

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ПЛОТНОУПАКОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА ГИБКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПОДЛОЖКЕ

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

В работе реализован способ необратимой иммобилизации плазмонных наночастиц серебра на пластиковой подложке (пленке полипропилена) путем их фотоактивированного темплатного синтеза в полиакриловой кислоте, ковалентно связанной с подложкой. Исследованы оптические свойства полученных наночастиц методами абсорбционной и КР спектроскопии. Получены данные о зависимости положения и интенсивности полосы плазмонного резонанса и, как следствие, размеров и количества образующихся наночастиц от продолжительности реакции (времени УФ облучения). Исследована эффективность полученных наноматериалов в качестве субстратов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света в зависимости от продолжительности синтеза наночастиц. Получено более чем 100-кратное усиление спектра комбинационного рассеяния света красителя Rhodamine B.

Ключевые слова: гигантское комбинационное рассеяние; наночастицы; серебро; темплатный синтез; поверхностная иммобилизация; оптические свойства; сенсоры.

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL ENSEMBELS OF SILVER NANOPARTICLES, IMMOBILIZED ON FLEXIBLE POLYMER SUBSTRATE

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

Nanosized silver particles irreversibly bound to plastic substrates have been obtained by the covalent attachment of polymer template to the substrate surface by means of surface graft polymerization and subsequent template-based photochemical synthesis of the nanoparticles in the surface-grafted polymer layer. Obtained nanoparticles display strong plasmonic absorbance at 350–600 nm. Its intensity growth and peak maximum shifts to the longer wavelength with the increase of UV irradiation time during the synthesis, which indicates growth in the number of nanoparticles and increase in nanoparticles size respectively. With the use of the obtained nanomaterials as SERS substrates, more than 100 times amplification of Raman signal was achieved on Rhodamine B.

Keywords: SERS; nanoparticles; silver; template synthesis; surface immobilization; optical properties; sensors.

Введение

ГКР – уникальный метод, позволяющий детектировать и анализировать молекулы в следовых количествах по их колебательным спектрам. Его сверхвысокая чувствительность обусловлена огромным (до 10^{10}) усилением КР света молекулами, адсорбированными на плазмонных наноструктурах. Широкое практическое применение спектроскопии ГКР сдерживается отсутствием субстратов, которые бы были недорогими, гибкими, изготавливались простыми производственными методами, обладали высокой, устойчивой и равномерной по всей поверхности ГКР-активностью. Разработка ГКР-субстратов, обладающих комплексом перечисленных свойств, является в настоящее время ключевой проблемой в спектроскопии ГКР [1].

Последние десять лет активно исследуются и совершенствуются способы получения двух- и трехмерных ансамблей плазмонных наночастиц (НЧ) золота и серебра путем их самоорганизации и электростатической стабилизации в чередующихся монослоях полиэлектролитов на подложках из стекла и кремния [2], сообщается о субстратах этого типа на гибких пластиковых носителях [3]. Плазмонные НЧ в рассматриваемых субстратах прочно

иммобилизованы в полиэлектролитной матрице. Однако сама матрица связана с подложкой лишь физическими взаимодействиями и поэтому вместе с содержащимися в ней НЧ может отслаиваться от подложки под действием различных растворителей, механических воздействий.

Также известны способы введения плазмонных НЧ в привитую полимерную «щетку» (polymer brush) путем погружения подложки с привитым полимером в коллоидный раствор этих частиц [4]. Но при таком подходе для получения многослойного ансамбля НЧ погружение необходимо многократно повторять, при этом время погружения достигает нескольких часов. Это усложняет технологию, повышает затраты и может негативно влиять на качество нанесения НЧ. Для решения этой проблемы в данной работе нами предлагается и исследуется способ необратимой иммобилизации НЧ серебра путем выращивания их непосредственно на поверхность-привитом полимере методом фотоактивированного темплатного синтеза (рис. 1). Суть данного способа заключается в том, что НЧ синтезируются фотохимическим восстановлением ионов, предварительно иммобилизованных из раствора соответствующей соли в тонком (~100 нм) слое

поверхностно-привитого полимера. Таким образом, получается плотноупакованная трехмерная структура плазмонных НЧ, равномерно распределенных по всему объему привитого полимера.

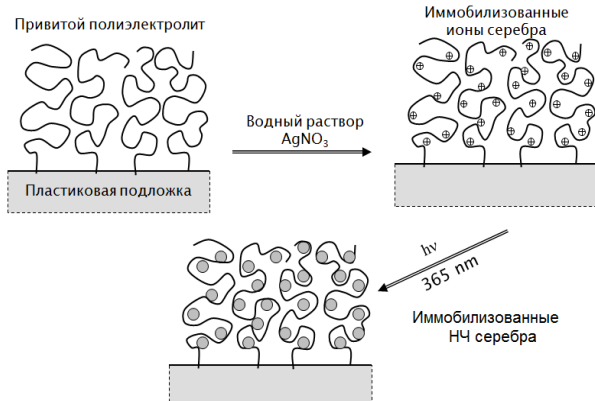


Рис. 1 Схема синтеза плазмонных НЧ серебра в полиэлектролитной матрице-темплате химически привитой к гибкой полимерной подложке

Fig. 1 Synthesis of silver nanoparticles in surface-grafted polyelectrolyte template bound to flexible polymer substrate

Материалы и методы исследования

В качестве пластиковых подложек использовали пленку ПП толщиной 40 мкм. Пленку очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета. Полимерной матрицей-темплатом служила поверхностно-привитая ПАК, полученная методом УФ-индуцированной прививочной полимеризации, описанным в работе [5].

Для получения НЧ серебра пленки, модифицированные поверхностно-привитой ПАК, фиксировали на дне чашки Петри модифицированной поверхностью вверх, заливали в чашку раствор нитрата серебра (0.1 моль/л) в деионизованной воде, закрывали крышкой, выдерживали 20 мин в темноте и экспонировали в течение заданного времени УФ излучением с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 50 мВт/см². После этого пленки промывали в дистиллированной воде в течение 1 мин, споласкивали в новой порции воды и сушили на воздухе.

Спектры электронного поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary-500.

Для проведения исследования плазмонного усиления КР света готовили раствор красителя Rhodamine B (> 99%, Sigma-Aldrich) в деионизованной воде с концентрацией 10⁻⁴ моль/л. Далее 0,01 мл раствора наносили на пленки с НЧ серебра. Для проверки и оценки усиления КР на контрольную пленку без НЧ серебра аналогичным образом наносили растворы Rhodamine B с концентрацией 10⁻², 10⁻³ и 10⁻⁴ моль/л. Образцы с нанесенным красителем сушили при комнатной температуре.

Спектры КР регистрировали с помощью спектрометра Nanoflex (Solar LS, Беларусь), оснащенного аргоновым лазером, излучающем на длине волны 488 нм (мощность 2 мВт), а также дифракционной решеткой 1200 шт/мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных привитой ПАК, после их УФ облучения в водном растворе AgNO₃ в течение заданного времени. Как видно из спектров, с увеличением продолжительности облучения растет интенсивность полосы плазмонного резонанса в области 350-550 нм, а ее максимум смещается с 456 до 462 нм. Сильное поглощение в области 350-600 нм является полосой плазмонного резонанса, характерное для НЧ серебра. Рост интенсивности этой полосы свидетельствует об увеличении количества НЧ серебра, образующихся в процессе синтеза, в то время как смещение максимума пика в длинноволновую область обуславливается увеличением размера частиц [6].

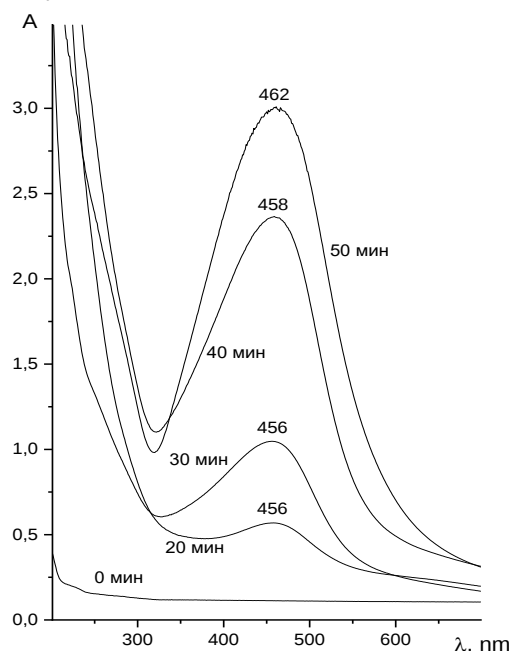


Рис. 2. Спектры электронного поглощения пленок ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, зарегистрированные до и после УФ облучения этих пленок в водном растворе AgNO₃ в течение заданного времени

Fig. 2 Absorption spectra of polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid before and after UV irradiation in AgNO₃ solution for a certain period

На рис. 3 (а) представлены ГР спектры Rhodamine B, нанесенного на привитые пленки с НЧ серебра. В спектрах всех образцов хорошо видны полосы в области 1195, 1276, 1360, 1506 и 1641 см⁻¹. По своему положению и форме эти полосы идентичны полосам Rhodamine B [7].

Максимальный сигнал был получен на НЧ, синтезированных в течение 50 мин. Примечательно то, что НЧ, синтезированные в течение 20 мин, усилили сигнал КР эффективнее, чем образцы, синтезированные в течение 30 и 40 мин. Вероятным объяснением этому может быть одновременное протекание двух процессов: 1) увеличение количества и плотности упаковки НЧ, работающее на усиление сигнала КР, 2) снижение доступности НЧ для молекул аналита в результате реорганизации третичной структуры привитых цепей в процессе синтеза. Од-

нако это предположение требует дополнительных исследований.

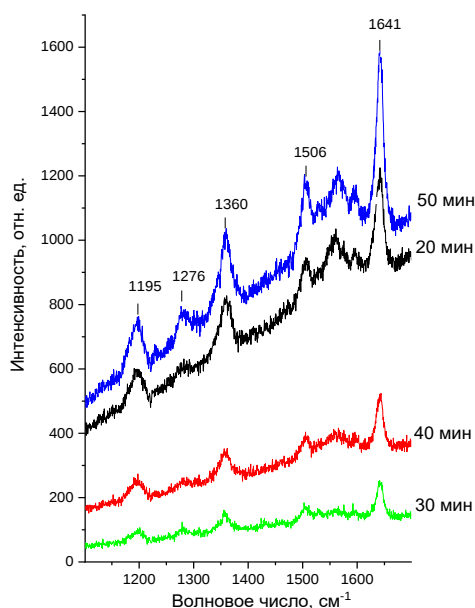


Рис. 3 ГРП спектры Rhodamine В ($C = 10^{-4}$ моль/л) на пленках ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК, содержащих НЧ серебра

Fig. 3 SERS spectra of Rhodamine B ($C = 10^{-4}$ mol/l) on the polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid with silver nanoparticles

На рис. 4 представлены спектры КР Rhodamine В, нанесенного из растворов с различной концентрацией на привитые пленки без НЧ серебра. Как видно, при концентрации родамина 10^{-4} моль/л сигнал КР отсутствует и образец сильно люминесцирует. При повышении концентрации на порядок появляются слаборазличимые пики в области 1360 и 1641 см^{-1} . Другие характеристические полосы Rhodamine В проявляются только при концентрации 10^{-2} моль/л.

Из сравнения представленных спектров видно, что даже самый слабый спектр ГРП, полученный при концентрации Rhodamine В 10^{-4} моль/л (рис. 3, кривая «30 мин») по интенсивности близок к спектру КР, полученному на образце без НЧ при концентрации красителя 10^{-2} моль/л (рис. 4, кривая 2).

Закключение

Методом фотоактивированного темплатного синтеза получены плазмонные НЧ серебра иммобилизованные на пленках ПП в поверхностно-привитой ПАК. Изучены оптические свойства этих НЧ в зависимости от продолжительности синтеза. Синтезируемые НЧ серебра дают полосу плазмонного резонанса в области 350-600 нм, которая с увеличением времени синтеза растет по интенсивности и смещается в длинноволновую область, что объясняется ростом количества НЧ и увеличением их размеров. Высокая интенсивность поглощения свидетельствует о большом количестве и плотной упаковке плазмонов в привитом слое.

Зависимость ГРП-активности НЧ серебра от продолжительности их синтеза носит ~~не~~монотонный

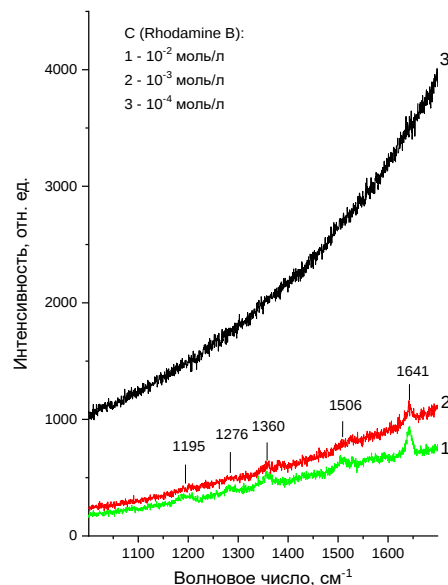


Рис. 4 КР спектры Rhodamine В, нанесенного из растворов с различной концентрацией, на пленках ПП, модифицированных поверхностно-привитой ПАК

Fig. 4 SERS spectra of Rhodamine B drawn from solutions with various concentration on the polypropylene films with surface-grafted polyacrylic acid

характер. Причиной этому может быть взаимное, но разнонаправленное действие двух процессов: 1) увеличение количества и плотности упаковки НЧ, 2) снижение доступности НЧ для молекул аналита. На синтезированных НЧ серебра достигнуто усиление сигнала комбинационного рассеяния Rhodamine В более чем в 100 раз.

Библиографические ссылки / References

1. Polavarapu L., Liz-Marzán L. Towards low-cost flexible substrates for nanoplasmonic sensing *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013; 15(15): 5288-5300.
2. Hu X., et al. Fabrication, characterization, and application in SERS of self-assembled polyelectrolyte-gold nanorod multilayered films *The Journal of Physical Chemistry B* 2005; 109(41): 19385-19389.
3. Muravitskaya A., et al. Surface-Enhanced Fluorescence from Polypropylene Substrates *Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications*. Dordrecht: Springer; 2017; 537-539.
4. Zengin A., Tamer U., Caykara T. A new plasmonic device made of gold nanoparticles and temperature responsive polymer brush on a silicon substrate *Journal of colloid and interface science* 2015; 448: 215-221.
5. Tretinnikov O.N., et al. Photoinduced grafting polymerization onto the surface with the use of radiation of high-power ultraviolet light-emitting diodes *Polymer Science Series B* 2016; 58(3): 278-283.
6. Link S., El-Sayed M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles *Journal of Physical Chemistry B* 1999; 103(21): 4212-4217.
7. Liu M., et al. Fabrication, characterization, and high temperature surface enhanced Raman spectroscopic performance of SiO_2 coated silver particles *Nanoscale* 2018; 10(12): 5449-5456.