

УДК 544.774.4:535.34

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМУ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

© 2020 г. М. Г. Спирин^{a, b, *}, С. Б. Бричкин^{a, b}, Е. С. Юшков^c, В. Ф. Разумов^{a, b, d}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

^cНациональный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Россия

^dМосковский 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 20.04.2020 г.

После доработки 20.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

В бинарной смеси цетилтриметиламмония бромида (СТАВ) и бензилдиметилтетрадецил аммония хлорида (BDTAC) получены наностержни золота с максимумом поглощения продольного плазмонного резонанса до 1600 нм. Показано, что форма растущих наночастиц определяется мольным соотношением СТАВ/BDTAC. Найдены оптимальные условия для синтеза однородных наностержней с соотношением аспекта 1 : 7 с высоким выходом, обеспечивающие их быстрое формирование с последующим медленным и равномерным ростом. Использование смеси СТАВ/BDTAC позволяет предотвратить изменение формы частиц за счет перекристаллизации в процессе их длительного хранения, как это наблюдается в присутствии одного СТАВ.

Ключевые слова: наночастицы золота, наностержни, спектры поглощения, ближний ИК-диапазон, поверхностно-активные вещества

DOI: 10.31857/S0023119320050149

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы золота стержневидной формы (Au-НС) вызывают большой интерес исследователей, благодаря своим спектральным свойствам, обусловленным наличием двух полос поглощения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР). Эти полосы связаны с возникновением под действием света колебаний проводящих электронов поверхности вдоль длинной (продольный резонанс) и короткой (поперечный резонанс) осей Au-НС [1, 2]. Положение полос поперечного резонанса находится в области 500–540 нм, а для продольного резонанса она может перестраиваться от видимого до ближнего ИК-диапазона за счет изменения отношения длины к ширине Au-НС, называемого соотношением аспекта (АС). Важнейшим свойством Au-НС является их способность концентрировать и значительно усиливать электромагнитное поле вблизи их поверхности. Благодаря этому, Au-НС могут значительно увеличивать комбинационное рассеяние [3] или флуоресценцию близко расположенных флуорофоров [4], а также мо-

гут использоваться в качестве оптических наноприемников для фотодетекторов [5].

Для формирования наночастиц несферической формы в изотропной среде необходимо целенаправленно создать условия для их анизотропного роста. Такие условия могут быть реализованы за счет применения жестких или мягких шаблонов. В качестве жестких шаблонов применяются матрицы с цилиндрическими порами, например, в оксиде алюминия [6]. В определенных условиях поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны организовываться в несферические мицеллы [7], которые могут служить мягкими шаблонами для синтеза Au-НС [8]. В последнее время широкое распространение для получения наностержней золота получил зародышевый метод, предложенный еще в 2001 г. [9]. Суть его состоит в выращивании наночастиц анизотропной формы на предварительно заготовленных зародышах золота сферической формы в среде, содержащей стержнеобразные мицеллярные шаблоны из ПАВ. Этот метод позволяет эффективно управлять анизотропным ростом частиц и, соответ-

ственно, их оптическими свойствами. Согласно [10], молекулы ПАВ образуют бислои, которые преимущественно сорбируются на боковых сторонах стержней, а их рост происходит за счет диффузии вещества к свободным от ПАВ торцам. Длина Au-НС зависит от природы молекул ПАВ и увеличивается с ростом длины их углеводородного хвоста (C_n). В связи с этим наибольшее распространение получил цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), молекулы которого имеют длинный углеводородный хвост ($n = 16$) и достаточно высокую растворимость в воде. Впоследствии методика с использованием СТАВ была детально исследована и модифицирована. Было, например, установлено, что добавка ионов серебра очень важна для получения Au-НС и управления их соотношением аспекта. В отсутствие серебра выход стержней не превышает 20% от общего количества частиц, при этом они имеют высокие значения АС и широкое распределение по размерам [11]. Присутствие 5% Ag^+ -ионов повышает выход наностержней почти до 100%, однако наиболее высокое значение АС в этом случае составляет около 6, тогда как в отсутствие серебра оно может достигать 25 [12]. Управлять размерными характеристиками Au-НС можно и другими факторами. В работе [13] было установлено, что на их формирование сильно влияет величина pH. Наностержни, имеющие АС около 14–16 начинают образовываться при pH 2.5. Их количество увеличивалось с увеличением кислотности среды до 2.27. Однако доля стержней в общем количестве наночастиц в реакционной смеси не превышала 10–15%.

Несмотря на значительные успехи в синтезе Au-НС, они обладают существенным недостатком — плохой стабильностью при хранении. Au-НС, полученные этим методом в растворах СТАВ в присутствии $AgNO_3$, демонстрируют постепенное смещение продольного плазмонного резонанса в коротковолновую область спектра, которое может достигать 100 нм. Это смещение наблюдается в течение периода времени от нескольких часов до суток и объясняется изменением формы Au-НС за счет их перекристаллизации [14]. Существенная стабилизация размерных и спектральных свойств Au-НС может быть достигнута за счет добавления в реакционную смесь небольших количеств Na_2S [15], но более эффективным методом получения стабильных Au-НС с высоким АС является их синтез с применением двух ПАВ. Такой подход был впервые предложен в работе [16]. Для выращивания Au-НС с АС от 4.6 до 10 авторы использовали смеси поверхностно-активных веществ, состоящих из бензалкония хлорида (бензилдиметилгексадециламмоний хлорида — BDTAC) и СТАВ с различными мольными соотношениями. Метод применим для выращивания Au-НС в этой смеси как путем созревания, так и многократ-

ным добавлением ростового раствора. Он позволяет получать наностержни с высоким выходом и длинноволновым поглощением, изменяемым в диапазоне от 600 до 1300 нм.

Важными факторами, влияющими на форму наночастиц золота (Au-НЧ), являются количество зародышей и температура синтеза. Если концентрация зародышей слишком мала, то вместо Au-НС могут сформироваться нанозвезды [17], а если слишком велика, то образуются сферические частицы [11, 18]. Для получения Au-НС с высоким АС необходимо проводить синтез при температуре не выше 30°C, так как ее увеличение способствует образованию коротких наностержней [19]. BDAC может быть заменен на со-ПАВ другой природы, например, в [20] использовали смесь СТАВ и полимерного ПАВ Pluronic F-127. Такая модификация методики позволила увеличить выход наностержней и предотвратить синий сдвиг длинноволновой полосы поглощения и изменение формы наночастиц при хранении. В случае синтеза Au-НС в отсутствие $AgNO_3$ была получена величина АС ≈ 15 –20. При значении АС равном 11 положение полосы продольного плазмона достигло 1450 нм.

Наностержни с длинноволновым поглощением в ближнем ИК-диапазоне вызывают особый интерес, так как они имеют большие перспективы для различных практических применений. Однако для их использования в реальных устройствах нужны частицы, стабилизированные компактной оболочкой ПАВ. Несмотря на широкое распространение полимерных ПАВ, их существенным недостатком является громоздкость молекул. В этой связи особый интерес вызывают более компактные бензалкония хлориды, в частности, бензилдиметилтетрадециламмония хлорид (BDTAC), который, к тому же, безопасен для человека и применяется в фармацевтике и медицине [21], в том числе, перспективен для транспортировки лекарственных препаратов [22]. Молекула BDTAC имеет более короткую углеводородную цепь ($n = 14$) и лучше растворяется в воде по сравнению с BDAC, а величина критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для него (1.9 мМ [23]) — заметно выше, чем для СТАВ (0.83 мМ [24]) и для BDAC (0.52 мМ [23]). Таким образом, использование BDTAC позволяет варьировать концентрации ПАВ в широком диапазоне, а также способствует более эффективному удалению его молекул в процессе пост-синтетической отмывки наночастиц золота по сравнению с BDAC.

Целью данной работы является изучение возможностей использования BDTAC в смеси с СТАВ для получения Au-НС с высоким выходом и плазмонным поглощением в ближнем ИК-диапазоне.

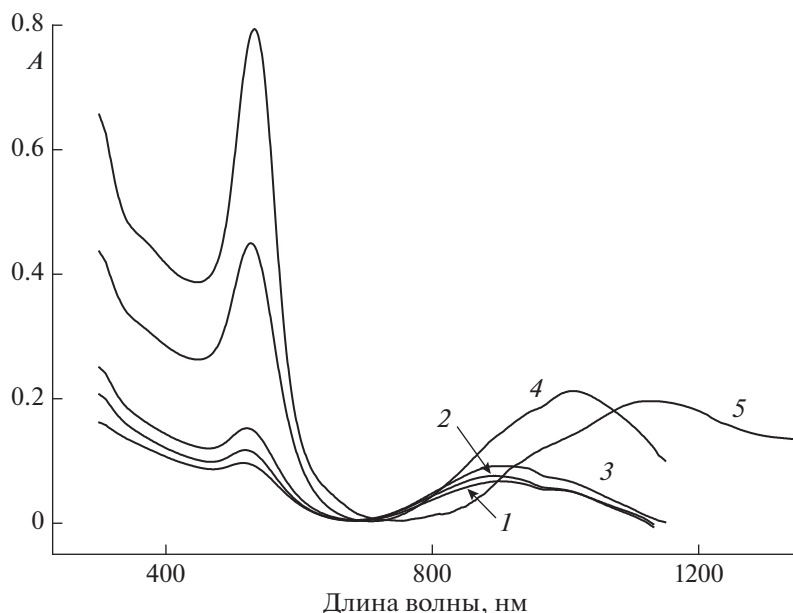


Рис. 1. Изменение во времени спектров поглощения Au-НЧ при соотношении [СТАВ]/[BDТАС] = 1 : 15 : 1 – 90 мин, 2 – 31 ч, 3 – 100 ч, 4 – 11 сут, 5 – 3 мес.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения Au-НЧ использовались следующие реактивы: тетрахлоораурат(III) водорода ($\geq 49.0\%$ Au, “Sigma-Aldrich”), нитрат серебра (“х. ч.”, ГОСТ 1277-75), борогидрид натрия (98%, “Sigma-Aldrich”), L-аскорбиновая кислота ($\geq 99.0\%$, “Sigma”), СТАВ (99%, “Sigma”), BDTAC (98%, “Aldrich”). Все используемые реагенты дополнительной очистке не подвергались.

Синтез Au-НЧ осуществляли при комнатной температуре на основе методики [16], которая была существенно модифицирована. Сначала готовили зародышевый раствор, для чего смешивали водные растворы СТАВ (5 мл, 0.2 М), HAuCl_4 (5 мл, 5×10^{-4} М) и NaBH_4 (0.6 мл, 0.01 М) и интенсивно перемешивали в течение 2 мин до появления светло-коричневой окраски. При этом образуются частицы золота сферической формы размером около 2 нм [25]. Ростовый раствор получали путем смешения 5 мл водных растворов СТАВ/BDTAC в различных мольных соотношениях, AgNO_3 (200 мкл, 4×10^{-3} М), HAuCl_4 (5 мл, 1×10^{-3} М) и L-аскорбиновой кислоты (70 мкл, 0.0778 М). Далее к ростовому раствору добавляли 12 мкл зародышевого раствора и полученную смесь перемешивали в течение суток, а затем выдерживали во времени до 3 мес. Для синтеза Au-НЧ использовали следующие мольные соотношения ПАВ: [СТАВ]/[BDTAC] = 1 : 15, 1 : 7.5, 1 : 5 и 1 : 3, при этом концентрация BDTAC оставалась постоянной (0.15 М).

Спектры поглощения исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 3101PC. Микрофотографии Au-НЧ были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Для приготовления образцов наночастицы золота были предварительно отмыты от избытка ПАВ двукратным осаждением на центрифуге (8000 мин^{-1}) с последующим диспергированием в воде. Затем капля полученной дисперсии наночастиц наносилась на медную сеточку, покрытую тонким слоем углерода, и высушивалась при нормальных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунках 1–4 представлены спектры поглощения Au-НЧ во времени после смешения зародышевого и ростового растворов при различных соотношениях ПАВ. Из рисунков следует, что на всех приведенных спектрах поглощения наблюдаются коротковолновые полосы в области 515–535 нм и длинноволновые в диапазоне 750–1600 нм. Коротковолновая полоса во всех случаях ведет себя примерно одинаково, постепенно сдвигаясь в длинноволновую область на 10–15 нм, однако ее интенсивность, а также интенсивность и положение длинноволновой полосы существенно зависят от концентраций используемых ПАВ.

При большом избытке BDTAC (1 : 15, рис. 1) в спектрах поглощения через 90 мин регистрируются достаточно интенсивный коротковолновый пик, увеличивающийся на протяжении всего ис-

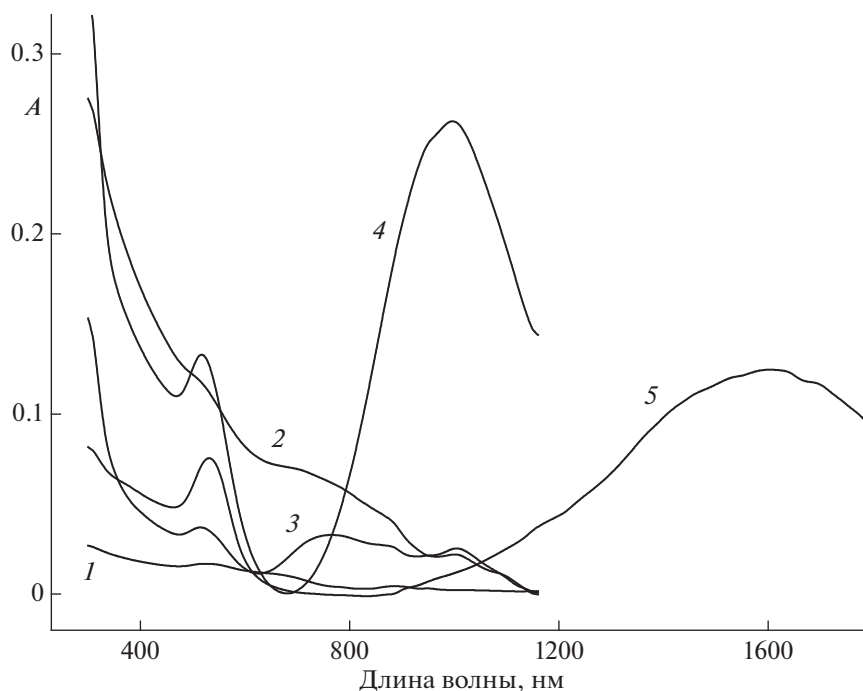


Рис. 2. Изменение во времени спектров поглощения Au-НС при соотношении $[СТAB]/[BDТАС] = 1 : 7.5$: 1 – 90 мин, 2 – 31 ч, 3 – 100 ч, 4 – 11 сут, 5 – 3 мес.

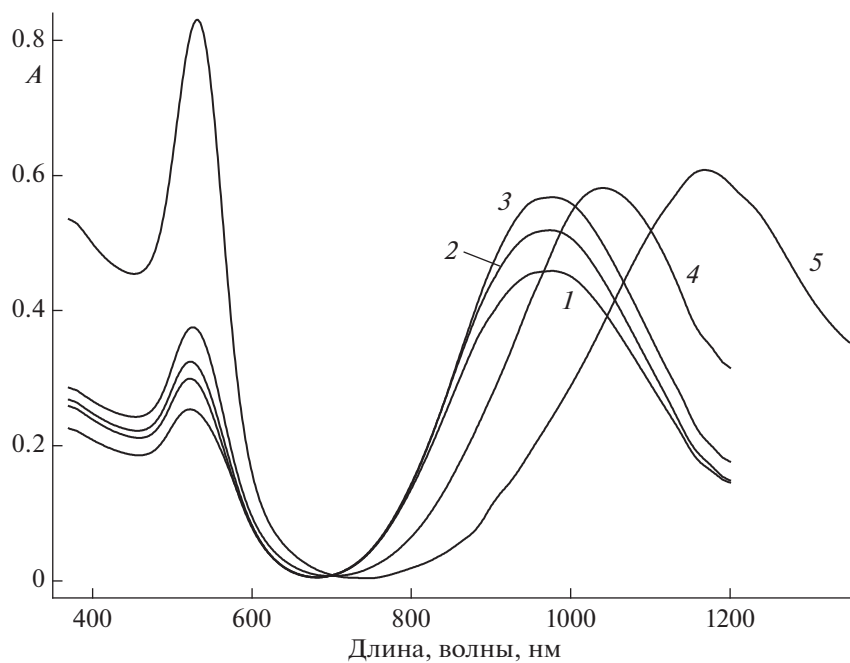


Рис. 3. Изменение во времени спектров поглощения Au-НС при соотношении $[СТAB]/[BDТАС] = 1 : 5$: 1 – 90 мин, 2 – 31 ч, 3 – 100 ч, 4 – 11 сут, 5 – 3 мес.

следуемого периода времени, и, по крайней мере, две широкие и слабовыраженные полосы в длинноволновой части спектра в области 900–1000 нм (кривые 1–4). Через 3 мес. наиболее длинновол-

новая полоса сдвигается до 1150 нм (кривая 5). Необходимо отметить, что в данном случае амплитуды длинноволновых полос меньше амплитуды коротковолновых.

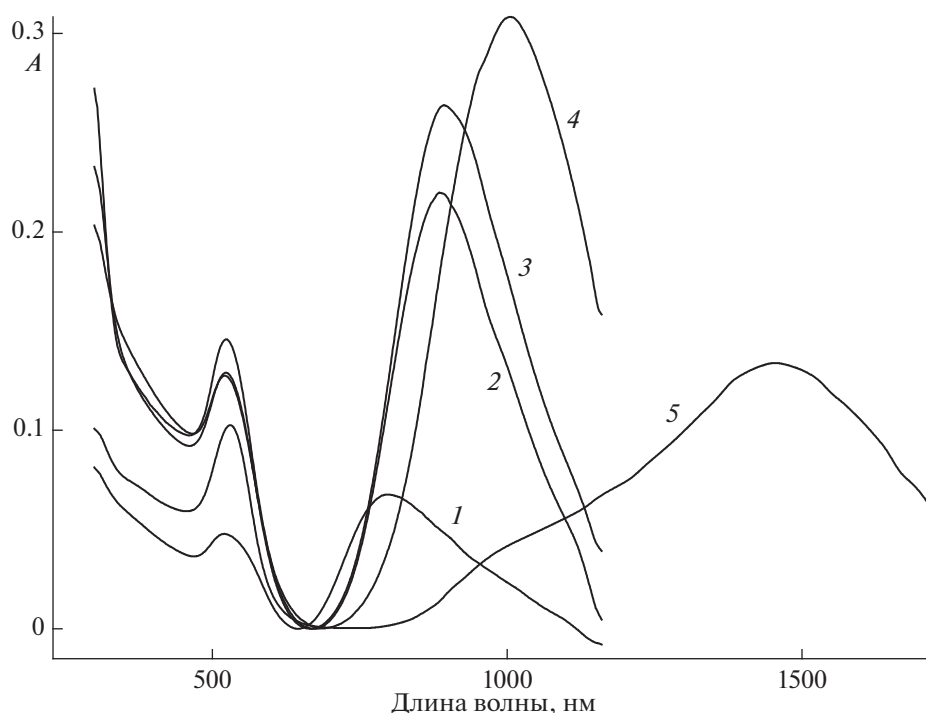


Рис. 4. Изменение во времени спектров поглощения Au-НС при соотношении $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 3$: 1 — 90 мин, 2 — 31 ч, 3 — 100 ч, 4 — 11 сут, 5 — 3 мес.

При $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 7.5$ (рис. 2) формирование исследуемых полос происходит медленнее, чем при соотношении $1 : 15$. Этот процесс сопровождается появлением в спектрах других промежуточных полос, которые полностью исчезают через 11 суток после смешения исходных растворов (кривые 1–4). К этому времени положение максимума длинноволновой полосы достигает 1000 нм, а ее амплитуда становится в два раза больше амплитуды коротковолновой полосы. В результате дальнейшего выдерживания раствора Au-НЧ длинноволновая полоса уширяется и сдвигается до 1600 нм (кривая 5).

При $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 5$ полосы образуются значительно быстрее по сравнению с двумя предыдущими случаями (рис. 3). Коротковолновая 522 нм и длинноволновая полоса 970 нм наблюдаются в спектрах поглощения уже через 90 мин после смешения исходных растворов. При этом соотношение их амплитуд составляет $1 : 2$. Однако со временем это соотношение уменьшается, а максимум длинноволновой полосы постепенно смещается до 1200 нм.

При $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 3$ формирование полос происходит медленнее, чем при соотношении $1 : 5$ (рис. 4). Через 90 мин после смешения длинноволновое поглощение имеет максимум в области 800 нм, а соотношение амплитуд полос $1 : 2$ достигается только через 100 ч. С течением времени длинноволновая полоса сдвигается до

1450 нм, а ее форма искажается и появляется плечо 1000 нм. Дальнейшее увеличение концентрации СТАВ при неизменном количестве BDTAC до $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 1$ приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы и росту интенсивности коротковолновой полосы (спектры не приводятся).

Данные по изменению ширины длинноволновой полосы поглощения на полувисоте (**ПШПВ**) во времени на протяжении 11 суток при различных соотношениях ПАВ представлены в табл. 1. Для соотношения $1 : 7.5$ приведено только последнее значение, так как на более ранних этапах созревания частиц точному определению ПШПВ препятствовали промежуточные полосы. Из таблицы следует, что с течением времени полоса сужается, а наименьшая величина ПШПВ (0.34 эВ) в конечном итоге достигается для Au-НЧ при $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 5$.

Анализ рисунков 1–4 показывает, что через 11 суток у всех образцов максимум длинноволнового пик оказывается примерно в одной области (около 1000 нм), поэтому в данный момент были сделаны ПЭМ-микрофотографии частиц (рис. 5). Видно, что при $[CTAB]/[BDTAC] = 1 : 15$ большинство частиц имеют лишь слегка вытянутую форму, а наностержни содержатся в небольшом количестве (рис. 5а). По мере увеличения доли молекул СТАВ количество вытянутых частиц возрастает (рис. 5б), а при соотношении $1 : 5$ и $1 : 3$ в

Таблица 1. Зависимость ширины длинноволновой полосы поглощения на полувывоте (эВ) от времени созревания

[СТАВ]/[BDТАС]	90 мин	31 ч	100 ч	11 сут
1 : 15	0.378	0.372	0.367	0.345
1 : 7.5	—	—	—	0.404
1 : 5	0.381	0.373	0.363	0.34
1 : 3	0.412	0.348	0.358	0.353

растворе в основном присутствуют стержни примерно одного диаметра и длины (7×50 нм, рис. 5в, 5г). Изменения в спектрах поглощения, которые продолжают и после 11 сут созревания, свидетельствуют о том, что частицы продолжают расти дальше.

ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью спектров поглощения Au-НС является наличие двух полос плазмонного резонанса — поперечного и продольного, причем последняя является более интенсивной по сравнению с первой. На положение полосы продольного резонанса форма частиц влияет в значительно большей степени, чем их размер, и с увеличением аспектного соотношения в наностержнях ее максимум сдвигается в длинноволновую сторону [26–28]. При этом положение полосы поперечного резонанса сдвигается незначительно. Это связано с тем, что диаметр Au-НС изменяется в небольших пределах и не превышает 10 нм.

Высокая интенсивность коротковолновой полосы при $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 15$ (рис. 1) обусловлена присутствием в растворе наряду с Au-НС большого количества Au-НЧ сферической или близкой к сферической формы, поглощение которых почти совпадает с полосой поперечного резонанса наностержней, заметно увеличивая ее амплитуду. При $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 7.5$ (рис. 2) доля Au-НС увеличивается за счет уменьшения количества сферических частиц и, соответственно, возрастает вклад наностержней в спектр поглощения, в результате чего интенсивность длинноволновой полосы растет, а коротковолновой падает. Этот медленный процесс, сопровождается возникновением и исчезновением промежуточных полос поглощения и через 11 сут завершается формированием симметричной полосы продольного резонанса. При $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 5$ доля Au-НС среди других частиц существенно выше, а для их образования, как видно из спектров на рис. 3, требуется всего 90 мин. Частицы, синтезированные в таких условиях, достаточно стабильны, однако в процессе длительного созревания (до 3 мес.) они продолжают расти, о чем свидетельствует батохромный сдвиг полосы продольного резонанса. При этом, в отличие от других соотношений ПАВ (рис. 1, 2 и 4), данная полоса сохраняет свою форму на протяжении всего исследуемого периода времени, что указывает на то, что рост наностержней осуществляется за счет диффузии ионов золота к их торцам, и отсутствует агрегация частиц. При $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 3$ процесс формирования Au-НС опять замедляется.

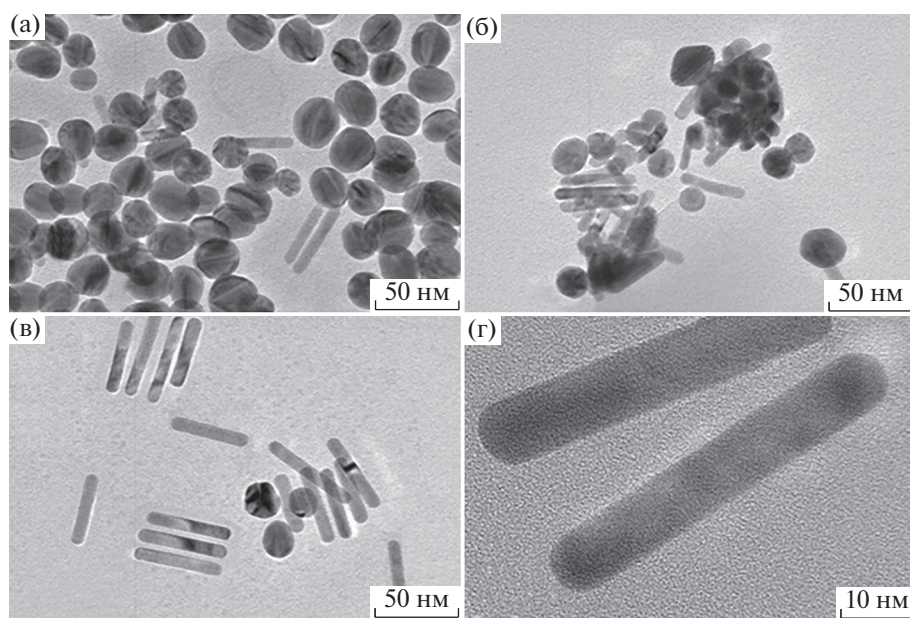


Рис. 5. Микрофотографии Au-НЧ, полученные через 11 суток после синтеза при различных соотношениях $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}]$: а — 1 : 15, б — 1 : 7.5, в — 1 : 5, г — 1 : 3.

ся (рис. 4), а при длительном выдерживании наблюдается искажение формы длинноволновой полосы вследствие истощения запасов прекурсоров и начала процессов агрегации частиц.

Основываясь на полученных данных, можно предположить, что образование Au-НС происходит следующим образом. Молекулы ПАВ в ростовом растворе формируют анизотропные мицеллы, размеры которых определяются концентрацией этих молекул и ионной силой раствора. После смешения зародышевого и ростового раствора начинается формирование наностержней, которые изначально растут одинаково во всех направлениях. Однако после достижения некоторого критического размера, при котором грани частицы становятся достаточно большими для адсорбции молекул СТАВ, ситуация изменяется. Согласно [10] молекулы ПАВ формируют бислои и адсорбируются, главным образом, на боковых сторонах наностержней. В результате боковые грани $\{100\}$ оказываются заблокированными в отличие от торцов $\{111\}$, вследствие чего диффузионный рост становится возможным преимущественно вдоль направления $\{110\}$ [29]. Окончательная форма наночастиц определяется скоростью роста различных граней в присутствии молекул ПАВ, в то время как их размер зависит от количества золотосодержащих ионов и концентрации ПАВ в растворе. Поскольку концентрация последних намного выше, этот процесс продолжается до тех пор, пока не истощится запас ионов золота.

В данной работе управляющим параметром формы является мольное отношение СТАВ и BDTAC. Их концентрации во много раз превышают ККМ, что делает возможным формирование в растворах сложных молекулярных структур, в частности, бислоев. Молекулы BDTAC и СТАВ встраиваются в бислои и адсорбируются на гранях Au-НС. Бинарная смесь ПАВ позволяет сформировать более гибкий мицеллярный шаблон и вырастить однородные наностержни с большей длиной по сравнению с однокомпонентной системой.

Известно, что AuCl_4^- связывается с молекулами катионных ПАВ, образуя комплексы, которые более стабильны, чем ионы золота [30]. Согласно [18], образуются $[\text{CTA}][\text{AuBr}_4]$, тогда как BDTAC и $[\text{AuCl}_4]^-$ формируют комплекс без обмена лигандом, а L-аскорбиновая кислота восстанавливает эти комплексы в две стадии: сначала Au^{3+} до Au^+ , а затем до Au^0 .

Очевидно, что при $[\text{CTAV}]/[\text{BDTAC}] = 1 : 15$ в составе мицелл преобладают молекулы BDTAC, которые присутствуют в растворе в очень большом избытке. Однако способность этих молекул (аналогично молекулам BDAC [16]) сорбироваться на боковых гранях $\{100\}$ значительно ниже, чем у СТАВ, и они практически не препятствуют ро-

сту частиц в этом направлении. В результате большинство частиц, синтезированных в таких условиях имеют форму близкую к сферической, а содержание наностержней незначительное.

При $[\text{CTAV}]/[\text{BDTAC}] = 1 : 7.5$ относительное количество молекул СТАВ в составе мицелл увеличивается, что приводит к росту доли Au-НС и снижению числа частиц со сферической или со слегка вытянутой формой.

При $[\text{CTAV}]/[\text{BDTAC}] = 1 : 5$ молекулы СТАВ присутствуют в мицеллах в количестве, способствующем формированию Au-НС, и их образуются значительно больше по сравнению с другими частицами.

При $[\text{CTAV}]/[\text{BDTAC}] = 1 : 3$ содержание молекул СТАВ в мицеллах становится еще более высоким, и выход наностержней должен увеличиться. Однако вместо этого мы наблюдаем замедление их роста и истощение запасов прекурсора золота при их длительном выдерживании. Такой эффект можно объяснить следующим образом. Молекулы СТАВ имеют большее сродство к боковым граням Au-НС по сравнению с молекулами BDTAC, поэтому при формировании смесевых бислоев молекул последние постепенно вытесняются в раствор. На торцах наностержней такой конкуренции нет, поэтому молекулы BDTAC концентрируются именно в этих местах. В нашей работе использовался нитрат серебра в качестве источника Ag^+ -ионов, которые, как известно, катализируют формирование Au-НС [31]. Механизм роста наностержней в присутствии ионов серебра до сих пор остается предметом дискуссий. Согласно одному из предположений [16], Ag^+ -ионов, образующие монослой на торцах Au-НС, могут выступать в качестве комплексообразующего агента между двумя соседними головными группами СТАВ, формируя пары $\text{Ag}-\text{Br}$. В результате уменьшается плотность заряда на ионах бромидов и отталкивание между соседними головными группами на поверхности наночастицы золота, что способствует удлинению наностержня. В случае BDTAC рост происходит быстрее из-за более слабой связи в паре $\text{Ag}-\text{Cl}$. Это обусловлено тем, что хлорид-ионы имеют меньший размер и поляризуемость по сравнению с бромид-ионами.

Кроме того, необходимо также учитывать стереический фактор, так как головная группа у молекул BDTAC крупнее, чем у СТАВ. Этот фактор позволяет молекулам BDTAC вытеснять молекулы СТАВ с торцов $\{111\}$, где расстояние между соседними атомами золота слишком мало для сорбции крупных молекул ПАВ. Таким образом, в процессе роста Au-НС молекулы СТАВ, в основном, концентрируются на боковых гранях, а BDTAC — на их торцах. В том случае, если молекулы СТАВ на боковых гранях, а молекулы BDTAC на торцах присутствуют в достаточном коли-

честве, то будет осуществляться медленный равномерный рост наностержней, как это происходит при $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 5$. При дальнейшем повышении доли СТАВ (например, при $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 3$), его молекулы концентрируются не только на боковых гранях, но и на торцах наностержней, однако из-за более высокой прочности связи $\text{Ag}-\text{Br}$ в комплексе (по сравнению с $\text{Ag}-\text{Cl}$) процесс роста в этих местах замедляется. Это может стимулировать рост на боковых гранях, который потребует увеличения расхода золота. В результате запас золотосодержащих ионов быстро истощится, и начнется процесс агрегации частиц с последующей перекристаллизацией, что и наблюдается в случае с $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 3$ при больших временах выдерживания. В пользу такого заключения также свидетельствует тот факт, что при еще больших количествах молекул СТАВ (до $[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 1$) образуются более короткие $\text{Au}-\text{НС}$ и увеличивается доля сферических частиц.

Отметим, что в процессе выдерживания $\text{Au}-\text{НС}$, полученных в смеси СТАВ/BDТАС при любом мольном соотношении, не наблюдается сдвига продольной плазмонной полосы в коротковолновую сторону, то есть, данные частицы стабильны во времени и не изменяют форму в результате перекристаллизации, приводящей к уменьшению АС, как это происходит, например, у наностержней, синтезированных в присутствии только одного СТАВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при использовании бинарной смеси ПАВ (СТАВ и BDТАС) можно синтезировать наностержни золота с максимумом продольного плазмонного резонанса, изменяемого в диапазоне 850–1600 нм. Установлено, что мольное соотношение СТАВ и BDТАС является определяющим фактором формы растущих наночастиц. Найдено оптимальное соотношение ($[\text{СТАВ}]/[\text{BDТАС}] = 1 : 5$) для синтеза однородных $\text{Au}-\text{НС}$ с достаточно высоким выходом и скоростью роста, а необходимым условием для этого является концентрирование молекул СТАВ на боковых гранях, а молекул BDТАС на торцах растущих наностержней. Показано, что в таком случае стержни формируются в течение первых 90 мин, а дальше следует стадия медленного и равномерного роста, которая может продолжаться более трех месяцев. Использование смеси СТАВ/BDТАС позволяет предотвратить изменение формы частиц за счет перекристаллизации в процессе их длительного хранения, как это наблюдается в присутствии одного СТАВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ИПХФ РАН и ЦКП РАН в Черноголовке, а также лично И.И. Ходосу за электронно-микроскопические исследования.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 18-29-20062, по теме государственного задания АААА-А19-119070790003-7, а также при поддержке правительства Российской федерации (номер соглашения 074-02-2018-286).

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. 1997. V. 101. P. 6661.
3. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 3372.
4. Li X., Kao F.-J., Chuang C.-C., He S. // Opt. Express. 2010. V. 18. № 11. P. 11335.
5. Berkovitch N., Ginzburg P., Orenstein M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 073202.
6. Pan S.L., Chen M., Li H.L. // Colloids Surf. A. 2001. V. 180. № 1–2. P. 55.
7. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 4. P. 1025.
8. Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Химия Высоких Энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 54.
9. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 19. P. 4065.
10. Gao J., Bender C.M., Murphy C.J. // Langmuir. 2003. V. 19. № 21. P. 9065.
11. Jana N.R., Gearheart L., Murphy C.J. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 18. P. 1389.
12. Murphy C.J., Sau T.K., Gole A.M., Orendorff C.J., Gao J., Gou L., Hunyadi S.E., Li T. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 29. P. 13857.
13. Altansukh B., Yao J.-Xi., Wang D. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2008. V. 8. P. 1.
14. Iqbal M., Tae G. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. № 11. P. 3355.
15. Zweifel D.A., Wei A. // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 16. P. 4256.
16. Nikoobakht B., El-Sayed M.A. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 1957.
17. Ndokoye P., Li X., Zhao Q., Li T., Tade M.O., Liu S. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 462. P. 341.
18. Sharma V., Park K., Srinivasarao M. // Mater. Sci. Eng. R. 2009. V. 65. P. 1.
19. Li M., Wei L., Zhang X., Yu X.-F. // Chin. J. Chem. Phys. 2008. V. 21. P. 476.
20. Iqbal M., Chung Y.-I., Tae G. // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 4. P. 335.

21. *Fan T., Wall G.* // J. Pharm. Sci. 1993. V. 82. P. 1172.
22. *Rivera A., Farías T.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2005. V. 80. P. 337.
23. *Farías T., de Ménorval L.C., Zajac J., Rivera A.* // Colloids and Surfaces A. 2009. V. 345. P. 51.
24. *Великов А.А.* // Журн. Физ. Химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1094.
25. *Ozdil Z. C. C., Spalla O., Menguy N., Testard F.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 25320.
26. *Wang D. -S., Kerker M.* // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 1777.
27. *Chang S.-S., Shih C.-W., Chen C.-D., Lai W.-C., Wang C.R.C.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 701.
28. *Van der Zande B.M.I., Böhrer M.R., Fokink L.G.J., Schönenberger C.* // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. P. 852.
29. *Johnson C.J., Dujardin E., Davis S.A., Murphy C.J., Mann S.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 1765.
30. *Ishizuka H., Tano T., Torigoe K., Esumi K., Meguro K.* // Colloids and Surfaces. 1992. V. 63. P. 337.
31. *Liu M., Guyot-Sionnest P.* // J. Phys. Chem. B 2005. V. 109. P. 22192.