

УДК 544.774.4+535.34

СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА В БИНАРНОЙ СМЕСИ КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. М. Г. Спирин^{1, *}, С. Б. Бричкин¹, А. А. Лизунова², В. Ф. Разумов^{1, 2, 3}

¹Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, 1, стр. 51, Москва, 119991 Россия

*e-mail: max2004@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.

После доработки 14.10.2021 г.

Принята к публикации 15.10.2021 г.

Обнаружено, что в бинарной смеси бромида цетилтриметиламмония и бензилзамещенного ПАВ можно синтезировать наностержни золота с максимумом продольного плазмонного резонанса на длине волны от 750 до 1150 нм. Показано, что длина образующихся частиц зависят от мольного соотношения ПАВ и длины углеводородной цепи бензилзамещенного ПАВ, влияющей на свойства бислойной мицеллярной структуры, в которой формируются наностержни.

DOI: 10.31857/S002329122201013X

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью наностержней золота (**Аи-НС**) является наличие в их спектрах поглощения двух полос плазмонного резонанса: поперечного с максимумом при 500–540 нм и продольного, положение которого может изменяться в диапазоне от видимой до ближней ИК-области при варьировании отношения длины к ширине Аи-НС (аксиального отношения) [1, 2]. Такие частицы могут найти широкое применение в качестве оптических наноплазмонных антенн для фотодетекторов нового поколения [3], при создании сенсорных элементов [4] и в различных биомедицинских приложениях [5, 6].

Для получения Аи-НС в однородной среде необходимо создать специальные условия для их анизотропного роста. Это можно реализовать, например, за счет применения жестких (пористый оксид алюминия [7]) или мягких (несферические мицеллы [8]) темплатов. Однако наиболее перспективным оказался так называемый зародышевый метод, предложенный еще в 2001 г. [9]. Он состоит из двух стадий: на первой формируются сферические зародыши, а на второй на этих зародышах выращиваются анизотропные частицы. Данный метод позволяет легко управлять ростом наностержней и, соответственно, их оптическими свойствами.

Для синтеза Аи-НС необходима среда, содержащая протяженные мицеллярные структуры из поверхностно-активных веществ (**ПАВ**). Молекулы ПАВ формируют бислои, которые преимущественно сорбируются на боковых сторонах наностержней, а рост наночастиц (**НЧ**) происходит за счет диффузии вещества к относительно свободным от ПАВ торцам [10]. При этом на длину и выход Аи-НС влияют различные факторы: природа молекул ПАВ и их концентрация [11], присутствие ионов серебра [12, 13], величина рН [14] и т.д. Так, длина Аи-НС увеличивается с ростом длины углеводородного “хвоста” молекул ПАВ (числа С-атомов C_n). В связи с этим наибольшее распространение получил цетилтриметиламмония бромид (**СТАВ**) – катионное ПАВ с длинным углеводородным хвостом ($n = 16$) и относительно высокой растворимостью в воде. С его помощью можно синтезировать достаточно однородные Аи-НС с максимумом продольного плазмонного резонанса, согласно данным [15], вплоть до 850 нм (в присутствии L-аскорбиновой кислоты).

Вместе с тем, у данного ПАВ есть, по крайней мере, два недостатка. Во-первых, Аи-НС, полученные в присутствии СТАВ, имеют невысокую стабильность при хранении, и с течением времени пик продольного резонанса довольно заметно сдвигается в коротковолновую сторону (на 100 нм и больше). Это обусловлено изменением формы Аи-НС

за счет их перекристаллизации [16]. Во-вторых, на формирование и рост Au-НС сильно влияют примеси, содержащиеся в ПАВ. Использование СТАВ разной степени чистоты и от разных производителей часто приводит к тому, что приготовленные по одному и тому же протоколу частицы золота в одном случае представляют собой преимущественно наностержни, а в другом образуются практически только сферические НЧ [17].

Наиболее эффективным методом, существенно повышающим стабильность Au-НС, является их синтез в присутствии двух ПАВ. Данный метод был впервые продемонстрирован в работе [15], в которой было предложено использовать в ростовом растворе смесь СТАВ и бензилдиметилгексадециламмония хлорида (ВДАС). Оказалось, что такая смесь не только замедляет перекристаллизацию наностержней, но и способствует увеличению их длины [18]. При этом пик продольного плазмонного резонанса удалось сместить в длинноволновую область до 1300 нм.

В последующих работах ВДАС пытались заменить другими веществами, например, неионогенным ПАВ Pluronic F-127 [19], ароматической добавкой типа 5-бромсалициловой кислоты [20], олеатом натрия [21–23] или бензилдиметилтетрадециламмония хлоридом (ВДТАС) [24]. Управлять ростом Au-НС в данных смесях можно путем изменения как мольного соотношения СТАВ/ПАВ, так и времени реакции. Кроме того, 5-бромсалициловая кислота и олеат натрия выполняют функцию не только стабилизирующего агента, но и восстановителя, что способствует повышению однородности стержней. При этом пик продольного резонанса Au-НС в присутствии олеата натрия сдвигается до 1150 нм, 5-бромсалициловой кислоты – до 1246 нм, Pluronic F-127 – до 1450 нм. При использовании ВДТАС – в определенных условиях и при длительном выдерживании системы (до 3 месяцев) – полосу продольного резонанса удается сдвинуть до 1600 нм. Кроме того, оказалось, что на положение данной полосы влияет также природа восстанавливающего агента. Так, замена аскорбиновой кислоты на гидрохинон позволяет получать Au-НС, стабилизированные только одним СТАВ, с максимумом продольного резонанса на длине волны до 1230 нм [25].

Au-НС с плазмонным резонансом в ближнем ИК-диапазоне привлекают особое внимание исследователей, так как этот диапазон очень перспективен для различных практических применений. Для этого необходимы однородные частицы с компактной оболочкой из молекул ПАВ. Бензилзамещенные ПАВ, такие как ВДАС и ВДТАС, по крайней мере, на стадии синтеза вполне удовлетворяют такому условию. ВДАС широко используется для направленного роста НЧ Au, причем не только стержней, но и других структур – нанотреугольни-

ков [26], нанозвезд [27] или даже “наноаушников” [28]. Данные вещества достаточно безопасны для человека, например, ВДТАС используется в фармацевтике и медицине [29]. Его молекула имеет более короткий углеводородный хвост ($n = 14$) и он лучше растворяется в воде по сравнению с ВДАС ($n = 16$). Как было показано в [24], использование ВДТАС вместо ВДАС приводит к расширению концентрационного диапазона соотношений СТАВ/ПАВ, благоприятствующего формированию Au-НС. Однако такой процесс протекает в течение длительного времени (недели и даже месяцы).

В данной работе предложена методика синтеза Au-НС в присутствии, помимо СТАВ, бензилзамещенных ПАВ, позволяющая существенно ускорить рост наностержней и практически завершить их формирование в пределах одних суток. Это было достигнуто за счет использования СТАВ со степенью чистоты $\geq 98\%$ вместо 99% и оптимизации мольного соотношения СТАВ/ПАВ. Цель работы – исследовать процессы образования Au-НС с продольным плазмонным резонансом в ближнем ИК-диапазоне в присутствии смесей СТАВ/ВДАС и СТАВ/ВДТАС и определить условия, способствующие формированию Au-НС, продольный резонанс которых максимально сдвинут в длинноволновую область.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: тетрахлоороаурат(III) водорода ($\geq 49.0\%$ Au, Sigma-Aldrich), нитрат серебра (“х.ч.”, ГОСТ 1277-75), борогидрид натрия (98%, Sigma-Aldrich), аскорбиновая кислота ($\geq 99.0\%$, Sigma), СТАВ ($\geq 98\%$, Sigma, каталожный номер H5882), ВДТАС (98%, Aldrich), ВДАС ($\geq 97\%$, Sigma), дистиллированная вода. Все используемые реагенты дополнительной очистке не подвергались.

Синтез Au-НС осуществляли при температуре 28°C на основе методики [24]. Сначала готовили зародышевый раствор путем смешения водных растворов СТАВ (5 мл, 0.2 М), HAuCl_4 (5 мл, 5×10^{-4} М) и NaBH_4 (0.6 мл, 0.01 М). Данную смесь затем интенсивно перемешивали в течение 2 мин до появления светло-коричневой окраски, свидетельствующей об образовании частиц золота, имеющих по данным [30] сферическую форму и средний размер около 2 нм. Ростовый раствор получали путем смешения 5 мл водных растворов СТАВ/ВДАС (или СТАВ/ВДТАС) в мольном соотношении от 0.8 до 3, AgNO_3 (0.2 мл, 4×10^{-3} М), HAuCl_4 (5 мл, 1×10^{-3} М) и аскорбиновой кислоты (0.07 мл, 0.0778 М). Далее к ростовому раствору добавляли 0.012 мл свежеприготовленного зародышевого раствора (через 60 мин выдерживания) и полученную смесь перемешивали в течение 16 ч. Концентрации ПАВ, используемые в работе, во много раз превышали критическую кон-

центрацию мицеллообразования (ККМ), в результате чего в водном растворе происходило формирование сложных молекулярных структур из ПАВ, типа бислоев. Для СТАВ величина ККМ составляла 0.83 мМ [31], для ВДТАС – 1.9 мМ, а для ВДАС – 0.52 мМ [32].

Спектры поглощения растворов, содержащих НЧ Au, измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 3101РС. Микрофотографии этих частиц были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для этого образцы НЧ Au были предварительно отмыты от избытка ПАВ, причем в случае смеси СТАВ/ВДТАС двукратным, а смеси СТАВ/ВДАС трехкратным осаждением на центрифуге ОПН-16 (11 000 мин⁻¹, 10 мин), с последующим диспергированием осадка в воде. Затем каплю полученной дисперсии НЧ Au наносили на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода, и высушивали при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены спектры поглощения Au-НС, измеренные спустя 16 ч после смешения зародышевого и ростового растворов, при [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2 (а) и 1 : 2.7 (б) для ВДТАС (1) и ВДАС (2). Из рисунка следует, что на всех спектрах поглощения наблюдается коротковолновая полоса в области 515–550 нм (в случае кривой 2 на рис. 1а эта полоса расщепляется на две) и длинноволновая в диапазоне 870–1150 нм. При соотношении [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2 длинноволновая полоса имеет максимум при 870 нм в присутствии ВДТАС и при 980 нм в присутствии ВДАС, а при [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 2.7 – вблизи 1150 и 1080 нм соответственно. Рисунок также свидетельствует о том, что в случае использования ВДАС значения интенсивности длинноволновой полосы больше, чем в случае ВДТАС, как и отношения амплитуд длинноволновой и коротковолновой полос (3.74 и 2.34 по сравнению с 3 и 2.1 соответственно).

На рис. 2 и 3 приведены микрофотографии и гистограммы распределения по длине исследуемых образцов Au-НС. Как следует из этих микрофотографий, частицы, синтезированные при соотношении [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2, представляют собой достаточно однородные наностержни шириной 8–10 нм, при этом доля частиц с формой, близкой к сферической, и коротких (до 40 нм) стержней составляет не более 12–15% от общего их количества (рис. 2а, 2в). Это подтверждается соответствующими гистограммами распределения Au-НС по размеру, из которых следует, что их длина находится в диапазоне 45–60 нм при использовании ВДТАС и 50–65 нм – ВДАС (рис. 2б, 2г). Доля Au-НС с длиной более 65 нм при использовании ВДТАС и более 75 нм в случае ВДНАС составляет около 5%.

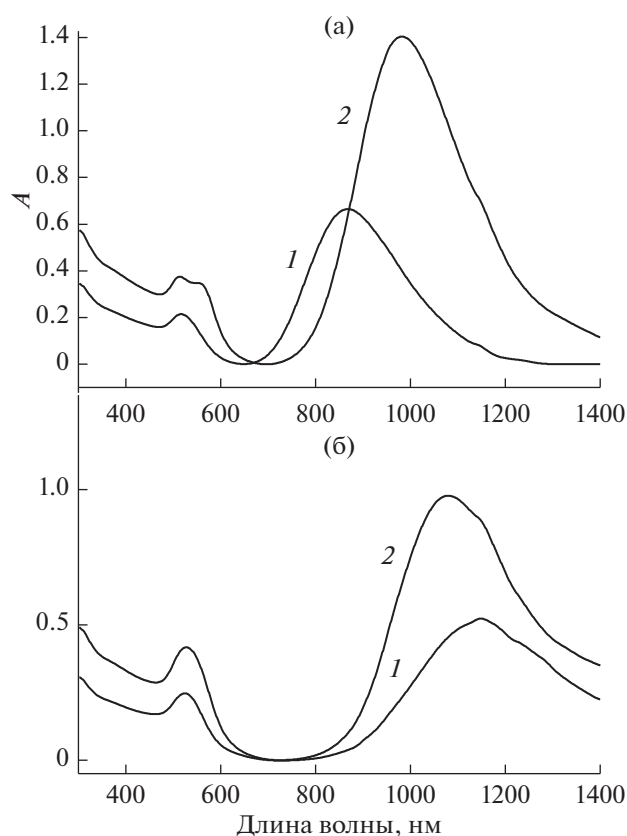


Рис. 1. Спектры поглощения Au-НС, измеренные спустя 16 ч после их синтеза при соотношении [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2 (а) и 1 : 2.7 (б): 1 – ПАВ = ВДТАС, 2 – ПАВ = ВДАС.

При соотношении [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 2.7 доля частиц с формой, близкой к сферической, существенно возрастает – до 30% (рис. 3а, 3в), а гистограммы распределения Au-НС по длине явно приобретают бимодальный характер (рис. 3б, 3г). Длина основного количества Au-НС увеличивается до 60–70 нм в случае ВДТАС и остается в диапазоне 55–65 нм для ВДАС, а их ширина не изменяется (8–10 нм). Доля стержней с длиной более 75 нм при использовании ВДТАС составляет 10%, а в случае ВДНАС – около 3%.

Здесь необходимо отметить, что спектры поглощения, приведенные на рис. 1, записаны до отмывки Au-НС от избытка ПАВ, а ПЭМ-фотографии уже после его удаления. Эта процедура не влияет на форму и положение полос плазмонного резонанса, однако при этом изменяется соотношение их амплитуд. Так, при [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2 в результате отмывки Au-НС в присутствии ВДТАС отношение амплитуд длинноволнового и коротковолнового пиков увеличивалось от 3 до 3.3, а в присутствии ВДАС, наоборот, уменьшалось от 3.74 до 3.5. При [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 2.7 наблюдалось уменьшение отношения амплитуд от 2.2 до

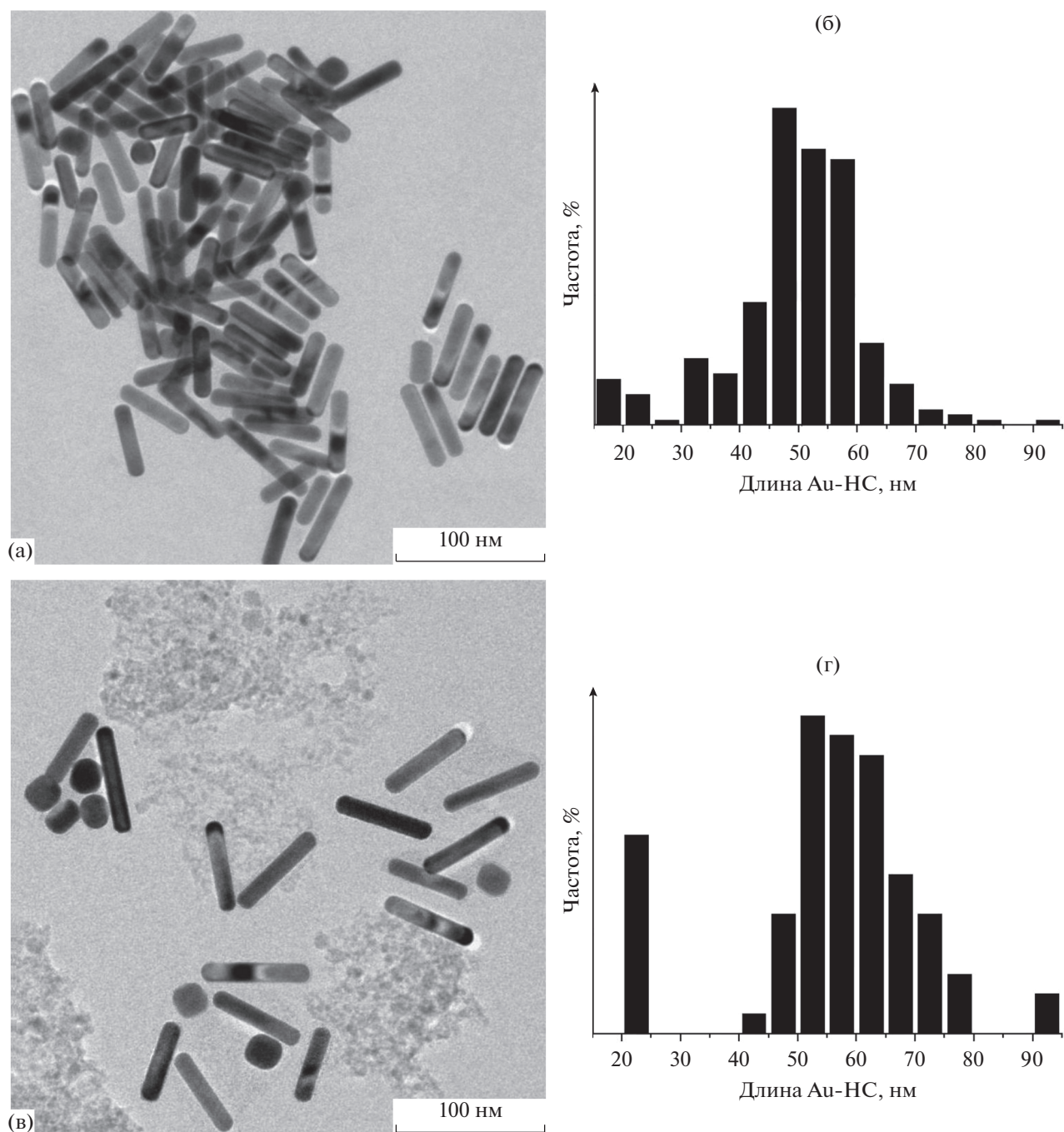


Рис. 2. Микрофотографии Au-НС, полученных при соотношении $[СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2$ (а, в), и гистограммы их распределения по длине (б, г); (а, б) ПАВ = BDTAC, (в, г) ПАВ = BDAC.

1.75 для BDTAC и от 2.3 до 1.8 для BDAC. Несмотря на то, что в случае использования BDAC отмывку проводили 3 раза, а в случае BDTAC – только 2 раза, при $[СТАВ]/[BDAC] = 1 : 1.2$ на микрофотографии видны “облака” ПАВ (рис. 2в), отсутствующие на других снимках, что является следствием меньшей растворимости BDAC в воде.

Для изучения влияния соотношения $[СТАВ]/[ПАВ]$ на процессы образования Au-НС был синтезирован ряд образцов при его варьировании от 0.8 : 1 до 1 : 3. На рис. 4 представлены зависимости положения максимума длинноволнового резонансного пика от $[СТАВ]/[ПАВ]$ для BDTAC (кривая 1) и BDAC (кривая 2). Видно, что положе-

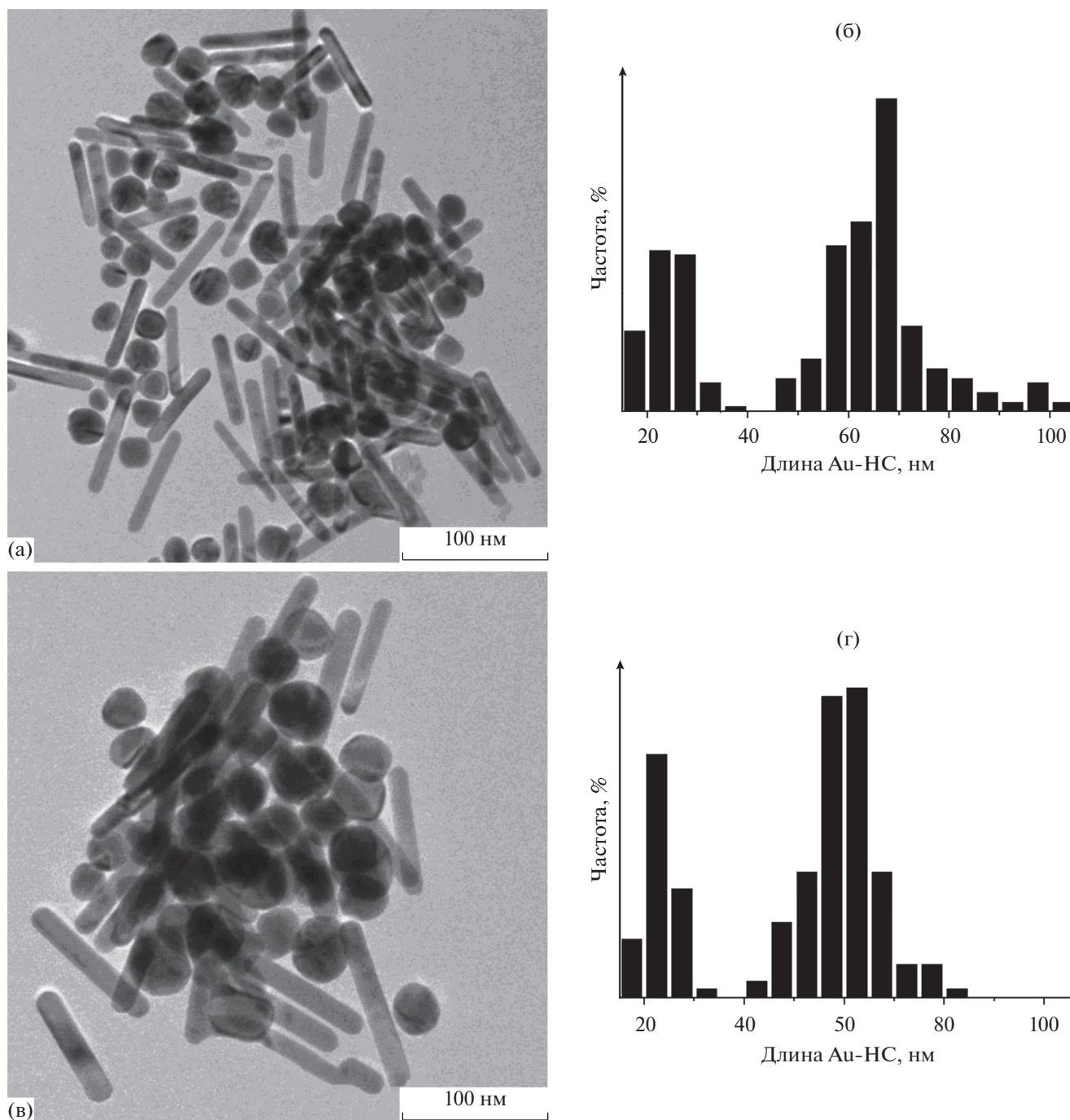


Рис. 3. Микрофотографии Au-НС, полученных при соотношении [СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 2.7 (а, в), и гистограммы их распределения по длине (б, г); (а, б) ПАВ = BDTAS, (в, г) ПАВ = BDAC.

ние максимума изменяется от 750 до 1150 нм, причем в диапазоне значений [СТАВ]/[ПАВ] от 0.8 до 1.8 в присутствии BDAC он смещен в длинноволновую область спектра в среднем на 50–100 нм относительно положения максимума при использовании BDTAS. В диапазоне [СТАВ]/[ПАВ] = 1.8–2.7 ситуация становится прямо противоположной, и при соотношении 1 : 3 максимум этого

пика в присутствии BDTAS оказывается сдвинутым в длинноволновую область почти на 250 нм относительно его положения в присутствии BDAC.

На рис. 5 приведена зависимость отношения амплитуд длинноволнового и коротковолнового пиков поглощения от [СТАВ]/[ПАВ] для BDTAS (кривая 1) и BDAC (кривая 2). Данные кривые в исследуемом диапазоне ведут себя примерно

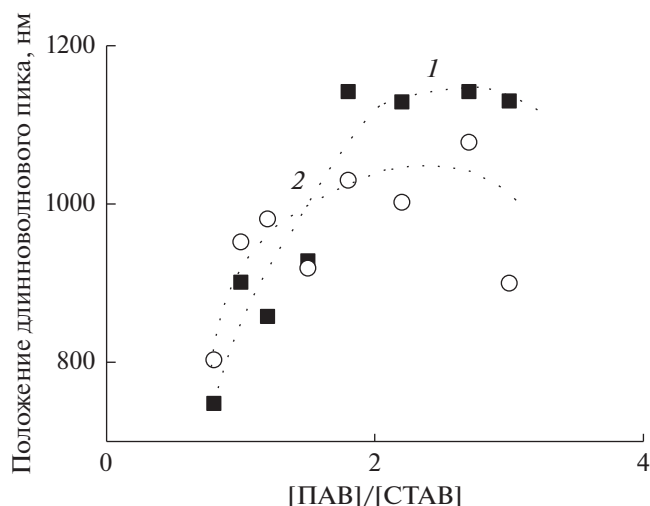


Рис. 4. Зависимости положения длинноволнового плазмонного пика от соотношения $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}]$: 1 – ПАВ = ВДАС, 2 – ПАВ = ВДАС.

одинаково: сначала это отношение увеличивается, достигая максимального значения при $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}] = 1 : 1.2$, затем начинает уменьшаться. Наилучший результат (т.е. наибольшее значение, равное 3.74) наблюдается при использовании ВДАС, тогда как в случае ВДАС это отношение равно 3. В то же время при $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}] = 1 : 3$ оно уменьшается до 1.5 для ВДАС и до 1.8 для ВДАС.

В табл. 1 представлены данные по изменению полуширины длинноволновой полосы плазмонного резонанса на полувысоте (ПШПВ) в зависимости от соотношений $[\text{СТАВ}]/[\text{ВДАС}]$ и $[\text{СТАВ}]/[\text{ВДАС}]$. В случае ВДАС с увеличением его концентрации наблюдается монотонное уширение полосы – значение ПШПВ возрастает от 0.304 до 0.38 эВ. В присутствии ВДАС эта зави-

Таблица 1. Влияние молярного соотношения $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}]$ на ПШПВ длинноволновой полосы плазмонного резонанса через 16 ч после смешения зародышевого и ростового растворов

$[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}]$	ПШПВ, эВ	
	ПАВ = ВДАС	ПАВ = ВДАС
0.8 : 1	0.3	0.304
1 : 1	0.35	0.315
1 : 1.2	0.377	0.336
1 : 1.5	0.385	0.364
1 : 1.8	0.32	0.345
1 : 2.2	0.329	0.356
1 : 2.7	0.323	0.347
1 : 3	0.31	0.38

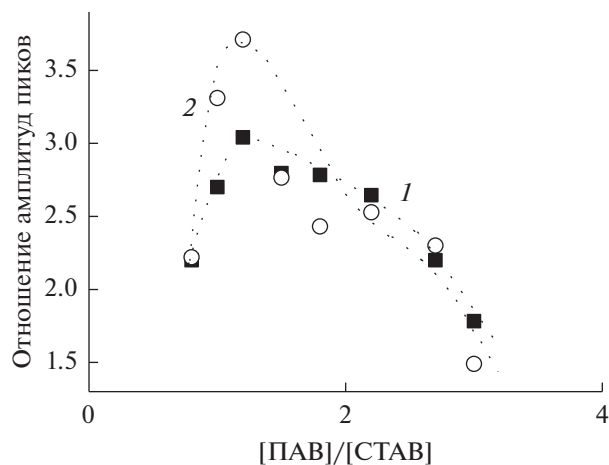


Рис. 5. Зависимости отношения амплитуд длинноволнового и коротковолнового пиков плазмонного резонанса от соотношения $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}]$: 1 – ПАВ = ВДАС, 2 – ПАВ = ВДАС.

симость имеет более сложный характер: ПШПВ сначала увеличивается, достигая максимального значения (0.385) при $[\text{СТАВ}]/[\text{ВДАС}] = 1 : 1.5$, а затем уменьшается до 0.31 при соотношении этих двух ПАВ, равном 1 : 3.

Нами также были синтезированы НЧ Au при значениях соотношения $[\text{СТАВ}]/[\text{ПАВ}] = 1 : 1$ и 1 : 2.7 в отсутствие ионов серебра (рис. 6). Как следует из этого рисунка, у исследуемых образцов наблюдается ярко выраженная полоса поглощения при 545 нм с плечом в области 620–650 нм, причем при соотношении 1 : 2.7 в случае использования ВДАС (рис. 6а, кривая 2) ее оптическая плотность в 4 раза выше, чем при 1 : 1 (рис. 6а, кривая 1). На последней кривой также присутствует слабовыраженная полоса 850 нм, которая практически не заметна на других кривых. При применении ВДАС значения амплитуды полосы 545 нм при соотношениях ПАВ 1 : 1 и 1 : 2.7 совпадают, а различие в спектрах заключается только в отсутствие плеча в области 620–650 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемые на рис. 1 полосы поглощения в диапазонах 515–550 нм и 870–1150 нм принадлежат поперечному и продольному плазмонным резонансам Au-НС соответственно [33–35]. При этом полоса продольного резонанса всегда значительно интенсивнее полосы поперечного. Из рисунка следует, что с увеличением концентрации ВДАС или ВДАС пик продольного резонанса смещается в длинноволновую сторону (и увеличивается средняя длина Au-НС). В присутствии ВДАС оптическая плотность резонансных полос больше, чем в случае использования ВДАС, что указы-

вает на более высокий конечный выход Au-НС. При $[СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1.2$ в случае ВДАС стержни вырастают длиннее, чем в присутствии ВДАС, однако при соотношении $1 : 2.7$, наоборот, более длинные частицы формируются в присутствии ВДАС. Наиболее наглядно это продемонстрировано на рис. 4, из которого следуют, что в диапазоне соотношения двух ПАВ 0.8–1.8 аксиальное отношение Au-НС выше при использовании ВДАС, а в диапазоне 1.8–3 – ВДАС.

Наблюдающаяся в ряде случаев большая амплитуда коротковолновой полосы связана с присутствием в растворе наряду с наностержнями большого количества частиц сферической или близкой к сферической формы, поглощение которых может накладываться на полосу поперечного плазмонного резонанса Au-НС, усиливая ее интенсивность. Для качественной оценки их количества может быть использовано отношение амплитуд длинноволнового и коротковолнового пиков поглощения. Очевидно, что чем выше это отношение, тем больше доля Au-НС в образце. Рисунок 5 показывает, что зависимость данной величины от $[СТАВ]/[ПАВ]$ носит экстремальный характер, то есть по мере увеличения концентрации ВДАС или ВДАС доля Au-НС увеличивается, достигая максимального значения при соотношении двух ПАВ $1 : 1.2$, после чего начинает уменьшаться. При этом в максимуме доля Au-НС при использовании ВДАС выше, чем ВДАС.

Одновременно с этим изменяется ПШПВ длинноволновой резонансной полосы. В присутствии ВДАС она растет во всем диапазоне значений соотношения $[СТАВ]/[ПАВ]$, от 0.8 : 1 до 1 : 3, что свидетельствует о постепенном уширении распределения НЧ по размеру. В случае использования ВДАС она проходит через максимум при соотношении $1 : 1.5$, то есть стадия уширения этого распределения сменяется стадией его “фокусировки”.

Исходя из этих фактов, можно предположить, что в данном случае образование Au-НС происходит следующим образом. Молекулы ПАВ формируют сложные структуры типа бислоев, размеры которых определяются концентрацией ПАВ и ионной силой раствора. После смешения зародышевого и ростового растворов образуются зародыши будущих Au-НС, изначально растущие с одинаковой скоростью во всех направлениях. По мере достижения ими некоторого критического размера, когда грани $\{100\}$ становятся достаточно большими для адсорбции молекул СТАВ, эти грани блокируются, а дальнейший рост, осуществляемый за счет диффузии золотосодержащих ионов к торцевым граням $\{111\}$, становится возможным преимущественно вдоль направления $\{110\}$ [36]. Конечная форма НЧ определяется относительной скоростью роста различных граней, а их размер зависит от количества золотосодержащих ионов в

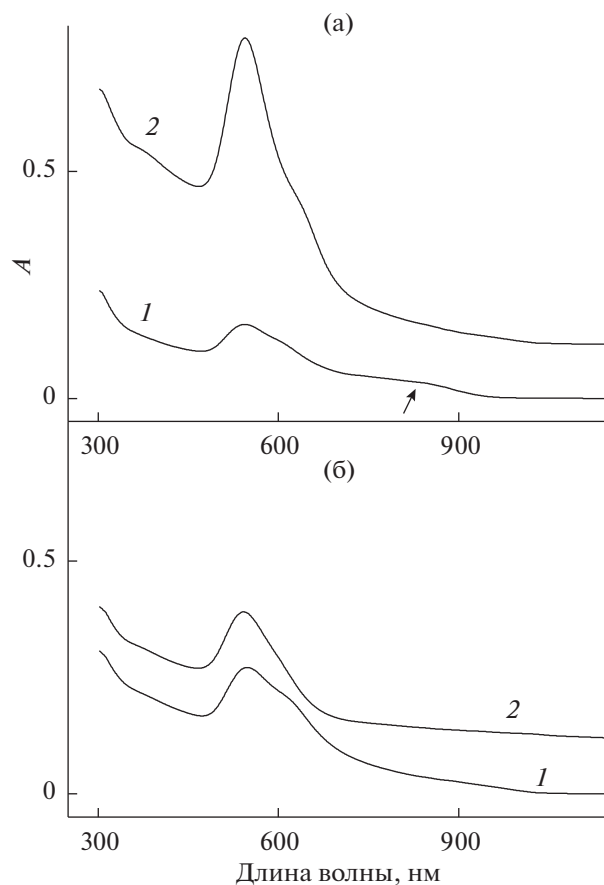


Рис. 6. Спектры поглощения НЧ Au, полученных в отсутствие Ag^+ при соотношении $[СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1$ (1) и $1 : 2.7$ (2) с использованием ВДАС (а) и ВДАС (б). Спектры разнесены по оси ординат для наглядности.

растворе, поэтому формирование Au-НС продолжается до истощения запаса этих ионов.

Очевидно, что в бислои, адсорбирующиеся на гранях Au-НС, встраиваются молекулы не только СТАВ, но и ВДАС (ВДАС). Бинарная смесь ПАВ способствует формированию более гибкого мицеллярного шаблона, что позволяет выращивать Au-НС большей длины по сравнению с Au-НС, растущими в присутствии структур, состоящих только из СТАВ. Однако способность бензилзамещенных ПАВ адсорбироваться на боковых гранях $\{100\}$ существенно ниже, чем у СТАВ [15], поэтому ВДАС и ВДАС слабо препятствуют росту частиц в данном направлении. При этом “лишние” молекулы ВДАС или ВДАС вытесняются с боковых граней в раствор либо концентрируются на торцах наностержней, сродство к которым у молекул СТАВ выражено слабее [24].

Молекулы ВДАС ($n = 14$) обладают большей подвижностью по сравнению с ВДАС ($n = 16$), которые имеют углеводородный хвост такой же дли-

ны, что и СТАВ. Вследствие этого в бинарной смеси ВДАС–СТАВ молекулы ПАВ упаковываются в более плотный бислойный мицеллярный темплат, чем в смеси ВДТАС–СТАВ. Такая смесь очень эффективна для синтеза однородных Au-НС при соотношении ПАВ, близком к эквимольному (0.8–1.2), однако по мере увеличения концентрации ВДАС избыточные молекулы последнего локализуются не только на торцах наностержня, но и встраиваются в мицеллярную структуру на его боковых гранях, способствуя тем самым их росту. Это приводит к замедлению удлинения стержней, уширению их распределения по размеру и увеличению доли сферических и сфероидальных частиц. Наиболее наглядно это проявляется при соотношении $[СТАВ]/[ВДАС] = 1 : 3$, когда наблюдается резкий гипсохромный сдвиг пика продольного плазмонного резонанса (рис. 4, кривая 2), уменьшение отношения амплитуд резонансных пиков (рис. 5, кривая 2) и уширение длинноволновой полосы (табл. 1).

В бинарной смеси ВДТАС–СТАВ молекулы ПАВ формируют менее плотный мицеллярный темплат, поэтому молекулы ВДТАС легче покидают эту бислойную структуру и встраиваются в нее. Такая структура не столь эффективна при соотношении ПАВ 0.8–1.2, как смесь ВДАС–СТАВ, однако она позволяет выращивать стержни с большим аксиальным отношением в диапазоне значений $[СТАВ]/[ВДАС] = 1.8–3$. По всей вероятности, последний факт связан с тем, что из-за своей относительно высокой подвижности ВДТАС присутствует в бислойной структуре на боковых гранях Au-НС в меньшем количестве по сравнению с ВДАС. Это способствует более надежному блокированию боковых граней молекулами СТАВ, а диффузионный рост происходит, в основном, на торцах Au-НС до истощения запаса золотосодержащих ионов. С одной стороны, с увеличением относительного количества ВДТАС в диапазоне 1.8–3 наблюдается устойчивое образование Au-НС с максимумом продольного резонанса вблизи 1150 нм (рис. 4, кривая 1) и сужение ПШПВ (табл. 1), а с другой стороны, уменьшается отношение амплитуд длинноволнового и коротковолнового пиков. Это значит, что независимо от бислойных структур, в которых формируются Au-НС, образуются и другие структуры, состоящие, главным образом, из молекул бензилзамещенного ПАВ. В этих структурах локализуются сферические или сфероидальные НЧ, доля которых растет с увеличением концентрации ВДТАС. Аналогичные процессы протекают и при участии ВДАС, только в этом случае все развивается быстрее, и уже при соотношении $[СТАВ]/[ВДАС] = 1 : 3$ молекулярные структуры, образуемые этим ПАВ, становятся доминирующими. Наличие двух таких разных молекулярных структур объясняет бимодальное распределение НЧ, представленное на гистограммах

(рис. 3), и практически полное отсутствие частиц промежуточного размера (коротких стержней). В диапазоне $[СТАВ]/[ПАВ] = 0.8–1.2$ молекулярные структуры из ВДТАС или ВДАС, в которых локализуются сферические НЧ золота, также могут формироваться, но доля их невелика.

Эти два типа молекулярных структур можно разделить с помощью простого центрифугирования. Наиболее легко это удастся сделать в присутствии ВДТАС при соотношении ПАВ 1 : 1.2 благодаря высокой подвижности этих молекул и небольшой доли сформированных из них структур. Для других случаев необходимо подбирать специальные режимы осаждения.

Как известно, важным условием, способствующим образованию Au-НС с высоким аксиальным отношением и существенно увеличивающим их выход, является присутствие ионов серебра в ростовом растворе [37, 38]. При этом механизм роста наностержней в таких условиях до сих пор остается неясным. Согласно [15], Ag^+ -ионы формируют монослой на торцах Au-НС и выступают в качестве комплексообразующего агента, “связывающего” две молекулы СТАВ, образуя пары $Ag-Br$. При этом уменьшается плотность заряда на ионах бромидов и отталкивание между соседними головными группами молекул ПАВ на поверхности НЧ, что приводит к удлинению Au-НС. Вследствие того, что хлорид-ионы имеют меньший размер и поляризуемость по сравнению с бромид-ионами, связь в паре $Ag-Cl$ будет более слабой и рост Au-НС в присутствии ВДАС и ВДТАС будет происходить быстрее. Другие авторы связывают инициализацию анизотропного роста Au-НС с тем, что Ag^+ -ионы, имеющие более низкий стандартный электродный потенциал по сравнению с Au^+ -ионами, адсорбируются на гранях {100} или {110}, ограничивая тем самым их рост [39].

В отсутствие ионов серебра Au-НС также могут образовываться, но, как правило, с небольшим выходом – до 20% [12]. Анализ спектров НЧ Au, приведенных на рис. 6, показывает, что в нашем случае образуются преимущественно частицы сферической и сфероидальной формы. Небольшое количество стержней, возможно, наблюдается только в присутствии ВДАС при $[СТАВ]/[ПАВ] = 1 : 1$ (рис. 6а, кривая 1). Данный факт можно считать косвенным подтверждением плотной упаковки молекул ПАВ в мицеллярном темплате при таких условиях, способным направить рост частиц. В остальных случаях молекулы ПАВ в темплате упакованы менее плотно, наиболее наглядно это проявляется при $[СТАВ]/[ВДТАС] = 1 : 1$ (рис. 6б, кривая 2), когда в спектре присутствует только полоса 545 нм и отсутствует плечо в области 620–650 нм. Это свидетельствует об образовании практически только сферических частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе оптимизированы условия синтеза Au-НС с использованием бинарных смесей катионных ПАВ: СТАВ/ВДАС и СТАВ/ВДТАС, позволяющие в пределах одних суток получить Au-НС с максимумом полосы продольного плазмонного резонанса в диапазоне от 750 до 1150 нм за счет изменения мольного соотношения СТАВ/ПАВ от 0.8 : 1 до 1 : 3. Показано, что в смеси СТАВ/ВДАС выход Au-НС выше, чем в смеси СТАВ/ВДТАС, однако при участии ВДТАС можно синтезировать Au-НС большей длины. Обнаружено, что при этом также образуются сферические (сфероидальные) НЧ Au, доля которых увеличивается с уменьшением мольного соотношения СТАВ/ПАВ. При этом сферические НЧ и наностержни золота локализованы в разных молекулярных структурах, образуемых ПАВ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России проекта “Фундаментальные основы спиновых технологий и направленного конструирования “умных” полифункциональных материалов для спинтроники и молекулярной электроники”, грант № 075-15-2020-779.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foss C.A., Hornyak, G.L. Stockert J.A., Martin C.R. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 2963.
2. Yu Y.-Y., Chang S.-S., Lee C.-L., Wang C.R.C. // J. Phys. Chem. B. V. 101. 1997. P. 6661.
3. Berkovitch N., Ginzburg P., Orenstein M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. 073202.
4. Liyanage T., Qamar A.Z., Slaughter G. // IEEE Sens. J. 2021. V. 21. P. 12407.
5. Zhou J., Cao Z., Panwar N., Hu R., Wang X., Qu J., Tjin S.C., Xu G., Yong K.-T. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 352. P. 15.
6. Sagar V., Nair M. // Expert Opin. Drug Deliv. 2018. V. 15. P. 137.
7. Pan S.L., Chen M., Li H.L. // Colloids Surf. A. 2001. V. 180. P. 55.
8. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 54.
9. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 4065.
10. Gao J., Bender C.M., Murphy C.J. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 9065.
11. Алексеева А.В., Богатырев В.А., Хлебцов Б.Н., Мельников А.Г., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 725.
12. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1389.
13. Angelats-Silva L.M., Asmat-Campos D., León-León H., Wilkinson K.A., Sánchez-Vaca D.A., López-Milla A. // MRS Adv. 2016. V. 1. P. 2186.
14. Altansukh B., Yao J.-X., Wang D. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. V. 8. P. 1.
15. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 1957.
16. Iqbal M., Tae G. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 3355.
17. Smith D.K., Korgel B.A. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 644.
18. Park K., Vaia R.A. // Adv. Mater. 2008. V.20. P. 3882.
19. Iqbal M., Chung Y.-I., Tae G. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 4. P. 335.
20. Ye X., Jin L., Caglayan H., Chen J., Xing G., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 2804.
21. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Ye J., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 1696.
22. Ханадеев В.А., Хлебцов Н.Г., Буров А.М., Хлебцов Б.Н. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 659.
23. Ye X., Zheng C., Chen J., Gao Y., Murray C.B. // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 765.
24. Спиринов М.Г., Бричкин С.Б., Юшков Е.С., Разумов В.Ф. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 339.
25. Vigderman L., Zubarev E.R. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 1450.
26. Kuttner C., Mayer M., Dulle M., Moscoso A., López-Romero J.M., Förster S., Fery A., Pérez-Juste J., Contreras-Cáceres R. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 11152.
27. Ndokoye P., Li X., Zhao Q., Li T., Tade M.O., Liu S. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 462. P. 341.
28. Roy D., Xu Y., Rajendra R., Wu L., Bai P., Ballav N. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 3211.
29. Fan T., Wall G. // J. Pharm. Sci. 1993. V. 82. P. 1172.
30. Ozdil Z.C.C., Spalla O., Menguy N., Testard F. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 25320.
31. Великов А.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1094.
32. Farias T., de Ménorval L.C., Zajac J., Rivera A. // Colloids Surf. A. 2009. V. 345. P. 51.
33. Wang D.-S., Kerker M. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 1777.
34. Chang S.-S., Shih C.-W., Chen C.-D., Lai W.-C., Wang C.R.C. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 701.
35. Van der Zande B.M.I., Böhmer M.R., Fokkink L.G.J., Schönenberger C. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 852.
36. Johnson C.J., Dujardin E., Davis S.A., Murphy C.J., Mann S. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1765.
37. Liu M., Guyot-Sionnest P. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 22192.
38. Lohse S.E., Murphy C.J. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 1250.
39. Mehre A., Chaure N.B. // Appl. Phys. A. 2020. V. 126. P. 662.