

РАДИАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБКИХ ПЛАСТИКОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

А.А. Горбачев, А.А. Романенко, О.Н. Третинников
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072, пр. Независимости 68, Минск, Беларусь
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Флуоресцентные нанокластеры серебра, иммобилизованные на пленках полипропилена, получены радиационным синтезом в полиакриловой кислоте, химически привитой к поверхности пленок. Изучены спектры электронного поглощения и флуоресценции нанокластеров в зависимости от продолжительности синтеза, толщины слоя привитого полимера и времени хранения пленок. Разработанные материалы являются высокочувствительными селективными флуоросенсорами ртути с пределом детектирования 10^{-8} моль/л.

Ключевые слова: радиационный синтез; нанокластеры серебра; поверхностная иммобилизация; флуоресценция.

RADIATION SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF FLUORESCENT METAL NANOCCLUSERS IMMOBILIZED ON FLEXIBLE PLASTIC SUBSTRATES

A.A. Gorbachev, A.A. Ramanenka, O.N. Tretinnikov
B.I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, a.ramanenka@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Fluorescent silver nanoclusters immobilized on polypropylene films were obtained by radiation synthesis in poly(acrylic acid) chemically grafted to the film surface. The spectra of electronic absorption and fluorescence of nanoclusters were studied depending on the duration of synthesis, the thickness of the grafted polymer layer, and the storage time of the films. The developed materials can be used as highly sensitive selective fluorosensors of mercury with a limit of detection 10^{-8} mol/L.

Keywords: radiation synthesis; silver nanoclusters; surface immobilization; fluorescence.

Введение

Наночастицы (НЧ) серебра размером <2 нм обладают флуоресценцией в видимой области и называются нанокластерами (НК). Обычно их получают химическим восстановлением в водных растворах полимерных матриц-темплатов. Иммобилизация НК на твердых подложках открывает возможности для создания новых материалов для сенсорики, фотоники и оптоэлектроники. До недавнего времени иммобилизацию проводили нанесением на подложку и высушиванием раствора полимерной матрицы-темплата с ионами серебра и последующим фотохимическим восстановлением ионов до НК [1]. Так как

матрица связана с подложкой не химически, а физически, то она вместе с НК может быть удалена с подложки, что ограничивает практическую пригодность таких материалов.

Для прочной иммобилизации флуоресцентных НК серебра на подложке нами предложено проводить их синтез в полимерной матрице-темплате, которая химически привита к подложке, т.е. связана с ней ковалентно (рис. 1) [2]. При этом синтез проводится радиационно-химическим методом, без использования дополнительных реагентов. Цель работы – изучить оптические свойства НК в зависимости от времени синтеза, толщины слоя привито-

го полимера и времени хранения пленок, а также изучить тушение флуоресценции НК ионами тяжелых металлов.

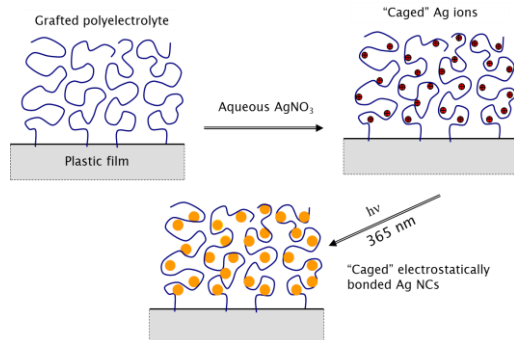


Рис. 1 Синтез НК серебра в полимерной матрице-темлате привитой к пластиковой подложке
Fig. 1 Synthesis of silver NCs in polymer template grafted to plastic substrate

Материалы и методы исследования

В качестве подложки использовали пленку полипропилена (ПП). Полимерной матрицей для темплатного синтеза и иммобилизации НК служил слой полиакриловой кислоты (ПАК) химически привитой к поверхности подложки. Метод получения поверхностно-привитой ПАК описан в [3]. Для получения НК серебра пленки ПП с привитой ПАК, помещали в водный раствор AgNO_3 (0.1 моль/л), выдерживали 20 мин в темноте и экспонировали УФ излучением ($\lambda=365$ нм). После этого пленки промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе.

Количество привитой ПАК не единице площади поверхности измеряли колориметрически, после чего толщину привитого слоя определяли исходя из плотности ПАК. Для изучения тушения флуоресценции НК ионами металлов готовили растворы их солей в деионизованной воде с рН 4, 10 мкл раствора наносили на участок (20 мм^2) пленки с НК и сушили 1 ч.

Спектры электронного поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500, а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметрах СДЛ-2 и Fluorolog-3 (HORIBA, Япония). Оси возбуждения и регистрации располагались под углом 90° , угол между поверхностью образца и осью регистрации составлял 30° .

Результаты и их обсуждение

Следует отметить, что НК серебра, получаемые радиационным синтезом в слое темплатного полимера (ПАК), привитого к подложке, характеризуются интенсивной флуоресценцией в видимой области. Будучи локализованными в слое толщиной менее 200 нм, они дают яркое для невооруженного глаза желто-оранжевое свечение при экспонировании слабым УФ излучением (рис. 2).

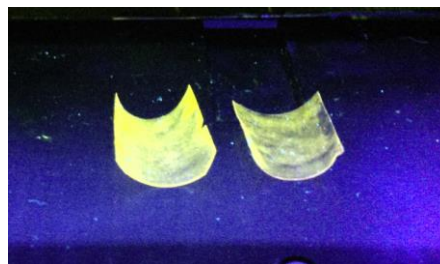


Рис. 2. Свечение НК серебра, синтезированных в поверхностно-привитой ПАК, в УФ свете
Fig. 2. Luminescence of silver NCs, synthesized in surface-grafted PAA, in UV light

На рис. 3 показаны спектры возбуждения флуоресценции с $\lambda_{\text{em}}=760$ нм, измеренные на пленке ПП с привитой ПАК до и после радиационного синтеза в ней НК серебра при времени синтеза 8 мин.

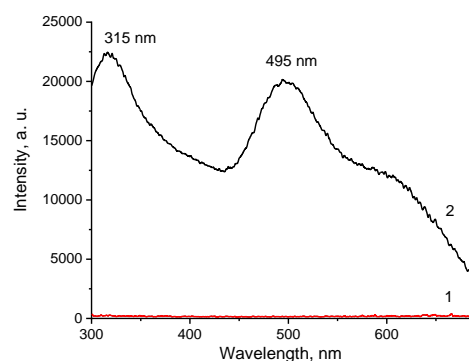


Рис. 3. Спектры возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{исп.}} = 760$ нм) пленки ПП с поверхностно-привитой ПАК до (1) и после синтеза в ней НК серебра (2)
Fig. 3. Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}} = 760$ nm) of a PP film with surface-grafted PAA before (1) and after the synthesis of silver NCs (2)

Видно, что исходная пленка не флуоресцирует, тогда как образовавшиеся в результате синтеза НК серебра дают флуоресценцию в широком диапазоне длин волн возбуждения (300-650 нм) с макси-

мумами при 315 и 495 нм. Спектры флуоресценции, представленные ниже получены при длине волны возбуждения 485 нм.

На рис. 4 показаны спектры поглощения пленок ПП, модифицированных привитой ПАК до и после радиационного синтеза НК серебра при разных длительностях синтеза. Видно, что 2 мин облучения приводит к интенсивному поглощению в области 200–300 нм. В контуре поглощения видны слабые выступы, указывающие на наличие полос с максимумами около 250 и 225 нм. При увеличении времени облучения до 5 мин поглощение усиливается, сохраняя свою форму. Облучение в течение 12 мин приводит к ослаблению поглощения в данной области.

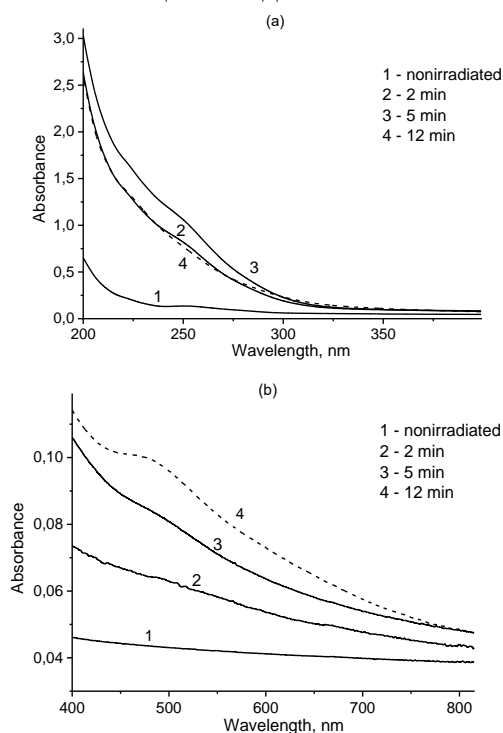


Рис. 4. Спектры поглощения в УФ (а) и видимой (б) областях, зарегистрированные на пленках ПП с поверхностно-привитой ПАК до и после синтеза в ней НК серебра при разных длительностях синтеза Fig. 4. Absorption spectra in UV (a) and VIS regions (b) of PP films modified with surface-grafted PAA, measured before and after synthesis of Ag NCs for different durations of the synthesis

Сильное поглощение в УФ области – характерная особенность НК серебра. Причем НК из менее 10 атомов дают дискретные полосы, а НК больших размеров – непрерывное поглощение, растущее с

уменьшением длины волны [4]. Поэтому изменения спектров можно объяснить тем, что в начале облучения образуются как малые, так и относительно большие кластеры серебра и их концентрация растет с ростом времени облучения до 5 мин. При более длительном облучении зарождение новых НК замедляется и в итоге прекращается, а уже образовавшиеся кластеры продолжают расти. В результате часть НК превращаются в плазмонные НЧ (> 2 нм), поглощающие не в УФ, а в видимой области. Это подтверждается спектром поглощения для 12 мин облучения. В нем четко видна полоса плазмонного резонанса НЧ серебра при 470–480 нм.

На рис. 5 показаны спектры флуоресценции НК серебра, синтезированных при длительностях УФ облучения от 1 до 12 мин. После облучения в течение 1 мин флуоресценция едва заметна, т.е. образование НК еще только начинается. Спектр флуоресценции после 3 мин облучения имеет вид широкой полосы с максимумом при 720–725 нм, на коротковолновом крыле которой имеется плечо при 600–625 нм. Присутствие нескольких полос объясняют наличием популяций НК, различающихся размером, при этом чем больше кластер, тем больше длина волны флуоресценции [4]. Синтез в течение 5 мин приводит к равномерному для всех длин волн, примерно двукратному увеличению интенсивности флуоресценции. Это означает, что в интервале от 3 до 5 мин происходит дальнейший рост количества НК, без заметного изменения их распределения по размерам. Увеличение времени облучения до 8 мин дает сильный рост флуоресценции в длинноволновой области со смещением максимума полосы до 745 нм, тогда как интенсивность плеча при 600–625 нм относительно основного максимума падает. Это означает, что зарождение новых НК замедляется, а рост их размеров продолжается. При увеличении времени синтеза до 10 и 12 мин интенсивность флуоресценции быстро падает, коротковолновое плечо исчезает, максимум сме-

щается еще больше в ближнюю ИК область, приближаясь к 815-820 нм. Это означает, что зарождение новых НК прекращается, а уже образовавшиеся кластеры продолжают свой рост, превращаясь в не флуоресцирующие НЧ.

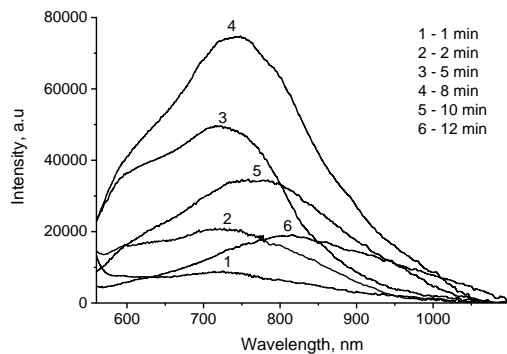


Рис. 5. Спектры флуоресценции НК серебра, полученных в привитой ПАК при разных длительностях синтеза

Fig. 5. Fluorescence spectra ($\lambda_{ex}=485$ nm) of Ag NCs in grafted PAA at different duration of synthesis

На рис. 6 приведены спектры поглощения пленок ПП с разной толщиной слоя ПАК (d), измеренные после радиационного синтеза в ней НК серебра в течение 8 мин. Видно, что в пленках возникает интенсивное поглощение в области 220-300 нм, усиливающееся с ростом d , оставаясь практически неизменным по форме. Как уже отмечалось, сильное поглощение в УФ области характерно для НК серебра, причем форма спектра зависит от размера НК. Поэтому можно сделать вывод, что при одинаковых условиях синтеза размеры образующихся НК серебра не зависят от d , а их количество на единице площади поверхности монотонно растет с ростом d .

Сделанный выше вывод подтверждается спектрами флуоресценции пленок на рис. 7. Интенсивность флуоресценции монотонно растет с ростом d , при этом положение максимума полосы практически не изменяется (765 ± 10 нм). Неизменность положения максимума означает, что изменение d не влияет на размеры синтезируемых НК. Рост интенсивности флуоресценции объясняется тем, что с увеличением d растет число карбоксильных групп ПАК на единице площади поверхности,

что приводит к большему количеству связанных ионов Ag^+ , являющихся центрами зарождения и роста НК. В результате при одинаковых условиях синтеза в образцах с большей толщиной слоя ПАК образуется большее количество НК.

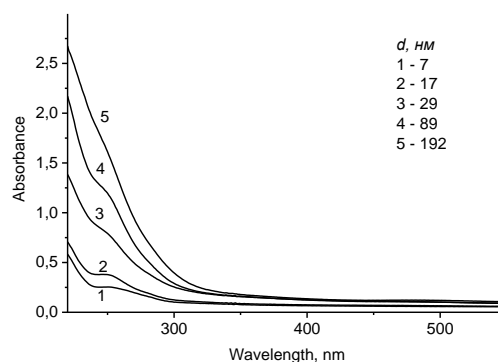


Рис. 6. Спектры поглощения пленок ПП модифицированных слоем привитой ПАК разной толщины (d), измеренные до (1) и после синтеза НК (2-5)
Fig. 6. Absorption spectra of PP films modified with a layer of grafted PAA of various thicknesses (d) measured before (1) and after synthesis of Ag NCs (2-5)

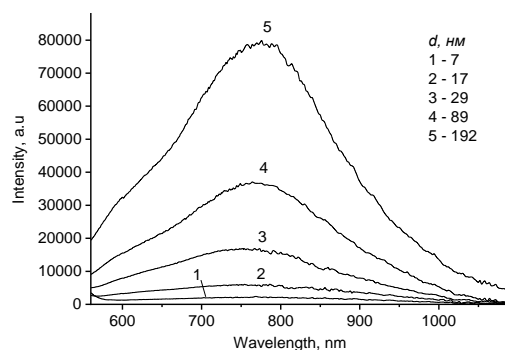


Рис. 7. Спектры флуоресценции НК Ag, полученных в слоях привитой ПАК разной толщины (d)
Fig. 7. Fluorescence spectra of Ag NCs synthesized in layers of grafted PAA of various thicknesses (d)

На рис. 8 приведены спектры флуоресценции НК серебра до и после добавления на поверхность пленки растворов ионов Hg^{2+} с концентрациями 10^{-5} и 10^{-7} моль/л. Видно, что ионы ртути тушат флуоресценцию в ее максимуме на 45 и 25% соответственно. Из этой тенденции можно предположить, что предел обнаружения ионов ртути по тушению флуоресценции НК составляет 10^{-8} – 10^{-9} моль/л.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния на флуоресценцию НК

ионов различных тяжелых металлов с концентрацией 10^{-5} моль/л. Как видно из представленных данных, только добавление ионов Hg^{2+} приводит к тушению флуоресценции.

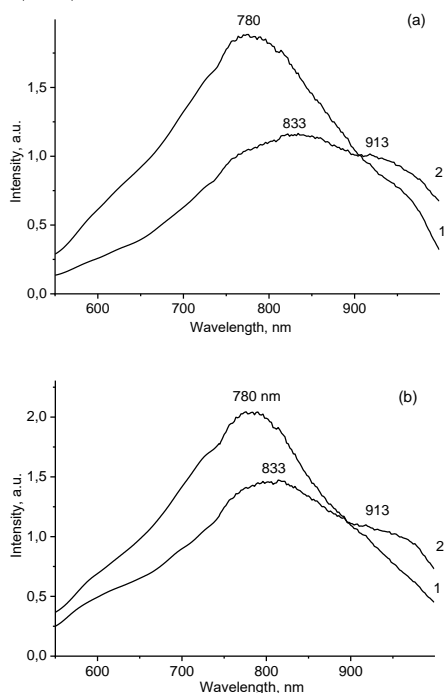


Рис. 8. Спектры флуоресценции НК серебра до (1) и после (2) нанесения на них раствора, содержащего ионы ртути (II) с концентрациями 10^{-5} (a) и 10^{-7} моль/л (b)

Fig. 8. Fluorescence spectra of silver NCs before (1) and after (2) exposure to a solution containing mercury (II) ions with concentrations of 10^{-5} (a) and 10^{-7} mol/L (b)

Табл. 1. Изменение интенсивности флуоресценции НК серебра после добавления растворов ионов тяжелых металлов (10^{-5} моль/л) относительно исходной интенсивности (I_{Me}/I)

Table 1. The change of fluorescence intensity of Ag NCs after adding solutions of heavy metal ions (10^{-5} mol/L) relative to the initial intensity (I_{Me}/I)

	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Hg^{2+}
I_{Me}/I_0	1.02	0.99	1.01	0.55

Для применения на практике важно сохранение флуоресцентных свойств при хранении. В табл. 2 приведены соответствующие данные для образцов с $d = 70$ и 200 нм. Видно, что через 80 дней флуоресценция образца с $d = 70$ нм падает более чем в 2 раза, а образца с $d = 200$ нм – практически не изменяется.

Табл. 2. Интенсивность флуоресценции (I_t) НК Ag для разной толщины слоя ПАК (d) при разных временах хранения (t), нормированная на начальную интенсивность (I_0)

Table 2. Fluorescence intensity (I_t) of Ag NCs at different storage times (t) for different thicknesses of PAA layer (d), normalized to the initial intensity (I_0)

d (nm)	t (days)		
	2	7	80
	I_t / I_0		
70	0.72	0.66	0.38
200	0.99	0.98	0.96

Заключение

Методом фотовосстановления ионов серебра в привитой ПАК были получены и иммобилизованы НК серебра, дающие сильную видимую флуоресценцию, возбуждаемую в широком диапазоне длин волн. Установлена зависимость оптических свойств получаемых нанокластеров от времени синтеза и толщины слоя ПАК. Флуоресцентные свойства НК не уменьшаются при хранении свыше 3 месяцев

Благодаря селективному тушению флуоресценции НК ионами Hg^{2+} разработанные материалы являются высокочувствительными флуоросенсорами ртути с пределом детектирования 10^{-8} моль/л.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект Ф21-031).

Библиографические ссылки/ References

- Zhang W., Song J., Liao W., Guan Y., Zhang Y., Zhu X. X. In situ generation of fluorescent silver nanoclusters in layer-by-layer assembled films. *J. Mater. Chem. C* 2013; 1(10): 2036-2043.
- Tretinnikov O. N., Gorbachev A. A., Pershukovich P. P. Synthesis of fluorescent silver nanoclusters immobilized on a plastic substrate using a surface-grafted polymer matrix-template. *J. Appl. Spectrosc.* 2016; 83(5): 864-867
- Tretinnikov O.N., Gorbachev A.A., Lutsenko E.V., Danilchik A.V., Shkrabatovskaya L.V., Prihodchenko L.K. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes. *Polymer Science, Ser. B.* 2016; 54(9): 427-433.
- Buceta D., Piñeiro Y., Vázquez-Vázquez C., Rivas J., López-Quintela M.A. Metallic clusters: theoretical background, properties and synthesis in microemulsions. *Catalysts* 2014; 4(4): 356-374.