

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 544.77.051
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284>

Поступила в редакцию 19.01.2023
Received 19.01.2023

О. С. Кулакович¹, П. Д. Раецкий¹, О. В. Вершинина², Л. Л. Троцюк¹

¹*Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*
²*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

**СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕШАННОГО
ВОССТАНОВИТЕЛЯ ГИДРОКИНОН–АСКОРБИНОВАЯ КИСЛОТА**

Аннотация. Предложена новая смешанная восстановительная система для синтеза наностержней золота (НСЗ), включающая аскорбиновую кислоту (АК) и гидрохинон (ГХ). Выявлены зависимости, связывающие положение полосы продольного плазмонного резонанса НСЗ с концентрациями используемых при их синтезе ионов серебра, аскорбиновой кислоты, гидрохинона, позволяющие получать НСЗ с заданными оптическими свойствами. Обнаружено, что при использовании смешанного восстановителя могут быть достигнуты большие показатели монодисперсности и морфологического выхода по сравнению с индивидуальными восстановителями, что особенно актуально для получения коротких НСЗ с максимумом продольного плазмонного резонанса в области 600–700 нм.

Ключевые слова: наностержни золота, плазмонный резонанс, гидрохинон, аскорбиновая кислота

Для цитирования. Синтез наностержней золота с применением смешанного восстановителя гидрохинон–аскорбиновая кислота / О. С. Кулакович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2023. – Т. 59, № 4. – С. 271–284. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284>

O. S. Kulakovich¹, P. D. Raetsky¹, O. V. Verшинina², L. L. Trotsyuk¹

¹*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*
²*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia*

**SYNTHESIS OF GOLD NANORODS USING A MIXED REDUCING AGENT
HYDROQUINONE–ASCORBIC ACID**

Abstract. A new mixed reduction system for the synthesis of gold nanorods (NRs), including ascorbic acid and hydroquinone, has been proposed. Dependence of NRs longitudinal plasmon resonance band position on the concentration of silver ions, ascorbic acid and hydroquinone during synthesis were found, which makes it possible to obtain NRs with required optical properties. It was found that when using a mixed reducing agent, higher monodispersity and morphological yield can be achieved as compared to individual reducing agents, which is especially important for obtaining short NRs with a maximum of longitudinal plasmon resonance in the region of 600–700 nm.

Keywords: gold nanorods, plasmon resonance, hydroquinone, ascorbic acid

For citation. Kulakovich O. S., Raetsky P. D., Verшинina O. V., Trotsyuk L. L. Synthesis of gold nanorods using a mixed reducing agent hydroquinone–ascorbic acid. *Vesti Natsyunal'noi akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 4, pp. 271–284 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-4-271-284>

Введение. Золотые наностержни характеризуются уникальными оптическими свойствами – наличием двух полос поглощения в видимой области спектра, обусловленных поперечным и продольным локализованными поверхностными плазмонными резонансами (ЛППР). Положение продольного ЛППР сильно зависит от соотношения размеров сторон наностержней и показателя преломления окружающей среды, поэтому НСЗ можно использовать в различных сенсорных приложениях, основанных на плазмонном резонансе [1], в качестве ГКР-активных подложек [2], для оптического хранения информации и в катализе [1]. В медицине НСЗ перспективны в качестве

контрастных агентов для визуализации [3], реализации фототермического эффекта при уничтожении опухолевых клеток [4], адресной доставки медицинских препаратов [5]. По этой причине актуальной задачей является разработка новых и усовершенствование имеющихся методов синтеза НСЗ.

Современный протокол синтеза НСЗ путем химического восстановления золотохлороводородной кислоты (HAuCl_4) с опосредованным ростом зародышей (ОРЗ) был предложен Мёрфи в 2001 г. [6]. В 2003 г. М. Эль-Сайед с сотрудниками усовершенствовали предложенный протокол, внося два принципиальных изменения: использовали бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) вместо цитрата натрия в качестве стабилизатора при синтезе зародышей, что позволило значительно снизить долю примесных наносфер в продукте реакции, а также предложили варьировать концентрацию ионов серебра в реакционной смеси для контроля соотношения сторон наностержней. Несмотря на то что в настоящее время разработано множество модификаций ОРЗ-синтеза НСЗ, описанный протокол чаще всего применяется в лабораторной практике [7].

К его недостаткам в первую очередь следует отнести низкий выход восстановления золота при использовании наиболее распространенного восстановителя – АК: согласно общепринятому протоколу синтеза она добавляется лишь с 5–10%-ным избытком относительно количества, необходимого для полного восстановления Au (III) до Au (I) [7]. Следовательно, лишь 10–15 % прекурсора золота восстанавливаются до металла [8]. Попытки увеличения выхода путем повышения концентрации восстановителя приводят к существенному снижению монодисперсности и однородности морфологии образующихся наночастиц, что, вероятно, связано со вторичным зародышеобразованием в реакционной смеси при высокой концентрации АК и с высокой скоростью восстановления [9]. Кроме того, при синтезе НСЗ формируется большая доля сферических частиц золота, особенно для коротких наностержней с максимумом продольного ЛППР ≤ 700 нм, поэтому для последующих практических применений прибегают к процедуре предварительного разделения наностержней от наносфер [10–12]. Следует также отметить, что механизм формирования НСЗ до сих пор полностью не объяснен, влияние каждого компонента реакционной смеси и других условий на морфологию частиц описано в литературе часто противоречиво [13–15]. Исследование влияния условий синтеза на свойства НСЗ осложняется наличием вторичных взаимодействий между различными параметрами реакционной смеси и, как следствие, неаддитивностью их воздействия [13, 16]. По этой причине задачи поиска условий синтеза НСЗ с заданными оптическими свойствами с точки зрения получения одновременно максимального выхода стержнеобразных наночастиц и максимального выхода реакции восстановления являются по-прежнему актуальными и легли в основу данной работы.

Особый интерес представляет использование в ОРЗ-синтезе более мягкого восстанавливающего агента ГХ вместо АК, позволяющее вследствие наличия дополнительной стадии медленного анизотропного роста [17] получать НСЗ с высоким соотношением сторон, соответствующим длине волны продольного ЛППР более 1 000 нм, что весьма затруднительно при использовании АК [18]. Однако данные об использовании ГХ для синтеза НСЗ с максимумом продольного ЛППР < 800 нм редки [19], спектры оптической плотности свидетельствуют при этом о большой доле сферических и других нестержнеобразных наночастиц [19, 20].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния концентраций компонентов смешанной восстановительной системы, содержащей ГХ и АК, на оптические и морфологические свойства наностержней, т. е. исследовании возможности управления ЛППР в видимом спектральном диапазоне. Предполагалось, что смешанный восстановитель замедлит рост зародышей по сравнению с применением АК, что даст возможность кинетического контроля процесса и получения наностержней с более высоким морфологическим выходом, чем при использовании индивидуальных восстановителей.

Методика эксперимента.

Синтез наностержней золота. Приготовление раствора зародышей. К 5 мл 0,1 М ЦТАБ добавляется 69,5 мкл 0,0155 М HAuCl_4 , затем 30 мкл 0,1 М NaBH_4 – в 0,2 М NaOH . Раствор перед использованием перемешивали 30 мин для разложения остатков NaBH_4 . Оптическая плотность раствора зародышей на 360 нм составляла 0,45–0,55.

Синтез с использованием АК. Для приготовления раствора роста к 9,5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 325 мкл 0,0155 М HAuCl_4 . pH раствора роста составила 2,2, что находится в оптимальном диапазоне для максимального морфологического выхода НСЗ [21]. После этого к раствору роста доливали требуемый объем 0,01 М раствора AgNO_3 . Концентрация Ag^+ варьировалась в диапазоне 20–95 мкМ (табл. 1). К полученному раствору при перемешивании добавляли 60 мкл 0,1 М АК. Раствор оставляли при перемешивании до полного обесцвечивания (< 1 мин). Затем, постоянно помешивая, добавляли 12 мкл раствора зародышей, перемешивали в течение 30 с и оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее чем на 12 ч.

Синтез с использованием ГХ. К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 4,35 мл дистиллированной воды и 490 мкл 0,1 М ГХ. Затем добавляли необходимый объем 0,01 М раствора AgNO_3 для достижения концентрации Ag^+ в диапазоне 70–125 мкМ (см. табл. 1). Раствор оставляли при помешивании на 5 мин. Далее к полученному раствору добавляли 325 мкл 0,0155 М раствора HAuCl_4 , pH = 2,2. Раствор периодически перемешивали и оставляли до полного обесцвечивания (~10 мин). После этого добавляли 12 мл раствора зародышей золота. Раствор перемешивали в течение 30 с, затем оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее чем на 12 ч.

Синтез с использованием смешанного восстановителя (ГХ + АК). К 5 мл 0,1 М ЦТАВ добавляли 4,35 мл дистиллированной воды и необходимый объем 0,1 М ГХ. Концентрация ГХ варьировалась в диапазоне 1,1–9,1 мМ (табл. 2). Затем добавляли 0,01 М AgNO_3 , перемешивали 5 мин. Концентрация Ag^+ варьировалась в диапазоне 35–96 мкМ (см. табл. 1). Далее к полученному раствору добавляли 325 мкл 0,0155 М раствора HAuCl_4 (pH = 2,2), раствор оставляли на 10–15 мин, после чего добавляли 25–40 мкл 0,1 М АК и одновременно 12 мкл раствора зародышей. Концентрация АК варьировалась в диапазоне 250–400 мкМ. Раствор перемешивали в течение еще 30 с и оставляли при комнатной температуре (22–24 °С) не менее, чем на 12 ч.

Таблица 1. Концентрация нитрата серебра, использованная при сравнении синтезов с различными восстановительными системами

Table 1. Concentration of silver nitrate solutions used when comparing syntheses with different reducing systems

Обозначение концентрации	Фактическая концентрация AgNO_3 , мкМ		
	АК	АК + ГХ	ГХ
Низкая	20	35	70
Средняя	45	65	95
Высокая	95	95	125

Таблица 2. Концентрации восстановителей, использованные при сравнении синтезов с различными восстановительными системами

Table 2. Concentrations of reducing agent solutions used when comparing syntheses with various reducing systems

Восстановительная система	Концентрация, мкМ	
	АК	ГХ
АК	600	–
АК + ГХ	300	4 600
ГХ	–	4 900

Характеризация наностержней золота. Характеризацию НСЗ проводили после их двукратной отмывки от избытка ЦТАБ и других реагентов с помощью центрифугирования. Спектры оптической плотности всех растворов регистрировали на спектрофотометре Solar PB2201 (Беларусь). Изображения просвечивающей электронной микроскопии были получены с помощью микроскопов JEOL JEM-2100 и JEM-1011. Распределение частиц по размеру было рассчитано с использованием программного обеспечения ImageJ. Измерение дзета-потенциала НСЗ проводили методом динамического рассеяния света с использованием прибора Malvern Zetasizer Nano ZS90 (Великобритания). Для определения выхода реакции восстановления 5 мл коллоидного раствора НСЗ центрифугировали, растворяли в 1 мл царской водки и после 100-кратного разбавления определяли концентрацию ионов золота с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

iCAP-Q, Thermo Scientific. Выход реакции определяли как отношение полученной в результате анализа концентрации ионов золота к их концентрации в растворе роста. Состав поверхности НСЗ исследовали методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье в режиме поглощения-отражения на спектрометре Nexus (Thermo Nicolet), оборудованного приставкой Perkin Elmer Micro Specular Reflectance Ассу-2х. Образцы готовили нанесением раствора на фольгу с последующим высушиванием на воздухе.

Результаты и их обсуждение. Восстановительная способность применяемых для синтеза НСЗ реагентов определяет скорость формирования металлического золота и, следовательно, окончательную форму и анизотропию [22]. Степень анизотропии НСЗ влияет на их оптические свойства, а именно на положение максимума продольного ЛППР ($\lambda_{\text{ЛППР}}$) [23, 24]: чем выше параметр (L / d), определяющий отношение длины НСЗ к их диаметру, тем в более длинноволновой области находится максимум ЛППР. В качестве восстановителей в работе использовались АК ($E^\circ = 0,390 \text{ В}$ [25]), более мягкий восстановитель ГХ ($E^\circ \sim 0,7 \text{ В}$ [26]) и смешанная система АК + ГХ, в которой избыток ГХ добавляли в реакционную смесь на стадии предвосстановления Au (III) до Au (I), а затем небольшое количество АК вводилось в систему одновременно с зародышами.

Влияние на свойства НСЗ концентрационных параметров реакционной смеси подробно изучено в литературе для индивидуальных восстановителей АК [13, 16] и ГХ [18], однако для смешанной восстановительной системы подобных исследований не проводилось. По этой причине были исследованы взаимосвязи между положением максимума продольного ЛППР и следующими параметрами реакционной смеси: концентрация ионов серебра и концентрация восстановителей.

Зависимости положения максимума ЛППР от концентрации ионов серебра при постоянных значениях концентраций восстановителей для трех типов систем приведены на рис. 1. В данном диапазоне концентраций ионов серебра зависимости имеют линейный характер, данные для АК и ГХ соответствуют ранее полученным результатам [7, 16, 20]. Для смешанной восстановительной системы зависимость аппроксимируется уравнением $y = 3,1x + 523,7$.

Анализ литературных данных показывает, что зависимость $\lambda_{\text{ЛППР}}$ от концентрации АК в классическом варианте синтеза имеет два экстремума и определяется соотношением $[\text{АК}] / [\text{Au (III)}]$. Механизм этого влияния до сих пор полностью не изучен. Если соотношение концентраций $[\text{АК}] / [\text{Au (III)}] < 1$, то НСЗ не формируются [27], что связано с недостаточным стехиометриче-

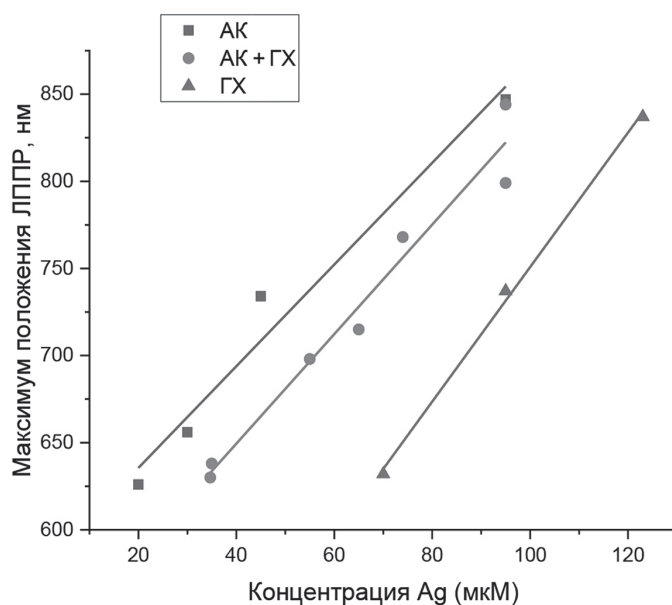
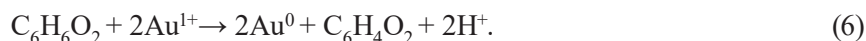
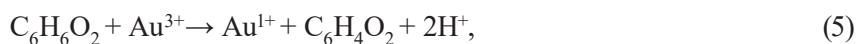
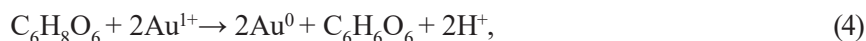
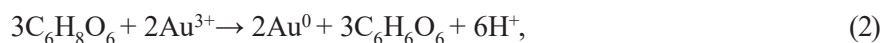
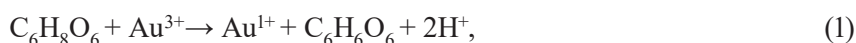


Рис. 1. Зависимость максимума продольного ЛППР НСЗ от концентрации Ag^+ для различных восстановительных систем (значения концентраций восстановителей приведены в табл. 2)

Fig. 1. The dependence of the gold nanorods longitudinal LSPR maximum on the Ag^+ concentration for various reducing systems. The reducing agents concentrations are given in table 2

ским количеством АК на стадии предвосстановления (уравнение реакции 1). Повышение концентрации АК в диапазоне $[AK] / [Au(III)] = 1-1,5$ приводит к сдвигу максимума продольного ЛППР в коротковолновую область [13, 27, 28], при $[AK] / [Au(III)] = 1,5-2$ наблюдается батохромный сдвиг [27], дальнейшее повышение $[AK] / [Au(III)] > 2$ способствует гипсохромному смещению $\lambda_{\text{ЛППР}}$ НСЗ [29]. Поскольку итоговое значение L/d растущих НСЗ определяется соотношением скоростей роста их боковых граней и концов, то можно предположить, что при $[AK] / [Au(III)] \leq 1,5$, т. е. при стехиометрическом недостатке АК по уравнению 2, может усиливаться влияние на процесс восстановления подпотенциально осажденных ионов серебра [30], адсорбированных преимущественно на боковых гранях (реакция 3). Достаточное для восстановления соотношение $[AK] / [Au(III)] = 1,5-2$ дает возможность осаждаться атомам золота контролируемо на наиболее активных концах НСЗ путем прямого восстановления, за счет чего происходит рост L/d . При большом избытке восстановителя и $[AK] / [Au(III)] > 2$ происходит неконтролируемый быстрый рост НСЗ сразу по всем направлениям.

В смешанной восстановительной системе, представленной на рис. 2, а, формирование НСЗ наблюдается при соотношении концентраций $[AK] / [Au^{3+}] = 0,5-0,8$, что согласуется со стехиометрией реакции восстановления Au(I) до Au(0) (уравнение реакции 4). Таким образом, за счет ГХ, добавляемого на стадии предвосстановления (уравнение 5), мы имеем возможность уменьшить концентрацию более сильного восстановителя АК в системе и тем самым замедлить процесс восстановления, делая его более контролируемым:



Изменение концентрации АК в небольших пределах оказывает существенное влияние на положение ЛППР НСЗ (см. рис. 2, а) при использовании смешанной восстановительной системы так же, как и изменение концентрации ГХ в диапазоне 1,1–2 мМ, т. е. при двукратном и более избытке по отношению к Au^{3+} (рис. 2, б, уравнение реакции 5). При дальнейшем повышении содержания ГХ влияние его избытка на положение максимума ЛППР незначительно: изменение концентрации ГХ в диапазоне 2–9 мМ приводит к батохромному сдвигу максимума не более чем на 30 нм. Вероятно, большой избыток ГХ по отношению в АК минимизирует участие АК в процессе восстановления НСЗ. Экстремальный вид зависимости $\lambda_{\text{ЛППР}}$ от концентрации ГХ (рис. 2, б) при постоянной концентрации АК свидетельствует о вспомогательном участии ГХ на стадии восстановления (реакция 6), а не только на стадии предвосстановления (реакция 5). Возможность аддитивного восстановительного действия смеси гидрохинон + фенидон, связанного с восстановлением окисленной формы фенидона ГХ, описывалась ранее для процесса восстановления серебра [31].

Помимо возможности управления положением ЛППР в смешанной восстановительной системе для сравнения ее эффективности в сопоставлении с индивидуальными восстановителями исследовались также выход реакции восстановления золота и морфологический выход НСЗ при применении трех типов восстановителей.

С этой целью было синтезировано по три коллоидных раствора НСЗ со значениями максимума продольного ЛППР, лежащими в диапазонах около 630, 730 и 840 нм. При этом значения L/d НСЗ для выбранных значений максимумов составляет ориентировочно 1,5, 2,5 и 3,8 соответственно, согласно данным [23, 24].

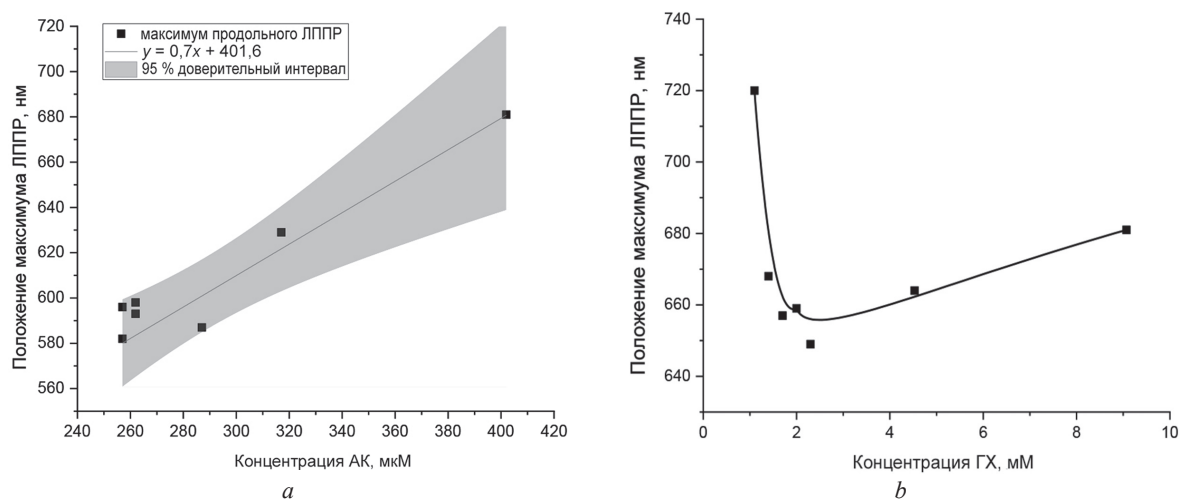


Рис. 2. Зависимость максимума продольного ЛППР НСЗ от концентрации: *a* – АК ([ГХ] = 2,3 мМ, [Ag⁺] = 35 мкМ); *b* – ГХ ([АК] = 300 мкМ, [Ag⁺] = 35 мкМ)

Fig. 2. Dependence of the LSPR maximum of gold nanorods on the concentration of (*a*) – ascorbic acid ([hydroquinone] = 2,3 μM, [Ag⁺] = 35 μM); (*b*) – hydroquinone ([ascorbic acid] = 300 μM; [Ag⁺] = 35 μM)

Из анализа рис. 1 и 2 следует, что наиболее удобным способом управления положением ЛППР НСЗ в широком спектральном диапазоне является варьирование концентрации ионов серебра, поэтому положение максимума ЛППР задавалось именно таким образом, исходя из экспериментальных данных, представленных на рис. 1. Значения концентраций восстановителей выбраны так, чтобы суммарная их концентрация была одинакова во всех опытах (кроме опыта с индивидуальной АК, поскольку она не может быть взята в таком же избытке, как индивидуальная ГХ без значительного снижения монодисперсности и морфологического выхода; значение концентрации АК было подобрано по результатам дополнительных опытов с целью обеспечения максимального выхода восстановления при сохранении морфологического выхода на приемлемом уровне). Подробные значения концентраций восстановителей и нитрата серебра приведены в табл. 1 и 2.

Выход реакции восстановления золота для трех типов восстановительных систем показан на рис. 3, *a*. Видно, что использование АК и смешанного восстановителя приводит к примерно одинаковым результатам (45–48 %); ГХ – к заметно худшему. Следует отметить тенденцию к некоторому увеличению выхода при повышении концентрации серебра, которую демонстрируют как АК, так и смешанный восстановитель.

Нормированные спектры оптической плотности НСЗ, синтезированных с использованием различных восстановительных систем при различных концентрациях Ag⁺ в реакционной смеси, представлены на рис. 3.

Типичную структуру спектра поглощения коллоидных растворов НСЗ демонстрирует рис. 3: в коротковолновой области (около 520–530 нм) наблюдается пик, соответствующий поперечному ЛППР, а в длинноволновой – более интенсивный, соответствующий продольному ЛППР. Исключение составляет система с ГХ в качестве восстановителя (рис. 3, *b*): спектр представляет собой типичный спектр поглощения сферических наночастиц. Это согласуется с данными других работ о сложности получения НСЗ с малым соотношением длины к диаметру при восстановлении ГХ [19, 20].

Наиболее информативными с точки зрения получения данных о морфологии НСЗ являются следующие характеристики спектров оптической плотности: полуширина пика продольного ЛППР (характеризует полидисперсность полученных НСЗ) и соотношение высот продольного (длинноволнового) и поперечного (коротковолнового) пиков (качественно характеризует примесь сферических наночастиц [32]: чем выше соотношение, тем ниже примесь наносфер, а значит, выше морфологический выход). Результаты анализа этих характеристик для трех типов восстановительных систем представлены на рис. 4, из которого следует, что с ростом соотношения сторон

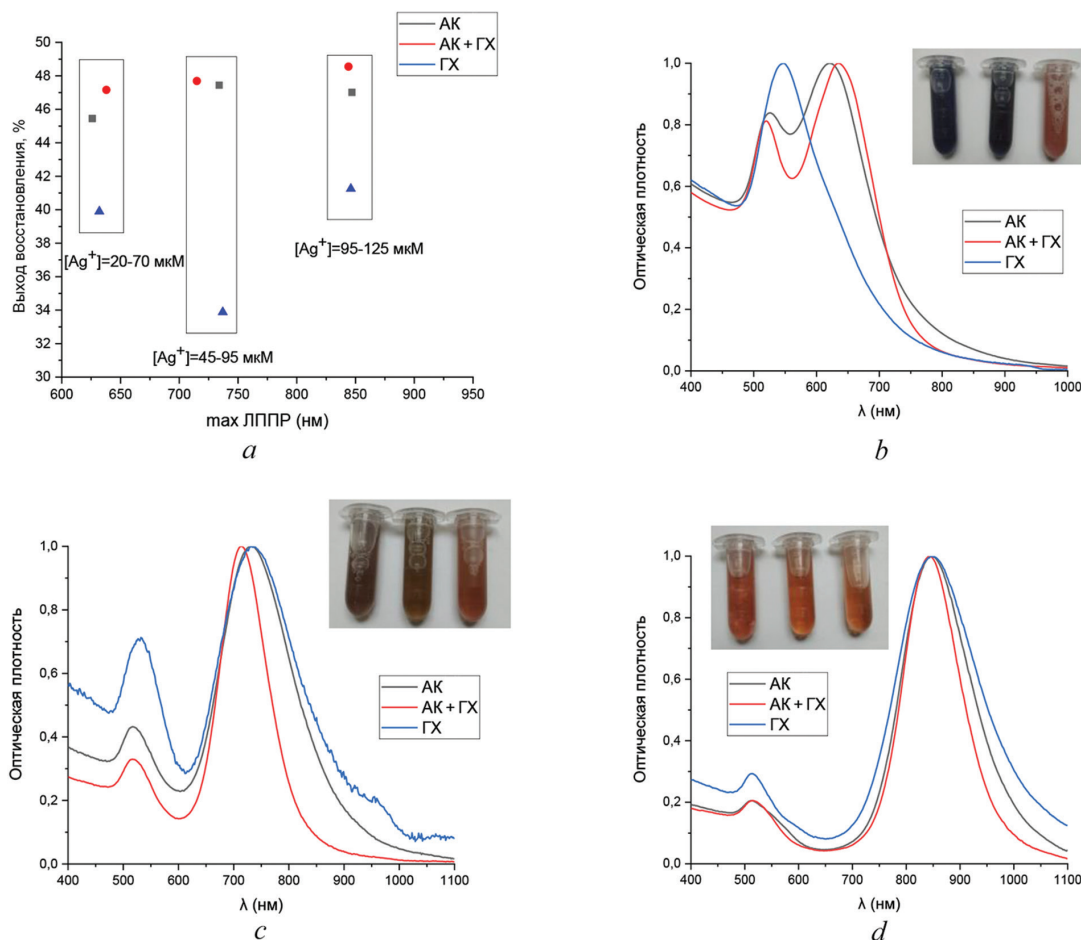


Рис. 3. Нормированные спектры оптической плотности НСЗ, синтезированных с использованием различных восстановительных систем при различных концентрациях Ag^+ в реакционной смеси: *a* – данные о количественном выходе реакции восстановления золота для различных восстановительных систем; сравнение спектров оптической плотности золей НСЗ, синтезированных при использовании трех видов восстановительных систем (АК, АК + ГХ, ГХ) и (*b*) низких, (*c*) средних и (*d*) высоких концентрациях Ag^+ (точные значения приведены в табл. 1). Значения максимумов продольного ЛППР находятся в диапазонах 632 ± 6 нм (*b*), 726 ± 11 нм (*c*) и 842 ± 5 нм (*d*). На вставках – фото золей НСЗ (слева направо: АК, АК + ГХ, ГХ)

Fig. 3. Normalized optical density spectra of gold NRs synthesized using various reducing systems at different concentrations of Ag^+ in the reaction mixture: (*a*) – Data on the quantitative yield of the gold reduction reaction for various reduction systems. (*b–d*) Comparison of the optical density spectra of gold nanorod sols synthesized using three types of reducing systems (ascorbic acid, ascorbic acid + hydroquinone, hydroquinone) and low (*b*), medium (*c*) and high (*d*) concentrations of Ag^+ (see table 1 for exact data). The values of the longitudinal LSPR maxima are in the ranges of 632 ± 6 nm (*b*), 726 ± 11 nm (*c*) and 842 ± 5 nm (*d*). On inserts – photo of gold nanorods sols (left to right: ascorbic acid, ascorbic acid + hydroquinone, hydroquinone)

НСЗ (смещением максимума ЛППР в длинноволновую область) монодисперсность по длине НСЗ меняется незначительно, но при этом уменьшается примесь сферических частиц.

Во всех случаях использование смешанной восстановительной системы позволяет добиться значительно меньшей ширины полосы ЛППР, чем использование индивидуальных восстановителей (рис. 4, *a*). Из индивидуальных восстановителей для АК наблюдаются меньшие значения ширины, чем для ГХ. Что касается соотношения высот длинно- и коротковолновой полос, то использование ГХ приводит во всех случаях к более низкому их соотношению. АК и смешанный восстановитель демонстрируют сопоставимые результаты при низких и высоких концентрациях серебра. Однако для качественной оценки примеси сферических наночастиц следует также учитывать форму спектров поглощения золей, а именно наличие длинноволнового крыла в области поперечной полосы ЛППР 520–550 нм: чем оно более выражено, тем выше примесь сферических наночастиц [33]. На рис. 3, *b* и *d* четко видно, что длинноволновое крыло более выражено

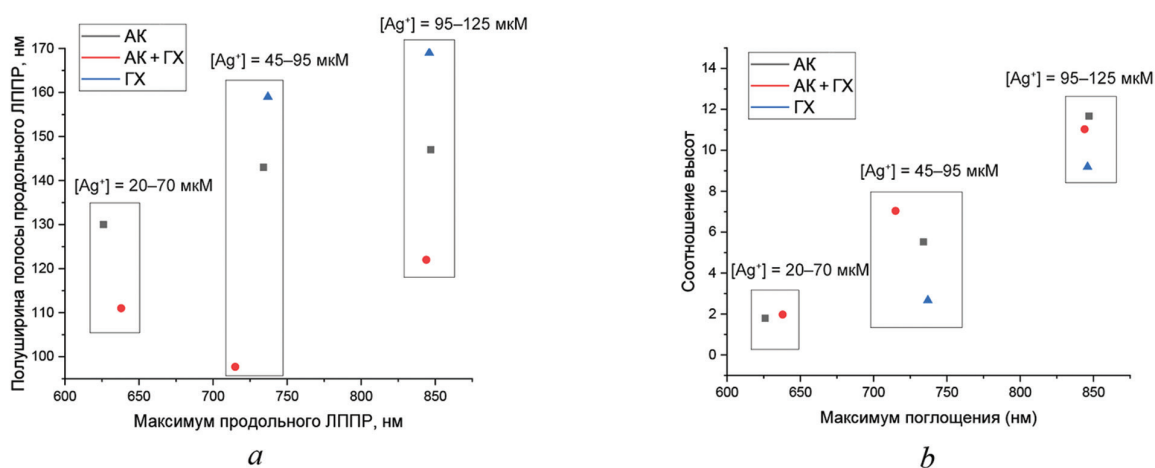


Рис. 4. Данные о полуширине полосы продольного ЛППР (*a*) и соотношении высот продольного ЛППР к поперечному (*b*) для НСЗ, полученных с использованием различных восстановительных систем

Fig. 4. Data on the longitudinal LSPR half-width (*a*) and the longitudinal to transverse LSPR height ratios (*b*) for gold nanorods synthesized with various reducing systems

у НСЗ, синтезированных с использованием АК, чем со смешанным восстановителем. Таким образом, можно утверждать, что во всех трех сериях синтеза минимальное содержание примесных сферических частиц содержалось в зольях НСЗ, полученных в условиях применения смешанной восстановительной системы АК + ГХ. Из рис. 4, *b* следует, что наиболее существенные различия по параметрам монодисперсности и максимального морфологического выхода НСЗ, синтезированных с использованием смешанной восстановительной системы, по сравнению с индивидуальными восстановителями наблюдались для НСЗ с продольным максимумом в области 726 ± 11 нм (для средней концентрации ионов серебра в растворе роста).

Для количественной характеристики морфологического выхода был проведен статистический анализ формы и размера с использованием данных просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5).

Результаты анализа гистограмм распределения частиц по размерам представлены в табл. 3. Средние значения длины и диаметра НСЗ увеличиваются при переходе от АК через смешанную систему к ГХ при близком соотношении L/d НСЗ. В то же время на рис. 5, *d* присутствуют частицы с заостренными концами вместе с классическими наностержнями, однако все наблюдаемые варианты формы НСЗ несущественно влияют на отклонения от среднего значения длины и диаметра, разброс данных значений меньше, чем в случае применения индивидуальных восстановителей (табл. 4). Это согласуется с данными рис. 4, *a* о минимальной полуширине полосы продольного ЛППР, а значит, и более высокой степени монодисперсности НСЗ, полученных с применением смешанного восстановителя. Заостренная форма наночастиц золота позволяет достигать более интенсивной концентрации электромагнитного поля, и, следовательно, более высоких коэффициентов плазмонного усиления вторичного излучения [34], чем это возможно для наностержней, синтезированных с использованием индивидуальных восстановителей. По данным табл. 3, для НСЗ с близким соотношением L/d применение смешанного восстановителя дает также минимальную долю нестержневидных частиц, что согласуется с приведенным ранее анализом рис. 3, *b–d* и 4, *b*. Рассчитанные соотношения L/d составляют 2,0–2,1 для низкой концентрации $[Ag^+]$, 2,5–2,7 – для средней и 3,4–3,8 – для высокой.

Для сравнения химического состава поверхности НСЗ, полученных с помощью различных типов восстановителей, был выполнен анализ методом ИК-спектроскопии (рис. 6).

В области $2850–3000$ cm^{-1} , $1460–1500$ cm^{-1} , 960 cm^{-1} и 720 cm^{-1} для НСЗ всех трех систем проявляются наиболее интенсивные валентные колебания C–H (CH_2 -группы), N^+-CH_3 , C–N (CH_3 -группы) и C–C соответственно, характерные для ЦТАБ [35, 36]. Измеренный дзетта-потенциал поверхности всех типов наночастиц находился в области +34...+44 мВ. Эти данные свиде-

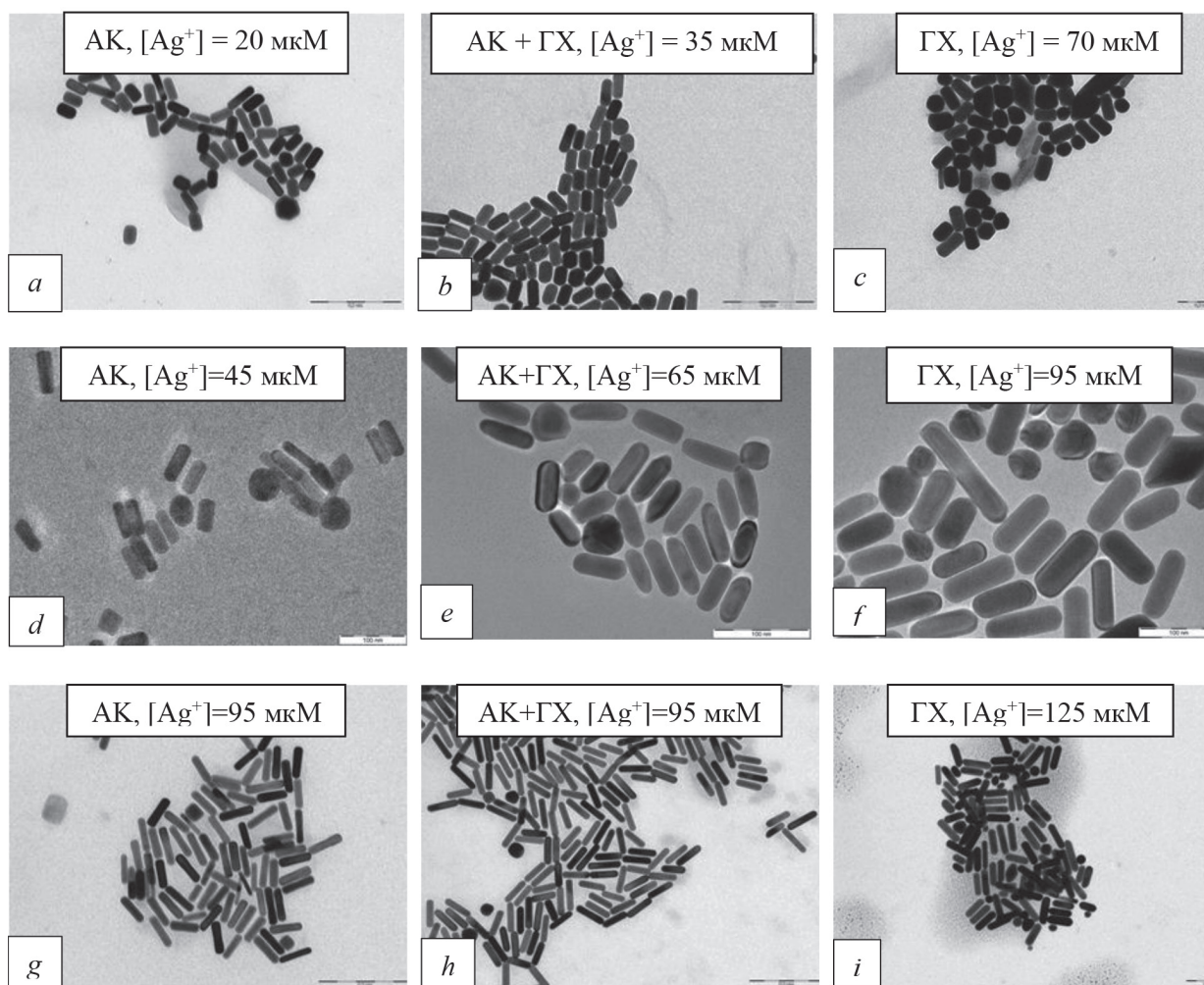


Рис. 5. Изображение ПЭМ НСЗ, полученных с применением трех типов восстановительных систем: (a, d, g) – АК, (b, e, h) – [АК+ГХ], (c, f, i) – ГХ и (a, b, c) – низких, (d, e, f) средних и (g, h, i) – высоких концентраций Ag^+ . Масштабная линейка 200 нм для a–c, g–i, 100 нм для d–f

Fig. 5. TEM image of gold nanorods synthesized using three types of reducing systems: (a, d, g) – ascorbic acid, (b, e, h) – [ascorbic acid + hydroquinone], (c, f, i) – hydroquinone and low (a, b, c), medium (d, e, f) and high (g, h, i) concentrations of Ag^+ . Scale bar is 200 nm for a–c, g–i, 100 nm for d–f

Таблица 3. Результаты ПЭМ-анализа размеров и морфологического выхода НСЗ, синтезированных при использовании трех типов восстановительных систем

Table 3. Results of a TEM analysis of the size and morphological yield of gold nanorods synthesized using three types of reducing systems

Тип восстановительной системы	$[Ag^+]$, мкМ	Длина НСЗ (L), нм (отн. станд. откл., %)	Диаметр НСЗ (d), нм (отн. станд. откл., %)	% сферических и других нестерженьевидных	Среднее значение L/d
АК	20	$46,1 \pm 7,2$ (15,6 %)	$23,0 \pm 3,8$ (16,5 %)	4–20	2,0
	45	$55,7 \pm 7,4$ (13,3 %)	$22,3 \pm 2,1$ (9,4 %)	до 20	2,5
	95	$69,5 \pm 7,1$ (10,2 %)	$18,3 \pm 2,3$ (12,6 %)	~3	3,8
АК + ГХ	35	$56,2 \pm 6,1$ (10,9 %)	$27,3 \pm 2,5$ (9,2 %)	до 17	2,1
	65	$64,3 \pm 5,7$ (8,9 %)	$23,4 \pm 1,6$ (6,8 %)	3–13	2,7
	95	$77,1 \pm 6,5$ (8,4 %)	$19,9 \pm 1,0$ (5,3 %)	до 3	3,9
ГХ	70	$93,3 \pm 11,8$ (12,6 %)	$46,6 \pm 8,7$ (18,7 %)	до 55	2,0
	95	$91,0 \pm 13,8$ (15,2 %)	$35,3 \pm 4,3$ (12,2 %)	30–40	2,6
	125	$102,8 \pm 17,8$ (17,3 %)	$30,4 \pm 3,8$ (12,5 %)	21–36	3,4

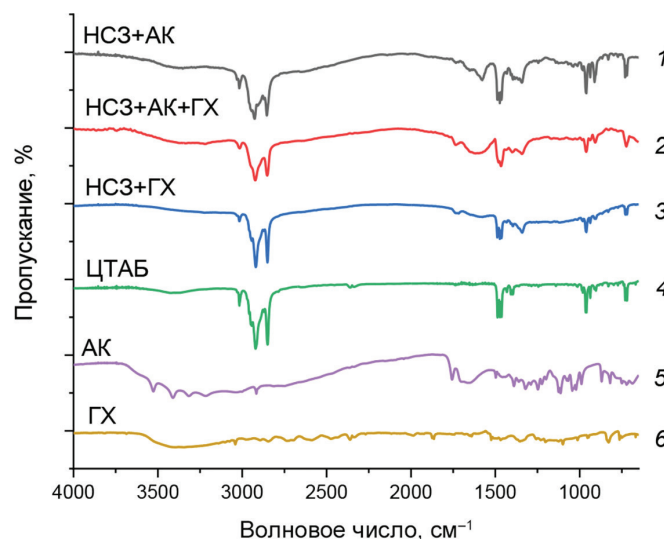


Рис. 6. ИК-Фурье спектры пропускания, полученных с применением трех восстановительных систем: АК (1), АК + ГХ (2), ГХ (3), а также спектры ЦТАБ (4), АК (5) и ГХ (6)

Fig. 6. IR-Fourier transmission spectra of gold nanorods synthesized using three reducing systems: ascorbic acid (1), ascorbic acid + hydroquinone (2), hydroquinone (3), as well as the spectra of cetyltrimethylammonium bromide CTAB (4), ascorbic acid AA (5) and hydroquinone HQ (6)

тельствуют о том, что на поверхности НСЗ основным компонентом является ЦТАБ вне зависимости от типа восстановительной системы. Колебания $C=O$ и $C=C$ АК в области 1750 см^{-1} и 1660 см^{-1} соответственно [37] видны также в спектре НСЗ, восстановленных АК, и смещены в область более низких частот (1735 см^{-1} и 1580 см^{-1}). Слабая полоса колебаний $C=O$ связей в области 1735 см^{-1} , отсутствующая у чистого ГХ, появляется и для НСЗ, восстановленных ГХ, что может свидетельствовать об окислении до хинона в процессе синтеза НСЗ и частичной адсорбции восстановителей и продуктов их окисления на поверхности НСЗ при синтезе.

Выводы. Предложен новый подход к синтезу НСЗ – применение смеси восстановителей АК и ГХ. Последний участвует как на стадии предвосстановления, восстанавливая Au (III) до Au (I), так и является вспомогательным восстановителем на стадии восстановления Au (I) до Au (0). Использование смешанной восстановительной системы позволяет получить НСЗ с продольным плазмонным резонансом в области $600\text{--}845\text{ нм}$, характеризующиеся большими значениями монодисперсности и меньшим содержанием примеси сферических частиц, чем при использовании индивидуальных восстановителей – АК и ГХ. При этом выход реакции восстановления достигает 48 %, что сопоставимо с выходом при восстановлении АК по классической методике получения НСЗ и значительно выше, чем при восстановлении ГХ.

Исследованы зависимости положения максимума продольного ЛППР НСЗ, синтезированных с использованием смешанного восстановителя от концентрации ионов серебра, АК и ГХ. Данные результаты позволяют подобрать условия синтеза, необходимые для получения НСЗ с требуемым положением максимума продольного ЛППР.

Таким образом, смешанный восстановитель АК + ГХ является перспективной восстановительной системой для получения НСЗ с максимумом продольного ЛППР, лежащим в видимой/ближней ИК-области, и особенно для получения коротких наностержней с максимумом продольного ЛППР в области $600\text{--}700\text{ нм}$. Контроль за положением ЛППР открывает возможности синтеза НСЗ с заданными свойствами для конкретных оптических и спектроскопических задач.

Благодарности. Авторы благодарны А. Г. Кароза за помощь в измерении ИК-спектров и В. В. Кирису за сотрудничество при определении концентрации ионов золота на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой.

Acknowledgements. Authors are grateful to A. G. Karoza for assistance in measuring IR spectra and V. V. Kiris for cooperation in determining the concentration of gold ions on an inductively coupled plasma mass spectrometer.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Preparation and Progress in Application of Gold Nanorods / L. Meng [et al.] // *J. Nanomater.* – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 4925702. <https://doi.org/10.1155/2019/4925702>
2. Формирование наностержней золота и пленок на их основе для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света / Л. Л. Троцюк [и др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 4. – С. 44–48.
3. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods / X. Huang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 128, № 6. – P. 2115–2120. <https://doi.org/10.1021/ja057254a>
4. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications / J. R. Cole [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113, № 28. – P. 12090–12094. <https://doi.org/10.1021/jp9003592>
5. Selective release of multiple DNA oligonucleotides from gold nanorods / A. Wijaya [et al.] // *ACS Nano.* – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 80–86. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01200>
6. Jana, N. R. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 18. – P. 1389–1393. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F)
7. Nikoobakht, B. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method / B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed // *Chem. Mater.* – 2003. – Vol. 15, № 10. – P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm0207321>
8. Orendorff, C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods / C. J. Orendorff, C. J. Murphy // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, № 9. – P. 3990–3994. <https://doi.org/10.1021/jp0570972>
9. Jana, N. R. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles / N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy // *Chem. Mater.* – 2001. – Vol. 13, № 7. – P. 2313–2322. <https://doi.org/10.1021/cm000662n>
10. Khanal, B. P. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets / B. P. Khanal, E. R. Zubarev // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130, № 38. – P. 12634–12635. <https://doi.org/10.1021/ja806043p>
11. Shape-selective purification of gold nanorods with low aspect ratio using a simple centrifugation method / M. Bokseveld [et al.] // *Gold Bulletin.* – 2017. – Vol. 50, № 1. – P. 69–76. <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0197-9>
12. Shape separation of colloidal gold nanoparticles through salt-triggered selective precipitation / Z. Guo [et al.] // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47, № 14. – P. 4180–4182. <https://doi.org/10.1039/C0CC04612D>
13. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments / N. D. Burrows [et al.] // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33. – P. 1891–1907. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03606>
14. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate / W. Tong [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121, № 6. – P. 3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343>
15. Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods / X. Liu [et al.] // *Langmuir.* – 2017. – Vol. 33. – P. 7479–7485. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01635>
16. Reza Hormozi-Nezhad, M. Thorough tuning of the aspect ratio of gold nanorods using response surface methodology / M. Reza Hormozi-Nezhad, H. Robotjazi, M. Jalali-Heravi // *Anal. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 779. – P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.056>
17. Growth of Gold Nanorods: A SAXS Study / S. Seibt [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2021. – Vol. 125, № 36. – P. 19947–19960. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06778>
18. Vigderman, L. High-yield synthesis of gold nanorods with longitudinal SPR peak greater than 1200 nm using hydroquinone as a reducing agent / L. Vigderman, E. R. Zubarev // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25, № 8. – P. 1450–1457. <https://doi.org/10.1021/cm303661d>
19. Control of size and aspect ratio in hydroquinone-based synthesis of gold nanorods / C. Morasso [et al.] // *J. Nanopart. Res.* – 2015. – Vol. 17, № 8. – P. 330. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3136-9>
20. Hydroquinone Based Synthesis of Gold Nanorods / S. Picciolini [et al.] // *J. Vis. Exp.* – 2016. – Vol. 114. – P. 54319. <https://doi.org/10.3791/54319>
21. pH-mediated synthesis of monodisperse gold nanorods with quantitative yield and molecular level insight / R. Gallagher [et al.] // *Nano Res.* – 2021. – Vol. 14. – P. 1167–1174. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3167-0>
22. Tuning gold nanorod synthesis through prereduction with salicylic acid / L. Scarabelli [et al.] // *Chem. Mater.* – 2013. – Vol. 25, № 21. – P. 4232–4238. <https://doi.org/10.1021/cm402177b>
23. Eustis, S. Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum / S. Eustis, M. A. El-Sayed // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100, № 4. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.2244520>
24. Brioude, A. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments / A. Brioude, X. C. Jiang, M. P. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 27. – P. 13138–13142. <https://doi.org/10.1021/jp0507288>
25. Tur'yan, Y. I. Formal redox potentials of the dehydro-l-ascorbic acid/l-ascorbic acid system / Y. I. Tur'yan, R. Kohen // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 380, № 1–2. – P. 273–277. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03524-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03524-7)
26. Quinone 1 e⁻ and 2 e⁻/2 H⁺ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships / M. T. Huynh [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138, № 49. – P. 15903–15910. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797>
27. Reproducibly synthesize gold nanorods and maintain their stability / C. L. John [et al.] // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 3, № 27. – P. 10909–10918. <https://doi.org/10.1039/C3RA41521J>
28. Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods: Limits of Length to Diameter Ratio Control / C. J. Ward [et al.] // *J. Nanomater.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/765618>

29. Influence of amount of CTAB and ascorbic acid concentration on localized surface plasmon resonance property of gold nanorod / H. Li [et al.] // *Optik* – 2014. – Vol. 125, № 9. – P. 2044–2047. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2013.07.169>
30. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods / M. J. Walsh [et al.] // *Acc. Chem. Res.* – 2017. – Vol. 50, № 12. – P. 2925–2935. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313>
31. Исследование эффекта супераддитивного действия восстановителей в процессе фотографического проявления в растворе, содержащем модифицирующие компоненты / Д. С. Коктыш [и др.] // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. Биология. География.* – 2000. – № 1. – С. 6–9.
32. Bomm, J. Von Gold Plasmonen und Exzitonen – Synthese, Charakterisierung und Applikationen von Gold Nanopartikeln: diss. ... Dr. rer. Nat. / J. Bomm. – Potsdam, 2012. – 151 s.
33. Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods / L. Scarabelli [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – Vol. 6, № 21. – P. 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02123>
34. Zuloaga, J. Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods / J. Zuloaga, E. Prodan, P. Nordlander // *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4, № 9. – P. 5269–5276. <https://doi.org/10.1021/nn101589n>
35. Elfeky, S. A. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water / S. A. Elfeky, S. E. Mahmoud, A. F. Youssef // *J. Adv. Res.* – 2017. – Vol. 8, № 4. – P. 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002>
36. Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film / C. Lin [et al.] // *Desalination and Water Treatment.* – 2016. – Vol. 57, № 45. – P. 21627–21633. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1121839>
37. Vitamin C/Stearic Acid Hybrid Monolayer Adsorption at Air-Water and Air-Solid Interfaces / I. Ahmed [et al.] // *ACS Omega.* – 2018. – Vol. 3, № 11. – P. 15789–15798. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02235>

References

1. Meng L., Zhan, J., Li H., Zhao W., Zhao T. Preparation and Progress in Application of Gold Nanorods. *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, Art. ID 4925702. <https://doi.org/10.1155/2019/4925702>
2. Trotsiuk L. L., Kulakovich O. S., Shabunya-Klyachkovskaya E. V., Vaschenko S., Gaponenko S. Formation of gold nanorods and gold nanorod films for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Doklady Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 4, pp. 44–48 (in Russian).
3. Huang X., El-Sayed I. H., Qian W., El-Sayed M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, no. 6, pp. 2115–2120. <https://doi.org/10.1021/ja057254a>
4. Cole J. R., Mirin N. A., Knight M. W., Goodrich G. P., Halas N. J. Photothermal efficiencies of nanoshells and nanorods for clinical therapeutic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, no. 28, pp. 12090–12094. <https://doi.org/10.1021/jp9003592>
5. Mbalaha Z. S., Edwards P. R., Birch D. J., Chen Y. Selective release of multiple DNA oligonucleotides from gold nanorods. *ACS Nano*, 2009, vol. 3, no. 1, pp. 80–86. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b01200>
6. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 2001, vol. 13, no. 18, pp. 1389–1393. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F)
7. Nikoobakht B., El-Sayed M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 2003, vol. 15, no. 10, pp. 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm0207321>
8. Orendorff C. J., Murph, C. J. Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, no. 9, pp. 3990–3994. <https://doi.org/10.1021/jp0570972>
9. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chemistry of materials*, 2001, vol. 13, no. 7, pp. 2313–2322. <https://doi.org/10.1021/cm000662n>
10. Khanal B. P., Zubare, E. R. Purification of High Aspect Ratio Gold Nanorods: Complete Removal of Platelets. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, no. 38, pp. 12634–12635. <https://doi.org/10.1021/ja806043p>
11. Bokseveld M., Blanchard N. P., Jaffal A., Chevolut Y., Monnier V. Shape-selective purification of gold nanorods with low aspect ratio using a simple centrifugation method. *Gold Bulletin*, 2017, vol. 50, no. 1, pp. 69–76. <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0197-9>
12. Guo Z., Fan X., Xu L., Lu X., Gu C., Bian Z. [et al.]. Shape separation of colloidal gold nanoparticles through salt-triggered selective precipitation. *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 14, pp. 4180–4182. <https://doi.org/10.1039/C0CC04612D>
13. Burrows N. D., Harvey S., Idesis F. A., Murphy C. J. Understanding the Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods through a Fractional Factorial Design of Experiments. *Langmuir*, 2017, vol. 33, pp. 1891–1907. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03606>
14. Tong W., Walsh M. J., Mulvaney P., Etheridge J., Funston A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, vol. 121, no. 6, pp. 3549–3559. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10343>
15. Liu X., Yao J., Luo J., Duan X., Yao Y., Liu T. Effect of Growth Temperature on Tailoring the Size and Aspect Ratio of Gold Nanorods. *Langmuir*, 2017, vol. 33, pp. 7479–7485. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01635>
16. Hormozi-Nezhad M. R., Robotjazi H., Jalali-Heravi M. Thorough tuning of the aspect ratio of gold nanorods using response surface methodology. *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 779, pp. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.056>

17. Seibt S., Zhang H., Mudie S., Förster S., Mulvaney P. Growth of Gold Nanorods: A SAXS Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, vol. 125, no. 36, pp. 19947–19960. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06778>
18. Vigderman L., Zubarev E. R. High-yield synthesis of gold nanorods with longitudinal SPR peak greater than 1200 nm using hydroquinone as a reducing agent. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 8, pp. 1450–1457. <https://doi.org/10.1021/cm303661d>
19. Morasso C., Picciolini S., Schiumarini D., Mehn D., Ojea-Jiménez I., Zanchetta G. [et al.]. Control of size and aspect ratio in hydroquinone-based synthesis of gold nanorods. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, vol. 17, no. 8, pp. 330. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3136-9>
20. Picciolini S., Mehn D., Ojea-Jiménez I., Gramatica F., Morasso C. Hydroquinone Based Synthesis of Gold Nanorods. *JoVE (Journal of Visualized Experiments)*, 2016, vol. 114, pp. 54319. <https://doi.org/10.3791/54319>
21. Gallagher R., Zhang X., Altomare A., Lawrence D., Shawver N., Tran N. [et al.]. pH-mediated synthesis of monodisperse gold nanorods with quantitative yield and molecular level insight. *Nano Research*, 2021, vol. 14, pp. 1167–1174. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3167-0>
22. Scarabelli L., Grzelczak M., Liz-Marzán L. M. Tuning gold nanorod synthesis through prereduction with salicylic acid. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 21, pp. 4232–4238. <https://doi.org/10.1021/cm402177b>
23. Eustis S., El-Sayed M. A. Determination of the aspect ratio statistical distribution of gold nanorods in solution from a theoretical fit of the observed inhomogeneously broadened longitudinal plasmon resonance absorption spectrum. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 100, no. 4, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1063/1.2244520>
24. Brioude A., Jiang X. C., Pileni M. P. Optical properties of gold nanorods: DDA simulations supported by experiments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 27, pp. 13138–13142. <https://doi.org/10.1021/jp0507288>
25. Tur'yan Y. I., Kohen R. Formal redox potentials of the dehydro-l-ascorbic acid/l-ascorbic acid system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1995, vol. 380, no. 1–2, pp. 273–277. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03524-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03524-7)
26. Huynh M. T., Anson C. W., Cavell A. C., Stahl S. S., Hammes-Schiffer S. Quinone 1 e- and 2 e-/2 H+ Reduction Potentials: Identification and Analysis of Deviations from Systematic Scaling Relationships. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, vol. 138, no. 49, pp. 15903–15910. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05797>
27. John C. L., Strating S. L., Shephard K. A., Zhao J. X. Reproducibly synthesize gold nanorods and maintain their stability. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, no. 27, pp. 10909–10918. <https://doi.org/10.1039/C3RA41521J>
28. Ward C. J., Tronndorf R., Eustas A. S., Auad M. L., Davis E. W. Seed-Mediated Growth of Gold Nanorods: Limits of Length to Diameter Ratio Control. *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/765618>
29. Li H., Zheng G., Xu L., Su W. Influence of amount of CTAB and ascorbic acid concentration on localized surface plasmon resonance property of gold nanorod. *Optik (Stuttg)*, 2014, vol. 125, no. 9, pp. 2044–2047. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.07.169>
30. Walsh M. J., Tong W., Katz-Boon H., Mulvaney P., Etheridge J., Funston A. M. A Mechanism for Symmetry Breaking and Shape Control in Single-Crystal Gold Nanorods. *Accounts of Chemical Research*, 2017, vol. 50, no. 12, pp. 2925–2935. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00313>
31. Koktysh D. S., Andreev A. N., Belenkov V. V., Rakhmanov S. K. Investigation of the effect of superadditive action of reducing agents in the process of photographic development in a solution containing modifying components. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya = Bulletin of the Belarusian State University, series 2, Chemistry. Biology. Geography*, 2000, no. 1, pp. 6–9 (in Russian).
32. Bomm J. *Von Gold Plasmonen und Exzitonen – Synthese, Charakterisierung und Applikationen von Gold Nanopartikeln*. Potsdam, 2012. 151 s. (in German).
33. Scarabelli L., Sánchez-Iglesias A., Pérez-Juste J., Liz-Marzán L. M. Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015, vol. 6, no. 21, pp. 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02123>
34. Zuloaga J., Prodan E., Nordlander P. Quantum Plasmonics: Optical Properties and Tunability of Metallic Nanorods. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, no. 9, pp. 5269–5276. <https://doi.org/10.1021/nn101589n>
35. Elfeky S. A., Mahmoud S. E., Youssef A. F. Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. *Journal of Advanced Research*, 2017, vol. 8, no. 4, pp. 435–443. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.06.002>
36. Lin C., Fan B., Zhang J. X., Yang X., Zhang H. Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no. 45, pp. 21627–21633. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1121839>
37. Ahmed I., Haque A., Bhattacharyya S., Patra P., Plaisier J. R., Perissinotto F., Bal J. K. Vitamin C/Stearic Acid Hybrid Monolayer Adsorption at Air-Water and Air-Solid Interfaces. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, no. 11, pp. 15789–15798. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02235>

Информация об авторах

Кулакович Ольга Сергеевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by, <https://orcid.org/0000-0001-8618-6771>

Information about the authors

Kulakovich Olga S. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.kulakovich@ifanbel.bas-net.by, <https://orcid.org/0000-0001-8618-6771>

Раецкий Павел Дмитриевич – младший научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: raetskypavel@gmail.com

Вершинина Олеся Валерьевна – инженер. Московский физико-технический институт (Институтский пер., 9, 141701, Долгопрудный, Российская Федерация). E-mail: seraia.ov@phystech.edu

Троцюк Людмила Леонидовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физики НАН Беларуси (пр-т Независимости, 68, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mila_tro@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3970>.

Raetsky Pavel D. – Junior Researcher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raetskypavel@gmail.com

Vershinina Olesya V. – Engineer. Center for Testing Functional Materials of the Moscow Institute of Physics and Technology (9, Institutskiy per., 141701, Dolgoprudny, Russia). E-mail: seraia.ov@phystech.edu

Trotsiuk Lyudmila L. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68, Nezalezhnasti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mila_tro@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0003-2072-3970>.