

## Оптические свойства нанокластеров серебра, синтезированных в поверхностно-привитой полиакриловой кислоте при разных плотностях прививки

© А.А. Горбачев, Н.И. Сушко, П.П. Першукевич, О.Н. Третинников<sup>✉</sup>

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси  
220072 Минск, Беларусь

<sup>✉</sup>e-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Поступила в редакцию 15.10.2018 г.

Флуоресцентные нанокластеры серебра, иммобилизованные на пластиковой подложке, получены фотоактивированным темплатным синтезом с использованием в качестве темплата полиакриловой кислоты, химически привитой к поверхности подложки. Изучены спектры электронного поглощения и флуоресценции нанокластеров в зависимости от плотности прививки полиакриловой кислоты. Установлено, что оптическое поглощение и флуоресцентное испускание нанокластеров монотонно увеличиваются с ростом плотности прививки. При этом положение и форма спектров поглощения и испускания практически не изменяются. Стабильность флуоресценции при хранении образцов в темноте при комнатных условиях тем выше, чем выше плотность прививки полимерного темплата.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47208.305-18

### Введение

Наночастицы благородных металлов (Ag, Au, Cu) размером менее 2 nm обладают флуоресценцией в видимой и ближней ИК областях [1,2]. Их принято называть нанокластерами (НК), чтобы отличить от металлических наночастиц, которые имеют больший размер и соответственно не флуоресцируют. Металлические НК получают синтезом в водных растворах ионов соответствующего металла и темплатных молекул, в качестве которых используют некоторые синтетические и природные полиэлектролиты [3]. Макромолекулы полиэлектролита иммобилизуют ионы металла, ограничивают размер растущих НК и защищают их от агрегации и осаждения. Получаемые таким образом водные растворы НК серебра и золота в последние годы являются объектом многочисленных исследований, как нетоксичная и эффективная альтернатива флуоресцентным полупроводниковым нанокристаллам (квантовым точкам) в области медико-биологических маркеров, визуализаторов и тест-систем [4,5]. С другой стороны, иммобилизация флуоресцентных НК на твердых подложках открывает новые возможности в области материалов для химических и биологических сенсоров, оптической записи информации, электролюминесцентных устройств. В настоящее время иммобилизацию осуществляют нанесением на подложку и высушиванием описанных выше растворов НК, стабилизированных цепями темплатного полимера [6–9]. Полученная полимерная пленка, прочно удерживает в себе НК, но сами полимерные цепи связаны с подложкой не химически, а физически. Поэтому пленка вместе с НК может быть удалена с подложки под действием воды и других растворителей, механических воздействий.

Нами предложен способ необратимой иммобилизации флуоресцентных НК серебра на твердой подложке путем их синтеза в темплатном полимере, который получен методом поверхностной прививочной полимеризации, в результате чего каждая полимерная цепь химически связана одним своим концом с подложкой [10]. Важной особенностью поверхностно-привитых полимеров является зависимость структуры и свойств от плотности прививки (количества привитого полимера на единице площади поверхности). При малых плотностях прививки цепи не перекрываются и принимают форму клубка. С ростом плотности прививки цепи начинают перекрываться, и эффекты исключенного объема заставляют их разворачиваться перпендикулярно поверхности, что сопровождается усилением межмолекулярных взаимодействий и приводит к изменению свойств привитых цепей. Эти изменения особенно заметны в полиэлектролитах. Например, для полиакриловой кислоты (ПАК) при высоких плотностях прививки наблюдали существенное снижение степени диссоциации, ионообменной емкости и смачивания водой [11,12]. В разработанном нами методе [10] темплатным полимером для синтеза и иммобилизации НК серебра служит поверхностно-привитая ПАК. Учитывая сказанное выше, нельзя исключить, что оптические свойства НК, полученных при разных плотностях прививки ПАК, могут отличаться. Исследование данного вопроса является предметом настоящей работы.

### Экспериментальная часть

Акриловая кислота (АК) и бензофенон (БФ) были получены от Sigma-Aldrich (Германия) и имели чистоту не менее 95%. Нитрат серебра имел чистоту 99.9%. Все реагенты применялись без дополнительной очистки.

Пленку полипропилена (ПП) толщиной  $40\ \mu\text{m}$  очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета.

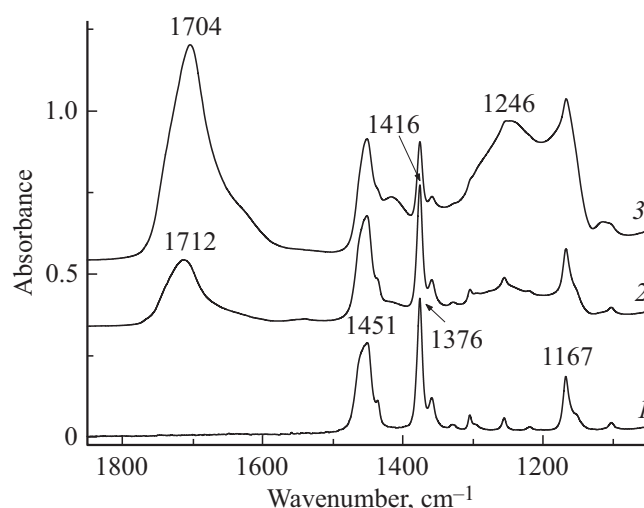
Для получения поверхностно-привитой ПАК сначала на поверхность пленки ПП наносили фотоинициатор (БФ) из 5% раствора в ацетоне, затем поверхность пленки покрывали тонким слоем 20% водного раствора АК, накрывали кварцевой пластиной и облучали в течение заданного времени УФ излучением с длиной волны  $365\ \text{nm}$  и плотностью мощности  $70\ \text{mW}/\text{cm}^2$ , создаваемым светодиодным источником собственного изготовления. После этого пленку промывали в дистиллированной воде в течение 8 h при непрерывном перемешивании и сушили на воздухе.

Для получения НК серебра пленку ПП, одна из поверхностей которой была предварительно модифицирована поверхностно-привитой ПАК, фиксировали на дне пластиковой чашки Петри модифицированной поверхностью вверх, заливали в чашку раствор нитрата серебра ( $0.1\ \text{mol}/\text{l}$ ) в деионизованной воде, закрывали крышкой, выдерживали 20 min в темноте и экспонировали в течение 8 min УФ излучением с длиной волны  $365\ \text{nm}$  и плотностью мощности  $50\ \text{mW}/\text{cm}^2$ . После этого пленку 1 min промывали в дистиллированной воде при непрерывном встряхивании, споласкивали в новой порции воды и сушили на воздухе.

Спектры флуоресценции регистрировали на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2 с монохроматором возбуждения МДР-12 и монохроматором регистрации МДР-23. Оси возбуждения и регистрации располагались под углом  $90^\circ$ , угол между поверхностью исследуемой пленки и осью регистрации составлял  $30^\circ$ . Источником возбуждения служила ксеноновая лампа ДКсШ-120. Испускание регистрировалось с помощью охлаждаемых фотоумножителей ФЭУ-100 и ФЭУ-62 (диапазоны  $230\text{--}800$  и  $600\text{--}1200\ \text{nm}$ ) в режиме счета фотонов. Измеренные спектры корректировались с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения. Спектры электронного поглощения измеряли на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500. ИК спектры поверхности пленок ПП получали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с помощью приставки Smart ARK (ThermoSpectra-Tech, США) с элементом внутреннего отражения из кристалла ZnSe с углом отражения  $45^\circ$ . Спектры регистрировали на ИК фурье-спектрометре Nexus 670 (ThermoNicolet, США) при спектральном разрешении  $4\ \text{cm}^{-1}$  и усреднении 128 сканирований.

## Результаты и обсуждение

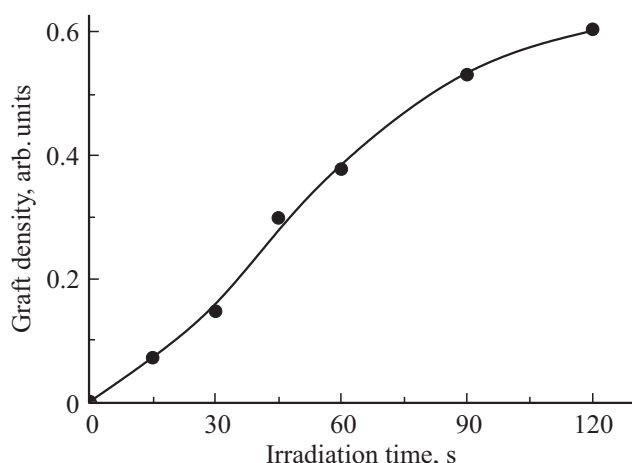
Способы фотоактивированного темплатного синтеза НК серебра с использованием ПАК в качестве темплата хорошо известны в литературе [13–15]. Отличие развиваемого нами подхода состоит в том, что ПАК находится не в виде раствора в воде или пленки, нанесенной из раствора на подложку, а представляет



**Рис. 1.** ИК спектры НПВО поверхности исходной пленки ПП (1) и пленок ПП, модифицированных УФ индуцированной прививочной полимеризацией АК при продолжительности УФ облучения 30 (2) и 90 с (3).

собой монослой макромолекул ПАК, каждая из которых ковалентно связана одним концом с поверхностью подложки. Это достигается методом УФ индуцированной прививочной полимеризации. Он заключается в том, что под действием УФ излучения молекулы фотоинициатора переходят в возбужденное состояние и, взаимодействуя с поверхностью полимерного материала, создают на ней радикалы, на которых в присутствии молекул мономера развивается рост привитых цепей по механизму свободно-радикальной полимеризации [16].

На рис. 1 приведены ИК спектры НПВО поверхности исходной пленки ПП и пленок ПП, модифицированных УФ индуцированной прививочной полимеризацией АК при продолжительности УФ облучения 30 и 90 с. Узкие интенсивные полосы при  $1451$ ,  $1376$  и  $1167\ \text{cm}^{-1}$  в спектре исходной пленки являются характеристическими для изотактического ПП. Полосу при  $1451\ \text{cm}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп ( $\delta_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{CH}_2}$ ), а полосу при  $1376\ \text{cm}^{-1}$  — только к колебаниям  $\delta_{\text{CH}_3}$ , тогда как полоса при  $1167\ \text{cm}^{-1}$  обусловлена совместным вкладом валентных колебаний  $\text{C—C}$  и деформационных колебаний групп  $\text{CH}_3$  [17]. В спектрах модифицированных пленок присутствуют полосы поглощения с максимумами при  $1704\text{--}1712$ ,  $1417$  и  $1246\ \text{cm}^{-1}$ . По положению, форме и соотношению интенсивностей они идентичны полосам поглощения ПАК, что указывает на образование поверхностно-привитого полимера. Полосы ПАК при  $1704\text{--}1712$  и  $1246\ \text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям групп  $\text{C=O}$  и  $\text{C—O}$  соответственно, а полоса при  $1417\ \text{cm}^{-1}$  — к деформационным колебаниям групп  $\text{O—H}$  [18]. При увеличении продолжительности облучения интенсивности полос ПАК возрастают, а интенсивности полос ПП снижаются в результате роста количества привитой ПАК на поверхности пленки. Одновременно полоса



**Рис. 2.** Зависимость плотности прививки ПАК, образующейся на поверхности пленок ПП в результате УФ индуцированной прививочной полимеризации, от времени УФ облучения.

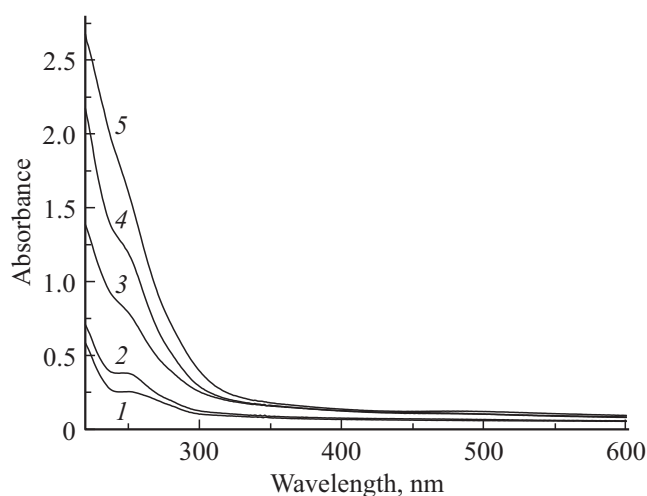
валентных колебаний  $C=O$  смещается в низкочастотную область, что вызвано образованием более сильных водородных связей между карбоксильными группами ПАК [12]. Плотность прививки определяли в относительных единицах из интегральных интенсивностей полосы валентных колебаний карбонильной группы ПАК ( $\nu_{C=O}$ ) и полосы деформационных колебаний метильной группы ПП ( $\delta_{CH_3}$ ) в ИК спектрах НПВО исследуемых пленок по формуле

$$G = I(\nu_{C=O})/I(\nu_{C=O}) + kI(\delta_{CH_3}),$$

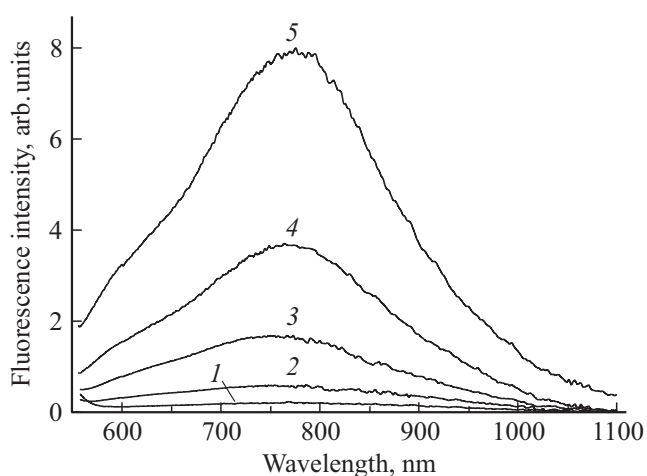
где  $G$  — плотность прививки,  $I(\nu_{C=O})$  и  $I(\delta_{CH_3})$  — интегральные интенсивности полосы ПАК при  $1704-1712\text{ cm}^{-1}$  и полосы ПП при  $1376\text{ cm}^{-1}$  соответственно,  $k$  — отношение интегральных коэффициентов поглощения этих полос. На рис. 2 показана зависимость количества привитой ПАК, образующейся на поверхности пленки ПП в результате УФ индуцированной прививочной полимеризации, от продолжительности УФ облучения ( $t_{\text{irrad}}$ ). Видно, что количество привитого полимера монотонно растет по мере увеличения  $t_{\text{irrad}}$  от 15 до 90 s, а затем обнаруживает тенденцию к насыщению.

На рис. 3 приведены спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК с различной плотностью прививки, зарегистрированные после УФ экспонирования пленок в водном растворе  $AgNO_3$  в течение 8 min. Данная длительность облучения выбрана потому, что при используемых условиях синтеза (интенсивность УФ излучения  $50\text{ mW/cm}^2$ , концентрация  $AgNO_3$   $0.1\text{ mol/l}$ ) флуоресценция образующихся НК серебра максимальная [19]. На рис. 3 видно, что в результате облучения в пленках возникает интенсивное поглощение в области  $220-300\text{ nm}$ , которое усиливается с увеличением количества привитой ПАК, оставаясь практически неизменным по форме. Сильное поглощение в УФ области

является характерным для НК серебра, причем форма спектра поглощения, определяемая числом, положением и распределением интенсивностей полос, сильно зависит от числа атомов в НК (т.е. от размеров НК) [20,21]. Поэтому можно сделать вывод, что при фиксированных условиях синтеза размеры образующихся НК серебра не зависят от плотности прививки ПАК, а их количество увеличивается с ростом плотности прививки. Данный вывод подтверждается спектрами флуоресценции рассматриваемых пленок, представленными на рис. 4. Спектры зарегистрированы при длине волны возбуждения  $485\text{ nm}$ . Интенсивность флуоресценции монотонно увеличивается с ростом плотности прививки, при этом положение полосы флуоресценции практически не изме-



**Рис. 3.** Спектры электронного поглощения, полученные на пленках ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК с плотностью прививки  $G = 0.056$  (2),  $0.253$  (1, 3),  $0.433$  (4) и  $0.589$  (5), до (1) и после синтеза НК серебра в привитом полимере (2-5).



**Рис. 4.** Спектры флуоресценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 485\text{ nm}$ ) НК серебра, синтезированных в поверхностно-привитой ПАК на пленках ПП при плотностях прививки  $G = 0.056$  (1),  $0.155$  (2),  $0.253$  (3),  $0.433$  (4) и  $0.589$  (5).

Интенсивность флуоресценции НК серебра ( $I_t$ ) при различных временах хранения ( $t$ ), нормированная на начальную интенсивность ( $I_0$ ), для двух значений плотности прививки ПАК ( $G$ )

$G$ , arb. units	$t$ , days		
	2	7	80
	$I_t/I_0$		
0.38	0.72	0.66	0.38
0.62	0.99	0.98	0.96

няется, ее максимум для всех пленок располагается при  $765 \pm 15$  nm.

Известно, что длина волны флуоресценции металлических НК увеличивается с ростом их размеров [22]. Следовательно, неизменность положения полосы флуоресценции НК серебра на рис. 4 можно считать доказательством того, что изменение плотности прививки ПАК не влияет на размеры синтезируемых НК.

Рост интенсивности флуоресценции с ростом плотности прививки следует объяснить тем, что увеличивая количество привитого полимера, мы тем самым увеличиваем количество карбоксильных групп, что приводит к образованию большего числа комплексов  $\text{COO}^- \text{Ag}^+$ , являющихся центрами зарождения и роста НК. В результате при одинаковых условиях синтеза в образцах с большей плотностью прививки образуется большее количество флуоресцентных НК.

Ранее нами было установлено, что с ростом плотности прививки формируются более сильные водородные связи между карбоксильными группами ПАК [12], что спектрально проявляется в отмеченном выше (рис. 1) низкочастотном смещении полосы  $\nu_{\text{C=O}}$ . Сильные водородные связи затрудняют ионизацию карбоксильных групп, что может препятствовать ионному обмену. Например, в системе поверхностно-привитая ПАК-ионы  $\text{Zn}^{2+}$  при увеличении плотности прививки выше  $G \approx 0.45$  рост числа ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , связанных с привитым полимером, резко замедляется, а при  $G > 0.55$  прекращается [12]. Равномерный рост интенсивности флуоресценции НК серебра во всем диапазоне значений  $G$  (рис. 4) может означать, что в системе поверхностно-привитая ПАК-ионы  $\text{Ag}^+$  по какой-то причине ионный обмен при высоких плотностях прививки протекает также эффективно, как и при низких. Возможно также, что сближение и вытягивание цепей ПАК перпендикулярно поверхности пленки ПП (переход от режима клубка к режиму щетки) при высоких плотностях прививки способствует более эффективному зарождению и росту НК.

Для практических применений важно, чтобы НК сохраняли флуоресцентные свойства при длительном хранении. В таблице приведены данные по стабильности флуоресценции НК серебра, синтезированных в поверхностно-привитой ПАК со средней и высокой плотностью прививки ( $G = 0.38$  и  $0.62$ ), при хранении в темноте при комнатных условиях. Видно, что после хранения

в течение 80 дней флуоресценция образца со средней плотностью прививки падает более чем в 2 раза, тогда как флуоресценция образца с высокой плотностью прививки практически не изменяется (снижение менее 5%). Причины роста стабильности флуоресценции с ростом плотности прививки не очевидны и требуют дальнейших исследований.

Работа выполнена частично при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф17-041).

## Список литературы

- [1] Peyser L.A., Vinson A.E., Bartko A.P., Dickson R.M. // Science. 2001. V. 291. P. 103.
- [2] Zheng J., Zhang C., Dickson R.M. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 077402.
- [3] Shang L., Dong S., Nienhaus G.U. // Nano Today. 2011. V. 6. P. 401.
- [4] Xu H., Suslick K.S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 1078.
- [5] Choi S., Dickson R.M., Yu J. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 1867.
- [6] Su L., Shu T., Wang Z., Cheng J., Xue F., Li C., Zhang X. // Biosens. Bioelectron. 2013. V. 44. P. 16.
- [7] Zhang W., Song J., Liao W., Guan Y., Zhang Y., Zhu X.X. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 2036.
- [8] Kunwar P., Hassinen J., Bautista G., Ras R.H.A., Toivonen J. // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 23998.
- [9] Senthamizhan A., Balusamy B., Aytac Z., Uyar T. // Anal. Bioanal. Chem. 2016. V. 408. P. 1347.
- [10] Tretinnikov O.N., Gorbachev A.A., Pershukevich P.P. // J. Appl. Spectrosc. 2016. V. 83. P. 864.
- [11] Dong R., Lindau M., Ober C.K. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 4774.
- [12] Sheipak T.M., Gorbachev A.A., Tretinnikov O.N. // Polym. Sci. Ser. A. 2018. V. 60. P. 459.
- [13] Zhang J., Xu S., Kumacheva E. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 2336.
- [14] Shen Z., Duan H., Frey H. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 349.
- [15] Zhang W., Song J., Liao W., Guan Y., Zhang Y., Zhu X.X. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 2036.
- [16] Røanby B., Yang W.T., Tretinnikov O. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 1999. V. 151. P. 301.
- [17] Miyazawa T. // J. Polym. Sci. C. Polym. Symp. 1964. V. 7. P. 59.
- [18] Patel M.M., Smart J.D., Nevell T.G., Ewen R.J., Eaton P.J., Tsibouklis J. // Biomacromolecules. 2003. V. 4. P. 1184.
- [19] Gorbachev A.A., Sheypak T.M., Pershukevich P.P., Tretinnikov O.N. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Singapore: World Sci. Publ., 2017. P. 327–330.
- [20] Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultre S., Conus F., Rodrigues V., Félix C. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 194108.
- [21] Столярчук М.В., Сидоров А.И. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. С. 291.
- [22] Zheng J., Zhang C., Dickson R.M. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 077402.