové nanočástice, jsou připisovány změně v komplexu dielektrické funkce v blízkosti rozhraní mezi kovem a médiem. Proto můžeme zjistit adsorpci biomolekul na povrchu nanočástic kovů měřením absorpčních spekter, neboť molekulární adsorpce vede ke zvýšení permitivity blízko povrchu. O lokalizované SPR nanobiosensory je velký zájem v různých aplikacích, jako je ochrana životního prostředí, biotechnologie nebo bezpečnost potravin. Tvorba biosenzorů spočívá v navázání nanočástic kovů přes vázající molekuly na pevný substrát. Vyvinuté techniky pro úpravu systému nanočástic na substrátu jsou důležité pro současný materiálový výzkum. Nejvíce využívanými technologiemi uplatňovaných pro fixaci nanočástic na povrch, jsou litografie a metoda samovolně organizovaných vrstev. V posledních letech stále více vzrůstá zájem o biosensory vytvořené právě pomocí metody samovolně organizovaných vrstev, jíž se mohou také vytvořit nové druhy makroskopických materiálů.^[45] Samovolně organizované monovrstvy mohou sloužit jako rozhraní mezi ušlechtilým kovovým povrchem a látkami přítomnými v roztoku nebo v plynné fázi. Toto je jasná výhoda pro využití k molekulárnímu rozpoznávání (nebo chemickému výzkumu). Do biosenzorů můžeme vázat biomolekuly, jako jsou protilátky, nukleové kyseliny a enzymy nebo dokonce celé buňky, které se poté použijí pro molekulární rozpoznávání.^[46] X.Huang a kol.^[47] připravovali kompozitní filmy na zlaté elektrodě (obr. 13) metodou samovolné organizace částic, které sloužily jako amperometrické biosensory k detekci pesticidů.



Obr. 13 Tvorba kompozitních filmů na zlaté elektrodě.

2.6 Tvorba vrstev

Tenké vrstvy jsou dvojrozměrné objekty, jejichž tloušťka (třetí rozměr) je velmi malá. Vyznačují se značným poměrem povrch/objem vrstvy. Za tenké vrstvy se především pokládají vrstvy o tloušťce 1 mikrometr až 1 nanometr. Tlusté vrstvy již mají tloušťku větší než 5 mikrometrů.^[48]

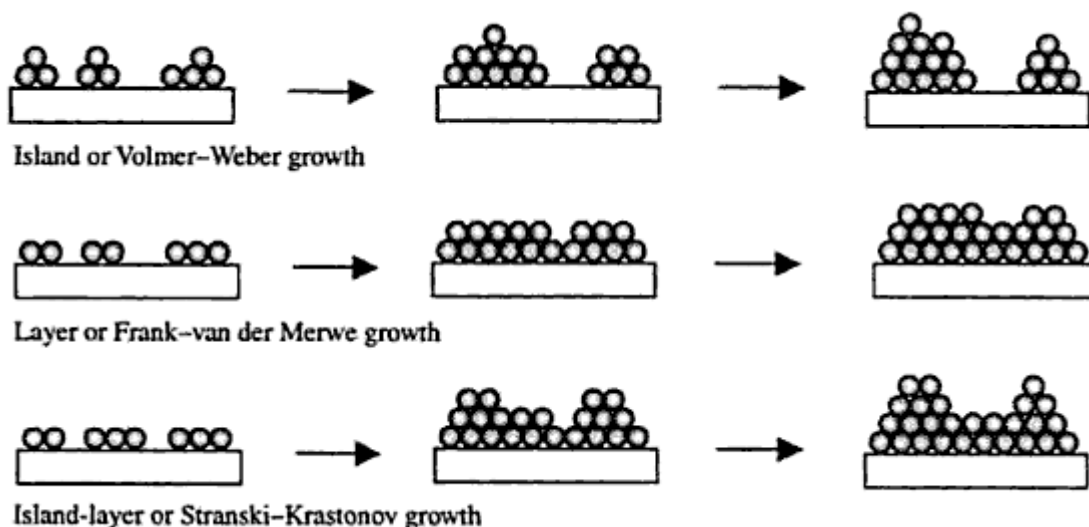
Depozice filmů zahrnuje převážně heterogenní procesy, včetně heterogenních chemických reakcí, odpařování, adsorpce a desorpce na površích substrátů, heterogenní nukleace a povrchový růst. Navíc mnoho metod je prováděno ve vakuu.^[49]

Tenké vrstvy jsou vytvářeny na pevném substrátu procesem kondenzace, nukleace a růstu. Což znamená, že atomy a molekuly se spojují do malých klastrů materiálu vrstvy. Tyto klastry s časem rostou, dokud se nevytvoří spojitá vrstva (film), která postupně zesiluje. Pro jednoduchou představu epitaxního růstu vrstev jsou používány následující tři růstové modely (obr. 14), pojmenované podle jejich autorů:

Volmer-Weber. Podle tohoto růstového modelu dochází k utváření oddělených a samostatně rostoucích trojrozměrných ostrůvků, které se postupně spojují.

Frank-van der Merve („layer-by-layer“). Vrstva vzniká rovnoměrným růstem po elementárních vrstvách.

Stranski-Krastonov. V případě, že jsou vazebné síly mezi ukládaným materiálem a podložkou silnější, než v samotném deponovaném materiálu, může se nejprve vytvořit jedna souvislá vrstva a na ní později dojde k tvorbě trojrozměrných ostrůvků.^[48]



Obr. 14 Schémata ilustrující tři základní typy počáteční nukleace při růstu filmů.

2.6.1 Metody používané k přípravě vrstev

Ukládáním tenkých filmů se již zabývalo ve svých studiích mnoho autorů, díky jejich poznatkům se vyvinuly a stále vylepšovaly další metody. Velké množství těchto technik má uplatnění v průmyslech. Předpokládá se, že z těchto technik se budou i nadále vyvíjet další depoziční metody. Metody, mohou být obecně rozděleny na *depozici z plynné fáze* a na *metody růstu vrstev z kapaliny*. Do *depozice z plynné fáze* zahrnujeme metody napařování, epitaxe z molekulárních svazků (Molecular Beam Epitaxy, MBE), napařování, chemická depoziční z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition, CVD), metoda založena na ukládání atomárních vrstev (Atomic Layer Deposition, ALD) a *metody růstu vrstev z kapaliny*, kam řadíme elektrochemickou depoziční, chemickou depoziční z roztoku (Chemical Solution Deposition, CSD), Langmuir-Blodgett (LB) filmy a samovolně organizované monovrstvy (Self-Assembled Monolayers, SAMs). Všechny zmíněné metody se mohou také dělit na fyzikální a chemické metody. Podle tohoto kritéria dělení se zaměřím na jednoduchý popis nejpoužívanějších metod.^[49]

2.6.1.1 Fyzikální metody

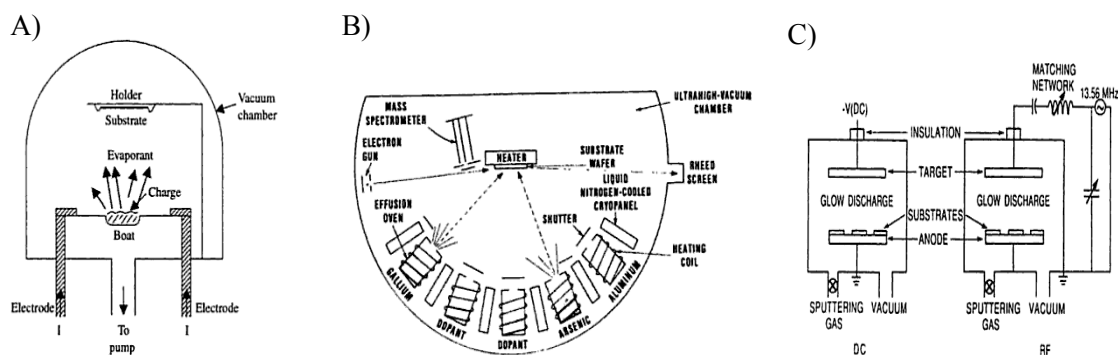
Fyzikální depoziční z plynné fáze (Physical Vapor Deposition, PVD). Je to obecný termín pro popis depozičních metod, které využívají kondenzace ukládaného materiálu na různé povrchy, za vakua. Tloušťka filmů se může pohybovat různě – od Angströmů (10^{-10} m) po milimetry. Tento proces zahrnuje tyto základní depoziční metody:

Napařování. Nejjednodušší depoziční metoda, která je vhodná pro ukládání elementárních filmů. Ačkoliv utváření tenkých filmů bylo již známo před 150 ti lety, teprve před 50 ti lety s vývojem vakuových technik se začala hodně využívat. Napařovací systém obsahuje napařovací zdroj, který přeměňuje požadovaný materiál do plynného stavu. Substrát je umístěn v příslušné vzdálenosti od čela zdroje. Zdroj i substrát je vakuován ve vakuové komoře. Substrát může být během depoziční zahříván nebo může být otáčen. Depoziční tenkých filmů napařováním se provádí za nízkého tlaku (10^{-3} až 10^{-10} torr).^[49] (1 atm = $1,01325 \cdot 10^5$ Pa (přesně) = 760 Torr)

Epitaxe z molekulárních svazků. Tato metoda může být považována za speciální případ napařování. Využívá se pro růst jednoduchých krystalových filmů, za vysokého či ultra vysokého vakua (10^{-8} Pa). Rychlost nanášení vrstvy je velice pomalá, obvykle méně než

1000nm za 1 hodinu. Díky tomu se ve výsledku vytvoří epitaxní film. Zdroj MBE je sestaven z oddělených Knudsenových efúzních komůrek, kde v každé je umístěn jeden ultra čistý prvek (galium, arsen). Komůrky jsou zahřívány (atomy nebo molekuly v napařovací komůrce do sebe nenarážejí), dokud prvky nezačnou pomalu sublimovat. Plynné prvky pak kondenzují na destičku substrátu. V příkladu arsenu a galia se na destičce vytvoří krystalická vrstva arsenidu galia. Pro sledování růstu krystalů vrstev se obvykle používá odrazová vysoce energetická elektronová difrakce (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) nebo rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) či Augerova elektronová spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy, AES).^[50]

Napařování. V této metodě se využívá elektronů potřebných k vyrazení atomů nebo molekul ukládaného materiálu z terče. Tyto atomy nebo molekuly jsou postupně ukládány na substrát. Terčik a substrát slouží jako elektrody a jejich povrchy jsou umístěné v napařovací komoře. Jako inertní plyn se používá obvykle argon, který v systému slouží jako médium pro počáteční a pokračující výboj. Po zavedení elektrického pole do systému nebo aplikaci stejnosměrného napětí, je zahájen žhnoucí výboj, který pokračuje dál mezi elektrodami. Volné elektrony se zrychlí vlivem elektrického pole a získají dostatečnou energii na ionizaci argonových atomů. Hustota plynu či tlak nesmějí být příliš nízké, jinak elektrony budou dopadat na anodu bez vzájemné srážky s plynnou fází, která obsahuje argonové atomy. V případě, kdy hustota plynu nebo tlak jsou příliš vysoké, elektrony nezískají po srážce s plynnými atomy dostatečnou energii potřebnou k ionizaci. Pro uložení izolovaných filmů, je aplikováno střídavé elektrické pole, důležité k vytvoření plazmy mezi dvěma elektrodami. K předejití současnému napařování na růstových filmech nebo substrátu, napařovací terčik musí být izolátor a musí být kapacitně vázaný k vysokofrekvenčnímu generátoru.^[49]



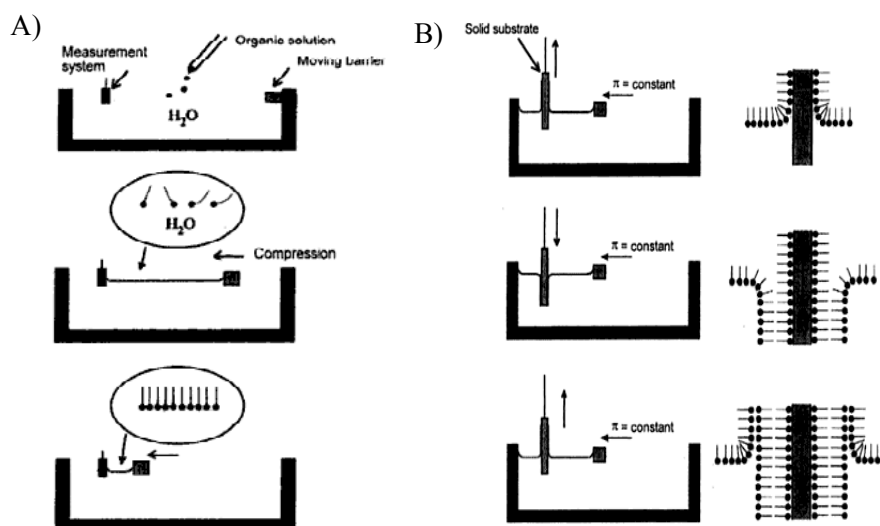
Obr. 15 Schéma uspořádání pro A) napařování, B) epitaxi z molekulárních svazků, C) stejnosměrné (DC) a vysokofrekvenční (RF) napařování.

2.6.1.2 Chemické metody

Chemická depozice z plynné fáze. Metoda, která využívá těkavých směsí materiálu chemicky reagujících s jinými plyny k výrobě netěkavých pevných látek, které se atomově ukládají na vhodné místo substrátu. Díky všestranné povaze CVD, jsou do této metody zahrnuty různé typy chemických reakcí. Z této metody se vyčlenily její různé typy. Například metalo-organické CVD (MetalOrganic CVD, MOCVD), CVD za sníženého tlaku (Low Pressure CVD, LPCVD), plazmou zesílené CVD (Plasma Enhanced CVD, PECVD), plazmou podporované CVD (Plasma Assisted CVD, PACVD) nebo aerosolem podporované CVD (Aerosol Assisted CVD, AACVD).

Metoda založena na ukládání atomárních vrstev. Relativně nová metoda pro výrobu tenkých filmů a podstatně odlišná od jiných metod. Nejpodstatnějším rysem této metody je, že při ní může vyrůst vždy jen jedna atomová nebo molekulová vrstva. Proto v ALD můžeme nejlépe kontrolovat tloušťku filmů a hladkost povrchu přesně v nanometrovém nebo subnanometrovém měřítku. V literatuře je tato metoda také nazývána jako atomic layer epitaxy (ALE), atomic layer growth (ALG), atomic layer CVD (ALCVD) nebo molecular layer epitaxy (MLE). V typickém ALD procesu je povrch substrátu nejprve aktivován chemickou reakcí. V depoziční komůrce se prekurzory molekul navážou na povrch substrátu a od té chvíle už nereagují s ostatními molekulami. Vzniklá monovrstva z molekulových prekurzorů je k substrátu chemicky vázaná a znovu může být aktivována přes reakce, které probíhají na povrchu. Při opakování tohoto kroku se vytváří více atomových nebo molekulových vrstev, ale vždy jen po jedné vrstvě.^[49]

Langmuir-Blodgett metoda. Tato metoda je považovaná za jednu z všestranných technik, používaná pro tvorbu organických tenkých filmů s dobře kontrolovaným složením, strukturou a tloušťkou. Díky tomu má tato metoda široké užití. Typické Langmuir filmy obsahují amfifilní molekuly s dlouhými alkylovými řetězci, které vytváří uspořádané celky na fázovém rozhraní vzduch-voda (plyn-kapalina). Pro kolmý přenos Langmuir-Blodgett filmů na substrát, musí být vytvořena monovrstva (vrstva, která má tloušťku samotné molekuly) na fázovém rozhraní stlačená povrchovým tlakem (π), který zůstane stabilní po zachycení monovrstvy na pevném povrchu. Tímto přenesením na pevný povrch se utváří mono- a multi-Langmuir-Blodgett filmy. Schémata tvorby Langmuir monovrstvy a multi-Langmuir-Blodgett filmů jsou znázorněny na následujícím obrázku č. 16.^[51]



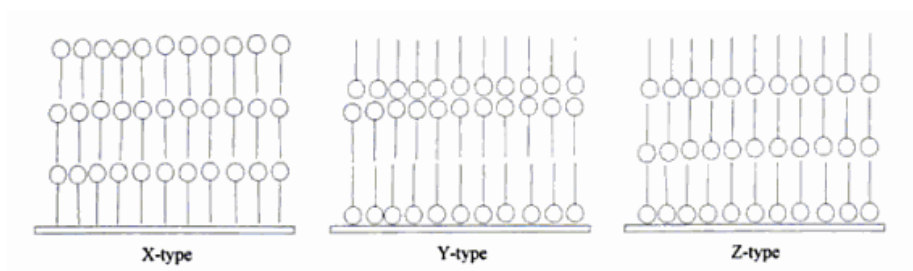
Obr. 16 Schéma A) tvorby Langmuir monovrstvy a B) utváření multivrstev Langmuir-Blodgett filmů depozičním procesem.

Tvorba LB filmů depozicí vymezuje odlišné typy LB filmů, které rozlišujeme na:

Typ X film – získáme, když plovoucí monovrstva je pouze přenesena k substrátu, který je vložen do subfáze (downstroke proces).

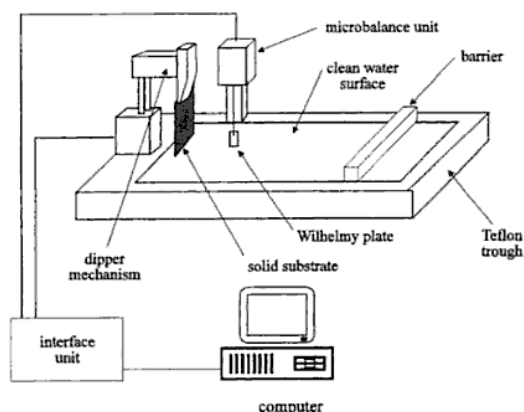
Typ Y film – vrstvy jsou ukládány na substrát během obou up- a downstroke procesů.

Typ Z film – je vytvořen, když je monovrstva přenesena na substrát, který je právě vytahován ze subfáze (upstroke proces).^[51]



Obr. 17 Znárodnění X, Y, Z filmů.^[52]

Základním experimentálním vybavením pro tvorbu LB filmů jsou teflonové korýtko s bariérou, která se užívá k jemnému stlačení monovrstvy v kontrolovaném rozsahu, měnič povrchového tlaku a lopatka, která pohybuje substrátem nahoru a dolů při kontrolované rychlosti. Jednoduché LB korýtko má jednu bariéru s lopatkou umístěnou na jejím konci, zatímco ostatní mají dvě bariéry pro symetrické stlačení monovrstvy a lopatku ve středu korýtku. Schéma LB korýtku je ukázáno na obrázku.^[53]



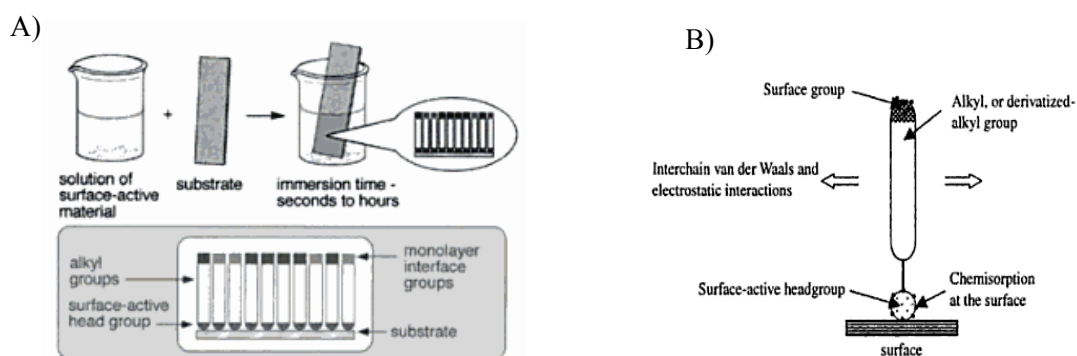
Obr. 18 Schéma experimentálního vybavení pro přípravu Langmuir-Blodgett filmů.

Metoda samovolné organizace částic. Metoda *samovolné organizace částic* (Self-Assembled, SA) poskytuje přímý přístup k nanometrovým rozměrům. Síla tohoto přístupu leží v přemíře syntézových metod vhodných pro vytváření molekulárních stavebních bloků. Hlavní výzvou je však samotný proces. SA je založená na nekovalentním shromáždění menších subjednotek, vedoucí k vytvoření větších seřazených agregátů, která vyžaduje méně syntetických kroků, ve výsledku s větším výtěžkem.

Základním dějem při tvorbě monovrstev je samovolná chemisorpce dlouhých amfifilních molekul (molekuly, které mají hydrofilní i hydrofobní část) na povrch substrátu. Ačkoliv monovrstvy vytvořené touto metodou obsahují odlišné kombinace molekul a substrátů, obvykle všechny tyto systémy obsahují povrchově aktivní hlavičku skupiny, která se připojí k substrátu chemisorpčním procesem. Výsledkem adsorpčního procesu je ultratenká monovrstva s tloušťkou, která odpovídá délce alkylového řetězce.^[53] Molekula surfaktantu může být rozdělena na tři části, která je znázorněna na obrázku č. 19.

Samovolně uspořádané monovrstvy jsou tedy shromážděné molekuly vytvořené např. ponořením vhodného substrátu do roztoku aktivního surfaktantu v organickém rozpouštědle.^[49] Povrch substrátu před ponořením do roztoku musí být vhodně upraven. Modifikace povrchu je provedena buď chemickou reakcí, nebo adsorpcí molekul nesoucích nabitě skupiny. Nejčastěji se jako substrát používá sklo. Metody čištění skla jsou důležité nejen pro odstranění nečistot z povrchu, ale hlavně pro aktivování hydroxylových skupin na skleněném povrchu. Tyto metody užívají různých kombinací kyselin, zásad a organických rozpouštědel při různých teplotách. Existuje mnoho variant pro očištění používaného

substrátu. Velice užívanou směsí k čištění substrátu je piranha solution, který různí autoři používají v různém poměru kyseliny sírové a peroxidu vodíku. Nejčastějším poměrem je 7:3 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$), který ve svých studiích používají například autoři X.Liu a kol.,^[54] D.Li a kol.,^[55] I. Moriguchi a kol.^[56] a S.Zhao a kol..^[57] Dalším příkladem je M.Khalid a kol.,^[58] kteří ve své práci užívali lučavku královskou v objemovém poměru 3:1 ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) nebo J.J. Cras a kol.^[59] a F.Frederix a kol.^[60] užívali pro čištění křemenných skel směs $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{H}_2\text{O}$ v poměru 1:1:5 při 80 °C.



Obr. 19 Schéma A) přípravy samovolně organizované monovrstvy^[53] a B) molekuly surfaktantu.^[49]

Ve srovnání s Langmuir-Blodgett technikou, tato později vyvinutá metoda má nejméně tři výhody a to ty, že substráty mohou mít různé tvary, depoziční čas je nezávislý na ploše substrátu a metoda může být užívána v laboratoři bez speciálního vybavení.

Metoda samovolné organizace částic je tedy další technikou užívanou k vytvoření ultratenkých filmů. Díky jejímu velkému vývoji slouží k přípravě různých multivrstev (Layer-by-Layer metoda, LBL), které obsahují polyelektrolyty, kovové koloidy, anorganické polovodivé nanočástice, biologické molekuly, barviva, fullereny, vodivé polymery nebo světlo emitující polymery.^[55]

Metoda layer-by-layer využívající metodu samovolné organizace částic. Relativně nová metoda, která byla vyvinuta na počátku roku 1990. Zpočátku byla aplikovaná na polymery či polyelektrolyty, ale později se k přípravě multivrstev využily i nanočástice. Metoda je založena na elektrostatické přitažlivosti mezi opačnými náboji skupin na odlišných polymerech/nanočásticích. Příprava tenkých filmů polyelektrolytů touto metodou je mimořádně jednoduchá a levná, oproti složitější Langmuir-Blodgett depozici.^[53]

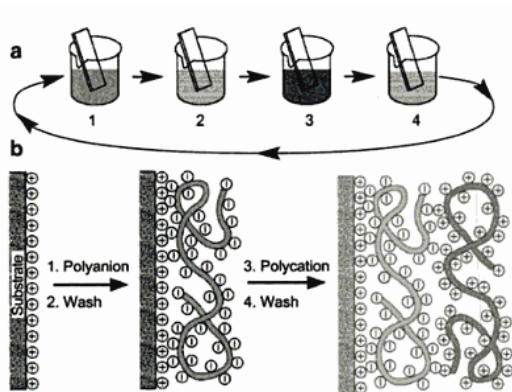
Pevný povrch, který ponese vrstvu, je nejprve modifikován k nesení skupin s náboji, o čemž jsem se již zmínila výše v textu.

Většinou je metoda layer-by-layer popsána jako postupná adsorpce látek s kladným (ozn.A) a záporným (ozn.B) nábojem na pevný povrch (substrát), který je střídavě namáčen do těchto roztoků. Ve výsledku pak bude náboj na povrchu obrácený, což umožní depozici druhé vrstvy na první. Vždy mezi jednotlivými adsorpčními kroky následuje opláchnutí substrátu rozpouštědlem (nejčastěji vodou), což vede k odstranění naadsorbovaného nadbytku předešlého roztoku. Po tomto omytí je pevný povrch připraven na další adsorpční krok. Multivrstva je pak vyrobena po sobě jdoucími cykly s polymery, u kterých se bude střídat náboj. Filmy získané touto metodou po n depozičních cyklech, mohou být všeobecně označeny $(A/B)_n$.^[51]

Celková tloušťka filmu roste obvykle lineárně s depozicí každé dvojvrstvy, vnitřní vrstevnatá struktura je však i přes to nehomogenní kvůli polymerům, které zapadnou mezi vrstvy a pronikají do sousedních oblastí. Ovšem metoda je velice citlivá k pracovním podmínkám, jako jsou vlhkost, sušení nebo nesušení mezi cykly a dokonce i k depozičnímu pořadí polymerních vrstev. Tloušťka filmů je typicky v nanometrovém rozsahu a depozice může být kontrolována nastavujícími procesními podmínkami, jako jsou pH roztoku, iontová síla a čas ponoření substrátu.^[61]

Multivrstvy jsou často sledovány elipsometrií (což je univerzální a výkonná optická technika pro vyšetřování dielektrických vlastností tenkých filmů, z kterých se určují základní fyzikální parametry spojené s různými vlastnostmi vzorku, včetně morfologie, chemického složení, elektrické vodivosti a tloušťky filmů) nebo UV-VIS spektroskopií. Tato technika má různé výhody. Je jednoduchá, univerzální a snadno se kontroluje tloušťka multivrstev v nanometrovém měřítku. Filmy připravené touto metodou mohou být vysoce stejnoměrné a vykazují dobrou teplotní stabilitu a odolnost vůči rozpouštění v organických rozpouštědlech. Další výhodou je aplikovatelnost na široce rozmanité polymery s různým nábojem a nanočástice.^[53]

Tato metoda se v literatuře také označuje jako electrostatic self-assembly (ESA) nebo polyelectrolyte multilayers (PEM).^[51]



Obr. 20 Obecné schéma přípravy multivrstev layer by layer metodou s polyelektrolyty.

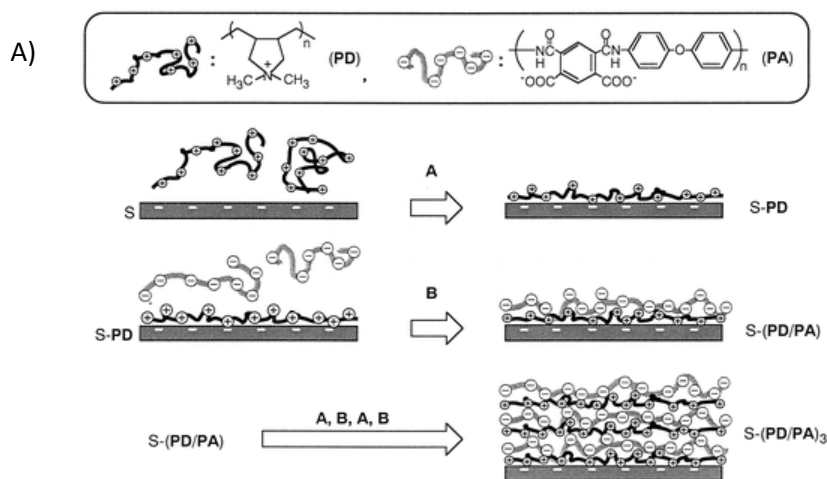
Různorodost užívaných polyelektrolytů vede k vytvoření různých kompozitních materiálů, které obsahují organické složky, biopolymery, nanodestičky z oxidu grafitu, oxid grafitu obalený Ag nanočásticemi, destičky z jílu, kovové koloidy a polovodivé nanočástice.^[54] V další části uvedu konkrétní příklady vytváření multivrstev s poly(diallyldimethylammonium chloridem) (PDDA), kde se při tvorbě multivrstev uplatňuje elektrostatická interakce a vrstev s 3-aminopropyltriethoxysilanem (APTES), při jejichž tvorbě se uplatňuje kovalentní interakce, metodou samovolné organizace částic.

Metoda layer-by-layer využívající metodu samovolné organizace částic s poly(diallyldimethylammonium chloridem).

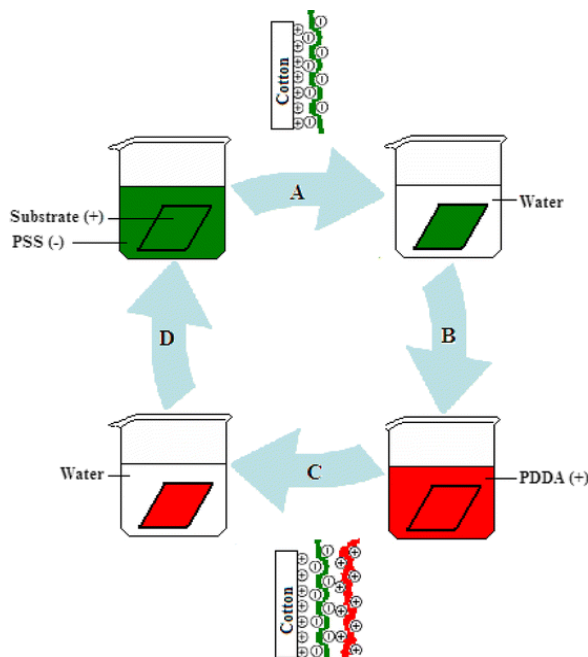
Poly(diallyldimethylammonium chlorid) (PDDA) je polyelektrolyt, který je velice využíván k vytváření multivrstev. I. Moriguchi a kol. v článku^[56] popisuje sestavení a charakterizaci ultratenkých uhlíkových filmů s polyelektrolyty poly(diallyldimethylammonium chloride) a s poly(amic acid) (PA) na křemenných nebo slídových substrátech a následnou pyrolýzu filmů S-(PDDA/PA)_n při teplotě 1000 °C. Díky této teplotě dochází k výrobě uhlíkových filmů s vodivostí v rozsahu 150-200 S.cm⁻¹. Připravené filmy (obr. 21A) byly studovány metodami UV-VIS spektroskopii a AFM. P. Podsiadlo a kol.^[61] využívají této metody a polyelektrolytu k přípravě kompozitních filmů s nanočásticemi Ag (Ag NPs) ke stanovení jejich antibakteriálních vlastností. Nejprve byla na skleněné destičky vytvořena multivrstva (PDDA/PAA)₃ pro vytvoření větší hustoty náboje a na tuto multivrstvu se vytvořil komposit o složení (PDDA/MTM/PDDA/Ag NPs), kde MTM je disperze modifikovaného Na⁺-montmorillonitu. Metoda layer-by-layer se stále více užívá k přípravě potahů nebo tenkých filmů na pevných substrátech, které obsahují nanomateriály, převážně nanočástice,

uhlíkové nanotrubičky, nebo kvantové tečky. Tyto vrstvy pak mají využití jako sensory, v biomedicíně, elektronice, ekologickém inženýrství nebo v letectví. Autoři S.T. Dubas s V. Pimpanem^[62] a S. Zhao a kol.^[57] připravili tenké filmy na skleněných či křemenných destičkách metodou LBL, obsahující vrstvy PDDA/Ag NPs, které využívali jako optické spínače nebo aktivní substráty pro SERS. Q. Liu a kol.^[63] připravily vrstvy PDDA/Au NPs na stěně kapiláry a sledovali změny in situ pomocí kapilární elektroforézy. Zjistily, že vrstvy způsobují změny v elektroosmotickém toku (EOF). Proto studovaly vliv počtu vrstev, koncentraci materiálu a velikost nanočástic na EOF. J.Lee a kol.^[64] připravovali dvojvrstvy s PDDA a roztoku vícestěnných uhlíkových nanotrubiček (PDDA/MWCNT) na skleněné substráty. Tyto vrstvy sloužily jako UV-vis light protection thin film. C.Bertoni a kol.^[65] zase připravovali vrstvy s PDDA a se suspenzí z jedностěnných uhlíkových nanotrubiček (PDDA/SWCNT) a zkoumali jejich morfologii a drsnost v závislosti na počtu vytvořených vrstev.

Multivrstvy se nemusí vytvářet jen na skleněných substrátech, Q.Wang a P. J. Hauser^[66] se zabývali tvorbou PSS/PDDA vrstev na vláknech bavlny (obr. 21B), kde PSS je polyelektrolyt poly(sodium 4-styrenesulfonate).



B)



Obr. 21 Schéma metody layer-by-layer a) poly(diallyldimethylammonium chloride) a poly(amic acid) na substrátu (S), kde (A) je adsorpce poly(diallyldimethylammonium chloride) a (B) je adsorpce poly(amic acid), b) poly(diallyldimethylammonium chloride) a poly(sodium 4-styrenesulfonate) na vláknech bavlny.

Metoda samovolné organizace částic s 3-aminopropyltriethoxysilanem. Silanová činidla, která se používají pro tvorbu povlaků a vrstev, jsou organokřemičité sloučeniny, které mají dvě funkční skupiny s odlišnou reaktivitou. Jedna funkční skupina reaguje s organickými materiály a druhá funkční skupina reaguje s anorganickými materiály. Jejich všeobecná struktura je následující: $Y-R-Si(X)_3$, kde Y je funkční skupina, která se spojuje s organickými materiály, např. vinyl, epoxy nebo amino skupina. X je funkční skupina, která podléhá hydrolyze vodou nebo vlhkostí k vytvoření silanolu. Tento silanol se spojuje s anorganickými materiály.^[67] 3-aminopropyltriethoxysilan (APTES) je jedno z nejpoužívanějších organosilanových činidel, které se využívá pro zavedení chemicky reaktivní amino skupiny na křemenné substráty. Při vzniku vrstev s APTES se uplatňuje kovalentní vazba. Amino skupina je zásaditá, a proto po reakci v zásaditém prostředí se z amino skupiny odštěpí proton H^+ a tím na dusíku vznikne volný elektronový pár. Samovolně organizované monovrstvy tvořené hydrolyzou alkylsilanových sloučenin na křemík a jiné polovodivé materiály se mohou využívat jako biosensory, pro mikrostavbu a tvorbu biokompatibilních povrchů.

APTES filmy zaujímají různé struktury a mají různou tloušťku, která je závislá na experimentálních podmínkách. Právě strukturou a stabilitou APTES vrstev uložených na

křemenném substrátu, se zabývali J.Kim a kol. ve své práci.^[68] Tyto vlastnosti vyšetřovali pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, elipsometrie a fluorescenční spektroskopie. M. Qin a kol.^[69] se zase zabývali adsorpcí proteinů přes elektrostatické vazby na skleněný povrch s APTES vrstvou. Autoři ve svých pracích^[70,71,72] popisují, že silanizace se nemusí provádět jen na skleněných destičkách, ale silanové monovrstvy se mohou uchycovat také na površích různých oxidů kovů, například na povrchy TiO₂. Také včlenění kovových nanočástic do elektrochemických aplikací je velice žádané. Na takto upravených elektrodách se studuje elektrochemie proteinů nebo katalýza. Y. Wang a kol.^[73] využili zlaté nanoshells (GNSs), které obsahovali křemenné jádro a zlatou slupku. Metodou samovolné organizace částic tyto GNSs uložily na vrstvu APTES, která byla již vytvořena na elektrodě z oxidu indito-cínitého (ITO). Na takto upravený povrch poté adsorbovaly hemoglobin.

2.6.2 Využití vrstev s nanočásticemi stříbra

Vrstvy s nanočásticemi stříbra, které jsou ukládány na pevné substráty, mají různé aplikace. Využívají se v mikroelektronice (vodivé nátěry), optice (antireflexní povlaky a filtry), textilním průmyslu (antibakteriální vrstvy na vláknech) či jako biosensory. Nejspolehlivější a neúčinnější metoda, která produkuje homogenní stříbrné filmy, a při které jdou kontrolovat vlastnosti vzniklých filmů a experimentální podmínky, je již zmíněná metoda samovolné organizace částic. Využívají jí mnozí autoři s obecným mechanismem metody, který spočívá v tom, že monovrstva stříbrných nanočástic je vytvořena na pevném substrátu, který byl předtím pokryt jinou monovrstvou. A. Michna a kol.^[74] použili jako pevný substrát slídu, kterou nejprve pokryly vrstvou poly(ethylene imine) (PEI) a poté na ní navázali vrstvu s nanočásticemi stříbra. R. Chapman a P. Mulvaney^[75] zase použili sklo s vrstvou oxidu indito-cínitého, na něj naadsorbovaly vrstvu polyelektrolytu PDDA a pak opět stříbrné nanočástice. D.-G. Li a kol.^[76] připravovali kubické nanočástice stříbra, jejichž roztok smíchali s toulénem. Po chvíli se vytvořilo ve směsi fázové rozhraní s nanočásticemi stříbra, do které vložili mikroskopické sklíčko očištěné acetonem. Nanočástice stříbra se rychle adsorbovaly na povrch sklíčka. Q. Zhou a kol.^[77] vytvořenou vrstvu s nanočásticemi stříbra na skleněné destičce využívali ke katalytické reakci. Skleněnou destičku nejdříve ponořily do roztoku ethanolu a polyvinylpyridinu (PVP), poté ji umyli roztokem ethanolu a nakonec vložili do koloidního roztoku nanočástic stříbra. S takto připravenou vrstvou

prováděli katalytickou redukci 4-nitroanilinu, ponořením sklíčka do reakčního roztoku 4-nitroanilinu a borohydridu sodného.

Nanočástice a jiné nanostruktury, které jsou uloženy na různých textilních vláknech, dávají oblečení nové vlastnosti. Například oblečení může být odolné vůči zašpinění (fluorované vrstvy), mít samočistící efekt (nanočástice oxidu titaničitého) nebo může vykazovat antibakteriální vlastnosti (nanočástice stříbra). S.T.Dubas a kol.^[78] využili pro tvorbu vrstev vláken nylonu a hedvábí. Antibakteriální stříbrné nanočástice byly imobilizovány na vláknech metodou layer by layer, postupným máčením vláken do zředěného roztoku PDDA a roztoku stříbrných nanočástic v poly(methacrylic acid) (PMA)=PMAcapAg, což vedlo k vytvoření barevného tenkého filmu s antibakteriálními vlastnostmi. Nejlepší antibakteriální účinky proti bakterii *Staphylococcus aureus* měl tenký film s 20 ti vrstvami PDDA/PMAcapAg na hedvábných vláknech.

Vrstvy s organizovanými nanočásticemi stříbra se mohou také vytvořit in situ metodou, kdy film vytvořený z různého počtu dvojvrstev na pevném substrátu, je ponořen do roztoku stříbrné soli. Na multivrstvě vznikne vrstva, obsahující Ag(I), které jsou vhodně vyredukovány na nanočástice stříbra Ag(0). Příkladem je studie X. Cui a kol.,^[79] kteří na křemenné destičky navázali vrstvy hyaluronan/PDDA a vložili je do roztoku dusičnanu stříbrného. Po vytažení křemenných sklíček z roztoku je ozářili UV světlem. Dusičnan stříbrný, který je dobrým zdrojem pro in situ syntézu nanočástic, využili ve své práci i Z. Liu a kol.^[80]. Ti vytvořili multivrstvy filmu polyelektrolyt/dendrimer a po ponoření do dusičnanu stříbrného, vznikla na multivrstvě vrstva se stříbrnými ionty. Stříbrné ionty byly vyredukovány v atmosféře vodíku, což vedlo k vytvoření stříbrných nanočástic. Tyto filmy sloužily jako katalyzátory, při redukci 4-nitrofenolu (4-NP) na 4-aminofenol (4-AP) s borohydridem sodným.

3 Experimentální část

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

Připravováno k publikaci

4 Literatura

1. BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2005. 244 s.
2. KVÍTEK, Libor ; PANÁČEK, Aleš. *Základy koloidní chemie*. Olomouc : Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. 70 s.
3. PANÁČEK, Aleš. *Řízená příprava a antibakteriální aktivita koloidních částic stříbra*. Olomouc, 2006. 93 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
4. KVÍTEK, Libor. *Metody studia koloidních soustav*. Olomouc, 2006. 33 s. Prozatímní učební text. Katedra fyzikální chemie PŘF UP Olomouc.
5. SLISTAN-GRIJALVA, A., et al. Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol . *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2005, 27, s. 104-112.
6. ŠČUKIN, E.D.; PERCOV, A.V.; AMELINOVÁ, E.A. *Koloidní chemie*. Praha : Academia Praha, 1990. 484 s.
7. PRUCEK, Robert. *Řízená příprava koloidních částic stříbra*. Olomouc, 2004. 106 s. Dizertační práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
8. *Modely elektrické dvojvrstvy* [online]. 2005 [cit. 2010-01-05]. Vydavatelství VŠCHT. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html>.
9. ŘEZANKA, Pavel . *Cuni.cz* [online]. 2009 [cit. 2009-11-22]. Nanočástice-Nanočástice I. Dostupné z WWW: <<http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>>.
10. PRÁŠKOVÁ, Michaela. *Studium přípravy koloidních částic stříbra*. Olomouc, 2002. 68 s. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci.
11. HUNTER, Robert J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford : Oxford, 2001. 806 s.
12. BIRDI, K.S. *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications* [online]. New York : CRC Press, 2009 [cit. 2010-01-05]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/books> >.
13. SHARMA, Virender K.; YNGARD, Ria A.; LIN, Yekaterina. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009, 145, s. 83-96.
14. SOUKUPOVÁ, Jana, et al. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process. *Material Chemistry and Physics*. 2008, 111, s. 77-81.
15. TSUJI, Takeshi, et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions . *Applied Surface Science*. 2008, 254, s. 5224-5230.

16. TSUJI, Takeshi; KAKITA, Toshihiko; TSUJI, Masaharu. Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water . *Applied Surface Science*. 2003, 206, s. 314-320 .
17. PROCHÁZKA, Marek, et al. Laser ablation: Preparation of "chemically pure" Ag colloids for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy . *Journal of Molecular Structure*. 1997, 410-411, s. 213-216 .
18. KAZAKEVICH, P. V., et al. Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids . *Applied Surface Science*. 2006, 252, s. 4373-4380.
19. HAJIESMAELBAIGI, F., et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation and fragmentation in pure water. *Laser Physics Letters*. 2006, 5, s. 252-256.
20. YOKSAN, Rangrong; CHIRACHANCHAI, Suwabun. Silver nanoparticles dispersing in chitosan solution: Preparation by γ -ray irradiation and their antimicrobial activities . *Material Chemistry and Physics*. 2009, 115, s. 296-302.
21. NAGATA, Yoshio, et al. Sonochemical formation of gold particles in aqueous solution . *Radiation Research*. 1996, 146, s. 333-338.
22. CHEN, Peng, et al. Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan . *Radiation Physics and Chemistry*. 2007, 76, s. 1165-1168.
23. QIAN, Yitai, et al. Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions. *Physica E*. 2004, 23, s. 50-55.
24. HENGLEIN, Arnim. Colloidal Silver nanoparticles: Photochemical preparation and interaction with O₂, CCl₄ and some metal ions. *Chem. Mater.*. 1998, 10, s. 444-450.
25. SONG, K.CH., et al. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean J. Chem. Eng.*. 2009, 26, s. 153-155.
26. GULRAJANI, M. L., et al. Preparation and Application of Silver Nanoparticles on Silk for Imparting Antimicrobial Properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, 108, s. 614-623.
27. KIM, Jongsung, et al. The preparation of hydrophobic silver nanoparticles via solvent exchange method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008, 313-314, s. 158-161.
28. MILJANIĆ, Snežana; DIJANOŠIĆ, Adriana; MEIĆ, Zlatko. Surface-enhanced Raman spectra of rhodamine 19 octadecylamide. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010, 75, s. 1008-1012.
29. STAMPLECOSKIE, Kevin G.; SCAIANO, Juan C. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*. 2010, 132, s. 1825-1827.
30. KVÍTEK, Libor, et al. *Nanocon.cz* [online]. 2009 [cit. 2010-03-27]. Nanočástice stříbra - příprava, vlastnosti a aplikace. Dostupné z WWW: <<http://www.nanocon.cz/data/nanocon2009/sbornik/Lists/Papers/008.pdf>>.
31. LE, Anh-Tuan , et al. Green synthesis of finely-dispersed highly bactericidal silver nanoparticles via modified Tollens technique . *Current Applied Physics*. 2010, 10, s. 910-916.
32. PANÁČEK, Aleš, et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem.*. 2006, 110, s. 16248-16253.
33. KVÍTEK, Libor, et al. Effect of Surfactants and Polymers on Stability and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles (NPs). *J. Phys. Chem.*. 2008, 112, s. 5825-5834.
34. CHRISTOPHER, Phillip; LINIC, Suljo. Shape- and Size-Specific Chemistry of Ag Nanostructures in Catalytic Ethylene Epoxidation. *ChemCatChem*. 2009, 2, s. 78 - 83.

35. WEI, Dongwei, et al. Chitosan as an active support for assembly of metal nanoparticles and application of the resultant bioconjugates in catalysis . *Carbohydrate Research*. 2010, 345, s. 74-81 .
36. PANÁČEK, Aleš, et al. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp.. *Biomaterials*. 2009, 30, s. 6333-6340.
37. WILLEY, Benjamin J., et al. Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostuctures through Shape-Controlled Synthesis. *J.Phys.Chem. B*. 2006, 110, s. 15666-15675.
38. KVÍTEK, Libor. *Upol.cz* [online]. 2009 [cit. 2009-12-03]. Nanotechnologie dneška - koloidní stříbro. Dostupné z WWW: <<http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/nanotechnologie.pdf>> .
39. JENSEN, Traci, et al. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters. *Journal of Cluster Science*. 1999, 10, s. 295-317.
40. AMENDOLA, Vincenzo; BAKR, Osman M.; STELLACCI, Francesco. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly. *Plasmonics*. 2010, 5, s. 85-97.
41. CHOI, Byung-hee, et al. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology*. 2007, 18, s. 957-961.
42. SUROVTSTEV, N. V., et al. New Surface-Enhanced Raman Scattering Active Substrate Fabricated by Use of the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem..* 2010, 114, s. 4803-4807.
43. AOKI, Pedro Henrique Benites , et al. Incorporation of Ag nanoparticles into membrane mimetic systems composed by phospholipid layer-by-layer (LbL) films to achieve surface-enhanced Raman scattering as a tool in drug interaction studies. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009, 41, s. 40-48.
44. SÁNCHEZ-IGLESIAS, Ana, et al. Chemical seeded growth of Ag nanoparticle arrays and their application as reproducible SERS substrates . *Nano Today*. 2010, 5, s. 21-27.
45. BI, Ning, et al. Analysis of immunoreaction with localized surface plasmon resonance biosensor. *Spectrochimica Acta Part A*. 2010, 75, s. 1163-1167.
46. CHAKI, Nirmalya K.; VIJAYAMOHANAN, K. Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*. 2002, 17, s. 1-12.
47. HUANG, Xi, et al. Composite Assembly of Silver Nanoparticles with Avidin and Biotinylated AChE on Gold for the Pesticidal Electrochemical Sensing. *2008. Electroanalysis*, 20, s. 402-409.
48. JELÍNEK, Miroslav. Tenké vrstvy pro nanomateriály. *Sborník přednášek Nanotechnologie*. 2007.
49. CAO, Guozhong. *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications* [online]. London : Imperial College Press, 2004 [cit. 2009-12-06]. Dostupné z WWW: <http://books.google.com/books?id=Ez1dYxO_ma8C&printsec=frontcover&dq=Nanostructured+and+Nanomaterials&hl=cs&cd=1#> .
50. Molecular beam epitaxy In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 2004, 2006 [cit. 2010-01-09]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_beam_epitaxy> .
51. LIZ-MARZÁN, Luis M.; KAMAT, Prashant V. *Nanoscale Materials* [online]. USA : Kluwer Academic Publishers, 2003 [cit. 2010-01-12]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/books?id=03vZzSal3AYC&printsec=frontcover&dq=Nanoscale+materials&hl=cs&cd=1#v=onepage&q=&f=false>> .

52. ROSOFF, Morton. *Nano-Surface Chemistry* [online]. New York : Marcel Dekker, 2002 [cit. 2010-01-12]. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/books?id=2fcOaiN-xx0C&printsec=frontcover&dq=Nano-Surface+Chemistry&hl=cs&cd=1#v=onepage&q=&f=false>>.
53. DI VENTRA, Massimiliano ; EVOY, Stephane; HEFLIN, James R. *Introduction to nanoscale science and technology* [online]. New York : Springer, 2004 [cit. 2010-01-12]. Dostupné z WWW: <http://books.google.com/books?id=mccEGiaPEJwC&printsec=frontcover&dq=Introduction+to+nanoscale+science+and+technology&hl=cs&cd=1#v=onepage&q=&f=false>.
54. LIU, Xiaohong, et al. Fabrication and characterization of Ag/polymer nanocomposite films through layer-by-layer self-assembly technique. *Thin Solid Films*. 2007, 515, s. 7870-7875.
55. LI, D., et al. Self-assembly of polyaniline/polyacrylic acid films via acid-base reaction induced deposition. *Polymer*. 1999, 40, s. 7065-7070.
56. MORIGUCHI, Isamu, et al. Construction of Nanostructured Carbonaceous Films by the Layer-by-Layer Self-Assembly of Poly(diallyldimethylammonium) Chloride and Poly(amic acid) and Subsequent Pyrolysis. *Chem. Mater.*. 1999, 11, s. 1603-1608.
57. ZHAO, Shuang, et al. Synthesis and layer-by-layer self-assembly of silver nanoparticles capped by mercaptosulfonic acid. *Materials Letters*. 2006, 60, s. 1215-1218.
58. KHALID, Madiha, et al. Functionalized surface as template for in situ generation of two-dimensional metal nanoparticle assembly. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009, 348, s. 263-269.
59. CRAS, J. J. , et al. Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosensors and Bioelectronics*. 1999, 14, s. 683-688.
60. FREDERIX, Filip, et al. Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles. *Anal. Chem.*. 2003, 75, s. 6894-6900.
61. PODSIADLO, Paul, et al. Layer-by-Layer Assembly of Nacre-like Nanostructured Composites with Antimicrobial Properties. *Langmuir*. 2005, 21, s. 11915-11921.
62. DUBAS, Stephan T.; PIMPAN, Vimolvan. Optical switch from silver nanocomposite thin films. *Materials Letters*. 2008, 62, s. 3361-3363.
63. LIU, Q., et al. Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolyte and Nanoparticles, Monitored by Capillary Electrophoresis. *Chemistry*. 2009, 15(46), s. 12828-12836.
64. LEE, Jaebeom, et al. Controlled thin layer coating of carbon nanotube-polymer composites for UV-visible light protection. *Korean J. Chem. Eng.*. 2009, 26, s. 1790-1794.
65. BERTONI, Cristina; SKÁKALOVÁ, Viera; ROTH, Siegmara. Layer-by-layer deposition of ultra-thin films of carbon nanotubes. *Physica E*. 2008, 40, s. 2257-2262 .
66. WANG, Kuo; HAUSER, Peter J. New characterization of layer-by-layer self-assembly deposition of polyelectrolytes on cotton fabric. *Cellulose*. 2009, 16, s. 1123-1131.
67. *Tciamerica.com* [online]. 2009 [cit. 2009-12-13]. Silane Coupling Agents. Dostupné z WWW: <<http://www.tciamerica.com/product/materials-chem/F014.shtml>>.
68. KIM, Joonyeong, et al. Investigations of the effect of curing conditions on the structure and stability of amino-functionalized organic films on silicon substrates by Fourier transform infrared spectroscopy, ellipsometry, and fluorescence microscopy. *Surface Science*. 2008, 602, s. 3323-3330.
69. QIN, Ming, et al. Two methods for glass surface modification and their application in protein immobilization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2007, 60, s. 243-249.

70. MORRILL, Andrew R., et al. Imaging 3-aminopropyltriethoxysilane self-assembled monolayers on nanostructured titania and tin (IV) oxide nanowires using colloidal silver nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 2009, 473, s. 116-119.
71. SONG, Yan-Yan; HILDEBRAND, Helga; SCHMUKI, Patrik. Optimized monolayer rafting of 3-aminopropyltriethoxy silane onto amorphous, anatase and rutile TiO₂. *Surface Science*. 2010, 604, s. 346-353.
72. OLIVEIRA, E. M.; BEYER, S.; HEINZE, J. SECM characterization of immobilised enzymes by self-assembly monolayers on titanium dioxide surfaces. *Bioelectrochemistry*. 2007, 71, s. 186-191.
73. WANG, Yi, et al. Direct electrochemistry and electroanalysis of hemoglobin adsorbed in self-assembled films of gold nanoshells. *Talanta*. 2007, 72, s. 1134-1140.
74. MICHNA, Aneta, et al. Silver nanoparticle monolayers on poly(ethylene imine) covered mica produced by colloidal self-assembly. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, xxx, s. xxx-xxx.
75. CHAPMAN, Richard; MULVANEY, Paul. Electro-optical shifts in silver nanoparticle films. *Chemical Physics Letters*. 2001, 349, s. 358-362.
76. LI, D.-G., et al. Simple method for preparation of cubic Ag nanoparticles and their self-assembled films. *Thin Solid Films*. 2004, 460, s. 78-82.
77. ZHOU, Qun, et al. Two-dimensional assembly of silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitroaniline. *Thin Solid Films*. 2008, 516, s. 953-956.
78. DUBAS, Stephan T.; KUMLANGDUDSANA, Panittamat; POTIYARAJ, Pranut. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2006, 289, s. 105-109.
79. CUI, Xiaoqiang, et al. In situ fabrication of silver nanoarrays in hyaluronan/PDDA layer-by-layer assembled structure. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008, 327, s. 459-465.
80. LIU, Zelin, et al. Silver nanocomposite layer-by-layer films based on assembled polyelectrolyte/dendrimer. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005, 287, s. 604-611.
81. *Google.cz* [online]. 2010 [cit. 2010-05-13]. Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR High Resolution Raman Spectrometer. Dostupné z WWW: <http://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.jobinyvon.com/SiteResources/Data/Templates/images/labramhr_graph1.jpg>.
82. KVÍTEK, Libor, et al. The influence of complexing agent concentration on particle size in the process of SERS active silver colloid synthesis. *J Mat Chem*. 2005, 15, s. 1099-1105.
83. KVÍTEK, Libor, et al. Initial Study on the Toxicity of Silver Nanoparticles (NPs) against *Paramecium caudatum*. *J. Phys. Chem. C*. 2009, 113, s. 4296-4300.