



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 391–398

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 391–398

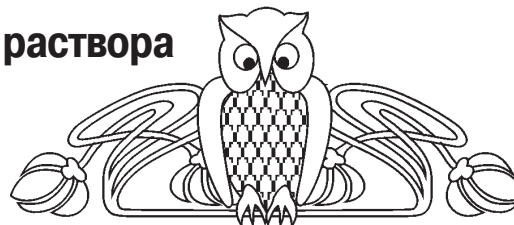
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-391-398>

Научная статья

УДК [544.77(051+054.6)+543.421/424]:546.59+504.064.45:677.042.2

## Повторное применение очищенного раствора цетилтриметиламмония бромид для синтеза золотых наностержней



Ю. Д. Гудова, В. И. Кочубей, А. А. Скапцов ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Гудова Юлия Дмитриевна, лаборант отдела наномеханики Образовательного научного института наноструктур и биосистем, [ulfiagud@mail.ru](mailto:ulfiagud@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1183-6455>

Кочубей Вячеслав Иванович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры оптики и биофотоники, [saratov\\_gu@mail.ru](mailto:saratov_gu@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Скапцов Александр Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и биофотоники, [skaptsov@yandex.ru](mailto:skaptsov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9336-6885>

**Аннотация.** В работе исследуется возможность повторного применения очищенных растворов цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) для синтеза золотых наностержней. Для этого были решены следующие задачи: установлен предел очистки маточного раствора ЦТАБ от золотых наностержней методом центрифугирования; разработан метод многократного синтеза золотых наностержней с повторяющимися оптическими свойствами с использованием очищенного раствора ЦТАБ; оценена возможность управления оптическими свойствами наностержней при повторном синтезе. Полидисперсность наностержней оценивалась по их форм-фактору с помощью разработанной математической модели.

**Ключевые слова:** золото, наностержни, синтез, моделирование, спектры, ЦТАБ, очистка раствора

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-12-00118).

**Для цитирования:** Гудова Ю. Д., Кочубей В. И., Скапцов А. А. Повторное применение очищенного раствора цетилтриметиламмония бромид для синтеза золотых наностержней // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 4. С. 391–398. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-391-398>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

### Reuse of a purified solution of cetyltrimethylammonium bromide for the synthesis of gold nanorods

Y. D. Gudova, V. I. Kochubey, A. A. Skaptsov ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Yuliya D. Gudova, [ulfiagud@mail.ru](mailto:ulfiagud@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0003-1183-6455>

Vyacheslav I. Kochubey, [saratov\\_gu@mail.ru](mailto:saratov_gu@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0001-7834-9067>

Alexander A. Skaptsov, [skaptsov@yandex.ru](mailto:skaptsov@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-9336-6885>

**Abstract.** We investigate the possibility of reusing CTAB solutions for repeated synthesis of gold nanorods. Three tasks have been solved. The first task is to clean the growth solutions from gold nanorods. The second task is to develop a method using a purified cetyltrimethylammonium bromide solution for repeated synthesis of gold nanorods with the same optical properties as in the initial synthesis. The third task is to test the possibility of management of the optical properties of nanorods during repeated synthesis. The polydispersity of nanorods has been estimated by form factor using developed mathematical model.

**Keywords:** gold, nanorods, nanoparticles, toxic surfactant, refining, purification, recycling, synthesis

**Acknowledgements:** This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 19-12-00118.

**For citation:** Gudova Y. D., Kochubey V. I., Skaptsov A. A. Reuse of a purified solution of cetyltrimethylammonium bromide for the synthesis of gold nanorods. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 4, pp. 391–398. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-4-391-398>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



## Введение

Золотые наностержни (ЗНС) представляют большой интерес благодаря своим размерам и уникальным оптическим свойствам [1] и широко используются в областях практической медицины, таких как нанохирургия [2], диагностика и терапия рака [3], косметология [4], плазменная фототермическая терапия [5] и т.д. Основным методом получения золотых наностержней является их выращивание в растворе цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) [6]. Раствор ЦТАБ является токсичным поверхностно-активным веществом [7, 8] и наносит вред окружающей среде, попадая в мировой океан. Таким образом, уменьшение количества отходов синтеза вследствие повторного использования растворов ЦТАБ является актуальной задачей. В настоящее время опубликованы работы, в которых золотые наностержни доращивают в том же растворе ЦТАБ [9], где они были изначально синтезированы. Однако возможность повторного применения очищенного маточного раствора (ОР) ЦТАБ для последующего синтеза ЗНС не исследована. Известно, что максимум спектра плазмонного резонанса (СПР) зависит от геометрической формы золотых наностержней, которая управляется концентрацией примеси ионов металлов или галогенов, в частности серебра [10], меди [11], хлора, брома, йода [12]. Существует две гипотезы формирования золотых анизотропных частиц: мицеллярная [1] и кристаллографическая [12, 13]. Мицеллярная гипотеза предполагает, что ионы примеси влияют на форму мицелл ЦТАБ, в которых формируются и растут золотые наночастицы. Кристаллографическая гипотеза предполагает, что ионы примеси адсорбируются на определенные кристаллографические плоскости и блокируют рост золотых наночастиц в этих направлениях. Следовательно, кристаллографическая гипотеза предполагает расход ионов примеси в процессе синтеза, в отличие от мицеллярной. В работе [14] показано, что в ОР концентрация ионов серебра на два порядка ниже, чем в исходном растворе. Таким образом, формирование и рост золотых наночастиц идет в соответствии с кристаллографической гипотезой. Тогда возникает задача определения необходимой концентрации прекурсоров ионов примеси, дополнительно вносимых в ОР при повторном синтезе, для формирования наночастиц заданной геометрии. В работе решались следующие задачи: установление предела очистки маточного раствора ЦТАБ от золотых наностержней методом центрифуги-

рования; разработка метода многократного синтеза золотых наностержней с повторяющимися оптическими свойствами, используя очищенный раствор ЦТАБ; оценка возможности управления оптическими свойствами наностержней при повторном синтезе.

## Материалы и методы

### Синтез золотых наночастиц

*Материалы.* В работе использованы следующие реактивы: нитрат серебра (> 99,9%, Sigma-Aldrich, США), бромид цетилтриметиламмония (96%, Sigma-Aldrich, США), золотохлористоводородная кислота (99,99%, Sigma-Aldrich, США), аскорбиновая кислота (99%, Sigma-Aldrich, США), боргидрид натрия (Sigma-Aldrich, США), соляная кислота (сверхвысокой чистоты, Вектон, Россия), гидроксид натрия (сверхвысокой чистоты, Вектон, Россия), очищенная вода (Milli Q).

Температура всех реагентов и реакционной смеси при синтезах была постоянной и равнялась 30°C.

### Первоначальный синтез

Мы модифицировали протокол, описанный в работе [15], и проводили синтез в один этап. Для первоначального синтеза последовательно смешивали 3,003 г ЦТАБ, 82,27 мл воды, 1,8 или 2,5 мл 3,55 мМ водного раствора нитрата серебра, 2 мл 40,4 мМ водного раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл 20 мМ водного раствора золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК), 0,82 мл 1 М соляной кислоты и 0,82 мл водной смеси 1 мМ боргидрида натрия и 1 мМ гидроксида натрия.

### Очистка маточного раствора

Маточный раствор после каждого синтеза очищали от наночастиц золота четырехкратным центрифугированием при 15000 g и времени центрифугирования 1,5 часа для каждого раза. Степень очистки контролировали по спектрам поглощения наночастиц. ОР использовали для повторного синтеза. Потеря объема растворов при центрифугировании составила 5,7%.

### Повторный синтез

К 40 мл ОР последовательно добавляли от 0 до 0,9 мл 3,55 мМ водного раствора нитрата серебра, 0,9 мл 40,4 мМ водного раствора аскорбиновой кислоты, 0,9 мл 20 мМ водного раствора ЗХВК и 0,362 мл водной смеси 1 мМ боргидрида натрия и 1 мМ гидроксида натрия.

### Экспериментальная установка и измерение спектра

Кюветный отсек был спроектирован и напечатан на 3D-принтере и размещен внутри термостата ТС-1/80 (СПУ, Россия). Это позволяло поддерживать постоянную температуру



образцов в течение всего синтеза. Источником белого света служил вольфрамово-галогенный источник излучения ЛШ-4 (Биоспек, Россия) с фильтром СЗС27 (ГОСТ 9411-91) толщиной 5 мм. Излучение передавали по оптическим волокнам (Ocean Optics, США). Прошедшее через образцы излучение регистрировали (при помощи) на спектрометре QE-PRO (Ocean Optics, США). Исходные растворы для синтеза золотых наностержней сначала помещали в кварцевую кювету толщиной 100 мм. Когда оптическая плотность достигала 2, образец из 100-миллиметровой кварцевой кюветы переносили в кварцевые кюветы толщиной 10 и далее 3 мм. Время экспозиции каждого спектра составляло 200 мс.

**Математическая модель спектров поглощения смеси полидисперсных золотых наностержней**

Электростатическая модель спектров поглощения изолированного наностержня

Электростатическая модель [5] используется для расчета оптических свойств наночастиц золота. Наночастицы представлены в виде сфероидов вращения с размерами главных полуосей *a* и *b*. Несферичность наночастиц описывается форм-фактором *e*, равным отношению длины большой оси к длине малой оси. Радиус эквиобъемной сферы *r* (в нм) рассчитывается из равенства объема наночастицы объему сферы:

$$e = a/b, \tag{1a}$$

$$r = \sqrt[3]{ab^2}. \tag{1b}$$

Согласно электростатической модели [16], сечения рассеяния  $\sigma_{sca}$  и сечения поглощения  $\sigma_{abs}$  сфероида рассчитываются как

$$\sigma_{sca} = \left(\frac{2\pi n_0}{\lambda}\right)^4 \frac{|\chi_1|^2 + 2|\chi_2|^2}{18\pi}, \tag{2a}$$

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi n_0}{\lambda} \text{Im} \left[ \frac{\chi_1 + 2\chi_2}{3} \right], \tag{2b}$$

$$\chi_i = \frac{4\pi r^3}{3} \frac{1}{\frac{n_0^2}{n^2 - n_0^2} + L_i}, \tag{2c}$$

$$L_1 = \frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon^2} \left( \frac{1}{2\varepsilon} \text{Ln} \left[ \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} \right] - 1 \right), \tag{2d}$$

$$L_2 = L_3 = \frac{1-L_1}{2}, \tag{2e}$$

$$\varepsilon^2 = \frac{e^2 - 1}{e^2}, \tag{2f}$$

где  $\lambda$  – длина волны в вакууме, нм;  $n_0$  – показатель преломления окружающей среды;  $n$  – комплексный показатель преломления золота;  $\chi_i$  – комплексная поляризуемость среды в *i* направлении;  $L_i$  – геометрический фактор сфероида;  $\varepsilon$  – эксцентриситет сфероида. Если форм-фактор золотой наночастицы равен 1, то  $L_1 = L_2 = L_3 = 1/3$ .

**Показатели преломления воды и золота**

В наших экспериментах среда, окружающая золотые наночастицы – водный раствор ЦТАБ, показатель преломления которого близок к показателю преломления воды, его рассчитывали согласно [17]

$$n_0 = 1.323 + \frac{3.479 \times 10^{-3}}{\lambda^2} - \frac{51.11 \times 10^{-6}}{\lambda^4}. \tag{3}$$

Экспериментальные данные для действительной и мнимой частей показателя преломления макроразмерных образцов золота [18, 19] аппроксимировали как сумму полос Гаусса в шкале энергий:

$$E(\lambda) = \frac{1240}{\lambda}, \tag{4a}$$

$$\text{Gauss}(\alpha, \sigma, E_0, E) = \alpha * \text{Exp} \left[ -\frac{(E_0 - E)^2}{2\sigma^2} \right], \tag{4b}$$

$$n_{(Re|Im)}(E) = \alpha_0 + \sum_{i=1}^5 \text{Gauss}(\alpha_i, \sigma_i, E_{0_i}, E), \tag{4c}$$

где *E* – энергия фотона, эВ;  $\alpha, \sigma, E_0$  – подгоночные коэффициенты, представленные в табл. 1. Погрешность подгонки рассчитывали как интегральную математическую невязку, измеряемую в промилле, по формуле

$$\delta(f(x), g(x)) = 10^3 \frac{\int_{x_1}^{x_2} |f(x) - g(x)| dx}{\int_{x_1}^{x_2} |f(x)| dx}, \tag{5}$$

где *f*(*x*) – исходная функция, *g*(*x*) – подобранная функция.

Таблица 1 / Table 1

**Подгоночные коэффициенты действительной и мнимой частей показателя преломления золота  
Fitting coefficients of the real and imaginary parts of the refractive index of gold**

Величина Value	Re[gold]	Im[gold]	Величина Value	Re[gold]	Im[gold]	Величина Value	Re[gold]	Im[gold]
$\delta$	0.3930	1.582	$\alpha_2$	0.7547	-0.2949	$\alpha_4$	0.5751	-1.152
$\alpha_0$	1.710	1.856	$\sigma_2$	0.5618	0.1278	$\sigma_4$	0.2621	0.6297
$\alpha_1$	3.364	15.93	$E_{02}$	3.514	2.496	$E_{04}$	2.847	2.351
$\sigma_1$	0.1034	0.7760	$\alpha_3$	-3.078	2.204	$\alpha_5$	-1.589	0.2755
$E_{01}$	2.635	-0.1661	$\sigma_3$	0.1018	0.6954	$\sigma_5$	1.777	0.2762
			$E_{03}$	2.636	1.724	$E_{05}$	1.564	3.014



### Зависимость показателя преломления золота от размера наночастиц

Показатели преломления металлических частиц радиусом менее 10 нм отличаются от объемных значений из-за ограничения длины свободного пробега электронов. Влияние размера на оптические постоянные малых частиц удобно выразить через диэлектрическую проницаемость частиц  $\epsilon_r$ :

$$\epsilon_r = \epsilon_{bulk} + \Delta\epsilon(r), \quad (6)$$

где  $\epsilon_{bulk}$  – показатель преломления макроразмерного образца золота,  $\Delta\epsilon(r)$  – вклад зависимости от размера. Вклад зависимости от размера для наночастиц золота имеет следующее выражение [20]:

$$\Delta\epsilon(r) = i \frac{5}{r} \left( \frac{\lambda}{520} \right)^3, \quad (7)$$

где  $\lambda$  – длина волны света в вакууме в нм,  $r$  – радиус эквивалентной сферы в нм.

Функция распределения золотых наностержней по форм-фактору и аппроксимация спектров

Мы использовали описанную ранее модель для функции распределения золотых наностержней по форм-фактору [21]. Предполагаем, что функция распределения золотых наностержней по форм-фактору соответствует нормальному распределению, а спектр полидисперсных наностержней рассчитывается как

$$\text{Spectrum}[C, r, \sigma_e, e_0, \lambda] =$$

$$= C \int_{e_N}^{e_0+3s_e} (\sigma_{sca} + \sigma_{abs}) \text{Gauss}(G_N^{-1}, \sigma_e, e_0, e) de, \quad (8a)$$

$$G_N = \int_{e_N}^{e_0+3s_e} G[e_0, s_e, e] de, \quad (8b)$$

$$e_N = \begin{cases} e_0 - 3s_e \\ 1, \text{ если } (e_0 - 3s_e) < 1, \end{cases} \quad (8c)$$

где  $e_0$  – среднее значение форм-фактора,  $\sigma_e$  – стандартное отклонение (полидисперсность) форм-фактора,  $r$  – среднее значение радиуса эквивалентной сферы,  $G_N$  – нормировочный коэффициент,  $C$  – коэффициент подгонки. Все экспериментальные спектры были аппроксимированы по алгоритму Левенберга – Марквардта.

### Результаты и их обсуждение

#### Результаты очистки

Растворы после каждого синтеза и повторного синтеза очищали методом центрифугирования, описанным выше. После каждого центрифугирования измеряли спектры поглощения образцов.

Установлено, что после четвертого центрифугирования спектры поглощения существенно не изменились. Полной очистки образцов добиться не удалось, величина коэффициента поглощения максимума плазмонного резонанса наночастиц не опускается ниже  $0,3 \text{ см}^{-1}$ . Спектры поглощения четырехкратно очищенного ростового раствора показаны на рис. 1.

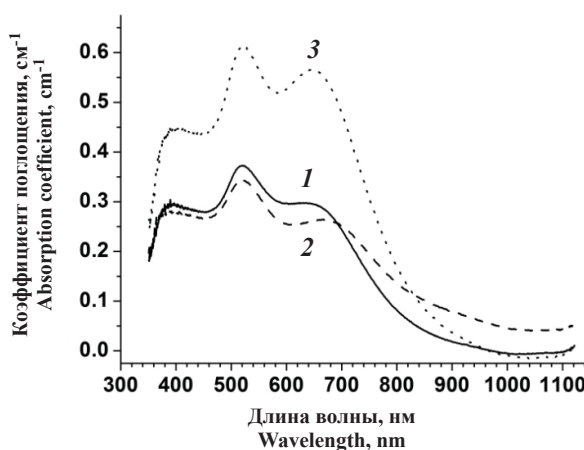


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициента поглощения очищенного матричного раствора: 1 – исходный синтез, 2 – первый повторный синтез, 3 – второй повторный синтез

Fig. 1. Spectral dependence of the absorption coefficient of the purified matrix solution: 1 – initial synthesis, 2 – first re-synthesis, 3 – second re-synthesis

Если ОР оставить на 24 часа после четвертого центрифугирования, то его коэффициент поглощения увеличивался до  $1 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на остаток золотохлористоводородной кислоты в матричном растворе и образование наночастиц. Поэтому все повторные синтезы проводили не позднее, чем через 3 часа после полной очистки [22].

#### Повторное использование очищенных растворов ЦТАБ для многократного синтеза золотых наностержней

В соответствии с кристаллографической гипотезой роста золотых наностержней, ионы серебра в исходном растворе должны расходоваться в процессе синтеза, следовательно, при каждом повторном синтезе нужно восстанавливать их концентрацию. Мы провели первоначальный синтез, затем первый повторный синтез и второй повторный синтез с использованием ОР каждого предыдущего синтеза с равной концентрацией ионов серебра равной  $71 \mu\text{M}$  в исходном матричном растворе. Спектры поглощения растворов после исходного, первого и второго повторного



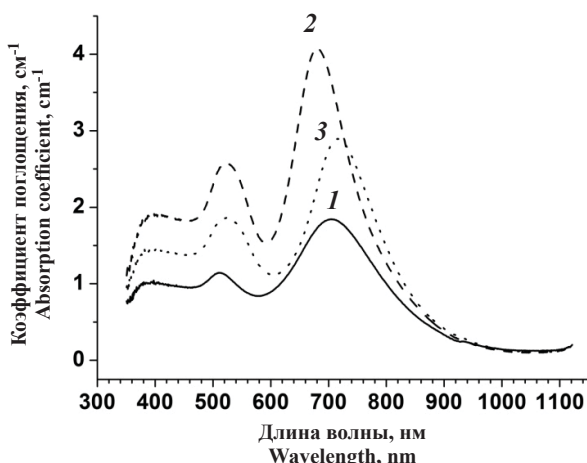


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения раствора золотых наночастиц после синтеза: 1 – исходный синтез, 2 – первый повторный синтез, 3 – второй повторный синтез

Fig. 2. Spectral dependence of the absorption coefficient of the gold nanoparticle solution after synthesis: 1 – initial synthesis, 2 – first re-synthesis, 3 – second re-synthesis

синтезов представлены на рис. 2 кривыми 1, 2, 3 соответственно. Установлено, что максимумы СПР для каждого синтеза немного смещены друг относительно друга. Это связано с изменением соотношения концентраций ЦТАБ и ионов серебра, поскольку добавление водных растворов прекурсоров уменьшает концентрацию ЦТАБ в ОР за счет разбавления.

Первый повторный синтез проводили без коррекции концентрации ЦТАБ в ОР и его концентрация по сравнению с первоначальным синтезом была меньше в 0.91 раз. Таким образом, уменьшение соотношения концентраций ЦТАБ к ионам серебра приводит к сдвигу спектрального положения максимума плазмонного резонанса в фиолетовую область.

Второй повторный синтез проводили с ОР первого повторного синтеза с добавлением 0,197 г ЦТАБ, что привело концентрацию ЦТАБ в соответствие с его концентрацией при первоначальном синтезе. Таким образом, при втором повторном синтезе соотношение концентрации ЦТАБ к ионам серебра было как при первоначальном синтезе. В результате максимум СПР сместился в красную область спектра, относительно максимума первоначального синтеза. Отсутствие совпадения максимумов СПР второго повторного синтеза с максимумом первоначального синтеза может быть объяснено увеличением концентрации ионов золота в растворе. Если рассмотреть коэффициент поглощения на длине волны 450 нм, который линейно связан

с концентрацией золота в растворе (форма наночастиц вносит погрешность не более 10%), то получается, что для первого повторного синтеза соотношение концентраций ЦТАБ к ЗХВК наименьшее, а для второго повторного синтеза – наибольшее. Таким образом, соотношение концентраций ЦТАБ к ЗХВК также определяет положение максимума СПР.

Кроме максимума СПР важное значение имеет распределение наностержней по форм-фактору (РНФФ). Ширина спектральной полосы плазмонного резонанса наностержней определяется РНФФ. Для определения параметров РНФФ спектры поглощения золотых наностержней были аппроксимированы по математической модели, описанной ранее. Были рассчитаны среднее значение форм-фактора и стандартное отклонение форм-фактора. Результаты анализа представлены в табл. 2. По полученным результатам можно сделать вывод, что уменьшение концентрации ЦТАБ приводит к увеличению стандартного отклонения форм-фактора, т.е. возрастанию полидисперсности наностержней.

Таблица 2 / Table 2

Среднее значение форм-фактора и стандартное отклонение форм-фактора, рассчитанные по математической модели  
The average value of the form factor and the standard deviation of the form factor, calculated using a mathematical model

Величина Value	Рис. 2 / Fig. 2			Рис. 3 / Fig. 3		
	1	2	3	1	2	3
$\epsilon_0$	3,11	2,85	3,34	3,84	1,86	2,92
$\sigma_e$	0,69	0,72	0,57	0,68	0,68	0,50

Таким образом, повторный синтез золотых наностержней такого же размера и геометрической формы возможен при условии сохранения соотношений концентраций ЦТАБ к ЗХВК и к ионам серебра.

#### Управление форм-фактором золотых наностержней при повторном синтезе

В соответствии с кристаллографической гипотезой роста золотых наностержней, ионы серебра расходуются при росте наностержней. Управление соотношением концентраций ЦТАБ к ионам серебра позволяет получать наностержни с заданным форм-фактором. Мы решили проверить, сохраняется ли такая возможность при повторном синтезе из ОР ЦТАБ.

Мы провели первоначальный синтез с концентрацией ионов серебра равной 98.6  $\mu\text{M}$  в ростовом растворе, который был очищен и разделен



на две части, соответствующие составу первого повторного синтеза: без добавления ионов серебра и с добавлением ионов серебра. При повторных синтезах концентрация ЦТАБ была меньше концентрации ЦТАБ в первоначальном синтезе в 0,91 раз. На рис. 3 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения первоначального синтеза, первых повторных синтезов без добавок и с добавками ионов серебра (кривые 1, 2, 3 соответственно). В табл. 2 приведены данные аппроксимации спектров поглощения по математической модели.

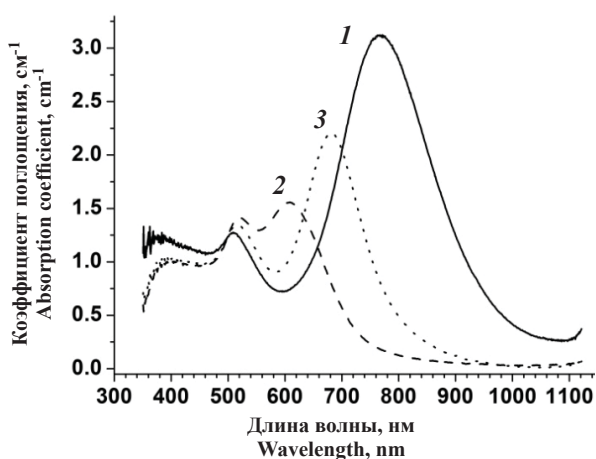


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента поглощения раствора золотых наночастиц после синтеза: 1 – исходный синтез, 2 – первый повторный синтез без нитрата серебра, 3 – первый повторный синтез с нитратом серебра  
Fig. 3. Spectral dependence of the absorption coefficient of a solution of gold nanoparticles after synthesis: 1 – initial synthesis, 2 – the first repeated synthesis without silver nitrate, 3 – the first repeated synthesis with silver nitrate

Поскольку первый повторный синтез проходил без добавления ионов серебра, то ожидалось, что вырастут золотые сферические наночастицы с максимумом СПР в области длин волн 560 – 580 нм. Однако длина волны максимума СПР первого повторного синтеза без добавок ионов серебра оказалось равной 608 нм. Следовательно, можно было бы ошибочно предположить, что в результате первоначального синтеза осталось некое количество ионов серебра, способствующих росту наночастиц несферической формы. В действительности, как было отмечено ранее, маточный раствор невозможно полностью очистить от наночастиц ЗНС. Наночастицы с радиусом эквивалентной сферы менее 4 нм не осаждаются методом центрифугирования, вследствие чего эти частицы являются зародышами будущих частиц при повторном синтезе. На рис. 1, длина волны

максимума СПР всех образцов после очистки лежит около 650 нм, т.е. оставшиеся частицы в ОР имеют несферическую форму. В ходе повторного синтеза форм-фактор этих частиц уменьшается (они принимают сферическую форму), что приводит к сдвигу СПР в фиолетовую область, а не росту максимума плазмонного резонанса области длин волн 560–580 нм. Среднее значение форм-фактора составило 1,68.

Ранее было показано, что возможно получение наночастиц с такими же оптическими свойствами, которые были у наночастиц в ОР при первоначальном синтезе. Возможно ли получить наночастицы с разными заданными оптическими свойствами из ОР при каждом последующем синтезе? Для этого в ОР после первоначального синтеза были добавлены ионы серебра до их концентрации в растворе 71 мкМ. Данный эксперимент соответствует схеме второго повторного синтеза, описанного выше. Разность между длинами волн максимумов СПР для этих экспериментов составила 9 нм. Среднее значение форм-фактора наночастиц оказалось в ожидаемом интервале и составило 2,92. Этот эксперимент показывает возможность настройки СПР при повторном синтезе золотых наностержней из любого состава остаточного маточного раствора после первоначального синтеза ЗНС.

### Заключение

В заключение можно отметить ряд важных особенностей.

1. Продолжительное центрифугирование не может полностью очистить маточный раствор после синтеза ЗНС, поскольку наночастицы с радиусом эквивалентной сферы менее 4 нм не оседают в маточном растворе. Коэффициент поглощения максимума плазмонного резонанса наночастиц не опускается ниже  $0,3 \text{ см}^{-1}$ . После очистки в маточном растворе присутствует остаток золотохлористоводородной кислоты, который после 24 часов придает окраску раствору с образованием мелких коллоидных наночастиц.

2. Наночастицы золота с практически теми же оптическими параметрами можно повторно синтезировать в очищенных маточных растворах ЦТАБ при условии сохранения соотношения концентрации ЦТАБ по отношению к ионам серебра и золота. Наночастицы золота с заданными оптическими свойствами можно синтезировать из очищенных маточных растворов ЦТАБ, в которых были получены наночастицы с другими оптическими свойствами.



3. Уменьшение абсолютной концентрации ЦТАБ, вследствие его разбавления при повторном синтезе, приводит к росту полидисперсности золотых наностержней.

### Список литературы

1. Дыкман Л. А., Богатырев В. А., Щёголев С. Ю., Хлебцов Н. Г. Золотые наночастицы : синтез, свойства, биомедицинское применение. М. : Наука, 2008. 319 с.
2. Maier C. M., Huergo M. A., Milosevic S., Pernpeintner C., Li M., Singh D. P., Walker D., Fischer P., Feldmann J., Lohmuller T. Optical and thermophoretic control of janus nanopen injection into living cells // *Nano Lett.* 2018. Vol. 18, iss. 12. P. 7935–7941.
3. Schena E., Saccamandi P., Fong Y. Laser ablation for cancer: past, present and future // *J. Funct. Biomater.* 2017. Vol. 8, iss. 2. P. 19.
4. Sobol' E. N., Baum O. I., Omel'chenko A. I., Soshnikova Yu. M., Yuzhakov A. V., Kas'yanenko E. M., Tokareva A. V., Baskov A. V., Svistushkin V. M., Selezneva L. V., Shekhter A. B. Laser-induced modification of structure and shape of cartilage in otolaryngology and orthopaedics // *Quantum Electron.* 2017. Vol. 47, iss. 10. P. 935–941.
5. Huang X., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles // *Lasers Med. Sci.* 2008. Vol. 23. P. 217–218.
6. Nikoobakht B., El-Sayed M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (nrs) using seed-mediated growth method // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1957–1962.
7. Isomaa B., Reuter J., Djupsund B. M. The subacute and chronic toxicity of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, in the rat // *Arch. Toxicol.* 1976. Vol. 35. P. 91–96.
8. Timmer N., Gore D., Sanders D., Gouin T., Droge S. T. J. Toxicity mitigation and bioaccessibility of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in a sorbent-modified biodegradation study // *Chemosphere.* 2019. Vol. 222. P. 461–468.
9. Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Ye J., Sukhorukov G. B., Khlebtsov N. G. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture // *Langmuir.* 2014. Vol. 30, iss. 6. P. 1696–1703.
10. Zhang Q. F., Jing H., Li G. G., Lin Y., Blom D. A., Wang H. Intertwining roles of silver ions, surfactants, and reducing agents in gold nanorod overgrowth: pathway switch between silver underpotential deposition and gold-silver codeposition // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28, iss. 8. P. 2728–2741.
11. Zhang Q. F., Han L. L., Jing H., Blom D. A., Lin Y., Xing H. L. L., Wang H. Facet control of gold nanorods // *ACS Nano.* 2016. Vol. 10, iss. 2. P. 2960–2974.
12. Lohse S. E., Burrows N. D., Scarabelli L., Liz-Marzan L. M., Murphy C. J. Anisotropic noble metal nanocrystal growth: the role of halides // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 34–43.
13. Murphy C. J., Thompson L. B., Chernak D. J., Yang J. A., Sivapalan S. T., Boulos S. P., Huang J., Alkilany A. M., Sisco P. N. Gold nanorod crystal growth : From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 16. P. 128–134.
14. Orendorff C. J., Murphy C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 3990–3994.
15. Terentyuk G. S., Ivanov A. V., Polyanskaya N. I., Maksimova I. L., Skaptsov A. A., Chumakov D. S., Khlebtsov B. N., Khlebtsov N. G. Photothermal effects induced by laser heating of gold nanorods in suspensions and inoculated tumours during in vivo experiments // *Quantum Electronics.* 2012. Vol. 42, iss. 5. P. 380–389.
16. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М. : Мир, 1986. 660 с.
17. Khlebtsov B., Zharov V., Melnikov A., Tuchin V., Khlebtsov N. Optical amplification of photothermal therapy with gold nanoparticles and nanoclusters // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 5167–5179.
18. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 6. P. 4370–4379.
19. McPeak K. M., Jayanti S. V., Kress S. J. P., Meyer S., Iotti S., Rossinelli A., Norris D. J. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes // *ACS Photonics.* 2015. Vol. 2. P. 326–333.
20. Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Melnikov A. G. Spectral properties of colloidal gold and its conjugates with biospecific macromolecules // *Proc. SPIE.* 1996. Vol. 2629. P. 35–45.
21. Gudova Y. D., Skaptsov A. A. Color of polydispersion mixtures of gold nanorods // *Proc. SPIE.* 2020. Vol. 11457, № 1145713.
22. Мовчан Т. Г., Соболева И. В., Плотникова Е. В., Щёкин А. К., Русанов А. И. Исследование методом динамического рассеяния света водных растворов бромида цетилтриметиламмония // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 2. С. 257–265.

### References

1. Dykman L. A., Bogatyrev V. A., Scheglov S. Yu., Khlebtsov N. G. *Zolotyie nanochastitsy: sintez, svoystva, biomeditsinskoye primeneniye* [Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Biomedical Applications]. Moscow, Nauka Publ., 2008. 319 p. (in Russian).
2. Maier C. M., Huergo M. A., Milosevic S., Pernpeintner C., Li M., Singh D. P., Walker D., Fischer P., Feldmann J., Lohmuller T. Optical and thermophoretic control of janus nanopen injection into living cells. *Nano Lett.*, 2018, vol. 18, iss. 12, pp. 7935–7941.
3. Schena E., Saccamandi P., Fong Y. Laser ablation for cancer: past, present and future. *J. Funct. Biomater.*, 2017, vol. 8, iss. 2, pp. 19.
4. Sobol' E. N., Baum O. I., Omel'chenko A. I., Soshnikova Yu. M., Yuzhakov A. V., Kas'yanenko E. M., Tokareva A. V., Baskov A. V., Svistushkin V. M., Selezneva L. V., Shekhter A. B. Laser-induced modification of structure and shape of cartilage in otolaryngology and orthopaedics. *Quantum Electron*, 2017, vol. 47, iss. 10, pp. 935–941.



5. Huang X., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Plasmonic photothermal therapy (PPT) using gold nanoparticles. *Lasers Med. Sci.*, 2008, vol. 23, pp. 217–218.
6. Nikoobakht B., El-Sayed M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (nrs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.*, 2003, vol. 15, pp. 1957–1962.
7. Isomaa B., Reuter J., Djupsund B. M. The subacute and chronic toxicity of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, in the rat. *Arch. Toxicol.*, 1976, vol. 35, pp. 91–96.
8. Timmer N., Gore D., Sanders D., Gouin T., Droge S. T. J. Toxicity mitigation and bioaccessibility of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide in a sorbent-modified biodegradation study. *Chemosphere*, 2019, vol. 222, pp. 461–468.
9. Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Ye J., Sukhorukov G. B., Khlebtsov N. G. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture. *Langmuir*, 2014, vol. 30, iss. 6, pp. 1696–1703.
10. Zhang Q. F., Jing H., Li G. G., Lin Y., Blom D. A., Wang H. Intertwining roles of silver ions, surfactants, and reducing agents in gold nanorod overgrowth: pathway switch between silver underpotential deposition and gold-silver codeposition. *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, iss. 8, pp. 2728–2741.
11. Zhang Q. F., Han L. L., Jing H., Blom D. A., Lin Y., Xing H. L. L., Wang H. Facet control of gold nanorods. *ACS Nano*, 2016, vol. 10, iss. 2, pp. 2960–2974.
12. Lohse S. E., Burrows N. D., Scarabelli L., Liz-Marzan L. M., Murphy C. J. Anisotropic noble metal nanocrystal growth: the role of halides. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 34–43.
13. Murphy C. J., Thompson L. B., Chernak D. J., Yang J. A., Sivapalan S. T., Boulos S. P., Huang J., Alkilany A. M., Sisco P. N. Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2011, vol. 16, pp. 128–134.
14. Orendorff C. J., Murphy C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 3990–3994.
15. Terentyuk G. S., Ivanov A. V., Polyanskaya N. I., Maksimova I. L., Skaptsov A. A., Chumakov D. S., Khlebtsov B. N., Khlebtsov N. G. Photothermal effects induced by laser heating of gold nanorods in suspensions and inoculated tumours during in vivo experiments. *Quantum Electronics*, 2012, vol. 42, iss. 5, pp. 380–389.
16. Bohren C. F., Huffman D. R. *Pogloshcheniye i rasseyaniye sveta malymi chastitsami* [Absorption and Scattering of Light by Small Particles]. Moscow, Mir Publ., 1986. 660 p. (in Russian).
17. Khlebtsov B., Zharov V., Melnikov A., Tuchin V., Khlebtsov N. Optical amplification of photothermal therapy with gold nanoparticles and nanoclusters. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. 5167–5179.
18. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 6, pp. 4370–4379.
19. McPeak K. M., Jayanti S. V., Kress S. J. P., Meyer S., Iotti S., Rossinelli A., Norris D. J. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes. *ACS Photonics*, 2015, vol. 2, pp. 326–333.
20. Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Melnikov A. G. Spectral properties of colloidal gold and its conjugates with biospecific macromolecules. *Proc. SPIE*, 1996, vol. 2629, pp. 35–45.
21. Gudova Y. D., Skaptsov A. A. Color of polydispersion mixtures of gold nanorods. *Proc. SPIE*, 2020. Vol. 11457, no. 1145713.
22. Movchan T. G., Soboleva I. V., Plotnikova E. V., Rusanov A. I., Shchekin A. K. Dynamic light scattering study of cetyltrimethylammonium bromide aqueous solutions. *Colloid Journal*, 2012, vol. 74, iss. 2, pp. 239–247 (in Russian).

Поступила в редакцию 31.01.21, после рецензирования 02.02.21, принята к публикации 04.02.21  
Received 31.01.21, revised 02.02.21, accepted 04.02.21