

Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH ΣΤΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΤΙΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΝΟΘΕΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΑΖΩΤΟ ΚΑΙ ΘΕΙΟ ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Π. Τσινταβή^{1,*}, Α. Σέγκκος^{1,2}, Α. Ντζιούνη¹, Ν. Αδαμόπουλος¹, Α. Ζούρου¹, Λ. Α. Τσακανίκα¹,
Ε. Αλεξανδράτου³, Χ. Τσάμης², Κ. Κορδάτος^{1,*}

¹Εργαστήριο Ανόργανης & Αναλυτικής Χημείας, Τομές Χημικών Επιστημών, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

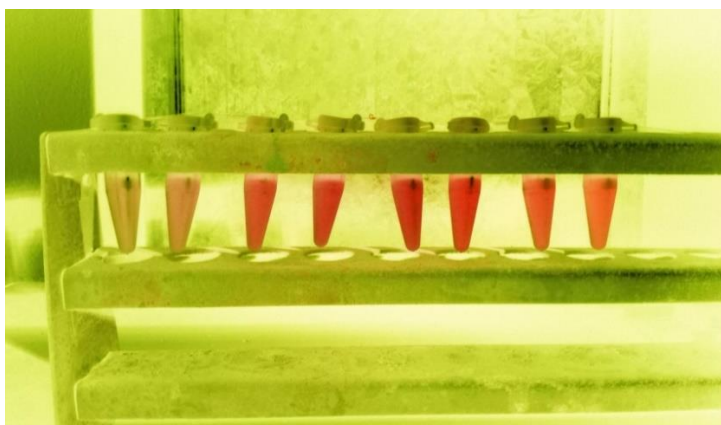
²Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα

³Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Βιοφυσικής & Βιοϊατρικής Οπτικής, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*kordatos@central.ntua.gr, vivian_t90@hotmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η επίδραση του pH στα δομικά χαρακτηριστικά και στις οπτικές ιδιότητες νοθευμένων με άζωτο και θείο κβαντικών τελειών άνθρακα (Εικόνα 1). Οι κβαντικές τελείες άνθρακα είναι τεχνητές δομές με μέγεθος μερικών nm. Το σχήμα τους είναι συνήθως σφαιρικό, ενώ η ενέργεια εκπομπής και η οπτική τους εκπομπή αλλάζει προσθέτοντας κάποιο ηλεκτρόνιο. Είναι αξιοσημείωτο ότι παρατηρούνται διαφορές ως προς το χρώμα των κβαντικών τελειών και κατ' επέκταση και στο μέγεθος και αυτό διαπιστώνεται με την τεχνική φωτοφωταύγειας. Όσο πιο μικρές είναι οι ΚΤΑ σε μέγεθος φθορίζουν προς το μπλε, ενώ καθώς αυξάνεται το μέγεθός τους, προς το κόκκινο.



Εικόνα 1: Δείγματα ΚΤΑ από όξινο (αριστερά) σε βασικό pH (δεξιά). Φωτογραφία τραβηγμένη με black light.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανακάλυψη των κβαντικών τελειών άνθρακα (ΚΤΑ) ήταν ένα τυχαίο γεγονός διότι απομονώθηκαν ως ένα φθορίζον παραπροϊόν κατά την διάρκεια σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα. Οι ΚΤΑ έχουν προσελκύσει ένα σημαντικά αυξανόμενο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον κάτι που αντανακλάται από την σχεδόν εκθετική ανάπτυξη επιστημονικών άρθρων που δημοσιεύονται με το θέμα αυτό. Οφείλεται κυρίως όμως στις μοναδικές φυσικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών άνθρακα και ιδιαίτερα στις ιδιότητές φωτοφωταύγειάς τους, κάτι που φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τα ενεργειακά επίπεδα των ΚΤΑ. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα έχουν πολλές κατηγορίες εφαρμογών όπως στην βιολογία, την ιατρική και την οπτοηλεκτρονική. ^[1,2]

Στην βιολογία, έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή βιο-αισθητήρων ^[3], ως μεταφορείς γονιδίων, για εξερεύνηση και απεικόνιση του νευρικού συστήματος κ. α.. Στην ιατρική, έχουν χρησιμοποιηθεί για διάγνωση και θεραπεία του καρκίνου, ως νανοφορείς φαρμάκων για αντιμετώπιση διαφόρων ασθενειών, σαν ανιχνευτές και καταστροφείς όγκων κ. α.. Τέλος, στην

οπτοηλεκτρονική υπάρχουν εφαρμογές κβαντικών τελειών άνθρακα σε τρανζίστορ, λέιζερ, LED, σε έγχρωμες οθόνες κ. α.. [4,5]

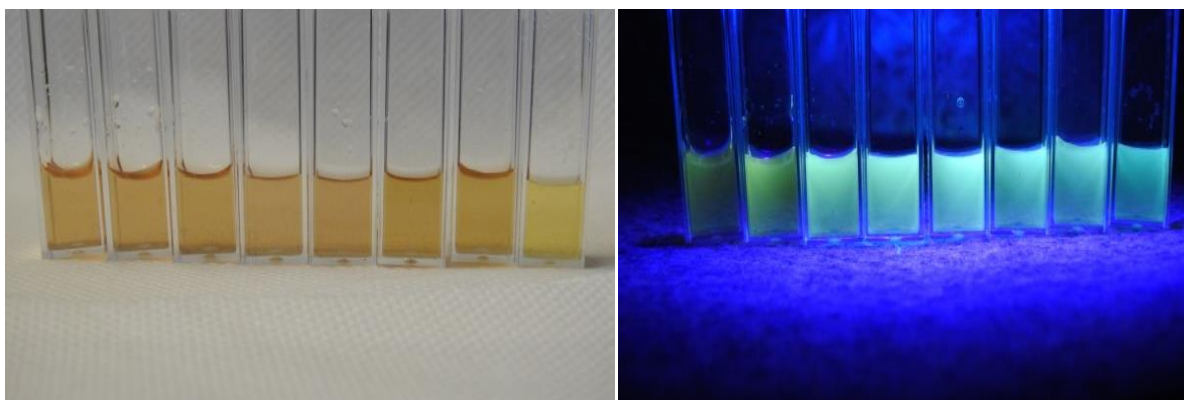
Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του pH στις δομικές και οπτικές ιδιότητες των νοθευμένων με άζωτο και θείο κβαντικών τελειών άνθρακα. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των ΚΤΑ σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους. Η ταυτοποίηση οργανικών λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα, όπως αυτές παρελήφθησαν χωρίς κάποια αλλαγή pH, πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Στη συνέχεια, τα αρχικά δείγματα κβαντικών τελειών υπέστησαν μεταβολή στο pH τους, σε εύρος τιμών από 3,0 έως 10,0, με χρήση κατάλληλων ρυθμιστικών διαλυμάτων, προκειμένου να διαπιστωθεί πιθανή τροποποίηση που μπορεί να επέλθει στις δραστικές ομάδες των ΚΤΑ, χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία FTIR. Από την μελέτη των φασμάτων FTIR, διαπιστώνεται ότι η μεταβολή του pH επιφέρει τροποποίηση στις λειτουργικές ομάδες των ΚΤΑ.

Επίσης, οι οπτικές ιδιότητες των ΚΤΑ μελετήθηκαν με χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) και φωτοφωταύγειας (PL), ούτως ώστε να διερευνηθεί η εξάρτησή τους από τις διάφορες τιμές pH.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υδατικά διαλύματα κιτρικού οξέος και θειουρίας χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με άζωτο και θείο. Για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας μικροκυμάτων με αυτόκλειστο από τεφλόν, σε συνθήκες αντίδρασης: θερμοκρασία 200 °C, πίεση 40 bar και ισχύς 800 W για μία ώρα. Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης ακολούθησε φυγοκέντριση με προσθήκη μεθανόλης για μισή ώρα στις 6000 rpm, για να διαχωριστεί το στερεό παραπροϊόν από το υπερκείμενο διάλυμα. Το διάλυμα που συλλέχθηκε, ξηράνθηκε σε τρυβλίο πέτρι στο πυριατήριο στους 60°C. Στη συνέχεια, το ξηραμένο υλικό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή διαλυμάτων διαφορετικού pH χρησιμοποιώντας κατάλληλα ρυθμιστικά διαλύματα (Εικόνα 2). Τα ρυθμιστικά διαλύματα ήταν διαλύματα φωσφορικών και αμμωνίου. Τα παραγόμενα διαλύματα ΚΤΑ μελετήθηκαν με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους ανάλυσης. Παρουσιάζονται παρακάτω τα αποτελέσματα από τις τεχνικές χαρακτηρισμού των φασματοσκοπιών φωτοφωταύγειας (PL), υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) καθώς και υπεριώδους - ορατού (UV-Vis).



Εικόνα 2: Αριστερά: φωτογραφία των διαλυμάτων ΚΤΑ σε διαφορετικά pH. Δεξιά: φθορισμός των ίδιων δειγμάτων μετά από διέγερση στα 365 nm. Τα διαλύματα των ΚΤΑ έχουν τοποθετηθεί με αυξανόμενο pH από αριστερά (όξινο) στα δεξιά (βασικό).

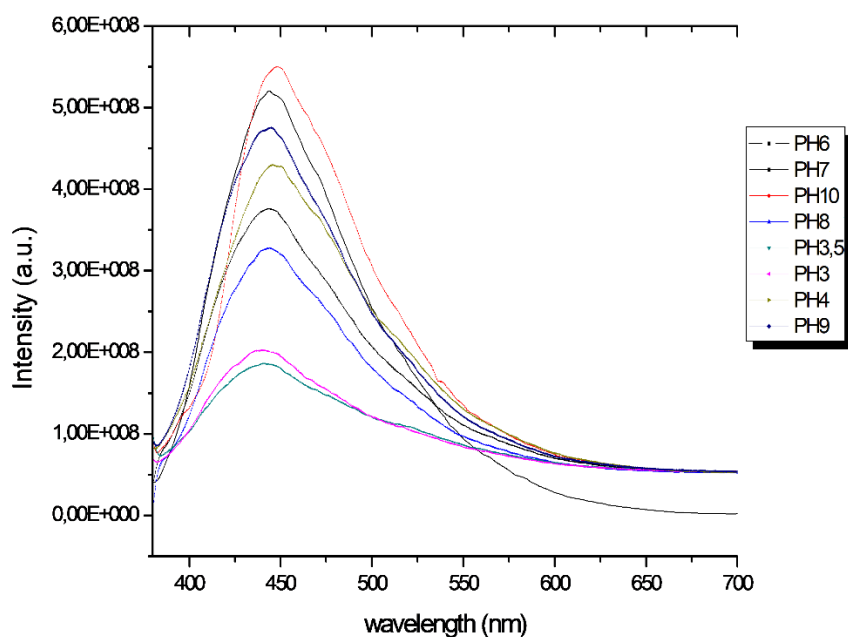
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τη μέθοδο της **φασματοσκοπίας Φωτοφωταύγειας (PL)**.

Η φασματοσκοπική τεχνική αυτή πραγματοποιήθηκε με σταθερή διέγερση στα 365 nm των διαλυμάτων των ΚΤΑ σε διαφορετικά pH. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι το μέγιστο των κορυφών των PL φασμάτων μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shifts) από τα 439 nm στα 450 nm, καθώς η τιμή του pH αυξάνεται από τα 3,0 στα 10,0 (διέγερση στα 365 nm), κάτι που πιθανότατα να οφείλεται στην σταδιακή αποπρωτονίωση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων των ΚΤΑ και την επακόλουθη ηλεκτροστατικά αρνητική φόρτιση των ΚΤΑ που πιθανώς μετατοπίζει το επίπεδο Fermi (Σχήμα 1).

Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα ΚΤΑ σε pH 3,0 παρατηρείται μία χαρακτηριστική κορυφή στα 439 nm και μία μικρότερης εντάσεως στα 472 nm. Σε pH 3,5 παρατηρείται μία μεγάλης εντάσεως κορυφή στα 439 nm και δύο μικρότερων εντάσεων στα 473 και 521 nm, αντίστοιχα. Σε pH 4,0 παρατηρείται μια μεγάλης εντάσεως κορυφή στα 446 nm, καθώς επίσης και δύο μικρότερων εντάσεων στα 468 nm και στα 508 nm. Σε pH 6,0 παρατηρείται μία χαρακτηριστική κορυφή στα 444 nm και μια μικρότερη κορυφή στα 469 nm. Σε pH 7 παρατηρείται μία κορυφή μεγάλης εντάσεως στα 443 nm και δύο μικρότερων εντάσεων στα 470 nm και 526 nm, αντίστοιχα. Σε pH 8,0 παρατηρείται η κύρια κορυφή στα 443 nm και μια μικρότερη στα 478 nm. Τέλος, σε pH 9,0, παρατηρείται η κορυφή μεγάλης εντάσεων στα 444 nm, ενώ σε pH 10,0, υπάρχει μια μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, στα 450 nm.

Στα δείγματα με pH 3,5, 4,0 και 7,0 φαίνεται να εμφανίζονται κορυφές πολύ μικρότερης εντάσεως, ενώ παράλληλα παρατηρείται, όπως προαναφέρθηκε, σε όλα τα δείγματα μικρή μετατόπιση όλων των υπόλοιπων κορυφών. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στις αλλαγές που υφίστανται οι λειτουργικές-δομικές ομάδες των κβαντικών τελειών άνθρακα κατά την μεταβολή του pH (πρωτονίωση – αποπρωτονίωση) κάτι που παρατηρείται και στα αντίστοιχα φάσματα FT-IR παρακάτω.

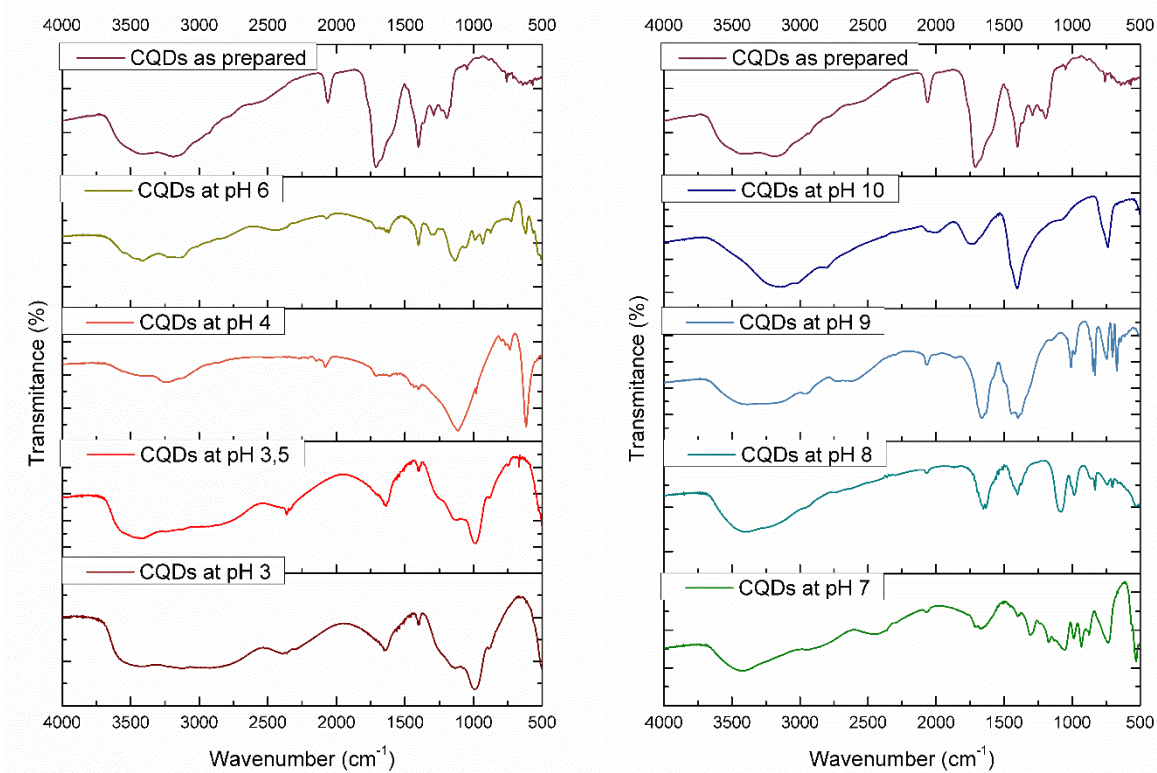


Σχήμα 1. Φάσματα φωτοφωταύγειας (PL) των ΚΤΑ σε διαφορετικά pH, μετά από διέγερση στα 365 nm.

Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τη μέθοδο της **Φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)**.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για να χαρακτηριστεί η δομή των παραγόμενων νοθευμένων με άζωτο και θείο ΚΤΑ. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 (αριστερά και δεξιά), στο φάσμα που ονομάζεται **CQDs as prepared** και αντιστοιχεί στις νοθευμένες με άζωτο και θείο ΚΤΑ, όπως αυτές παρήχθησαν χωρίς μεταβολή του pH, οι δύο κορυφές στους 3419 και 3188 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών των ομάδων O-H και N-H, αντίστοιχα. Οι κορυφές στους 2960 και 2877 cm^{-1} σχετίζονται με τις δονήσεις τάσεων των δεσμών C-H. Η κορυφή στους 2055 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεων του δεσμού C-N. Η κορυφή στους 1707 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσεων του δεσμού C=O, ενώ η αντίστοιχη στους 1614 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσεων των δεσμών C=C και C=N. Η χαρακτηριστική κορυφή δόνησης τάσης του δεσμού C-N εμφανίζεται στους 1398 cm^{-1} . Η κορυφή στους 1290 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσεων των ομάδων C-O-C και C-S-C, ενώ η κορυφή στους 1192 cm^{-1} οφείλεται στη δόνηση τάσης των C-OH ομάδων.

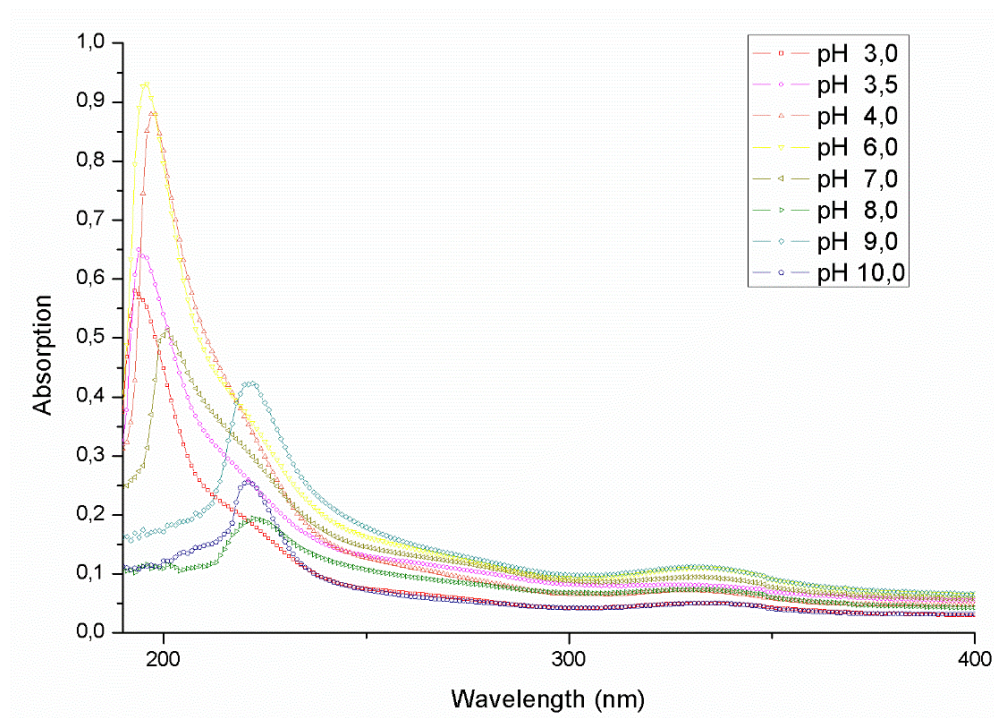
Επιπλέον, συγκρίνοντας τα φάσματα FT-IR των νοθευμένων με άζωτο και θείο ΚΤΑ σε όξινο (Σχήμα 2 αριστερά) και βασικό pH (Σχήμα 2 δεξιά), οι κορυφές κοντά στους 3188 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού -NH, γίνονται πιο ισχυρές σε όξινες συνθήκες, ενώ αντίθετως, η μεγάλη σε ένταση κορυφή στους 1614 cm^{-1} (C=N δόνηση) μειώνεται, κάτι που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην μετατροπή των ομάδων C=NH σε ομάδες C-NH₂ στις ΚΤΑ, καθώς περνάμε από βασικές σε όξινες συνθήκες.



Σχήμα 2. Φάσματα FT-IR. Το σχήμα αριστερά αποτελείται από το φάσμα του αρχικού δείγματος και από τα φάσματα των δειγμάτων που υπέστησαν αλλαγή στις τιμές των pH από 3 έως 6. Το σχήμα δεξιά αποτελείται από το φάσμα του αρχικού δείγματος ΚΤΑ και από τα αντίστοιχα φάσματα των δειγμάτων που υπέστησαν αλλαγή στις τιμές των pH από 7,0 έως 10,0.

Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-Vis).

Η φασματοσκοπία UV-Vis έδειξε ότι στα φάσματα των ΚΤΑ εμφανίζονται δύο κορυφές, ανάλογα με το pH στο οποίο βρίσκονται, με αρκετά μεγάλες μετατοπίσεις στα μέγιστα τους. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται κορυφές κοντά στα 195 nm και 220 nm που αντιστοιχούν σε $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις λόγω των δεσμών C=C και C=N^[6] καθώς επίσης και κορυφή κοντά στα 330 nm που αντιστοιχεί σε $n \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις λόγω του δεσμού C=O. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μεθόδου λαμβάνονται οι παρακάτω απορροφήσεις (Σχήμα 3). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στο δείγμα ΚΤΑ που βρίσκεται σε pH 3,0 παρατηρούνται απορροφήσεις στα 192 nm και 331 nm. Σε pH 3,5 παρατηρούνται κορυφές στα 195 nm και 328 nm. Σε pH 4,0 παρατηρούνται κορυφές στα 196 nm και 329 nm. Σε pH 6,0 παρατηρούνται κορυφές στα 195 nm και 333 nm, ενώ σε ουδέτερο pH 7,0 παρατηρούνται απορροφήσεις στα 201 nm και 331 nm, αντίστοιχα. Όταν οι ΚΤΑ βρίσκονται σε βασικό pH τότε παρατηρούνται οι ακόλουθες απορροφήσεις: στο δείγμα ΚΤΑ που βρίσκεται σε pH 8,0 παρατηρούνται απορροφήσεις στα 222 nm και στα 333 nm, ενώ σε pH 9,0, απορροφήσεις στα 220 nm και στα 330 nm. Τέλος, σε pH 10,0 εμφανίζονται απορροφήσεις στα 221 nm και στα 337 nm. Γενικά βλέπουμε ότι υπάρχει μια μετατόπιση των λ_{\max} των κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shifts) καθώς πηγαίνουμε από όξινο σε βασικό pH, ειδικά όσο αναφορά την $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Πιο συγκεκριμένα, το μέγιστο των απορροφήσεων που αντιστοιχούν στην $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακή μετάπτωση, εμφανίζει μία ανοδική τάση, από τα 192 στα 201 nm καθώς πάμε από όξινο σε ουδέτερο pH και καταλήγει σε ένα λ_{\max} κοντά στα 222 nm σε βασικό pH, επιδεικνύοντας ένα μικρότερο ενεργειακό διάκενο σε όξινο pH. Παρόμοια μετατόπιση, με την αύξηση του pH, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος εμφανίζει και το μέγιστο των κορυφών που αντιστοιχούν στις $n \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, όμως με σαφώς μικρότερες αυξήσεις, από τα 331 nm όταν το pH είναι 3, στα 337 nm σε pH 10.



Σχήμα 3. Απεικόνιση των UV-Vis φασμάτων για τα όξινα και βασικά διαλύματα των ΚΤΑ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά των νοθευμένων με άζωτο και θείο κβαντικών τελειών άνθρακα στις διάφορες αλλαγές των τιμών του pH. Και οι τρεις διαφορετικές φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν έδειξαν ότι το pH επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη δομή και τις οπτικές ιδιότητες των ΚΤΑ. Πιο συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα των PL μετρήσεων έδειξαν ότι το μέγιστο των κορυφών των PL φασμάτων μετατοπίζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shifts) από τα 439 nm στα 450 nm, καθώς η τιμή του pH αυξάνεται από τα 3,0 στα 10,0, αντίστοιχα (διέγερση στα 365 nm), κάτι που πιθανότατα να οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στην σταδιακή αποπρωτονίωση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων των ΚΤΑ και την επακόλουθη ηλεκτροστατικά αρνητική φόρτιση των ΚΤΑ που πιθανώς μετατοπίζει το επίπεδο Fermi.

Επιπροσθέτως, η σύγκριση των FT-IR φασμάτων των νοθευμένων με άζωτο και θείο ΚΤΑ σε όξινο και βασικό pH, έδειξε ότι οι κορυφές κοντά στους 3188 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης του δεσμού -NH, γίνονται πιο ισχυρές σε όξινες συνθήκες, ενώ αντιθέτως, η μεγάλη σε ένταση κορυφή στους 1614 cm^{-1} (C=N δόνηση) μειώνεται, κάτι που κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην μετατροπή των ομάδων C=NH σε ομάδες C-NH₂ στις ΚΤΑ, καθώς περνάμε από βασικές σε όξινες συνθήκες.

Τέλος, η UV-Vis φασματοσκοπία έδειξε ότι υπάρχει μια μετατόπιση των λ_{max} των κορυφών σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (red shifts) καθώς πηγαίνουμε από όξινο σε βασικό pH, ειδικά όσο αναφορά την $\pi \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακή μετάπτωση. Παρόμοια μετατόπιση, με την αύξηση του pH, σε μεγαλύτερα μήκη κύματος εμφανίζει και το μέγιστο των κορυφών που αντιστοιχούν στις $n \rightarrow \pi^*$ ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις, όμως με σαφώς μικρότερες αυξήσεις.

Το χρώμα που εκπέμπουν οι ΚΤΑ μετά από διέγερση στα 365 nm μεταβάλλεται από πράσινο σε μπλε, καθώς μεταβάλλεται το pH από όξινο σε βασικό. Αυτό ίσως οφείλεται στην ύπαρξη των C=N ομάδων στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα, οι οποίες εμφανίζονται σε βασικό pH και είναι πιθανότατα υπεύθυνες για τη μετάβαση του μήκος κύματος εκπομπής από πράσινο σε μπλε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] F.R. Baptista, S.A. Belhout, S. Giordani, S.J. Quinn, Recent developments in carbon nanomaterial sensors, *Chem. Soc. Rev.* 44, 4433–4453 (2015)
- [2] K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E.P. Giannelis, R. Zboril, A.L. Rogach, Carbon dots-Emerging light emitters for bioimaging, cancer therapy and optoelectronics, *Nano Today* 9, 590–603 (2014)
- [3] J.-L. Chen, X.-P. Yan, *Chem. Commun.*, Ionic strength and pH reversible response of visible and near-infrared fluorescence of graphene oxide nanosheets for monitoring the extracellular pH, 47, 3135-3137 (2011)
- [4] R. Jelinek, *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*, Springer, 1-130 (2016)
- [5] S.Y. Lim, W. Shen, Z. Gao, Carbon quantum dots and their applications, *Chem. Soc. Rev.* 44, 362–381 (2015)
- [6] J. Aldana, Y.A. Wang, X. Peng, Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8844–8850 (2001)