



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
«Παράγωγα του φθορογραφενίου και μελέτη των οπτικών τους ιδιοτήτων»

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Μ. ΜΟΥΣΕΛΙΜΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

### Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

- Δρ. Μπουρλίνος Αθανάσιος** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων).
- Δρ. Μπάκας Θωμάς** Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Δούβαλης Αλέξιος** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

### Μέλη Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

- Δρ. Μπουρλίνος Αθανάσιος** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Μπάκας Θωμάς** Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Δούβαλης Αλέξιος** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Δεληγιαννάκης Ιωάννης** Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Καρακασίδης Μιχάλης** Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Γουρλής Δημήτριος** Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- Δρ. Κουρκουμέλης Νικόλαος** Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

## Δημοσιεύσεις:

1. «*Hydrogenated Fluorographene: A 2D Counterpart of Graphane with Enhanced Nonlinear Optical Properties*». The Journal of Physical Chemistry C, 2017. 121(40): p. 22567-22575. Ioannis Papadakis, Zoi Bouza, Stelios Couris, Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Mouselimis, Antonios Kouloumpis, Dimitrios Gournis, Aristides Bakandritsos, Juri Ugolotti, Radek Zboril.
2. «*Dramatic Enhancement of the Nonlinear Optical Response of Hydrogenated Fluorographene: The Effect of Midgap States*». The Journal of Physical Chemistry C, 2018. 122(44): p. 25573-25579. Ioannis Papadakis, Zoi Bouza, Stelios Couris, Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Mouselimis.
3. «*Intrinsic photoluminescence of amine-functionalized graphene derivatives for bioimaging applications*». Applied Materials Today, 2019. 17: p. 112-122. Georgia Potsia, Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Mouselimis, Kateřina Poláková, Nikolaos Chalmpes, Dimitrios Gournis, Sergii Kalytchuk, Ondřej Tomanec, Piotr Błoński, Miroslav Medved', Petr Lazar, Michal Otyepka, Radek Zbořil.

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο για την υπόδειξη του θέματος, καθώς και για την άοκνη καθοδήγηση που μου παρείχε ως ιδανικός μέντορας, όπου με υπομονή και επιμονή δρομολογούσε τη θεωρητική και πειραματική κατάρτισή μου στα άγνωστα μονοπάτια της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και της Χημείας που αφορά την παρασκευή υλικών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής που απαρτίζεται από τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Θωμά Μπάκα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αλέξιο Δούβαλη, αμφότεροι καθηγητές του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την αποδοχή της επίβλεψης της παρούσας προσπάθειας, την εμπιστοσύνη και το φιλικό ενδιαφέρον που επέδειξαν προς το πρόσωπό μου.

Ευχαριστώ τους έτερους Καθηγητές της επταμελούς επιτροπής για την αποδοχή του ορισμού τους ως μέλη συμβουλευτικής επίβλεψης αυτής της διατριβής και τον χρόνο που αφιέρωσαν μελετώντας τη διδακτορική εργασία, και συγκεκριμένα τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Δεληγιαννάκη του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον Καθηγητή κ. Μιχάλη Καρακασιδία και τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Γουρνή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Κουρκουμέλη του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να εκφράσω στους συνεργάτες της ομάδας μου οι οποίοι βοήθησαν στις διεργασίες χαρακτηρισμού των συστημάτων που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, στους Καθηγητές κ. Radek Zboril και κ. Michal Otygerka και στη Διδάκτορα κ. Γεωργία Πότση του Περιφερειακού Κέντρου Προηγμένων Τεχνολογιών και Υλικών του Πανεπιστημίου Palacký της Τσεχίας, στους Διδάκτορες κ. Αντώνιο Κουλουμπή και κ. Νικόλαο Χαλμπέ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, καθώς και στον Καθηγητή κ. Στέλλιο Κουρή, στον Διδάκτορα κ. Ιωάννη Παπαδάκη και την υποψήφια Διδάκτορα Ζωή Μπούζα του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω, για την πολύτιμη στήριξη και ενθάρρυνση που μου προσέφεραν, τους συνεργάτες του στενού μας εργαστηριακού κύκλου (Εργαστήριο Φυσικής Υλικών – Lab. of the Physics of Materials) του τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Φυσικής Υλικών και Επιφανειών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και συγκεκριμένα τον Διδάκτορα κ. Αλέκο Πολύμερο, τον οποίο αν δεν είχα συναντήσει ίσως να μην ακολουθούσα αυτή τη διαδρομή, τον Διδάκτορα κ. Ιωάννη Γεωργίου και τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ελευθέριο Μουζουράκη για τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχαν σε τεχνικές χαρακτηρισμού, και τους υπευθύνους των εργαστηρίων Διδάκτορα κ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου και κ. Παναγιώτη Τριανταφύλλου (ηλεκτρονικό εργαστήριο).

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τη γυναίκα μου Ελένη που με ιδιαίτερη υπομονή με στήριξε όλο αυτό το διάστημα.

## Περίληψη

Το γραφένιο έχει χαρακτηριστεί ως υλικό 'θαύμα' λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζει (μηχανικές, οπτικές, θερμικές, ηλεκτρονικές κ.ά.). Η απουσία όμως ενεργειακού χάσματος ( $E_g \approx 0$ ) δρα αποτρεπτικά για χρήση του γραφενίου ως ημιαγώγιμο υλικό, γι' αυτό και στην προκείμενη έρευνα στοχεύσαμε στη σύνθεση τροποποιημένων γραφενικών υλικών που θα εμφανίζουν οπτικές ιδιότητες κατάλληλες για χρήση σε φωτονικές / οπτοηλεκτρονικές και βιοϊατρικές εφαρμογές.

Η μέθοδος σύνθεσης που επιλέχθηκε βασίστηκε στην τροποποίηση του φθορογραφενίου, ενός στοιχειομετρικού γραφενικού παραγώγου  $[(C_1F_1)_n]$  που ενδείκνυται για ελεγχόμενη σύνθεση ευρέος φάσματος υλικών. Η τροποποίηση του φθορογραφενίου λαμβάνει χώρα με χρήση κατάλληλου τροποποιητή  $X$  μέσω μερικής πυρηνόφιλης υποκατάστασης ατόμων φθορίου ( $C - X$ ), αλλά ταυτόχρονα και μερικής αποφθορίωσης του υποστρώματος, ώστε στο τροποποιημένο γραφενικό παράγωγο να συνυπάρχουν περιοχές  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμού, όπου οι δεύτερες διακατέχονται από προσδεμένες νεοεισερχόμενες ομάδες  $C - X$  και εναπομείναντα άτομα φθορίου ( $C - F$ ).

Στην παρούσα έρευνα συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκαν με διάφορες φασματοσκοπικές, μικροσκοπικές, οπτικές και υπολογιστικές μεθόδους, δύο ειδών παράγωγα: αμινοτροποποιημένα φθορογραφένια και υδρογονωμένο φθορογραφένιο.

Η πρώτη περίπτωση αφορά την τροποποίηση του φθορογραφενίου με αλκυλαμίνες ώστε να προκύψουν υλικά με εγγενή φθορισμό. Συγκεκριμένα, η αντίδραση με δωδεκυλαμίνη και 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία οργανόφιλων και υδρόφιλων φθοριζόντων παραγώγων του γραφενίου αντίστοιχα. Και για τα δύο υλικά, οι υπολογισμοί της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) και τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι οι ιδιότητες εκπομπής φθορισμού εμφανίζονται λόγω των διαφορετικών ενεργειακών χασμάτων που δημιουργήθηκαν με την επιλογή της αλκυλαμίνης.

Οι μετρήσεις κυτταροτοξικότητας σε κύτταρα NIH / 3T3 και HeLa κατέδειξαν υψηλή βιοσυμβατότητα για το αμινοτροποποιημένο υδρόφιλο παράγωγο. Λόγω του εγγενούς φθορισμού, η ποσοτικοποίηση της πρόσληψης από τα κύτταρα και ο εντοπισμός των γραφενικών φυλλιδίων στον ενδοκυττάριο χώρο μπορεί να

πραγματοποιηθεί απευθείας χρησιμοποιώντας τεχνική κυτταρομετρίας ροής (flow cytometry) και απεικόνιση μικροσκοπίας φθορισμού (fluorescence microscopy). Αυτά τα ευρήματα ανοίγουν το δρόμο για την ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας φθοριζόντων υλικών για εφαρμογές σε τομείς όπως η βιοανίχνευση, η βιοϊατρική και η βιοαπεικόνιση.

Η δεύτερη περίπτωση αφορά την τροποποίηση του φθορογραφενίου με υδρογόνο, με στόχο να προκύψει υλικό που θα εμφανίζει σημαντικές μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες τρίτης τάξης (NLO). Η παρουσία του υδρογόνου στο υδρογονωμένο φθορογραφένιο επιβεβαιώθηκε κυρίως με χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR-ATR) και με θερμική βαρυμετρική ανάλυση (TGA) σε συνδυασμό με ανίχνευση των εκλυόμενων αερίων σε φασματογράφο μάζας (EGA-QMS).

Οι μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (NLO) του παραγώγου σε ακετόνη (0,1 mg / mL) μελετήθηκαν σε ορατή (532 nm) και υπέρυθη ακτινοβολία (1064 nm) χρησιμοποιώντας διέγερση λέιζερ 35 ps και 4ns, και συγκρίθηκαν με εκείνες του γραφενίου, οξειδίου του γραφενίου και φθορογραφενίου. Το υδρογονωμένο φθορογραφένιο (CFH) επέδειξε μεγαλύτερη τιμή μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $|\chi|^{(3)}$  σε όλες τις περιπτώσεις. Ειδικά στην ορατή διέγερση στα 35 ps το CFH παρουσίασε μη γραμμική απόκριση μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους από αυτή του γραφενίου, ενώ κατά τη διέγερση υπερύθρων στα 4 ns η μη γραμμική επιδεκτικότητα  $|\chi|^{(3)}$  σημείωσε δραματική αύξηση ( $3 \cdot 10^{-9}$  esu) κατά 1 έως 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από τις τιμές που εμφανίζει οποιοδήποτε νανοϋλικό άνθρακα ( $10^{-13} - 10^{-11}$  esu). Οι τιμές αυτές καθιστούν το υδρογονωμένο φθορογραφένιο κατάλληλο για εφαρμογές laser (οπτικός περιοριστής και προστασία λέιζερ, οπτικός διακόπτης κ.λπ.).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν τη σημασία της φύσης της λειτουργικής ομάδας και του βαθμού τροποποίησης (υδρογόνωσης και φθορίωσης) στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες των γραφενικών υλικών. Είναι πιθανόν η παρουσία των περιοχών τύπου δότη ηλεκτρονίων –π γέφυρας – δέκτη ηλεκτρονίων που δημιουργούνται μέσα στο γραφενικό υπόστρωμα (C – H , π-bridge, C– F) να καταλήγουν σε τέτοιες μεγάλες τιμές μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για την εκλογικευμένη σχεδίαση νέων παραγώγων του γραφενίου με ακόμη μεγαλύτερη μη γραμμική οπτική απόκριση.

## Abstract

Graphene has been described as a 'miracle' material because of its unique properties (mechanical, optical, thermal, electronic, etc.). However, the absence of an energy gap ( $E_g \approx 0$ ) acts as a deterrent to the use of graphene as a semiconductor material. Hence, in this study we aim to synthesize modified graphene materials that will exhibit optical properties suitable for use in photon / optoelectronics and biomedical applications.

The choice of the synthesis method was based on the modification of fluorographene, a stoichiometric graphene derivative  $[(C_1F_1)_n]$  suitable for controlled synthesis of a wide range of materials. Modification of fluorographene occurs using an appropriate modifier X through partial nucleophilic substitution of fluorine atoms (C – X), but at the same time partial defluorination of the substrate, so that the modified graphene derivative has  $sp^2$  and  $sp^3$  hybridization domains, the latter consisting of bound C – X entrapped groups and residual fluorine atoms (C – F).

In the present study we synthesize, characterize and study using various spectroscopic, microscopic, optical and computational methods two types of derivatives: amino-functionalized fluorographene and hydrogenated fluorographene. In the first case, we modify fluorographene with alkylamines in order to produce materials with intrinsic fluorescence. In particular, the reaction with dodecylamine and 1,6-hexamethylenediamine results in the creation of organophilic and hydrophilic graphene fluorescent derivatives respectively. For both materials, Density Functional Theory (DFT) calculations and experimental data show that the fluorescence emission properties appear due to the different energy gaps created by the choice of alkylamine.

Cytotoxicity measurements on NIH / 3T3 and HeLa cells demonstrated high biocompatibility for the hydrophilic derivative. Due to intrinsic fluorescence, quantification of cell uptake and localization of the graphene sheets in the intracellular space can be performed directly using flow cytometry and fluorescence microscopy techniques. These findings pave the way for a new class of fluorescent materials suitable for application in areas such as biodetection, biomedicine and bioimaging.



The second case concerns the modification of fluorographene with hydrogen, with the aim of producing a material that exhibits significant third-order non-linear optical properties (NLO). The presence of hydrogen in hydrogenated fluorographene was mainly confirmed by the use of infrared spectroscopy (IR-ATR) and thermal gravimetric analysis (TGA) in combination with the detection of the released gases in a mass spectrometer (EGA-QMS).

The non-linear optical properties (NLO) of the derivative in acetone (0,1 mg / mL) were investigated at visible (532 nm) and infrared radiation (1064 nm) using 35 ps and 4 ns laser excitation, and compared with those of graphene, graphene oxide and fluorographene. Hydrogenated fluorographene (CFH) exhibited a higher nonlinear third order susceptibility value  $|\chi|^{(3)}$  in all cases. Especially at the visible excitation at 35 ps the CFH exhibited a nonlinear response greater than one order of magnitude than that of graphene, whereas at infrared excitation at 4 ns the nonlinear susceptibility  $|\chi|^{(3)}$  increased dramatically ( $3 \cdot 10^{-9}$  esu) by 1 to 2 orders of magnitude greater than any carbon nanomaterial ( $10^{-13}$  –  $10^{-11}$  esu). Such values make hydrogenated fluorographene a potential material for laser applications (optical limiter and laser protection, optical switch, etc.).

These results reveal the importance of the nature of the functional group and the degree of modification (hydrogenation and fluorination) on the non-linear optical properties of the graphene materials. It is likely that regions with electron donor –  $\pi$ -bridge – electron acceptor type of structure within the graphene substrate (C – H,  $\pi$ -bridge, C – F) result in such large values of third-order nonlinear susceptibility, thus paving the way for a rational design of new graphene derivatives with even higher non-linear optical response.

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

<b>ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΦΘΟΡΟΓΡΑΦΕΝΙΟ ΩΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ</b>	<b>1</b>
1.1 Εισαγωγή .....	1
1.2 Γραφένιο .....	4
1.3 Φθορογραφένιο .....	8
1.4 Σύνθεση φθορογραφενίου.....	14
1.5 Τροποποίηση του φθορογραφενίου .....	17
Βιβλιογραφία .....	22
<b>ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΜΙΝΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΦΘΟΡΟ-ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ - ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΦΘΟΡΙΖΟΥΣΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>25</b>
2.1 Εισαγωγή .....	25
2.2 Φθορισμός .....	28
2.2.1 Φθορισμός στη φύση .....	30
2.2.2 Φθορισμός νανοϋλικών άνθρακα .....	31
2.3 Ανάπτυξη αμινοτροποποιημένων φθορογραφενικών παραγώγων .....	36
2.3.1 Εισαγωγή .....	36
2.3.2 Σύνθεση υλικών .....	42
2.4 Δομικός χαρακτηρισμός αμινο – φθορογραφενικών παραγώγων .....	45
2.4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	45
2.4.2 Οργανόφιλο παράγωγο .....	47
2.4.2.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης – ηλεκτρονική μικροσκοπία	47
2.4.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	49
2.4.2.3 Φασματοσκοπία Raman .....	51
2.4.2.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ .....	52
2.4.3 Υδρόφιλο παράγωγο .....	54
2.4.3.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης – ηλεκτρονική μικροσκοπία	54
2.4.3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	55
2.4.3.3 Φασματοσκοπία Raman .....	56
2.4.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ .....	57
2.4.3.5 Συγκριτική XPS ανάλυση των δειγμάτων .....	59
2.5 Οπτικές ιδιότητες – φθορισμός .....	61
2.5.1 Οργανόφιλο παράγωγο .....	61

2.5.2	Υδρόφιλο παράγωγο .....	63
2.5.3	Διερεύνηση των αποτελεσμάτων φθορισμού .....	65
2.6	Θεωρητικοί υπολογισμοί .....	73
2.6.1	Θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT) .....	73
2.6.2	Λογισμικό προσομοιώσεων – υπολογιστικές παράμετροι .....	78
2.6.3	Αποτελέσματα υπολογισμών DFT .....	80
2.7	In vitro μελέτη της κυτταροτοξικότητας / κυτταρικής απεικόνισης του υδρόφιλου αμινοτροποποιημένου φθορογραφενίου .....	82
2.7.1	Μελέτη της κυτταροτοξικότητας .....	85
2.7.1.1	Μεθοδολογία .....	85
2.7.1.2	Πειραματικά αποτελέσματα κυτταροτοξικότητας .....	88
2.7.2	Μελέτη της κυτταρικής απεικόνισης .....	90
2.7.2.1	Μεθοδολογία .....	90
2.7.2.2	Πειραματικά αποτελέσματα κυτταρικής απεικόνισης .....	91
2.8	Γενικά συμπεράσματα .....	96
	Βιβλιογραφία .....	99
<b>ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΥΔΡΟΓΟΝΩΜΕΝΟ ΦΘΟΡΟΓΡΑΦΕΝΙΟ– ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>		<b>101</b>
3.1	Εισαγωγή .....	101
3.2	Σύνθεση υλικών .....	104
3.3	Δομικός χαρακτηρισμός των υλικών .....	106
3.3.1	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης .....	106
3.3.2	Φασματοσκοπία υπερύθρου .....	108
3.3.3	Φασματοσκοπία Raman .....	110
3.3.4	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X .....	110
3.3.5	Θερμοσταθμική ανάλυση και ανάλυση εκλυομένων αερίων μέσω φασματομετρίας μάζας .....	114
3.4	Μη γραμμική οπτική (NLO) .....	117
3.4.1	Εισαγωγή .....	117
3.4.2	Η κυματική εξίσωση για μη γραμμικά υλικά .....	119
3.4.3	Μη γραμμικότητα τρίτης τάξης .....	120
3.4.4	Πόλωση τρίτης τάξης .....	121
3.4.5	Γένεση τρίτης αρμονικής .....	122

3.4.6	Μη γραμμικός δείκτης διάθλασης .....	123
3.4.7	Αυτο-εστίαση και αυτο-απο-εστίαση .....	124
3.4.8	Οπτικά επαγόμενο φαινόμενο Kerr .....	126
3.4.9	Κορέσιμη και ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση .....	127
3.4.10	Οπτικός περιοριστής .....	131
3.4.11	Μηχανισμοί που συνεισφέρουν στον μη γραμμικό δείκτη διάθλασης .....	133
3.5	Πειραματικά αποτελέσματα NLO συμπεριφοράς .....	137
3.5.1	Μετρήσεις υπό διέγερση 35 ps .....	139
3.5.2	Μετρήσεις υπό διέγερση 4 ns .....	143
3.6	Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	145
3.6.1	Διέγερση υπό 35 ps .....	145
3.6.2	Διέγερση υπό 4 ns .....	148
3.7	Γενικά συμπεράσματα .....	153
	Βιβλιογραφία .....	155
	<b>ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ</b> .....	157
4.1	Θερμική ανάλυση .....	157
4.2	Φασματομετρία μάζας (MS) .....	159
4.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) .....	161
4.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) .....	163
4.5	Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) .....	165
4.6	Φασματοσκοπία Raman .....	166
4.7	Φασματοσκοπία υπερώθρου (IR) .....	171
4.8	Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV– Vis) .....	179
4.9	Φασματοσκοπία φθορισμού .....	183
4.10	Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS) .....	189
4.11	Τεχνική z – scan .....	194
4.11.1	“Closed aperture” z – scan (CA z – scan) .....	195
4.11.2	“Open aperture” z – scan (OA z – scan) .....	200
4.11.3	“Divided” z – scan .....	203
4.11.4	Η τεχνική z – scan με “top hat” δέσμες .....	204
	Βιβλιογραφία .....	207

# ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΤΟ ΦΘΟΡΟΓΡΑΦΕΝΙΟ ΩΣ ΕΝΔΙΑΜΕΣΟ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

## 1.1 Εισαγωγή

Μετά την πρώτη απομόνωση του γραφενίου (graphene) το 2004 απ' τους Geim A. και Novoselov K. (Νόμπελ Φυσικής – 2010), έγιναν αξιόλογες προσπάθειες για να κατανοηθούν οι μοναδικές ιδιότητές του (μηχανικές, ηλεκτρικές, οπτικές κ.ά.), ενώ συν τω χρόνω έγινε αντιληπτό ότι το γραφένιο υποσχόταν ένα ευρύ χαρτοφυλάκιο τεχνικών εφαρμογών, όπως ελαφριές, λεπτές και εύκαμπτες οθόνες απεικόνισης, βαλλιστικά τρανζίστορ, φωτοευαίσθητα τρανζίστορ, οργανικά φωτοβολταϊκά κ.λπ.

Ωστόσο, οι πρακτικές εφαρμογές του γραφενίου περιορίζονται λόγω της ύπαρξης ιδιοτήτων που σε κάποιες περιπτώσεις θεωρούνται ως μειονέκτημα, όπως η εκτεταμένη π – συζυγία (bulk  $sp^2$  domains), η ύπαρξη μηδενικού ενεργειακού χάσματος μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας ή η έλλειψη πολικών ομάδων, ώστε να μη μπορεί να χρησιμοποιηθεί π. χ. σε οπτοηλεκτρονικές τεχνολογίες σαν ημιαγωγός ή να διασπαρθεί σε υδατικές διασπορές λόγω της υδροφοβικότητας που εμφανίζει.

Ένας αποτελεσματικός τρόπος εξάλειψης αυτής της συμπεριφοράς είναι η χρήση ομοιοπολικά τροποποιημένων παραγώγων του γραφενίου, όπου συγκεκριμένα άτομα ή λειτουργικές ομάδες ατόμων συνδέονται ομοιοπολικά στο ανθρακικό δισδιάστατο υπόστρωμα μεταλλάσσοντας τις φυσικοχημικές και βιοχημικές ιδιότητες του γραφενίου. Μερικά σημαντικά ομοιοπολικά τροποποιημένα παράγωγα του γραφενίου είναι το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide – GO), το υδρογονωμένο γραφένιο ή γραφάνιο (graphane) και το φθορογραφένιο (fluorographene).

Ειδικά το οξειδίο του γραφενίου και το φθορογραφένιο θεωρούνται μοναδικά υποστρώματα που επιδέχονται περαιτέρω τροποποίηση, οδηγώντας στη δημιουργία νέων σύνθετων δισδιάστατων υλικών κατάλληλων για ενδιαφέρουσες εφαρμογές. Συγκεκριμένα μπορούν να τροποποιηθούν με διάφορες λειτουργικές ομάδες (π.χ. – Cl, –I, –SH, –OH, –CN κ.λπ.), προσφέροντας στο υβριδοποιημένο γραφένιο περαιτέρω περιθώρια συντονισμού του ενεργειακού χάσματος και εισάγοντας νέες

ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες, καθώς και δυνατότητα ανίχνευσης ουσιών του περιβάλλοντος.

Σχεδόν αμέσως μετά την ανακοίνωση της απομόνωσης του γραφενίου, το οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως υπόστρωμα για την δημιουργία νέων υλικών, οδηγώντας σε πληθώρα υβριδοποιημένων ανθρακικών δισδιάστατων ουσιών που διακατέχονται από νέα χαρακτηριστικά. Το κύριο όμως μειονέκτημα της προσέγγισης αυτής έγκειται στο γεγονός ότι το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα μη-στοιχειομετρικό παράγωγο του γραφενίου, το οποίο εμφανίζει σημαντικές πλεγματικές ατέλειες, ελλιπώς καθορισμένη δομή (ill-defined structure) και μεταβαλλόμενη στοιχειομετρία / δομή που εξαρτάται από τη μέθοδο σύνθεσής του.

Προς αυτή την κατεύθυνση το φθορογραφένιο πλεονεκτεί εξαιτίας της καλά καθορισμένης δομής του, απόρροια της πλήρους στοιχειομετρίας του, όπου τα άτομα άνθρακα του δισδιάστατου ανθρακικού πλέγματος μέσω  $sp^3$  υβριδισμού συνδέονται ομοιοπολικά με άτομα φθορίου σε αναλογία 1 : 1 (περιφερειακά του υποστρώματος λαμβάνει χώρα υπέρβαση της στοιχειομετρικής αναλογίας λόγω της δυνατότητας δημιουργίας δεσμών  $-CF_2-$ ,  $-CF_3$ ). Εφόσον το φθορογραφένιο αποτελεί στοιχειομετρικό παράγωγο του γραφενίου και σε συνδυασμό με την πλούσια χημική συμπεριφορά του, καθίσταται ελκυστικότερη πρώτη ύλη στη χημεία του γραφενίου. Η χρήση του φθορογραφενίου ως υπόστρωμα στοχευμένης τροποποίησης του γραφενίου δεν ακολούθησε τους ρυθμούς αξιοποίησης του οξειδίου του γραφενίου, γι' αυτό και υπόσχεται την ύπαρξη ενός ευρέος πεδίου νέων δισδιάστατων φθοριωμένων γραφενικών παραγώγων, υλικών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες κυρίως για χρήση σε φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές τεχνολογίες.

Η τροποποίηση του φθορογραφενίου λαμβάνει χώρα μέσω μερικής πυρηνόφιλης υποκατάστασης των ατόμων φθορίου από νεοεισαγόμενες πυρηνόφιλες ομάδες (π.χ. αμίνες), αλλά ταυτόχρονα και μέσω μερικής αποφθορίωσης δια μερικής αναγωγής των ατόμων άνθρακα από την πυρηνόφιλη ομάδα (π.χ. οι αμίνες παρουσιάζουν αναγωγική δράση) προς σχηματισμό  $sp^2$  νανο-περιοχών. Το τελικό παράγωγο επιδεικνύει ιδιότητες που του προσάπτουν η συνύπαρξη των προσδεμένων τροποποιητών και εναπομενοντών ατόμων φθορίου. Ταυτόχρονα η δημιουργία των μικροπεριοχών  $sp^2$  υβριδισμού μειώνει το αυξημένο ενεργειακό

χάσμα που εμφανίζει το φθορογραφένιο (3 – 4 eV) σε τιμές που χαρακτηρίζουν τα ημιαγώγιμα υλικά, διασφαλίζοντας έτσι τη δημιουργία ή την ενίσχυση φαινομένων που απαιτούν κυρίως διεγέρσεις π – ηλεκτρονίων, όπως μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, φθορισμός κ.λπ. Εν τέλει τα ανακατασκευασμένα παράγωγα του γραφενίου εμφανίζουν ιδιότητες οι οποίες δεν εκδηλώνονται από το ίδιο το γραφένιο ή το φθορογραφένιο. Προφανώς, ο τύπος και ο βαθμός τροποποίησης του φθορογραφενίου παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αποκάλυψη νέων παραμέτρων των υβριδοποιημένων παραγώγων.

Η ευκολία με την οποία μπορεί να τροποποιηθεί το φθορογραφένιο, διαδικασία που μπορεί να επιτευχθεί σε ένα απλό εργαστήριο, καθώς και το μικρό βάθος που έχει διεισδύσει η έρευνα στο συγκεκριμένο πεδίο αφήνοντας χώρο για την ανακάλυψη νέων γραφενικών υλικών, μας ώθησαν να ασχοληθούμε με τη σύνθεση παραγώγων του φθορογραφενίου και τη μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, στην παρούσα έρευνα χρησιμοποιήθηκαν, όσον αφορά το είδος του τροποποιητή, δύο διαφορετικές προσεγγίσεις τροποποίησης του φθορογραφενίου.

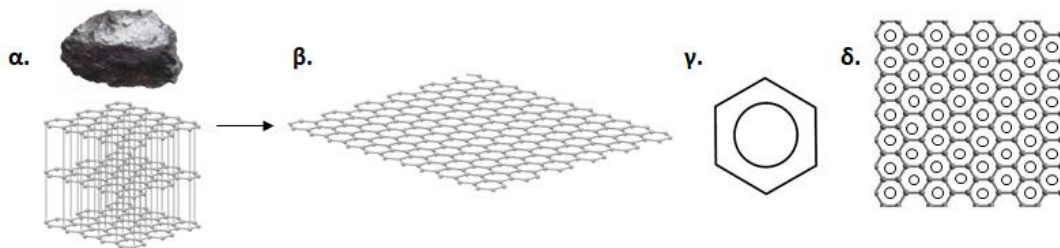
Στην πρώτη περίπτωση ως τροποποιητές χρησιμοποιήθηκαν οργανικές αμίνες με στόχο να διαδραματίσουν ρόλο αυξόχρωμων ομάδων, ώστε να ενισχύσουν στο γραφενικό παράγωγο τον φθορισμό που υπόσχονταν η δημιουργία κατάλληλου ενεργειακού χάσματος και η ύπαρξη μικροπεριοχών π - συζυγίας, ενώ τα εναπομείναντα άτομα φθορίου θα παρείχαν την απαραίτητη φωτοσταθερότητα που απαιτείται στις φθορίζουσες χρωστικές μοριακές δομές. Παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικά αμινο-παράγωγα φθορογραφενίου, ένα οργανόφιλο και ένα υδρόφιλο. Για την παρασκευή οργανόφιλων παραγώγων (διασπορά σε οργανικούς διαλύτες) χρησιμοποιήθηκε ως τροποποιητής δωδεκυλαμίνη, ενώ για την παρασκευή υδρόφιλων παραγώγων (διασπορά σε νερό) χρησιμοποιήθηκε η μερικώς πρωτονιωμένη 1,6 – εξαμεθυλενοδιαμίνη.

Στη δεύτερη περίπτωση ως τροποποιητής χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο (H<sup>+</sup>) με στόχο οι δημιουργηθέντες δεσμοί C – H να δράσουν ως δότες ηλεκτρονίων ενώ οι εναπομείνουσες ομάδες C – F ως δέκτες ηλεκτρονίων. Ταυτόχρονα η παρουσία νανο-περιοχών sp<sup>2</sup> υβριδισμού θα καθιστά αγώγιμα συνδέσιμες τις δύο προηγούμενες περιοχές διαφορετικής πολικότητας (περιοχές C – H και C – F), ώστε στο πλέγμα να

δημιουργηθούν μικροδομές που ακολουθούν το μοντέλο ενός κλασικού χρωμοφόρου μεταφοράς φορτίου του τύπου δότη – π γέφυρας – δέκτη (donor – π bridge – acceptor), εμπλουτίζοντας το υπόστρωμα με σημαντικό αριθμό διπολικών ροπών και προσδίδοντας ενισχυμένη μη γραμμική οπτική απόκριση (nonlinear optics – NLO) τρίτης τάξης.

## 1.2 Γραφένιο

Το μητρικό υπόστρωμα του φθορογραφενίου είναι το γραφένιο, όπου το δεύτερο αποτελεί τη δομική μονάδα του γραφίτη. Ο γραφίτης (graphite) είναι φυσική αλλοτροπική μορφή του άνθρακα κρυσταλλικής δομής αποτελούμενης από επίπεδα φύλλα στρωματικής διάταξης (εικ. 1.1-α). Το κάθε φύλλο του γραφίτη ονομάζεται γραφένιο (graphene) και αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε δισδιάστατη δομή (εικ. 1.1-β), πάχους ενός μόνο ατόμου, όπου τα άτομα άνθρακα μέσω υβριδισμού  $sp^2$  συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς διατασσόμενα σε βενζολικούς εξαγωνικούς δακτυλίους (benzene) (εικ. 1.1-γ), όπως παρατηρείται και στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs) (εικ. 1.1-δ). Τα παράλληλα φύλλα γραφενίου στον γραφίτη συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, γι' αυτό και είναι εύκολη η διαμήκης αποκόλλησή τους, ιδιότητα που αξιοποιείται κατά τη χρήση του γραφίτη σαν υλικό σε μολύβια, όπου όταν ο γραφίτης πιέζεται, κατά την ολίσθηση της μύτης του μολυβιού πάνω σε χαρτί, αφήνει φυλλίδια γραφενίου που εμφανίζονται σαν ίχνος γραφής.



Εικ. 1.1. α) Γραφίτης ο οποίος αποτελείται από παράλληλα φύλλα γραφενίου, β) γραφένιο, δισδιάστατη δομή πάχους ενός μόνο ατόμου, όπου τα άτομα άνθρακα συνδέονται με υβριδισμό  $sp^2$ , γ) βενζολικός δακτύλιος, δ) πολυκυκλικός αρωματικός υδρογονάνθρακας.

Η ακτίνα Van der Waals του ατόμου του άνθρακα είναι  $R_C \sim 0,17$  nm και εφόσον το γραφένιο αποτελείται από μονοστρωματική διάταξη ατόμων άνθρακα, το θεωρητικό



πάχος του  $t$  (thickness) είναι ίσο με το άθροισμα δύο ακτίνων Van der Waals ενός ατόμου του πλέγματος, οι οποίες εκτείνονται κάθετα εκτός επιπέδου από τις δύο πλευρές του φύλλου του γραφενίου, δηλ.  $t \approx 2 \cdot R_c = 0,34 \text{ nm}$  (εικ. 1.2-α,β). Στον γραφίτη τα παράλληλα φύλλα γραφενίου συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals. Η απόσταση που απέχουν δύο διπλανά στρώματα γραφενίου είναι ίση με το πάχος του ενός φύλλου γραφενίου, αφού αυτή ισούται με το άθροισμα των μηκών των ακτίνων Van der Waals δύο αντικριστών ατόμων άνθρακα γειτονικών στρωματικών επιπέδων, δηλ.  $d = 2 \cdot R_c \sim 0,34 \text{ nm}$  (εικ. 1.2-β).



Εικ. 1.2. α) Το άτομο του άνθρακα εμφανίζει ακτίνα Van der Waals ίση με  $R_c \sim 0,17 \text{ nm}$ , β) το θεωρητικό πάχος του γραφενίου καθώς και η απόσταση των φύλλων γραφενίου στον γραφίτη ισούται με  $\sim 0,34 \text{ nm}$  ( $0,17 + 0,17 = 0,34$ ), γ) η περίθλαση ακτίνων X του γραφίτη δίνει γωνία μέγιστης συμβολής  $2 \cdot \theta = 26^\circ$ .

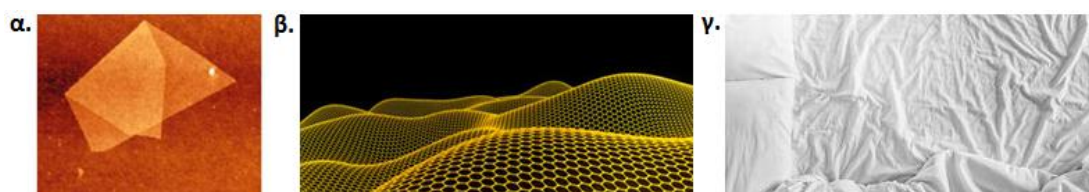
Έμμεσα αυτό επιβεβαιώνεται μέσω της ανάλυσης του γραφίτη με περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD), όπου με χρήση περιθλασίμετρου που παράγει ακτίνες X μήκους κύματος  $0,154 \text{ nm}$  (υλικό ανόδου χαλκός Cu) παρατηρείται γωνία μέγιστης συμβολής σε  $2 \cdot \theta = 26^\circ$  ( $\theta = 13^\circ$ ) (εικ. 1-2-γ). Με χρήση του νόμου του Bragg προκύπτει:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = \lambda \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} = \frac{0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 13^\circ} \approx 0,34 \text{ nm}$$

δηλαδή τα πλεγματικά επίπεδα της κρυσταλλικής δομής του γραφίτη απέχουν απόσταση  $d = 0,34 \text{ nm}$ , τιμή που ισούται με το θεωρητικό πάχος του γραφενίου.

Η άμεση μέτρηση όμως του πάχους  $t$  φύλλου γραφενίου μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscopy – AFM), εξάγει μεγαλύτερες τιμές από το θεωρητικό πάχος των  $0,34 \text{ nm}$ , οι οποίες κυμαίνονται από  $0,5$  έως  $2,5 \text{ nm}$ , τιμές που συμπίπτουν με αυτές που ανέφεραν οι Geim – Novoselof<sup>[1]</sup>. Οι αυξημένες τιμές που παρέχουν οι πειραματικές μετρήσεις σε σχέση με το θεωρητικά αναμενόμενο πάχος του γραφενίου, οφείλεται πιθανόν στη διακριτική ικανότητα των οργάνων μέτρησης, αλλά και στο γεγονός ότι το φύλλο του γραφενίου δεν είναι εντελώς επίπεδο, αλλά παρουσιάζει κυματώσεις, ρυτιδώσεις και διπλώματα (εικ. 1.3-α,β),

ομοιάζοντας με ένα ακατάστατο σεντόνι πάνω σε ένα ατακτοποίητο κρεβάτι (εικ. 1.3-γ). Οι κυματώσεις που εμφανίζει το γραφένιο είναι πιθανότατα η αιτία που παρουσιάζεται θερμοδυναμικά σταθερό<sup>[2]</sup>, διότι η κυματική παραμόρφωση της επιφάνειάς του καταστέλλει τη θερμική ενέργεια των δονήσεων του πλέγματος, αποθηκεύοντάς την σε ελαστική ενέργεια, ώστε σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των φύλλων γραφενίου και τους ισχυρούς ενδοατομικούς δεσμούς να αποφεύγεται η διάσπασή του ακόμη και σε αυξημένη θερμοκρασία.



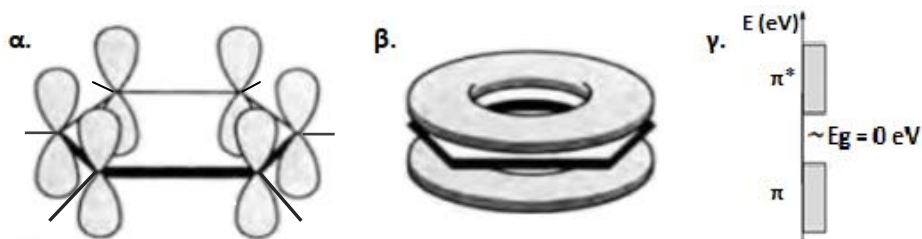
Εικ. 1.3. α) Απεικόνιση μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) φύλλου γραφενίου σε υπόστρωμα Si / SiO<sub>2</sub> το οποίο εμφανίζει αναδίπλωση, β) αναπαράσταση γραφενίου όπου διακρίνονται κυματισμοί στην επιφάνειά του, γ) τσαλακωμένο σεντόνι σε κρεβάτι που προσομοιάζει φύλλο γραφενίου.

Το γραφένιο εμφανίζει ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες και συνάμα εντυπωσιακές, ιδιότητες για τις οποίες χαρακτηρίστηκε ως υλικό θαύμα. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στις βασικότερες αυτών.

**Μηχανικές - θερμικές ιδιότητες:** τα άτομα άνθρακα στο γραφένιο διατάσσονται σε βενζολικούς εξαγωνικούς δακτυλίους εμφανίζοντας sp<sup>2</sup> υβριδισμό, όπου κάθε άτομο συνδέεται με τρεις σ και έναν π δεσμό με τρία γειτονικά του άτομα (εικ. 1.4-α), με αποτέλεσμα να εμφανίζει υψηλές τιμές μηχανικής αντοχής. Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) έδειξε για το γραφένιο πολύ μεγάλη αντοχή στη θραύση με τιμή περίπου 40 N / m<sup>2</sup><sup>[3]</sup>, τιμή που αντιστοιχεί σε μέτρο ελαστικότητας του Young ~ 1 TPa<sup>[4]</sup>. Ταυτόχρονα το γραφένιο εμφανίζεται εξαιρετικά ελαφρύ (0,77 mg / m<sup>2</sup>), πολύ ελαστικό (ελαστική σταθερά 1 - 5 N / m)<sup>[5]</sup> και με υψηλή θερμική αγωγιμότητα [k ≈ 5000 W/(m·K)]<sup>[3]</sup>, τιμή που είναι πολύ μεγαλύτερη μάλιστα και από τη θερμική αγωγιμότητα του χαλκού [k ≈ 400 W/(m·K)], ενός από τα πλέον αγωγιμα μέταλλα.

**Ηλεκτρονικές ιδιότητες:** οι συγκεκριμένες ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στα ηλεκτρόνια των π δεσμών των ατόμων άνθρακα. Σε κάθε εξαγωνικό βενζολικό δακτύλιο του γραφενίου υπάρχουν έξι p<sub>z</sub> ανυβριδοποίητα ατομικά τροχιακά, κάθετα στην επίπεδη δομή του δακτυλίου, ένα ανά άτομο άνθρακα (εικ. 1.4-α). Τα ατομικά

τροχιακά  $p_z$  επικαλύπτονται πλευρικά δημιουργώντας  $\pi$  και  $\pi^*$  δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό  $\pi$  - νέφους απεντοπισμένων ηλεκτρονίων που μπορούν να κινηθούν παράλληλα στην επιφάνεια του φύλλου (εικ. 1.4-β). Στο σύνολο των ατόμων άνθρακα του γραφενίου, τα  $\pi$  και  $\pi^*$  δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά σχηματίζουν συνεχείς ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αντίστοιχα, όπου το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  μεταξύ των δύο ζωνών εμφανίζεται σχεδόν μηδενικό (εικ. 1.4-γ) εξαιτίας της εκτεταμένης  $\pi$  - συζυγίας που δημιουργείται, αλλά ειδικά στο γραφένιο, και λόγω των ιδιαίτερων κβαντικών φαινομένων που εμφανίζει (π.χ. σημεία Dirac της 1<sup>ης</sup> ζώνης Brilluin)<sup>[3]</sup>. Έτσι το γραφένιο παρουσιάζεται σαν ημιαγωγός μηδενικού ενεργειακού χάσματος. Σε καλής ποιότητας φύλλα γραφενίου, απουσίας ατελειών και προσμείξεων, η κινητικότητα των φορέων φορτίου θεωρητικά μπορεί να ανέλθει σε τιμές  $\mu \sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[3]</sup> με συγκέντρωση φορτίων  $n \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ( $n$  = αριθμός φορέων φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας). Οι δε πειραματικές μετρήσεις της ειδικής αγωγιμότητας φύλλων γραφενίου καλής ποιότητας δίνουν τιμές τάξεως  $\sigma \sim 10^5 \text{ S/m}$ .



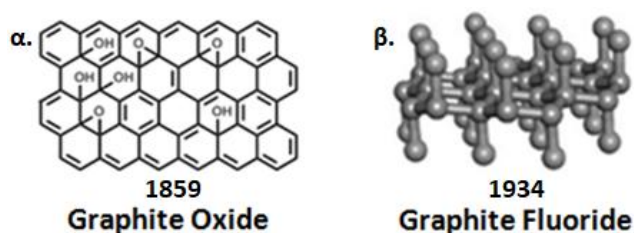
Εικ. 1.4. α) Σε κάθε εξαγωνικό βενζολικό δακτύλιο του γραφενίου υπάρχουν έξι ανυβριδοποιητά  $p_z$  ατομικά τροχιακά κάθετα στο επίπεδο του δακτυλίου όπου παράλληλα επικαλυπτόμενα σχηματίζουν  $\pi$  δεσμούς, β)  $\pi$  - νέφος ηλεκτρονίων πάνω στην επιφάνεια του γραφενίου, γ) το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας στο γραφένιο είναι σχεδόν μηδενικό.

Οπτικές ιδιότητες: το γραφένιο απορροφά το 2,3 % της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό, ώστε αν και είναι δισδιάστατο υλικό, ατομικού πάχους, να καθίσταται ευδιάκριτο (εικ. 1.3-α). Το μέγεθος της απορρόφησης ισούται με  $\pi \cdot \alpha$ , όπου  $\alpha$  είναι η θεμελιώδης αδιάστατη φυσική σταθερά της λεπτής υφής ( $\alpha \approx 1 / 137$ ).

### 1.3 Φθορογραφένιο

Τα βασικά ομοιοπολικά παράγωγα του γραφίτη είναι το οξείδιο του γραφίτη και ο φθοριωμένος γραφίτης.

Γνωστότερο βέβαια αλλά και ευρέως χρησιμοποιούμενο παράγωγο είναι το οξείδιο του γραφίτη το οποίο παρασκευάζεται μέσω οξείδωσης του γραφίτη δια της ενσωμάτωσης οξυγονούχων ατόμων/ομάδων (π.χ.  $-O-$ ,  $=O$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ) στα στρωματικά επίπεδα του ανθρακικού πλέγματος (εικ. 1.5-α). Το οξείδιο του γραφίτη παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1859 από τον Βρετανό χημικό B.C. Brodie<sup>[6]</sup> από σκόνη γραφίτη με χρήση των οξειδωτικών  $KClO_3$  και  $HNO_3$ . Η τεχνική οξείδωσης στη συνέχεια τελειοποιήθηκε, κυρίως τα επόμενα 100 χρόνια, ανεξάρτητα, από τους Staudenmaier<sup>[7]</sup>, Hummers και Offeman<sup>[8]</sup> που χρησιμοποίησαν σαν μείγμα οξειδωτικών τις ουσίες  $KMnO_4$  και  $H_2SO_4$ , ενώ σήμερα οι βασικότερες μέθοδοι οξείδωσης του γραφίτη βασίζονται στις τεχνικές εκείνης της εποχής. Το οξείδιο του γραφίτη μέσω της αποφυλλοποίησής του χρησιμοποιείται και για την παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου (GO) (εικ. 1.5-α).



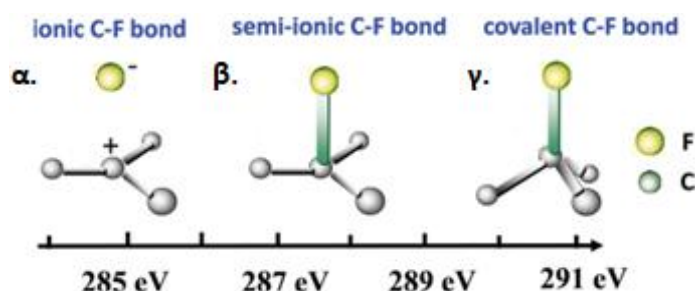
Εικ. 1.5. α) Προτεινόμενη δομή του οξειδίου του γραφίτη (μοντέλο Lerf – Klinowski), β) δομή του φθοριωμένου γραφίτη.

Όσον αφορά τον φθορογραφίτη, η πρώτη προσπάθεια σύνθεσής του έλαβε χώρα το 1934 (Ruff O. et al.)<sup>[9]</sup> μέσω φθορίωσης του γραφίτη (εικ. 1.5-β) και συγκεκριμένα δια θερμικής επεξεργασίας σκόνης γραφίτη με αέριο φθόριο σε ειδικό κλίβανο, σε θερμοκρασίες  $350 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιεί άμεσα το ιδιαίτερα τοξικό και διαβρωτικό αέριο φθόριο, γι' αυτό και τα επόμενα χρόνια ανακαλύφθηκαν και άλλες σχετικά ακίνδυνες τεχνικές, όπως η στερεά σύνθεση φθορογραφίτη, όπου μια φθοριούχος πολυμερής ουσία (π.χ. τετραφθοροαιθυλένιο  $C_2F_4$ , εξαφθοροπροπυλένιο  $C_3F_6$ , βινυλοφθορίδιο  $CH_2=CHF$ ) αναμιγνύεται με γραφίτη υπό αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες  $300$

°C έως 600 °C, καθώς και η ηλεκτρολυτική σύνθεση, όπου ο γραφίτης ηλεκτρολύεται σε άνυδρο φθορικό οξύ (HFO<sub>3</sub>)<sup>[10]</sup>.

Κατά τη φθορίωση του γραφίτη τα άτομα φθορίου προσδένονται στα γραφενικά επίπεδα συνδεδεμένα ομοιοπολικά με τα άτομα άνθρακα. Στα σημεία πρόσδεσης αίρεται η π συζυγία του γραφενικού υποστρώματος διότι τα άτομα άνθρακα μετατρέπουν τον υβριδισμό τους από  $sp^2$  σε  $sp^3$ , ώστε να μπορούν να συνδεθούν ομοιοπολικά με σ δεσμό με τα άτομα φθορίου.

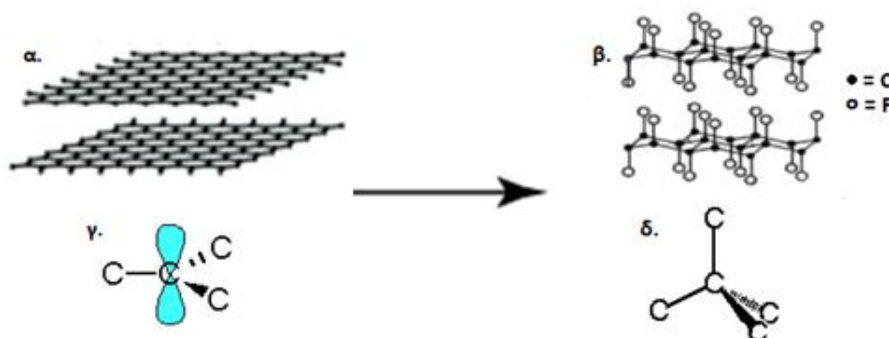
Στον φθορογραφίτη συνυπάρχουν στο ανθρακικό υπόστρωμα δεσμοί C – F που εμφανίζουν φύση από καθαρά ομοιοπολική (εικ. 1.6-γ), μέχρι ημιοντική ή πλήρως ιοντική<sup>[11]</sup> (εικ. 1.6-α,β). Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις τα άτομα φθορίου συνδέονται με άτομα άνθρακα του υποστρώματος, όπου τα δεύτερα συνεχίζουν να διατηρούν τον  $sp^2$  υβριδισμό τους, χωρίς όμως να σχηματίζουν π δεσμό με γειτονικά άτομα του πλέγματος, με αποτέλεσμα να εκλείπει η εμφάνιση π συζυγίας. Συγκεκριμένα το μονήρες ηλεκτρόνιο του ανυβριδοποίητου p ατομικού τροχιακού ενός ατόμου άνθρακα με υβριδισμό  $sp^2$ , είτε συζευγνύεται με το μονήρες ηλεκτρόνιο του ατόμου φθορίου σχηματίζοντας σ ομοιοπολικό δεσμό, παρέχοντας έτσι την ημι-ιοντική σύνδεση (εικ. 1.6-β), είτε προσλαμβάνεται πλήρως από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του φθορίου, με αποτέλεσμα το άτομο του άνθρακα να συνδέεται μέσω ηλεκτροστατικής έλξης με το άτομο φθορίου ( $C^{\delta+} - F^{\delta-}$ ), δίνοντας δεσμό ιοντικής φύσεως (εικ. 1.6-α).



Εικ. 1.6. α) Φάσμα XPS φθορογραφενίου που αντιστοιχεί σε συνιστώσες της κορυφής C1s του δεσμού C – F. Η διαφοροποίηση στις ενέργειες των εξαγόμενων φωτοηλεκτρονίων C1s δηλώνει ότι τα άτομα άνθρακα συνδέονται με τα άτομα του φθορίου με τρεις τρόπους: α) ιοντικό δεσμό, β) ημι-ιοντικό δεσμό, γ) ομοιοπολικό δεσμό.

Όπως το γραφένιο αποτελεί τη δομική μονάδα του γραφίτη (εικ. 1.7-α), έτσι και το φθορογραφένιο αντιστοιχεί στη δομική μονάδα του φθορωμένου γραφίτη (εικ. 1.7-β). Στην περίπτωση του πλήρως φθορωμένου γραφενίου (αν οι δεσμοί C – F είναι

καθαρά ομοιοπολικής φύσεως) όλα τα άτομα άνθρακα επιδεικνύουν  $sp^3$  υβριδισμό, σε αντίθεση με το αμιγές ανθρακικό πλέγμα του γραφενίου που εμφανίζει  $sp^2$  υβριδισμό. Βέβαια, ενώ τα γραφενικά πλέγματα εμφανίζουν επίπεδη δομή (εικ. 1.7-α) λόγω της τριγωνικής γεωμετρίας του  $sp^2$  υβριδισμού που επιδεικνύουν τα άτομα άνθρακα (εικ. 1.7-γ), στα φύλλα φθορογραφενίου τα άτομα άνθρακα προεξέχουν από το οριζόντιο επίπεδο εμφανίζοντας τεθλασμένη διευθέτηση (εικ. 1.7-β) εξαιτίας της τετραεδρικής διάταξης που επιτάσσει ο  $sp^3$  υβριδισμός (εικ. 1.7-δ).



Εικ. 1.7. α) Παράλληλα γραφενικά επίπεδα δομούν τον γραφίτη, β) αντίστοιχα, τα φθορογραφενικά πλέγματα συνθέτουν τον φθορογραφίτη, γ) επίπεδη τριγωνική διάταξη  $sp^2$  υβριδισμού ατόμου άνθρακα, δ) τρισδιάστατη τετραεδρική διάταξη  $sp^3$  υβριδισμού ατόμου άνθρακα.

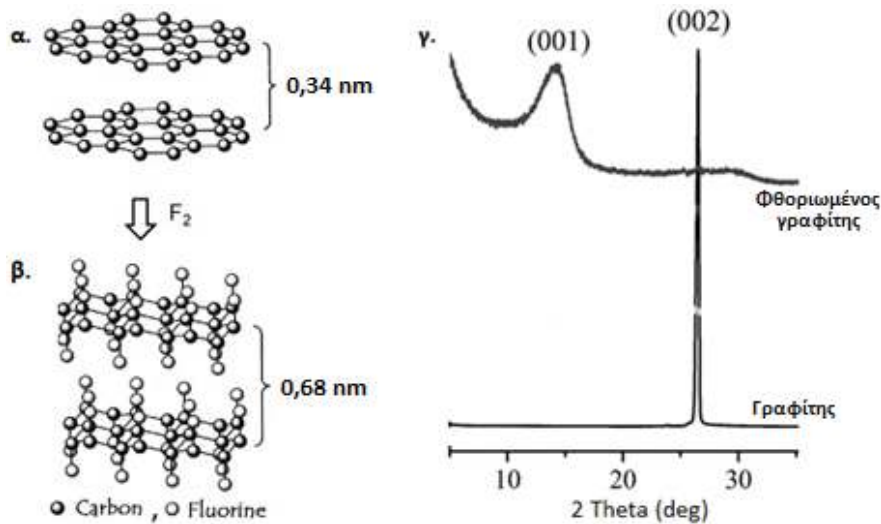
Η εισαγωγή των ατόμων φθορίου ενδιάμεσα στα γραφενικά φύλλα και η πρόσδεσή τους στα άτομα άνθρακα του υποστρώματος έχει ως αποτέλεσμα την προέκτασή τους εκατέρωθεν του ανθρακικού πλέγματος, ώστε να αυξάνονται οι ενδοστρωματικές αποστάσεις του φθοριωμένου γραφίτη (εικ. 1.8-β). Έμμεση παρατήρηση αυτού του χαρακτηριστικού διαπιστώνεται με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X του φθοριωμένου γραφίτη, όπου η ανάκλαση μέγιστης συμβολής στα βασικά πλεγματικά επίπεδα με δείκτες Miller 001 εντοπίζεται σε γωνία  $2\theta \approx 13^\circ$  ( $\theta = 6,5^\circ$ ) (εικ. 1.8-γ). Αντικαθιστώντας στον νόμο του Bragg τη γωνία ανάκλασης  $\theta$ , προκύπτει για την ενδοστρωματική απόσταση του φθοριωμένου γραφίτη:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = \lambda \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta} = \frac{0,154 \text{ nm}}{2 \cdot \sin 6,5^\circ} \approx 0,68 \text{ nm}$$

όπου αυτή η τιμή αντιστοιχεί και στο πάχος του μονοστρωματικού φθορογραφενίου<sup>[12]</sup>.

Αντιθέτως, στον γραφίτη που η ενδοστρωματική απόσταση των γραφενικών στρωμάτων απαντάται στα 0,34 nm (εικ. 1.8-α), η γωνία μέγιστης συμβολής που παρατηρείται κατά την ανάκλαση στα βασικά επίπεδα (δείκτες Miller 002) ανέρχεται

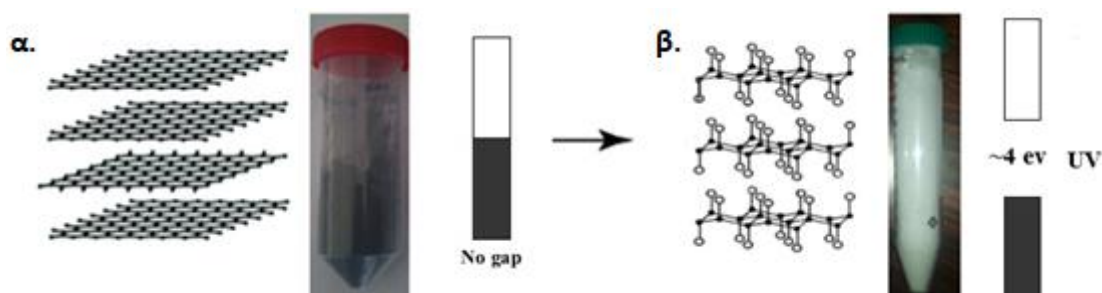
περίπου στις  $26^\circ$  (εικ. 1.8-γ), αφού σύμφωνα με το νόμο του Bragg ( $2 \cdot d \cdot \sin\theta = \lambda$ ) όταν μειώνεται η απόσταση  $d$  των πλεγματικών επιπέδων αυξάνεται η γωνία  $\theta$  της παρατηρούμενης συμβολής.



Εικ. 1.8. α) Ενδοστρωματική απόσταση πλεγματικών επιπέδων στον γραφίτη, β) ενδοστρωματική απόσταση στον φθορογραφίτη, γ) φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ φθοριωμένου γραφίτη, όπου η ανάκλαση μέγιστης συμβολής στα βασικά πλεγματικά επίπεδα παρατηρείται σε γωνία  $2\theta \approx 13^\circ$ , ενώ στον γραφίτη σε γωνία  $2\theta \approx 26^\circ$ .

Ταυτόχρονα, ενώ ο γραφίτης εμφανίζει χρώμα γκριζόμαυρο (εικ. 1.9-α), ο πλήρως φθοριωμένος γραφίτης είναι γκριζόλευκος (εικ. 1.9-β). Ο γραφίτης εμφανίζει ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας σχεδόν μηδενικό ( $E_g \approx 0$ ), με αποτέλεσμα να απορροφά σε όλο το εύρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Βέβαια το ένα φύλλο γραφενίου απορροφά περίπου το 2,3 % της προσπίπτουσας ορατής ακτινοβολίας και εμφανίζει μεγάλο βαθμό διαφάνειας, αλλά σε μακροσκοπικές δομές όπως ο γραφίτης (ή σκόνες γραφενίου) που αποτελείται από πληθώρα γραφενικών στρωμάτων, η απορρόφηση αθροιστικά προσεγγίζει το 100 % ώστε ο γραφίτης να εμφανίζεται γκριζόμαυρος. Αντιθέτως, στο πλήρως φθοριωμένο γραφένιο η ομοιοπολική πρόσδεση των ατόμων φθορίου αυξάνει το ενεργειακό χάσμα σε τιμές  $E_g \sim 3 - 4 \text{ eV}^{[13]}$ , ενεργειακή διαφορά που είναι αποτρεπτική για την απορρόφηση των φωτονίων του ορατού φάσματος (1,6 - 3,2 eV), ώστε το φθορογραφένιο να απορροφά μόνο στο υπεριώδες (UV). Όταν ένα υλικό απορροφά στο υπεριώδες εμφανίζεται άχρωμο αν είναι διαφανές ή λευκό αν η ορατή ακτινοβολία ανακλάται. Οι σκόνες φθορογραφίτη που αποτελούνται από συσσωματώματα φθορογραφενίου σε τυχαίο προσανατολισμό, καθώς και οι σκόνες

φθορογραφενίου, σκεδάζουν την ορατή ακτινοβολία και εμφανίζουν χρώμα λευκό, ενώ το μονοστρωματικό φθορογραφένιο διαπερνάται από την ορατή ακτινοβολία και είναι διάφανο. Ως γνωστό παράδειγμα αναφέρουμε τον πάγο, όπου λόγω της περιοδικής διάταξης των μορίων του νερού στον κρύσταλλο, η ορατή ακτινοβολία διέρχεται από το εσωτερικό του και εμφανίζεται άχρωμος, ενώ το χιόνι που αποτελείται από νιφάδες τυχαία διαταγμένες σκεδάζει το φως και έχει χρώμα λευκό.



Εικ. 1.9. α) Ο γραφίτης λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος ( $E_g \approx 0$ ) μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας απορροφά το ορατό φως και εμφανίζει χρώμα γκριζόμαυρο, ενώ ο φθορογραφίτης (και οι σκόνες φθορογραφενίου) επιδεικνύει ενεργειακό χάσμα  $E_g \sim 3 - 4$  eV και απορροφά στο υπεριώδες, γι' αυτό και σκεδάζει την ορατή ακτινοβολία εμφανίζοντας χρώμα γκριζόλευκο.

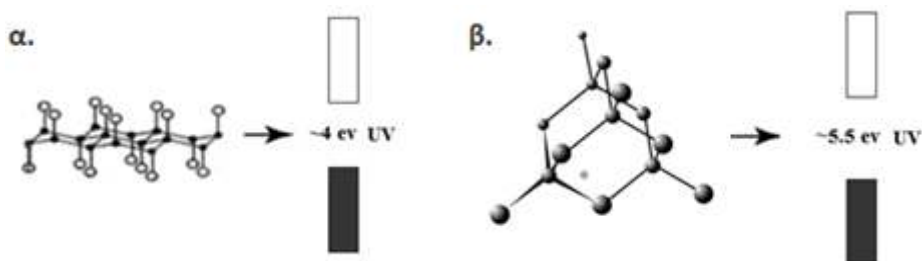
Η διαφοροποίηση του ποσοστού φθορίωσης που μπορεί να υποστεί ο γραφίτης έχει αντίκτυπο και στο χρώμα του φθορισμένου παραγώγου, όπου όσο αυξάνεται ο βαθμός φθορίωσης, το χρώμα μεταβάλλεται από γκριζωπό σε λευκό. Το ποσοστό του φθορίου στον φθορισμένο γραφίτη μπορεί να ποικίλλει, διότι η πρόσδεσή του επηρεάζεται από τις πειραματικές συνθήκες της εκάστης εφαρμοζόμενης τεχνικής, εμφανίζοντας ποσοστό στοιχειακής ανάλυσης  $CF_x$  με  $x$  κατά προτίμηση από 0,5 έως 1,2<sup>[14],[15]</sup>. Η περίπτωση που υπερβαίνει τη στοιχειομετρική αναλογία ( $x > 1$ ) οφείλεται στην πρόσδεση ατόμων φθορίου στην περιφέρεια των γραφενικών στρωμάτων, όπου δύναται η σύνδεση δύο ή και τριών ατόμων φθορίου στο ίδιο άτομο άνθρακα ( $-CF_2$ ,  $-CF_3$ ) λόγω των δομικών ατελειών που εμφανίζουν οι βενζολικοί δακτύλιοι του ανθρακικού πλέγματος στις ελεύθερες άκρες (ή και στο εσωτερικό του υποστρώματος)<sup>[16]</sup>.

Επίσης, ενώ το γραφένιο χαρακτηρίζεται σαν αγωγός, λόγω της ύπαρξης στο ανθρακικό πλέγμα εκτεταμένου π νέφους ηλεκτρονίων και μηδενικού ενεργειακού χάσματος, το πλήρως φθορισμένο γραφένιο κατατάσσεται στους μονωτές. Αυτό οφείλεται στην απουσία ευρείας ή τοπικής π - συζυγίας, μιας και τα π ηλεκτρόνια



βρίσκονται πλέον δεσμευμένα στους σ δεσμούς της σύνδεσης C – F, όπου η πρόσδεση των ατόμων φθορίου δημιουργεί στο γραφενικό υπόστρωμα σκεδαστικά κέντρα με αρνητικό αντίκτυπο στην αγωγιμότητα, δημιουργώντας ενεργειακά χάσματα που ανέρχονται σε τιμές ~ 3 – 4 eV.

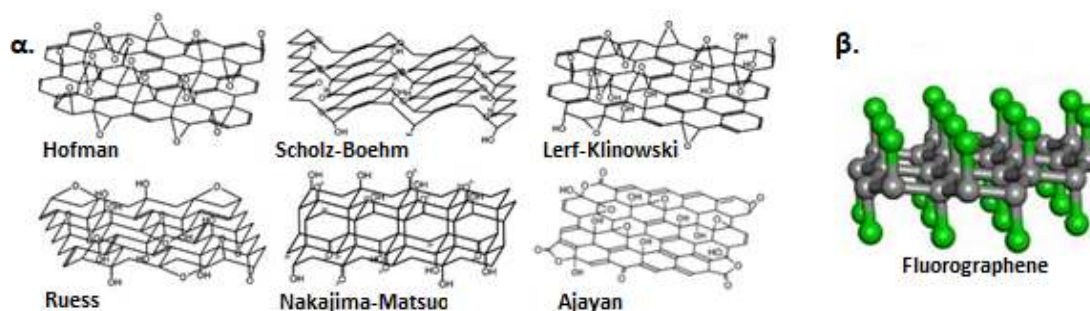
Το φθορογραφένιο χαρακτηρίζεται ως δισδιάστατο υλικό  $sp^3$  υβριδισμού αντίστοιχο του τρισδιάστατου διαμαντιού (εικ. 1.10-α,β). Και τα δύο υλικά δομούνται από ανθρακικά πλέγματα με άτομα άνθρακα που εμφανίζουν  $sp^3$  υβριδισμό, τα δε ενεργειακά διάκενα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας είναι εφάμιλλα, ~3 – 4 eV για το φθορογραφένιο και ~5,5 eV για το διαμάντι, ώστε να εμφανίζουν συμπεριφορά μονωτή και να απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η διαφορά δε του ότι το διαμάντι εμφανίζεται διαφανές, σε σχέση με τις σκόνες φθορογραφενίου που είναι άσπρες, έγκειται στην περιοδικότητα που εμφανίζει η τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του, ώστε η ορατή ακτινοβολία να εισέρχεται στο εσωτερικό του διαμαντιού και σε συνδυασμό με τον υψηλό δείκτη διάθλασης που επιδεικνύει ( $n = 2,42$ ) να μη σκεδάζεται άμεσα, αλλά να εγκλωβίζεται στο εσωτερικό του κρυστάλλου υφιστάμενη διαδοχικές ολικές ανακλάσεις.



Εικ. 1.10. Ανθρακικές δομές  $sp^3$  υβριδισμού με ενεργειακά χάσματα που απορροφούν στο υπεριώδες: α) το δισδιάστατο φθορογραφένιο και β) το τρισδιάστατο διαμάντι.

Κλείνοντας αυτή την ενότητα είναι χρήσιμο να επαναλάβουμε ότι η δομή του πλήρως φθορωμένου γραφενίου, σύμφωνα με θεωρητικές και πειραματικές μελέτες, ταυτίζεται με ένα και μοναδικό μοντέλο το οποίο διακατέχεται από την πλήρη στοιχειομετρία του ανθρακικού υποστρώματος με τα άτομα φθορίου (εικ. 1.11-β), ώστε η χημεία του να οδηγεί σε παράγωγα με καλώς καθορισμένα δομικά χαρακτηριστικά, σε αντίθεση με το οξειδίο του γραφενίου (GO) που η στοιχειομετρία του εξαρτάται από τις μεθόδους σύνθεσής του. Η δομή του GO αποτελεί αντικείμενο συζήτησης στη διάρκεια όλων αυτών των ετών και ακόμα και

σήμερα δεν υπάρχει κάποιο σαφές μοντέλο που να περιγράφει την ακριβή μορφή του, με αποτέλεσμα να έχουν προταθεί περιγραφές με διαφοροποιημένη δομική διάταξη<sup>[17]</sup> (εικ. 1.11-α).



Εικ. 1.11. α) Προτεινόμενα δομικά μοντέλα του οξειδίου του γραφενίου (GO), β) το φθορογραφένιο περιγράφεται με ένα μοναδικό στοιχειομετρικό μοντέλο.

#### 1.4 Σύνθεση φθορογραφενίου

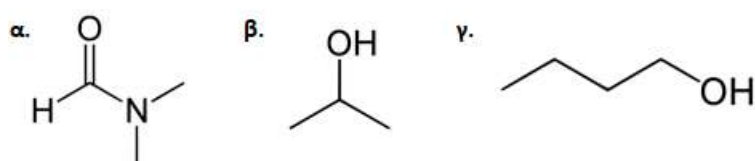
Η σύνθεση φθορογραφενίου υλοποιήθηκε για πρώτη φορά το 2010 με χρήση μηχανικής αποφυλλοποίησης φθοριούχου γραφίτη<sup>[18]</sup>. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής του φθορογραφενίου, οι περισσότερες εκ των οποίων βασίζονται στην αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη ή άμεσα την αντίδραση του γραφενίου με διάφορους παράγοντες φθορίωσης, όπως  $\text{CF}_4$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{SF}_6$  ή στοιχειακό φθόριο  $\text{F}_2$  / Ar, σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με υψηλές πιέσεις<sup>[13],[19]</sup>. Άλλες μέθοδοι βασίζονται στην ηλεκτροχημική παρεμβολή φθορίου σε γραφένιο ή στην επεξεργασία γραφενίου με HF σε υψηλές θερμοκρασίες<sup>[20]</sup>. Η περιεκτικότητα σε φθόριο των φθορωμένων γραφενίων που προκύπτουν εξαρτάται από τον χρόνο επεξεργασίας του γραφίτη (ή του γραφενίου) καθώς και τον παράγοντα φθορίωσης<sup>[21]</sup>.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην προσφιλή μέθοδο της υγρής αποφυλλοποίησης του φθορογραφίτη, τεχνική που χρησιμοποιήσαμε και στην παρούσα εργασία διότι μπορεί να υλοποιηθεί σε ένα απλό εργαστήριο χωρίς την απαίτηση εξειδικευμένου και ακριβού εξοπλισμού. Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη σε υγρό περιβάλλον με χρήση υπερήχων. Η μέθοδος περιλαμβάνει τρία στάδια: α) τη διασπορά σκόνης φθορογραφίτη σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη, β) την αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη, γ) την απομάκρυνση των συσσωματωμάτων φθορογραφίτη που δεν αποφυλλοποιήθηκαν ώστε να

προκύψει διασπορά φθορογραφενίου ή σκόνη φθορογραφενίου δια της απομάκρυνσης του διαλύτη.

Ως διαλύτες επιλέγονται ουσίες που εμφανίζουν παραπλήσια με τα γραφενικά υλικά επιφανειακή τάση ( $\gamma \sim 40 \text{ mN} / \text{m}^{[22]}$ ), ώστε να προκύπτουν διασπορές ικανοποιητικής περιεκτικότητας. Όταν οι επιφανειακές τάσεις είναι συγκρίσιμες, οι δυνάμεις συνάφειας μεταξύ διαλύτη και φθορογραφίτη / φθορογραφενίου είναι σχετικά ισοδύναμες με τις δυνάμεις συνοχής των φύλλων φθορογραφενίου και έτσι οι αποφυλλοποιημένες νιφάδες φθορογραφίτη δεν τείνουν προς συσσωμάτωση, αλλά παραμένουν διασπαρμένες στο υγρό περιβάλλον.

Στην παρούσα έρευνα σαν διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν το διμεθυλοφορμαμίδιο [DMF: DiMethylFormamide -  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ] (εικ. 1.12-α) καθώς και μείγμα των αλκοολών ισοπροπανόλη [ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ] και 1-βουτανόλη ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) (εικ. 1.2-β,γ). Οι φυσικές ιδιότητες των συγκεκριμένων διαλυτών που σχετίζονται με τη διαλυτική ικανότητά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1.



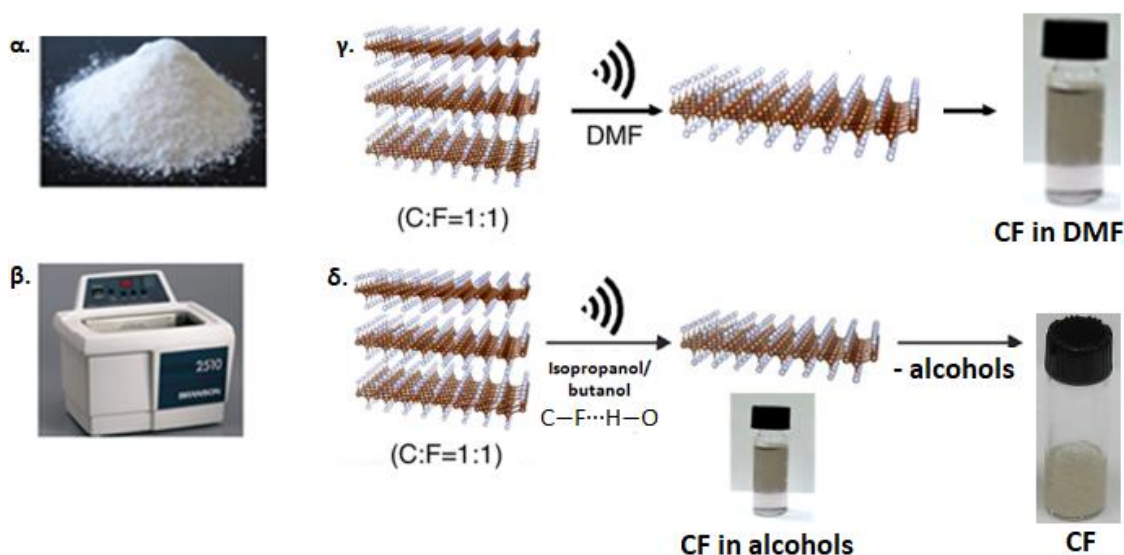
Εικ. 1.12. Συντακτικοί τύποι των διαλυτών: α) διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), β) ισοπροπανόλη, γ) 1-βουτανόλη.

Διαλύτης	Μοριακός τύπος	Επιφανειακή τάση $\gamma$ στους $20^\circ\text{C}$ ( $\text{m} \cdot \text{N} / \text{m}$ )	Διηλεκτρική σταθερά $\epsilon$	Σημείο βρασμού ( $^\circ\text{C}$ )	Διπολική ροπή $\mu$ (D)
Διμεθυλοφορμαμίδιο	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	37,1	36,7	153	3,82
Ισοπροπανόλη	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	23	18	82,5	1,66
1-Βουτανόλη	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	24,6	18	118	1,63

Πίνακας 1.1. Φυσικές σταθερές διαλυτών σχετιζόμενες με τη διαλυτική τους ικανότητα<sup>[23],[24],[25]</sup>.

Αναλυτικότερα η μέθοδος αποφυλλοποίησης έχει ως εξής: αρχικά σκόνη φθορογραφίτη (εικ. 1.13-α) διασπείρεται στον διαλύτη. Τα μόρια του διαλύτη διεισδύουν ενδιάμεσα στα στρωματικά επίπεδα του φθορωμένου γραφίτη εξασθενώντας τις δυνάμεις Van der Waals που συγκρατούν τα φύλλα των μικροκρυστάλλων ενωμένα, που στην περίπτωση μας συντελείται για το μεν μείγμα

αλκοολών κυρίως μέσω της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου C-F...H-O μεταξύ των στρωμάτων φθορογραφενίου και των μορίων των διαλυτών, για το δε DMF με άλλης φύσεως ηλεκτροστατικές δυνάμεις (π.χ. διπόλου – διπόλου). Ταυτόχρονα η διασπορά εμβαπτίζεται σε λουτρό υπερήχων (εικ. 1.13-β) ώστε τα στρωματικά επίπεδα του φθορογραφίτη να υποβληθούν σε μηχανική ταλάντωση μέσω της δόνησης που προκαλούν οι υπέρηχοι, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κινητικότητα των φύλλων και να αποκολλώνται (εικ. 1.13-γ,δ), δίνοντας διασπορά φυλλιδίων φθορογραφενίου ενός ή περισσότερων στρωμάτων. Το αιώρημα της διασποράς συλλέγεται προσεκτικά ώστε να αποχωριστεί από τα συσσωματώματα φθορογραφίτη που έχουν καταπέσει σαν ίζημα, με αποτέλεσμα να προκύπτει κολλοειδής διασπορά φθορογραφενίου.



Εικ. 1.13. α) Σκόνη φθορογραφίτη, β) λουτρό υπερήχων, γ) αποφυλλοποίηση φθορογραφίτη σε DMF με χρήση υπερήχων (προκύπτει διασπορά φθορογραφενίου σε DMF), δ) αποφυλλοποίηση φθορογραφίτη σε μείγμα ισοπροπανόλης και 1-βουτανόλης με χρήση υπερήχων (από την προκύπτουσα διασπορά απομακρύνονται οι αλκοόλες και εξάγεται σκόνη φθορογραφενίου).

Στην περίπτωση που η αποφυλλοποίηση επιτυγχάνεται με χρήση διαλύτη DMF, η προκύπτουσα διασπορά φθορογραφενίου χρησιμοποιείται αυτούσια (εικ. 1.13-γ) για τη σύνθεση του υδρογονωμένου φθορογραφενίου στην υγρή φάση, χωρίς να χρειάζεται πρωτίστως η απομόνωση του φθορογραφενίου, διότι το DMF εμφανίζει υψηλό σημείο ζέσεως και η απομάκρυνσή του δια βρασμού θα επέφερε σημαντική αποφθορίωση στο γραφενικό παράγωγο, ενώ ταυτόχρονα το DMF δεν αντιδρά με την τροποποιούσα ουσία ( $\text{NaBH}_4$ ) που θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση του υδρογονωμένου φθορογραφενίου ώστε να καταστεί επιτακτική η απομάκρυνσή του.

Αντιθέτως όταν η αποφυλλοποίηση λαμβάνει χώρα με χρήση μείγματος αλκοολών, οι αλκοόλες χαμηλού σημείου ζέσεως απομακρύνονται από το αιώρημα φθορογραφενίου δια ήπιου βρασμού, με αποτέλεσμα να προκύπτει σκόνη φθορογραφενίου (εικ. 1.13-δ). Ακολούθως η σκόνη φθορογραφενίου χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση αμινοτροποποιημένων παραγώγων στη στερεά κατάσταση.

## 1.5 Τροποποίηση του φθορογραφενίου

Το φθορογραφένιο είναι ένα 2D υλικό που εμφανίζει διαφορετικές ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες σε σχέση με το γραφένιο, υποσχόμενο εφαρμογές υψηλής απόδοσης, όπως μπαταρίες<sup>[26]</sup>, διηλεκτρικά<sup>[27]</sup>, σύνθετα πορώδη υλικά για προσρόφηση / διαχωρισμό ελαίων<sup>[28]</sup> και οπτικούς περιοριστές<sup>[29],[30]</sup>.

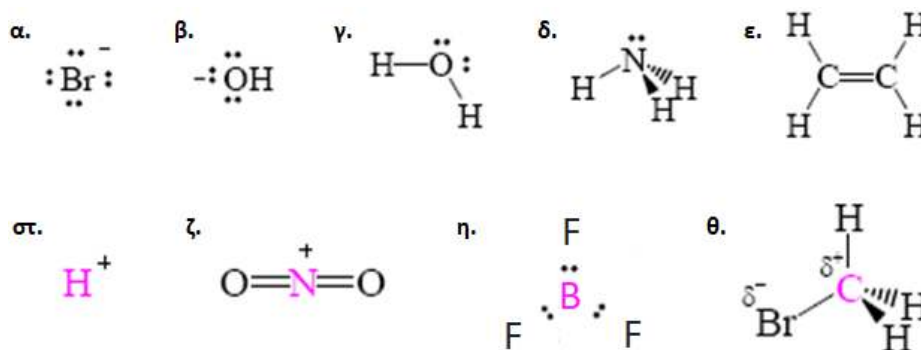
Επιπλέον είναι ένα μοναδικό υπόστρωμα που επιδέχεται περαιτέρω τροποποίηση με διάφορες λειτουργικές ομάδες, όπως -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CN, -SH κ.λπ., προς σχηματισμό ενός ευρέος συνόλου δισδιάστατων φθοριωμένων υλικών κατάλληλων για νέες εφαρμογές.

Η τροποποίηση του φθορογραφενίου λαμβάνει χώρα με χρήση κατάλληλης αναγωγικής ουσίας η οποία αποτελεί/περιέχει την επιθυμητή πυρηνόφιλη ομάδα X που θα δράσει ως τροποποιητής.

Ως πυρηνόφιλο νοείται ένα αντιδραστήριο που εμπεριέχει στη δομή του περιοχές με περίσσεια αρνητικού φορτίου, δηλ. περιλαμβάνει άτομο/άτομα με ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων ικανό να δώσει σε μια χημική αντίδραση ένα ή δύο ηλεκτρόνια. Ως πυρηνόφιλα δρουν τα ανιόντα (π.χ. Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, εικ. 1.14-α,β), τα μόρια που περιέχουν άτομο με μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, εικ. 1.14-γ,δ) και τα μόρια με πολλαπλούς δεσμούς που εμφανίζουν ζεύγη π ηλεκτρονίων (π.χ. CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, εικ. 1.14-ε).

Η δράση του πυρηνόφιλου υφίσταται δια της παρουσίας ενός ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστηρίου, δηλ. ουσίας με έλλειμμα αρνητικού φορτίου που μπορεί να δεχτεί ένα ή δύο ηλεκτρόνια. Ως ηλεκτρονιόφιλα νοούνται τα κατιόντα (π.χ. H<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, εικ. 1.14-στ,ζ), μόρια που περιέχουν άτομο με έλλειμμα οκτάδας (π.χ. το άτομο του βορίου στο BF<sub>3</sub> περιέχει 6 ηλεκτρόνια, εικ. 1.14-η) και μόρια που περιέχουν πολωμένους δεσμούς [π.χ. στο βρωμομεθάνιο H<sub>3</sub>C<sup>δ+</sup> - Br<sup>δ-</sup> το άτομο άνθρακα

συμπεριφέρεται ως ηλεκτρονιόφιλο κέντρο διότι εμφανίζει έλλειμμα ηλεκτρονιακού νέφους εξαιτίας της παρουσίας του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου βρωμίου που έλκει προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C – Br (εικ. 1.14-θ)].



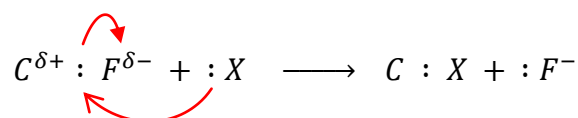
Εικ. 1.14. Πυρηνόφιλα: α) ανιόν βρωμίου β) υδροξειδίο, γ) νερό, δ) αμμωνία, ε) αιθυλένιο. Ηλεκτρονιόφιλα: στ) κατιόν υδρογόνου, ζ) κατιόν νιτροομάδας η) τριφθοριούχο βόριο θ) βρωμομεθάνιο.

Έτσι, παραδείγματος χάρη, ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο  $:B^-$  μπορεί να διαθέσει το ζεύγος ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικά ελλειμματικό ηλεκτρονιόφιλο  $A^+$  και να συνδεθεί μαζί του με δεσμό  $A - B$  σύμφωνα με την αντίδραση:



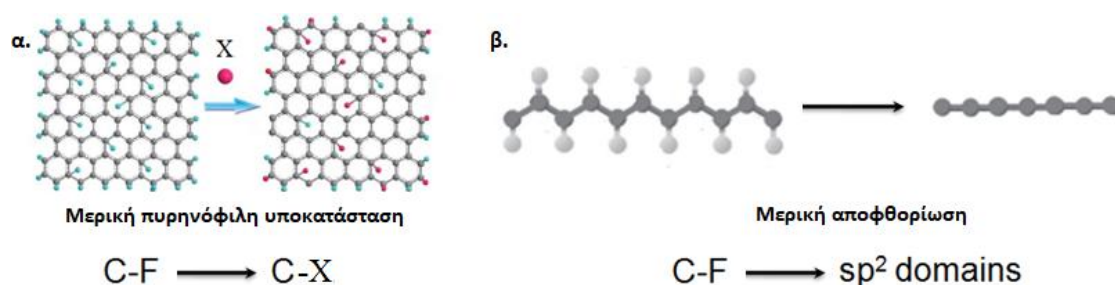
Εν προκειμένω, κατά τη διαδικασία τροποποίησης του φθορογραφενίου λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα δύο χημικές αντιδράσεις:

- Στην πρώτη εξ' αυτών πραγματοποιείται μερική πυρηνόφιλη υποκατάσταση ατόμων φθορίου των ομάδων C – F του φθορογραφενίου από την τροποποιούσα ομάδα X (εικ. 1.15-α), σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



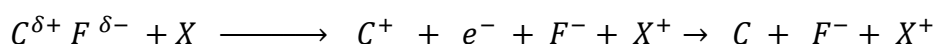
Ο δεσμός C – F είναι έντονα πολωμένος (κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας Pauling: F = 3,98, C = 2,55) ώστε το άτομο άνθρακα να εμφανίζει έλλειμμα φορτίου  $\delta^+$  και να αποτελεί το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο. Για να πραγματοποιηθεί η χημική αντίδραση απαραίτητη προϋπόθεση είναι ο τροποποιητής :X να είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο από το  $F^-$  ώστε να το υποκαταστήσει. Παρουσία του τροποποιητή :X επέρχεται διάσπαση του δεσμού C : F, όπου το άτομο φθορίου αποχωρεί σαν ανιόν  $:F^-$

αποσπώντας το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C : F, ενώ το άτομο άνθρακα μετατρέπεται σε καρβοκατιόν C<sup>+</sup>. Στη συνέχεια το πυρηνόφιλο X: προσφέρει το διαθέσιμο ζεύγος ηλεκτρονίων του στο καρβοκατιόν C<sup>+</sup> και συνδέεται ομοιοπολικά μαζί του δημιουργώντας τον υποκατεστημένο δεσμό C : X. Αν η νεοεισαγόμενη ομάδα X δεν είναι άτομο αλλά σύμπλεγμα ατόμων, η πρόσδεσή της στο υπόστρωμα συντελείται από την πλευρά της μοριακής δομής της που υπάρχει το πυρηνόφιλο κέντρο, δηλ. άτομο με διαθέσιμο ζεύγος ηλεκτρονίων.



Εικ. 1.15. α) Μερική πυρηνόφιλη υποκατάσταση ατόμων F από τη νεοεισαγόμενη ομάδα X, β) μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου προς σχηματισμό περιοχών sp<sup>2</sup> υβριδισμού.

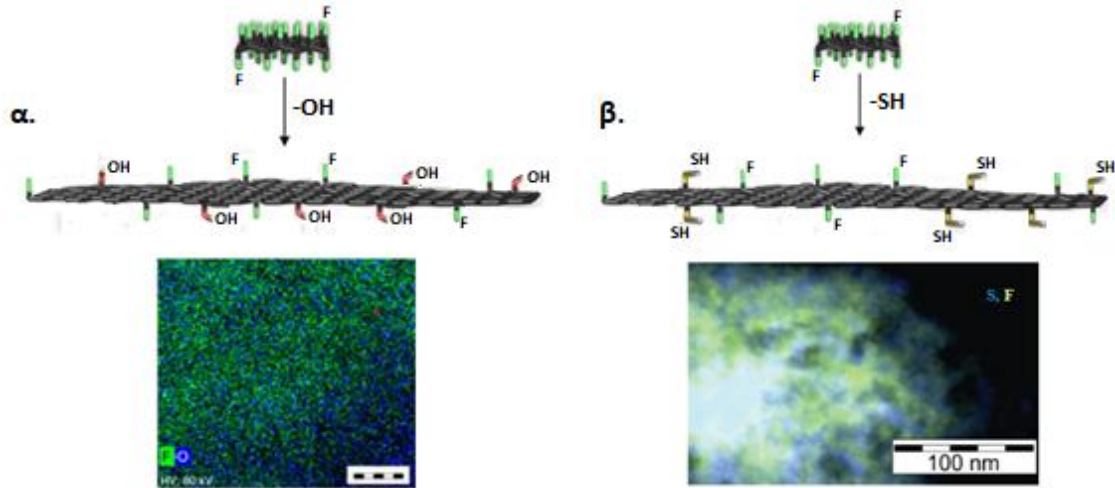
• Στη δεύτερη χημική αντίδραση η αναγωγική δράση του τροποποιητή X προκαλεί τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου και την αναγωγή των ατόμων άνθρακα δια της μετατροπής του υβριδισμού τους από sp<sup>3</sup> σε sp<sup>2</sup>, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στο υπόστρωμα γραφενικών περιοχών π συζυγίας (εικ. 1.15-β), διαδικασία που περιγράφεται από την επόμενη χημική αντίδραση:



Συνέπεια αυτού είναι στο υπόστρωμα του τροποποιημένου φθορογραφενίου να εμφανίζονται και καθαρά γραφενικές περιοχές sp<sup>2</sup> υβριδισμού που περιέχουν τοπικά π νέφη ηλεκτρονίων.

Συμπερασματικά, η τροποποίηση του φθορογραφενίου οδηγεί σε γραφενικά παράγωγα που εμφανίζουν ταυτόσημα δομικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα αποτελούνται από άτομα άνθρακα sp<sup>3</sup> υβριδισμού ομοιοπολικά συνδεδεμένα με τις νεοεισερχόμενες ομάδες X (C – X), άτομα άνθρακα sp<sup>3</sup> υβριδισμού συνδεδεμένα με εναπομείναντα άτομα φθορίου (C – F), αλλά ταυτόχρονα στο ανθρακικό υπόστρωμα ενυπάρχουν και γραφενικές περιοχές sp<sup>2</sup> υβριδισμού.

Ως παραδείγματα αναφέρουμε την τροποποίηση φθορογραφενίου με υδροξύλια ( $-OH$ )<sup>[31]</sup> ή θειόλες ( $-SH$ )<sup>[32]</sup>, όπου η χημική χαρτογράφηση του προκύπτοντος υβριδοποιημένου υλικού, με χρήση STEM ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (εικ. 1.16-α,β), πιστοποιεί τη συνύπαρξη των νεοεισερχόμενων ομάδων  $-OH$  ή  $-SH$  και εναπομενόντων ατόμων φθορίου ( $-F$ ) στο ίδιο φύλλο άνθρακα.



Εικ. 1.16. Χημική χαρτογράφηση STEM ηλεκτρονικής μικροσκοπίας τροποποιημένου φθορογραφενίου: α) με υδροξύλια ( $-OH$ ) [άτομα φθορίου: πράσινο χρώμα, άτομα οξυγόνου: μπλε χρώμα], β) με θειόλες ( $-SH$ ) [άτομα φθορίου: κίτρινο χρώμα, άτομα θείου: μπλε χρώμα].

Να τονιστεί ότι η δημιουργία περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού στο μητρικό φθορογραφένιο (η οποία πιστοποιείται κυρίως με Raman φασματοσκοπία) αποτελεί σημαντικό παράγοντα ελέγχου μείωσης του ενεργειακού χάσματος και εμφάνισης περιορισμένης  $\pi$  - συζυγίας, ώστε το τελικό προϊόν να εμφανίζει ημιαγώγιμες ιδιότητες για χρήση σε φωτονικές ή οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Τα ποσοστά πρόσδεσης των νεοεισαγόμενων ομάδων  $X$ , φθορίωσης και έκτασης που καταλαμβάνουν οι περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού του τροποποιημένου φθορογραφενίου, εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες που τηρούνται κατά τη διαδικασία σύνθεσής του (ισχύς και διάρκεια χρήσης των υπερήχων, χρόνος δράσης των αντιδραστηρίων, θερμοκρασία κ.ά.). Ο τύπος του τροποποιητή  $X$  και ο βαθμός τροποποίησης του φθορογραφενίου παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή της συμπεριφοράς του μητρικού υποστρώματος, οδηγώντας στην αποκάλυψη νέων γραφενικών παραγώγων με ενδιαφέρουσες φυσικές παραμέτρους.



Τα παράγωγα του φθορογραφενίου υπόσχονται χρήσεις σε ενδιαφέρουσες εφαρμογές όπως λιπαντικά (lubricants)<sup>[33]</sup>, μπαταρίες λιθίου (Li - batteries)<sup>[34]</sup>, βιοαισθητήρες (biosensors)<sup>[35]</sup>, φωτοβολταϊκά (solar cells)<sup>[36]</sup>, διαχωριστές αερίων (gas separation)<sup>[37]</sup>, τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistor)<sup>[38]</sup>, αντιδιαβρωτικές και αυτοκαθαριζόμενες επικαλύψεις (anticorrosion and self - cleaning coatings)<sup>[39]</sup>, ηλεκτροκατάλυση (electrocatalysis)<sup>[40]</sup>, σπιντρονική τεχνολογία (spintronics)<sup>[41]</sup> κ.λπ.

Η έρευνά μας στοχεύει στη σύνθεση παραγώγων του φθορογραφενίου που θα αναδύουν νέες φυσικές ιδιότητες και συγκεκριμένα στη σύνθεση αμινο-παραγώγων του φθορογραφενίου με φθορίζουσα συμπεριφορά, καθώς και υδρογονωμένου φθορογραφενίου που θα επιδεικνύει μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες (NLO) τρίτης τάξης, με πιθανή χρήση τους, κυρίως, στη βιοαπεικόνιση κυττάρων ή ως δισδιάστατα νανο-υλικά για εφαρμογές λέιζερ αντίστοιχα.

## Βιβλιογραφία

1. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 2004. 306(5696): p. 666.
2. Fasolino, A., J.H. Los, and M.I. Katsnelson, *Intrinsic ripples in graphene*. Nature Materials, 2007. 6: p. 858.
3. Geim, A. and K. Novoselov, *The Royal Swedish Academy of Science. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics*. 2010.
4. Lee, C., et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 2008. 321(5887): p. 385.
5. Hoffmann, R., et al., *Hypothetical metallic allotrope of carbon*. Journal of the American Chemical Society, 1983. 105(14): p. 4831-4832.
6. Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859. 149: p. 249-259.
7. Staudenmaier, L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1898. 31(2): p. 1481-1487.
8. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
9. Otto, R. and e. al., *The Reaction Products of Various Forms of Carbon with Fluorine. Carbon Monofluoride*. Z. anorg. allgem. Chem, 1934. 217: p. 1-19.
10. Hubei Hongcheng Ming Chemical Co., L., <http://www.biochemical-rawmaterials.com/sale-11215367-conductivity-material-graphite-fluoride-high-temperature-solid-lubricant.html>
11. Feng, W., et al., *Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications*. Advanced Science, 2016. 3(7): p. 1500413.
12. Pu, L., et al., *Simple method for the fluorinated functionalization of graphene oxide*. RSC Advances, 2013. 3(12): p. 3881-3884.
13. Withers, F., M. Dubois, and A.K. Savchenko, *Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors*. Physical Review B, 2010. 82(7): p. 073403.
14. Fusaro, R.L. and H.E. Sliney, *Graphite Fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>—A New Solid Lubricant*. A S L E Transactions, 1970. 13(1): p. 56-65.
15. Krehl, P., et al., *Lithium/fluorinated carbon cell for high-rate pulsatile applications*. 2014, Google Patents.
16. Robinson, J.T., et al., *Properties of fluorinated graphene films*. Nano Lett, 2010. 10(8): p. 3001-5.
17. Tang, Q., Z. Zhou, and Z. Chen, *Graphene-related nanomaterials: Tuning properties by functionalization*. Vol. 5. 2013.
18. Nair, R.R., et al., *Fluorographene: a two-dimensional counterpart of Teflon*. Small, 2010. 6(24): p. 2877-84.
19. Chen, M., et al., *Fluorination of Edges and Central Areas of Monolayer Graphene by SF<sub>6</sub> and CHF<sub>3</sub> Plasma Treatments*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013. 13(2): p. 1331-1334.
20. Nakajima, T., et al., *Influence of cointercalated HF on the electrochemical behavior of highly fluorinated graphite*. Journal of Power Sources, 2004. 137(1): p. 80-87.
21. Sherpa, S.D., et al., *Photoelectron spectroscopy studies of plasma-fluorinated epitaxial graphene*. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2012. 30(3): p. 03D102.

22. Bonaccorso, F., et al., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. *Materials Today*, 2012. 15(12): p. 564-589.
23. *Solvent Properties – Boiling Point*. Xydatasource.com. Retrieved on 2013-01-26.
24. *Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis*. <http://www.surface-tension.de/>.
25. *Dielectric Constant*. *Macro.lsu.edu*. [https://worddisk.com/wiki/Organic\\_solvents/](https://worddisk.com/wiki/Organic_solvents/).
26. Sun, C., et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries*. *Nanoscale*, 2014. 6(5): p. 2634-2641.
27. Ho, K.I., et al., *Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics*. *Sci Rep*, 2014. 4: p. 5893.
28. Jayaramulu, K., et al., *Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil–Water Separation*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016. 55(3): p. 1178-1182.
29. Liaros, N., et al., *Fluoro-graphene: nonlinear optical properties*. *Optics Express*, 2013. 21(18): p. 21027-21038.
30. B. Bourlinos, A., et al., *Water dispersible functionalized graphene fluoride with significant nonlinear optical response*. Vol. 543. 2012. 101–105.
31. Tuček, J., et al., *Room temperature organic magnets derived from sp<sup>3</sup> functionalized graphene*. *Nature Communications*, 2017. 8: p. 14525.
32. Urbanová, V., et al., *Thiofluorographene–Hydrophilic Graphene Derivative with Semiconducting and Genosensing Properties*. *Advanced Materials*, 2015. 27(14): p. 2305-2310.
33. Ishikawa, T. and T. Hori, *Lubricant comprising a novel lubricating improver of inorganic graphite fluoride*. 1971, US Patent 3,607,747.
34. Jeon, I.Y., et al., *Edge-Fluorinated Graphene Nanoplatelets as High Performance Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells and Lithium Ion Batteries*. *Advanced Functional Materials*, 2015. 25(8): p. 1170-1179.
35. Urbanová, V., et al., *Fluorinated graphenes as advanced biosensors–effect of fluorine coverage on electron transfer properties and adsorption of biomolecules*. *Nanoscale*, 2016. 8(24): p. 12134-12142.
36. Javaid, S., et al., *Highly Hydrophobic Fluorographene based system as an Interlayer for Electron Transport in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells*. Vol. 6. 2018.
37. Schrier, J., *Fluorinated and Nanoporous Graphene Materials As Sorbents for Gas Separations*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011. 3(11): p. 4451-4458.
38. Zhu, M., et al., *Fluorographene nanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013. 15(48): p. 20992-21000.
39. Yang, Z., et al., *Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning*. Vol. 401. 2017.
40. Zhao, J., et al., *Single– sided fluorine–functionalized graphene: A metal–free electrocatalyst with high efficiency for oxygen reduction reaction*. *Carbon*, 2016. 104: p. 56-63.
41. Gao, D., et al., *Manifestation of high-temperature ferromagnetism in fluorinated graphitic carbon nitride nanosheets*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015. 3(47): p. 12230-12235.



## **ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΜΙΝΟΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΦΘΟΡΟ-ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ - ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΦΘΟΡΙΖΟΥΣΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

### **2.1 Εισαγωγή**

Τα τελευταία χρόνια η δράση της νανοτεχνολογίας έχει επεκταθεί στον τομέα της ιατρικής (νανοϊατρική) παρουσιάζοντας νανοδομές που έχουν την ικανότητα ανίχνευσης, παρακολούθησης, θεραπείας και ελέγχου των βιολογικών συστημάτων έμβιων οργανισμών. Οι συγκεκριμένες νανοδιατάξεις μπορούν να καθοδηγηθούν στον κατάλληλο βιολογικό ιστό-στόχο και μέσω της εκλεκτικής πρόσδεσής τους με συγκεκριμένες μοριακές δομές να δράσουν τοπικά σε κυτταρικό επίπεδο. Έτσι μπορούν να καταστούν οχήματα μεταφοράς φαρμάκων, γονιδίων, πρωτεϊνών κ.λπ., όπου ελεγχόμενα θα αποδεσμεύουν τις θεραπευτικές ουσίες με χρήση π.χ. εξωτερικού αιτίου (π. χ. με αύξηση της θερμοκρασίας μέσω ενός θερμικού λέιζερ ή με τη δράση ενός μαγνητικού πεδίου), ή, όταν εμφανίζουν εγγενή φθορισμό ώστε να καθίστανται ορατά στις απεικονιστικές μελέτες, να χρησιμοποιηθούν στη βιοανίχνευση κυττάρων / βιολογικών ουσιών, καθώς και να διατελέσουν ενεργό ρόλο στη βιοαπεικόνιση του κυτταρικού περιβάλλοντος.

Ένα νανοσωματίδιο για να εισαχθεί σε έναν οργανισμό πρέπει να εμφανίζει μερικές βασικές ιδιότητες, όπως χαμηλή κυτταροτοξικότητα (υψηλή βιοσυμβατότητα), ώστε να μη δημιουργεί παρενέργειες στους βιολογικούς ιστούς, και ευκολία επιφανειακής τροποποίησης, ώστε να μπορούν να προσδεθούν στην επιφάνειά του κατάλληλες μοριακές δομές με σκοπό να μεταφερθούν με όχημα το νανοσωματίδιο στο βιολογικό στόχο δράσης.

Σε αυτό το πλαίσιο, τα παράγωγα του γραφενίου και οξειδίου του γραφενίου (GO) πλεονεκτούν διότι διαθέτουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια από κάθε άλλο 2D υλικό, με συνέπεια να μπορούν να μεταφέρουν σημαντικό ποσοστό δραστικών μορίων, καθώς και να τροποποιηθούν με ποικίλους συνδυασμούς επιθυμητών ουσιών. Τα συγκεκριμένα υλικά λόγω επιπεδότητας φαίνεται να εμφανίζουν ικανότητα διείσδυσης της κυτταρικής μεμβράνης με δυνατότητα εισόδου στο κυτταρόπλασμα, ενώ ταυτόχρονα επιδεικνύουν χαμηλή τοξικότητα ώστε να μην επέρχεται οξειδωτικό στρες ή/και απόπτωση των κυττάρων (προγραμματισμένος κυτταρικός θάνατος). Γι' αυτό τα νανοϋλικά με βάση το γραφένιο θεωρούνται κατάλληλα υλικά για εφαρμογές απελευθέρωσης φαρμάκων (drug-delivery), βιοανίχνευσης (biosensing),

βιοαπεικόνισης (bioimaging) και θεραγνωστικής (theranostics: ταυτόχρονη παρακολούθηση και θεραπεία)<sup>[1],[2]</sup>.

Ο εγγενής φθορισμός τέτοιων υλικών είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις προαναφερθείσες εφαρμογές με βασικό στόχο την απεικόνιση της βιοκατανομής, αλλά και παρακολούθηση της φαρμακευτικής επίδρασης στα ζωντανά κύτταρα σε πραγματικό χρόνο. Ωστόσο, το γραφένιο αν και διακατέχεται από εκτεταμένο π - νέφος ηλεκτρονίων, λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος που εμφανίζει μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, στερείται φωτοφωταύγειας.

Σε αυτή την κατεύθυνση, η κοπή των φύλλων γραφενίου σε μικρά κομμάτια ή ο χειρισμός του ηλεκτρονικού π - νέφους του γραφενίου συμβάλλει στη δημιουργία επιθυμητού ενεργειακού χάσματος ώστε να δημιουργούνται οι προϋπόθεσεις για εμφάνιση φωτοφωταύγειας. Έχει αναφερθεί ότι νιφάδες αμιγούς γραφενίου μεγέθους μερικών νανομέτρων ή παράγωγα γραφενίου που εμφανίζουν ατέλειες (defective graphene), όπως το ανοιγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO), εμφάνισαν ασθενή φθορισμό<sup>[3],[4]</sup>. Διαφορετικές προσεγγίσεις ενίσχυσης της φωτοφωταύγειας τέτοιων υλικών που βασίζονται στο γραφένιο, π.χ. με σύζευξη φθοριζόντων χρωστικών στην επιφάνειά τους, δεν παρείχαν το επιθυμητό αποτέλεσμα λόγω της υψηλής τάσης αυτών των υλικών να αποσβένουν τον φθορισμό [μεταφορά ενέργειας (energy transfer) μέσω συντονισμού, όπου ο εκπεμπόμενος φθορισμός απορροφάται από ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών του γραφενίου]<sup>[5]</sup>. Επομένως κρίνεται απαραίτητη η σύνθεση νέων υλικών με βάση το γραφένιο που θα είναι εφοδιασμένα με εγγενή φθορισμό ικανοποιητικής κβαντικής απόδοσης, τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις προαναφερθείσες βιολογικές εφαρμογές.

Οι εξελίξεις στη χημεία του φθορογραφενίου (CF), όπου το CF χρησιμοποιείται ως κατάλληλο πρόδρομο υλικό για την ελεγχόμενη σύνθεση ευρέος φάσματος γραφενικών παραγώγων που εμφανίζουν νέες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, μας ώθησαν να ασχοληθούμε με τη σύνθεση φθορογραφενικών υλικών που θα εμφανίζουν εγγενή φθορισμό. Η τροποποίηση του φθορογραφενίου με έναν τροποποιητή X δίνει παράγωγα που περιέχουν τις νεοεισερχόμενες λειτουργικές ομάδες X (C - X) , εναπομείναντα άτομα φθορίου F (C - F), αλλά και περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού που σχηματίζονται μέσω της μερικής αποφθορίωσης του

φθορογραφενίου. Οι δημιουργηθείσες περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού παρέχουν π ηλεκτρόνια, ενώ οι προσδεμένες ομάδες C – X και C – F ρυθμίζουν το ενεργειακό χάσμα του υλικού, ώστε να δημιουργούνται οι προϋποθέσεις εμφάνισης φθορισμού. Ταυτόχρονα οι δεσμοί C – F παρέχουν την απαραίτητη φωτοσταθερότητα που απαιτείται σε αντίστοιχες φθορίζουσες μοριακές διατάξεις<sup>[6]</sup>, η δε επιλογή του τροποποιητή X τελείται με κριτήριο την ενίσχυση του αναμενόμενου φθορισμού.

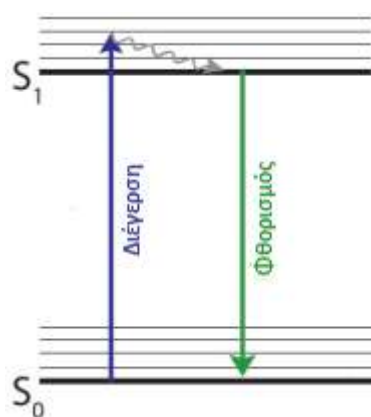
Με αφορμή την αναφορά σύνθεσης φθορίζοντων αμινοτροποποιημένων παραγώγων του οξειδίου του γραφενίου<sup>[7]</sup> (GO) (εικ. 2.1), τα οποία παρουσίασαν ενδιαφέρουσα κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε ως τροποποιητές του φθορογραφενίου πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες (R – NH<sub>2</sub>) που είναι γνωστό ότι ενισχύουν τον φθορισμό δρώντας ως αυξόχρωμες ομάδες. Οι αμίνες που επιλέχθηκαν είναι η δωδεκυλαμίνη και η μερικώς πρωτονιωμένη 1,6 – εξαμεθυλενοδιαμίνη, καθώς η χρήση τους θεωρήθηκε ως αποτελεσματική στρατηγική για την ανάπτυξη ενδογενώς φθορίζοντων παραγώγων του CF που είναι οργανόφιλα ή υδρόφιλα, αντίστοιχα.



Εικ. 2.1. Δομή οξειδίου του γραφενίου (GO) τροποποιημένου με αλκυλαμίνες, όπου επιδεικνύει το φαινόμενο του φθορισμού.

## 2.2 Φθορισμός

Η εκπομπή κυρίως φωτεινής ακτινοβολίας (εκτός από θερμική) από διάφορες στερεές και υγρές ουσίες που βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ονομάζεται φωταύγεια (luminescence). Το φαινόμενο βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας (φωτεινή ή ιοντίζουσα ακτινοβολία, βιοχημική ενέργεια, τριβή κ.λπ.) από τα μόρια ενός συστήματος, όπου επέρχεται ηλεκτρονιακή διέγερση αυτών, και στη συνέχεια δια της αποδιέγερσης των μορίων εκπέμπεται ενέργεια υπό μορφή φωτονίων. Αν η πηγή της διέγερσης είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία η φωταύγεια καλείται φωτοφωταύγεια (photoluminescence) (εικ. 2.2)

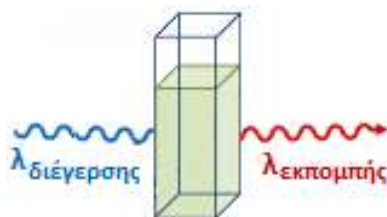


Εικ. 2.2. Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα Jablonski: διέγερση πολυατομικού μορίου από τη θεμελιώδη κατάσταση ( $S_0$ ) σε κάποιο δονητικό επίπεδο ανώτερης ηλεκτρονιακής κατάστασης ( $S_1$ ) μέσω απορρόφησης ακτινοβολίας. Στη συνέχεια αποδιεγείρεται μη ακτινοβολώντας στη χαμηλότερη δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης (δονητική χαλάρωση), και από εκεί επιστρέφει σε κάποιο δονητικό επίπεδο της θεμελιώδους κατάστασης εκπέμποντας ακτινοβολία (φθορισμός) μικρότερης ενέργειας από την ακτινοβολία διέγερσης.

Η φωτοφωταύγεια εμφανίζεται με δύο μορφές, τον φθορισμό (fluorescence) (εικ. 2.2) και τον φωσφορισμό (phosphorescence). Στον φθορισμό η εκπομπή φωτός σταματά με την απομάκρυνση της πηγής διέγερσης, ενώ στον φωσφορισμό η εκπομπή φωτός συνεχίζεται για λίγο και μετά την παύση της διέγερσης. Το κοινό χαρακτηριστικό και των δύο περιπτώσεων είναι ότι το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εμφανίζεται μεγαλύτερο από αυτό της διεγείρουσας, αποτέλεσμα της μετατροπής μέρους της απορροφούμενης ενέργειας σε μη ακτινοβόλουσα μορφή (θερμότητα), μέσω εσωτερικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα διεγερμένα μόρια του συστήματος κατά τη φάση της αποδιέγερσης. Αυτό

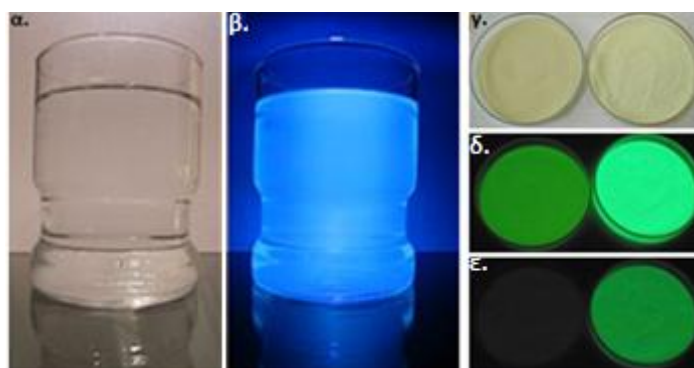


σημαίνει ότι το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός είναι διαφορετικό από το χρώμα του φωτός που απορροφάται (εικ. 2.3).



Εικ. 2.3. Φωτοφωταύγεια: ακτινοβολία (μπλε χρώματος) προσπίπτει σε διαφανή ουσία και εξέρχεται υποβαθμισμένη ενεργειακά (κόκκινο χρώμα) ( $\lambda_{\text{εκπομπής}} > \lambda_{\text{διέγερσης}}$ ).

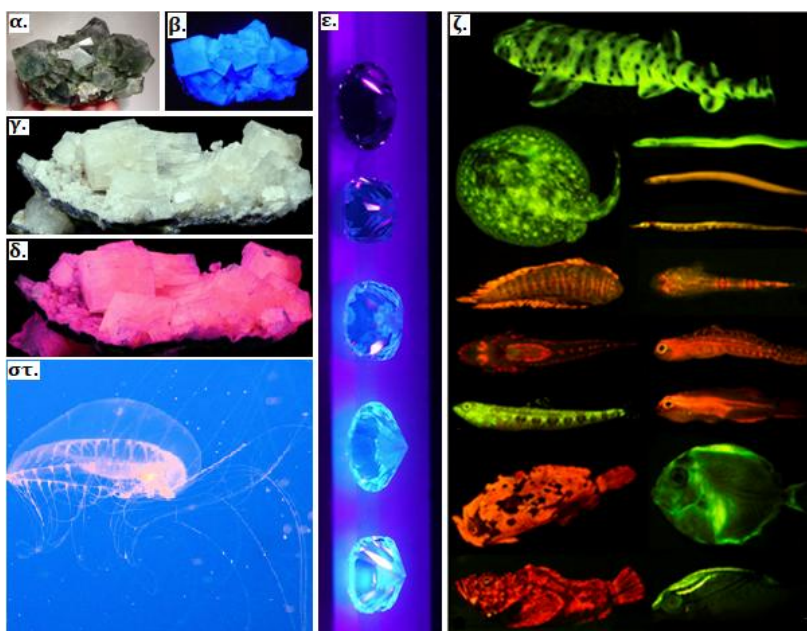
Παραδείγματος χάρη, στην εικόνα 2.4-α απεικονίζεται αναψυκτικό τόνικ όπου υπό φυσικό φως φαίνεται διαφανές, ενώ στην εικόνα 2.4-β φωτίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία και εμφανίζει χρώμα κυανό λόγω της ιδιότητας του φθορισμού (οφειλόμενη στην κίνηνη που περιέχει το αναψυκτικό), διάρκειας όσο το χρονικό διάστημα που εκπέμπει η πηγή UV. Στις εικόνες 2.4-γ,δ,ε παρουσιάζονται οι ανόργανες κρυσταλλικές σκόνες ZnS (αριστερά) και SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> με προσμίξεις ατόμων ευρώπιου (Eu) (δεξιά). Υπό φυσικό φως φαίνονται λευκές (εικ. 2.4-γ), ενώ αν φωτισθούν με υπεριώδη ακτινοβολία εκπέμπουν πράσινες αποχρώσεις (εικ. 2.4-δ) λόγω του φαινομένου του φθορισμού. Μετά την απομάκρυνση της πηγής UV μόνο το άλας SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> συνεχίζει να φωτοβολεί (εικ. 2.4-ε), παρουσιάζοντας το φαινόμενο του φωσφορισμού, ενώ το άλας ZnS παύει να ακτινοβολεί.



Εικ. 2.4. α) Αναψυκτικό τόνικ υπό φυσικό φως όπου φαίνεται διαφανές, β) το τόνικ αν φωτισθεί με υπεριώδη ακτινοβολία φαίνεται γαλάζιο λόγω φθορισμού, γ) λευκές σκόνες ZnS (αριστερά) και SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ντοπαρισμένο με άτομα ευρώπιου (δεξιά) φωτισμένες με φυσικό φως, δ) οι δύο σκόνες αν φωτισθούν με υπεριώδη ακτινοβολία εμφανίζουν αποχρώσεις πράσινες, ε) με απομάκρυνση της πηγής UV, στο σκοτάδι, το SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> συνεχίζει να φωτοβολεί λόγω φωσφορισμού, ενώ η ουσία ZnS δε φωτοβολεί.

### 2.2.1 Φθορισμός στη φύση

Η πατρότητα της λέξης φθορισμός πιστώνεται στον Άγγλο φυσικό – μαθηματικό Stokes G., ο οποίος το 1850 παρατήρησε ότι όταν το ορυκτό φθορίτης ( $\text{CaF}_2$ ) ακτινοβοληθεί με υπεριώδη ακτινοβολία εκπέμπει διαφορετικό χρώμα από αυτό που εμφανίζει στο λευκό φως (εικ. 2.5-α,β), φαινόμενο το οποίο ονόμασε φθορισμό (fluorescence) λόγω της παρουσίας του φθορίου (fluorine). Ο φθορισμός παρατηρείται και σε άλλα ανόργανα φυσικά υλικά, όπως π.χ. στον αραγωνίτη (κρυσταλλική μορφή  $\text{CaCO}_3$ ) που υπό την επήρεια UV ακτινοβολίας φθορίζει έντονα σε κόκκινη απόχρωση (εικ. 2.5-γ,δ) ή στα διαμάντια που φθορίζουν συνήθως σε αποχρώσεις του μπλε (εικ. 2.5-ε).



Εικ. 2.5. α) Ορυκτό φθορίτης ( $\text{CaF}_2$ ) σε λευκό φως, β) ο φθορίτης υπό UV ακτινοβολία φθορίζει στο μπλε, γ) αραγωνίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) σε λευκό φως, δ) ο αραγωνίτης σε UV ακτινοβολία φθορίζει σε κόκκινη απόχρωση, ε) διαμάντια που στο UV φθορίζουν σε αποχρώσεις του μπλε, στ) η μέδουσα *Aequorea victoria* φθορίζει μέσω του φαινομένου της βιοφωταύγειας, ζ) βιοφθορίζοντα θαλάσσια ψάρια.

Ο φθορισμός εκδηλώνεται και σε ζωντανούς οργανισμούς. Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα λιγότερο στο χερσαίο περιβάλλον (π.χ. πυγολαμπίδες, βακτήρια) και πολύ περισσότερο στο υδάτινο, κυρίως σε θαλάσσιους οργανισμούς (πλαγκτόν, μαλάκια, ψάρια) που ζουν σε μεγάλα βάθη που διεισδύει μικρή ποσότητα φωτός ή στη ζώνη του αιώνιου σκότους (aphotic zone) που εκλείπει πλήρως η ηλιακή ακτινοβολία. Οι εν λόγω οργανισμοί μέσω του φαινομένου της βιοφωταύγειας (bioluminescent), η οποία προκαλείται δια της διέγερσης κατάλληλων χρωμοφόρων μορίων του

σώματός τους μέσω βιοχημικών αντιδράσεων, φθορίζουν ή φωσφορίζουν στο ορατό φάσμα (εικ. 2.5-στ,ζ) με στόχο την οπτικοποίησή τους που συντελεί στη θήρευση, την άμυνα και τη μεταξύ τους επικοινωνία.

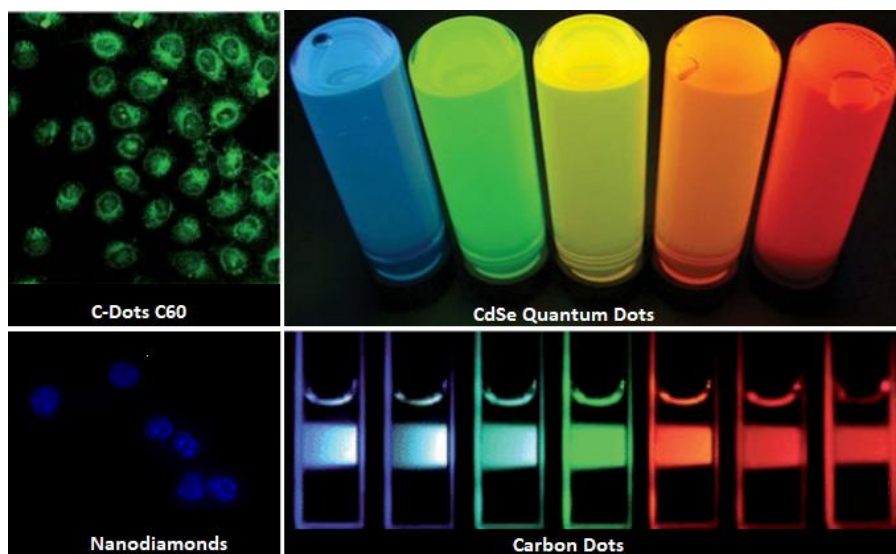
### 2.2.2 Φθορισμός νανοϋλικών άνθρακα

Τα νανοσωματίδια εμφανίζουν ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθός τους, όπως π.χ. τα κβαντικά ενεργειακά χάσματα των ημιαγωγικών νανοσωματιδίων. Η τροποποίηση του ενεργειακού χάσματος μέσω του ελέγχου του μεγέθους των νανοσωματιδίων επέφερε τη σύνθεση φθορίζοντων νανοϋλικών που υπόσχονται χρήσεις σε διάφορους τομείς, όπως στη βιοϊατρική, στην οπτοηλεκτρονική, στα ηλιακά φωτοβολταϊκά κ.ά. Ιδιαίτερα ο συνδυασμός της φωταύγειας που επιδεικνύουν τα εν λόγω νανοϋλικά και η μεγάλη επιφάνειά τους, στην οποία μπορεί να προσδεθεί αυξημένος αριθμός υποδοχέων, θέτουν τα φθορίζοντα νανοσωματίδια κατάλληλα υλικά κυρίως για εφαρμογές της μοριακής βιολογίας και βιοϊατρικής (φορείς μεταφοράς φαρμάκων, βιοανίχνευση, βιοαπεικόνιση και θεραπευτική).

Νανοσωματίδια που παρουσιάζουν αυξημένη κβαντική απόδοση φθορισμού είναι οι κβαντικές τελείες (Quantum dots - QDs), δηλ. ημιαγωγά νανοκρύσταλλοι που αποτελούνται από στοιχεία των ομάδων II<sub>B</sub> – VI<sub>A</sub> ή III<sub>A</sub> – V<sub>A</sub> του περιοδικού πίνακα (π.χ. Cd, CdSe, ZnS, InP). Οι κβαντικές τελείες παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συνήθη φθορίζοντα υλικά (οργανικές χρωστικές, φθορίζουσες πρωτεΐνες), όπως υψηλή φωτοσταθερότητα, μεγάλο χρόνο ζωής φθορισμού, ευρύ φάσμα απορρόφησης, στενό και ελεγχόμενο από το μέγεθος των σωματιδίων φάσμα εκπομπής<sup>[8]</sup> (εικ. 2.6). Ως μειονέκτημά τους όμως θεωρείται η έλλειψη βιοσυμβατότητας, δηλ. η πρόκληση κυτταρικής τοξικότητας στους βιολογικούς ιστούς, ώστε να αντενδείκνυνται για χρήση σε *in vivo* και *in vitro* βιολογικές διεργασίες.

Αντιθέτως, οι νανοδομές άνθρακα πλεονεκτούν έναντι των κβαντικών τελειών διότι εμφανίζουν αυξημένη βιοσυμβατότητα και χαμηλή κυτταροτοξικότητα, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται και ως βιοαποικοδομήσιμα υλικά. Μερικές φθορίζουσες νανοδομές άνθρακα ικανοποιητικής κβαντικής απόδοσης, όπου

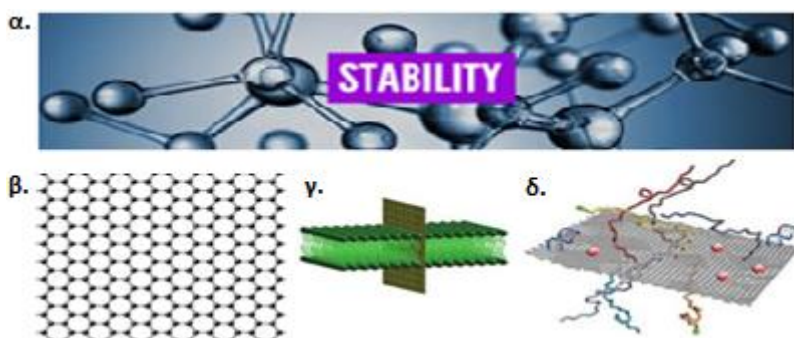
ταυτόχρονα μπορούν να καταστούν και οχήματα μεταφοράς ουσιών ώστε να χρησιμοποιηθούν στις προαναφερθείσες εφαρμογές, είναι τα νανοδιαμάντια, τα φουλερένια, οι νανοςωλήνες άνθρακα<sup>[9]</sup> και οι κβαντικές τελείες άνθρακα (Carbon Dots – CDs)<sup>[10]</sup> (εικ. 2.6). Ειδικά οι κβαντικές τελείες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στην έρευνα λόγω του γεγονότος ότι παράγονται με πολύ απλό, ασφαλή και φθηνό τρόπο, ενώ είναι εύκολο να ρυθμίζονται οι διαστάσεις τους ώστε να διαφοροποιούνται κατά το δοκούν οι οπτικές τους ιδιότητες.



Εικ. 2.6. Παραδείγματα φθορίζουσών νανοδομών άνθρακα και κβαντικών τελειών.

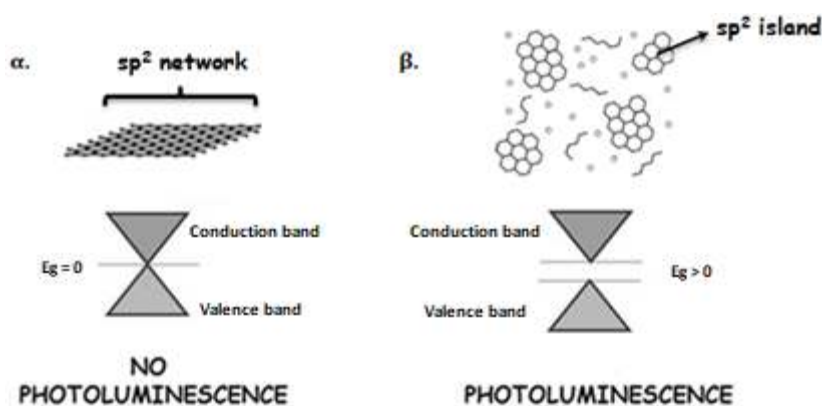
Προς αυτή την κατεύθυνση το γραφένιο θεωρείται ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση σε εφαρμογές της νανοβιολογίας / νανοϊατρικής. Στα πλεονεκτήματά του συγκαταλέγονται η υψηλή μηχανική αντοχή (stability) (αντοχή στη θραύση  $\sim 40 \text{ N / m}^2$ , μέτρο ελαστικότητας του Young  $\sim 1 \text{ TPa}$ ) (εικ. 2.7-α,β), ώστε να ενδείκνυται για χρήση σε ιδιάζοντα χημικά ή βιολογικά περιβάλλοντα, και παράλληλα, δισδιάστατο υλικό γάρ, η πρόταξη της μεγάλης δραστικής του επιφάνειας, ώστε να καθίσταται κατάλληλο υπόστρωμα πρόσδεσης αυξημένου αριθμού και διαφορετικών ειδών λειτουργικών ομάδων, παρουσιάζοντας εν τέλει ποικιλομορφία τροποποιημένων γραφενικών υλικών με δυνατότητα χρήσης ως οχήματα μεταφοράς ουσιών (εικ. 2.7-δ). Παράλληλα, όπως διαπιστώνεται σε σχετικές έρευνες<sup>[11]</sup>, τα γραφενικά παράγωγα έχουν τη δυνατότητα διείσδυσης στο εσωτερικό των κυττάρων διαπερνώντας την κυτταρική μεμβράνη μέσω διαφόρων μηχανισμών μεταφοράς (διάχυση, ενδοκύττωση κ.ά.) (εικ. 2.7-γ), η εκδήλωση των οποίων εξαρτάται από το μέγεθος και την επιπεδότητα των φυλλιδίων, καθώς και τη χημική τους συγγένεια

με την κυτταρική μεμβράνη. Ταυτόχρονα, τα περισσότερα γραφενικά υλικά προκαλούν στα κύτταρα μικρής έντασης οξειδωτικό στρες, επιδεικνύοντας έτσι χαμηλό βαθμό κυτταροτοξικότητας και επομένως υψηλή βιοσυμβατότητα.



Εικ. 2.7. Ιδιότητες του γραφενίου που το χρήζουν κατάλληλο ως βιοϋλικό: α,β) μεγάλη μηχανική αντοχή λόγω της σύνδεσης κάθε ατόμου άνθρακα του πλέγματος με τρία άλλα γειτονικά άτομα άνθρακα, γ) ικανότητα διείσδυσης στον ενδοκυττάριο χώρο λόγω επιπεδότητας της δομής, δ) μεγάλη δραστική επιφάνεια ώστε να τροποποιείται ποικιλόμορφα.

Ωστόσο, το γραφένιο λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος που εμφανίζει μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας ( $E_g \approx 0$ ) (εικ. 2.8-α) δεν επιδεικνύει το φαινόμενο του φθορισμού.

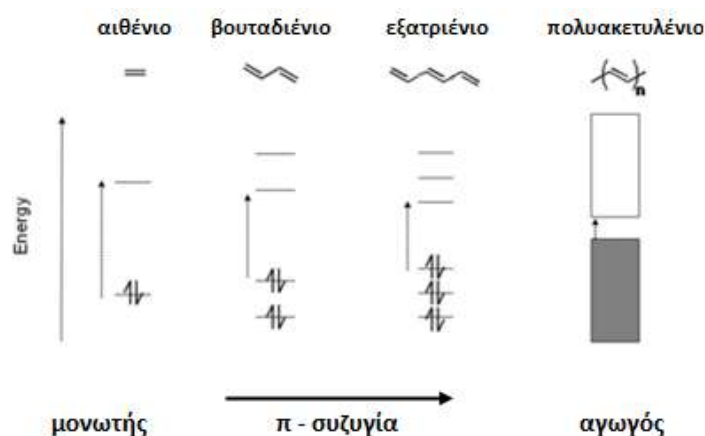


Εικ. 2.8. α) Το γραφένιο αποτελείται από εκτεταμένο δίκτυο ατόμων άνθρακα  $sp^2$  υβριδισμού, εμφανίζοντας μηδενικό ενεργειακό χάσμα και έλλειψη φθορισμού, β) η τροποποίηση του γραφενίου ή η μείωση του μεγέθους του περιορίζει την εκτεταμένη  $\pi$  συζυγία, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος και πιθανότητας φθορισμού.

Για τη δημιουργία φθορισμού στο γραφένιο απαραίτητη προϋπόθεση είναι η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος με δυνατότητα απορρόφησης φωτονίων στο εγγύς υπεριώδες ή στο ορατό φάσμα, παράγοντας που μπορεί να ρυθμιστεί μέσω της μετατροπής των φύλλων γραφενίου σε μικρότερα κομμάτια, διαστάσεων nm, ή τη μείωση του  $\pi$  - νέφους ηλεκτρονίων δια της πρόσδεσης στο γραφενικό υπόστρωμα μεμονωμένων ατόμων ή λειτουργικών ομάδων. Η ελάττωση του  $\pi$ - νέφους

ηλεκτρονίων είτε διαμέσου της μείωσης του μεγέθους των γραφενικών φύλλων είτε έμμεσα μέσω της ομοιοπολικής τροποποίησης του πλέγματος, όπου στα σημεία πρόσδεσης των νεοεισερχόμενων ομάδων αίρεται η  $\pi$ -συζυγία (ο τροποποιητής συνδέεται με  $\sigma$  δεσμό), επιφέρει την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος ( $E_g > 0$ ) (εικ. 2.8-β).

Συγκεκριμένα, στα συζυγή (διπλοί δεσμοί που εναλλάσσονται με απλούς δεσμούς) και αρωματικά (ύπαρξη βενζολικών δακτυλίων) μόρια που περιέχουν  $\pi$  μοριακά τροχιακά, όσο αυξάνεται ο αριθμός των διπλών δεσμών τόσο αυξάνεται και ο αριθμός των δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών, ενώ ταυτόχρονα το ενεργειακό χάσμα μεταξύ αυτών μειώνεται (εικ. 2.9).

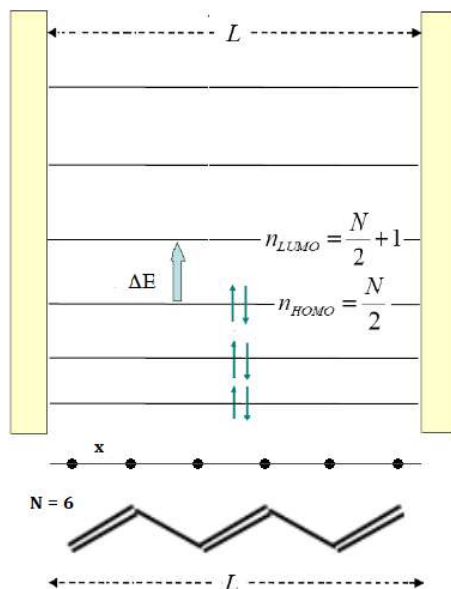


Εικ. 2.9. Αυξανόμενου του αριθμού των διπλών δεσμών σε ένα οργανικό υλικό, ο αριθμός των μοριακών τροχιακών αυξάνεται, με αποτέλεσμα το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών να μειώνεται.

Ειδικά το γραφένιο που είναι υπερμοριακή δομή μεγάλου πλήθους  $\pi$  μοριακών τροχιακών, σε συνδυασμό με τις ιδιότυπες κβαντικές ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν (π.χ. σημεία Dirac της 1ης ζώνης Brillouin), παρουσιάζει ενεργειακό χάσμα μεταξύ των δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών σχεδόν μηδενικό. Αντίθετα, όσο αυξάνεται το ποσοστό τροποποίησης του γραφενίου, στα σημεία που έχουν προσδεθεί οι τροποποιητές μεταλλάσσεται ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα του υποστρώματος από  $sp^2$  σε  $sp^3$ , ώστε να μειώνεται αντίστοιχα και ο αριθμός των διπλών δεσμών του φύλλου με αντίκτυπο την εμφάνιση ενεργειακού χάσματος.

Για την ερμηνεία του φαινομένου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την επόμενη προσέγγιση: στα συζυγή γραμμικά οργανικά μόρια (π.χ. πολυένια) μπορούμε να

αγνοήσουμε τα σ ηλεκτρόνια και να θεωρήσουμε ότι τα π ηλεκτρόνια, λόγω του απεντοπισμού τους, κινούνται ελεύθερα κατά μήκος όλων των ατόμων άνθρακα του μορίου μέσα σε ένα μονοδιάστατο απειρόβαθο πηγάδι δυναμικού, διάστασης L ίσης με το μήκος του γραμμικού μορίου (particles in a box) (εικ. 2.10).



Εικ. 2.10. Ενεργειακό διάγραμμα των π ηλεκτρονίων του εξατριενίου με την προσέγγιση particles in a box.

Εάν το μόριο περιλαμβάνει N άτομα άνθρακα, δημιουργούνται N μοριακά τροχιακά π ηλεκτρονίων, όπου οι τιμές ενέργειας των επιτρεπόμενων ενεργειακών σταθμών ισούνται με:

$$E_n = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot n^2$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck, m η μάζα του ηλεκτρονίου και  $n = 1, 2, 3, \dots$  ο κβαντικός αριθμός των επιτρεπόμενων ενεργειακών σταθμών. Στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου τα N ηλεκτρόνια π φύσεως καταλαμβάνουν, συζευγμένα ανά δύο (αρχή Pauli), τα κατώτερα  $N / 2$  δεσμικά μοριακά τροχιακά (ζώνη σθένους) (εικ. 2.10). Η ελάχιστη ενέργεια του φωτονίου που πρέπει να απορροφήσει ένα ηλεκτρόνιο για να μεταβεί από το υψηλότερο κατειλημμένο δεσμικό μοριακό τροχιακό (HOMO,  $n = N / 2$ ) της ζώνης σθένους, στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (LUMO:  $n = N / 2 + 1$ ) της ζώνης αγωγιμότητας, ισούται με:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot \left[ \left( \frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{h^2}{8 \cdot m \cdot L^2} \cdot (N + 1)$$

και αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας του μορίου.

Το μήκος του μορίου που αποτελείται από  $N$  άτομα άνθρακα ισούται με  $(N - 1) \cdot x$ , όπου  $x$  είναι η μέση τιμή της ενδοατομικής απόστασης μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα, συν την απόσταση που εκτείνεται το  $p$  ατομικό τροχιακό του κάθε ακραίου ατόμου άνθρακα εκτός των δύο άκρων του μορίου (μήκους  $x / 2$  έκαστο αφού δε δημιουργείται δεσμός με έτερο άτομο), δηλ.  $L = [(N - 1) + (2 \cdot 1 / 2)] \cdot x = N \cdot x$ . Η σχέση της ενέργειας  $\Delta E$  μετασχηματίζεται στην:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m \cdot L^2} \cdot \left[ \left( \frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left( \frac{N}{2} \right)^2 \right] = \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot m \cdot x^2} \cdot \frac{(N + 1)}{N^2}$$

Συμπεραίνεται ότι, όταν αυξάνεται ο αριθμός των  $N$  ατόμων  $sp^2$  υβριδισμού, το ενεργειακό χάσμα μειώνεται (ο παρονομαστής αυξάνεται συναρτήσει του  $N^2$  και ο αριθμητής συναρτήσει του  $N$ ), ενώ για υπερμοριακές δομές μεγάλου αριθμού ηλεκτρονίων όπως το γραφένιο, όπου  $N \gg 1$ , το ενεργειακό χάσμα τείνει στο μηδέν ( $E_g = \Delta E \rightarrow 0$ ), αφού:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [(N + 1)/N^2] \rightarrow 0$$

Αντίθετα όταν μειώνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα  $sp^2$  υβριδισμού, χαρακτηριστικό που παρατηρείται σε τροποποιημένα γραφένια, το ενεργειακό χάσμα του γραφενίου παύει να είναι μηδενικό.

## 2.3 Ανάπτυξη αμινοτροποποιημένων φθορογραφενικών παραγώγων

### 2.3.1 Εισαγωγή

Η έρευνα στην κατεύθυνση της σύνθεσης φθοριζόντων γραφενικών υλικών παρουσίασε γραφενικά φύλλα με ικανότητα φθορισμού, όπως νιφάδες γραφενίου (μεγέθους μερικών νανομέτρων) και οξειδίου του γραφενίου (GO), αλλά η ένταση της παρατηρηθείσας φωτοφωταύγειας ήταν ασθενής<sup>[3],[4]</sup>. Αυτά τα δεδομένα, καθώς και η απαίτηση για παραγωγή βιοσυμβατών και μη κυτταροτοξικών γραφενικών νανοϋλικών για βιολογικές εφαρμογές, μας ώθησαν να ασχοληθούμε με τη σύνθεση παραγώγων του γραφενίου με στόχο την μφάνιση εγγενούς φθορισμού αξιόλογης



κβαντικής απόδοσης.

Με αφορμή την αναφορά σύνθεσης αμινοτροποποιημένων παραγώγων του οξειδίου του γραφενίου (GO)<sup>[7]</sup> (εικ. 2.11-γ) που εμφάνισαν φωτοφωταύγεια ικανοποιητικής κβαντικής απόδοσης, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε ως τροποποιητές του μητρικού γραφενικού υποστρώματος πρωτοταγείς αλειφατικές αμίνες (R-NH<sub>2</sub>) (εικ. 2.11-α). Οι αλκυλαμίνες λόγω της χαρακτηριστικής αμινομάδας που περιέχουν (-NH<sub>2</sub>) είναι γνωστό ότι μπορούν να δράσουν ως αυξόχρωμες ομάδες ενίσχυσης του φθορισμού (το άτομο του αζώτου N περιέχει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων και συμπεριφέρεται ως ηλεκτρονιοδότης).

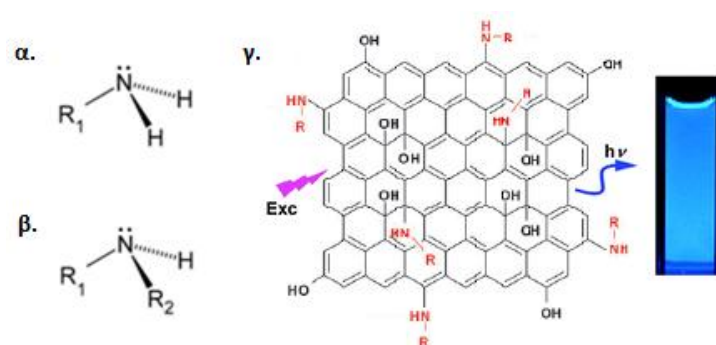
Το αμινοτροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου (GO) (εικ. 2.11-γ) περιέχει περιοχές sp<sup>2</sup> και sp<sup>3</sup> υβριδισμού, όπου στις δεύτερες υπάρχουν προσδεμένες στο υπόστρωμα άνθρακα οι εισαγόμενες αλκυλαμίνες (C - NH-R) που δρουν ως αυξόχρωμες ομάδες, αλλά και οι εναπομείναντες οξυγονούχες ομάδες ποικίλης μοριακής δομής και ασαφούς πλεγματικής σύμπλεξης (π.χ. -OH, -COOH, =O, -O-) που επηρεάζουν πολυσύνθετα τον φθορισμό του υλικού μέσω μη ακριβώς καθορισμένων συσχετισμών αλληλεπίδρασης, δρώντας είτε ενισχυτικά (π.χ. ηλεκτρονιοδότες: -OH) είτε αποσβεστικά (π.χ. ηλεκτρονιοδέκτες: -COOH) ως προς αυτόν, και ταυτόχρονα κληροδοτούν στο υλικό τα δομικά μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τα GO παράγωγα (ασαφή ποσόστωση του πλήθους και του είδους των οξυγονούχων ομάδων ακόμη και αν ακολουθηθεί η ίδια μέθοδος σύνθεσης, πλεγματικές ατέλειες κ.ά.).

Ως υπόστρωμα για τη σύνθεση αμινο-παραγώγων του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε φθορογραφένιο (CF), λόγω των δομικών και λειτουργικών πλεονεκτημάτων που εμφανίζει (στοιχειομετρικό γραφενικό παράγωγο, πρόδρομο υλικό για ελεγχόμενη και επεκτάσιμη σύνθεση ευρέος φάσματος παραγώγων) σε σχέση με το οξείδιο του γραφενίου.

Το αμινοτροποποιημένο φθορογραφένιο εμφανίζει τις δομικές αναλογίες του GO παραγώγου, δηλ. αποτελείται από περιοχές sp<sup>2</sup> και sp<sup>3</sup> υβριδισμού, όπου οι δεύτερες διακατέχονται από προσδεμένες αλκυλαμίνες (C - NH - R) και εναπομείναντες δεσμούς C - F, αλλά ταυτόχρονα πλεονεκτεί έναντι αυτού ως προς τη σαφώς καθορισμένη μοριακή δομή των τροποποιητών και τον ακριβή ρόλο που

αυτοί διαδραματίζουν στο υλικό, με τις αλκυλαμίνες να δρουν ως αυξόχρωμες ομάδες και τα άτομα του φθορίου ως παράγοντες φωτοσταθερότητας.

Η παρουσία ατόμων φθορίου σε διάφορες μοριακές δομές θεωρείται παράγοντας φωτοσταθερότητας (photostability)<sup>[6]</sup>, πιθανότατα λόγω της έντονης ηλεκτραρνητικότητας του φθορίου, όπου αλληλεπιδρώντας με τα επιμέρους συστατικά της δομής σταθεροποιεί τις προκύπτουσες διεγερμένες καταστάσεις, με αποτέλεσμα να αποτρέπονται επικείμενες τάσεις αποδόμησης (φωτολεύκανση) και το σύστημα να επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση με δυνατότητα εισόδου σε νέους επαναλαμβανόμενους κύκλους απορρόφησης – φθορισμού.

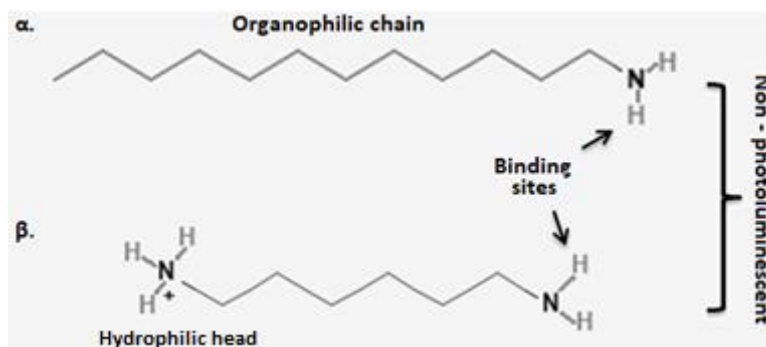


Εικ. 2.11. α) Πρωτοταγής αμίνη, β) δευτεροταγής αμίνη, γ) φθορίζον τροποποιημένο με αλκυλαμίνες οξείδιο του γραφενίου. Αποτελείται από περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού και περιοχές  $sp^3$  υβριδισμού, με τις προσδεμένες ομάδες να δρουν ως παράγοντες ενίσχυσης του φθορισμού [αμίνες:  $-NH-R$  και οξυγονούχες ομάδες π.χ.  $-OH$ ].

Οι αλειφατικές αμίνες ( $R-NH_2$ ) που περιέχουν έως έξι άτομα άνθρακα διαλύονται εύκολα στο νερό, λόγω των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα μόρια των αμινών με τα μόρια του νερού ( $N \cdots H$  και  $O \cdots H$ ), ενώ τα ανώτερα μέλη εμφανίζουν φτωχή διαλυτότητα. Οι αμίνες που χρησιμοποιήθηκαν για την ομοιοπολική τροποποίηση του φθορογραφενίου είναι η υδρόφοβη δωδεκυλαμίνη [dodecylamine:  $CH_3-(CH_2)_{11}-NH_2$ ] (εικ. 2.12-α), με στόχο την ανάπτυξη παραγώγων του φθορογραφενίου που είναι οργανόφιλα και η μερικώς πρωτονιωμένη 1,6 – εξαμεθυλενοδιαμίνη [1,6-hexamethylenediamine hydrochloride:  $NH_2-(CH_2)_6-NH_3^+Cl^-$ ] (εικ. 2.12-β), που λόγω του πολικού της άκρου [ $-NH_3^+Cl^-$ ] συντελεί στη δημιουργία υδρόφιλων παραγώγων. Όσον αφορά το υδρόφιλο παράγωγο, για τη σύνθεσή του δε χρησιμοποιήθηκε εξ' αρχής πρωτονιωμένη αμίνη, αλλά η ουδέτερη εξαμεθυλενοδιαμίνη [ $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ ], όπου μετά την πρόσδεσή της στο

φθορογραφικό υπόστρωμα η πρωτονίωσή της  $[C-NH-(CH_2)_6-NH_3^+Cl^-]$  επετεύχθη με χρήση HCl (§ 2.3.2).

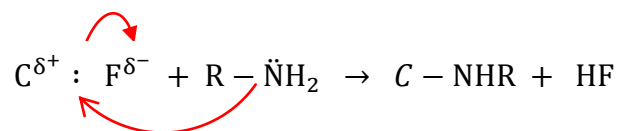
Σημειώνεται πως οι επιλεγείσες αλκυλαμίνες αυτόνομα δεν επιδεικνύουν φθορισμό, οπότε η φωτοφωταύγεια που παρατηρήθηκε αποτελεί εγγενή ιδιότητα των παρασκευασθέντων γραφενικών παραγώγων.



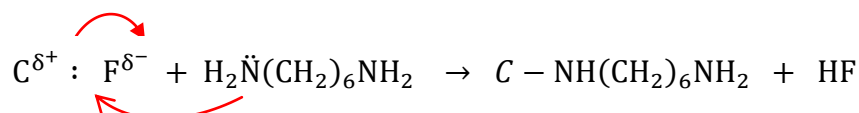
Εικ. 2.12. Αλκυλαμίνες: α) η οργανόφιλη δωδεκυλαμίνη  $[(CH_3-(CH_2)_{11}-NH_2)]$  και β) η υδρόφιλη μερικώς πρωτονιωμένη 1,6 – εξαμεθυλενοδιαμίνη  $[NH_2-(CH_2)_6-NH_3^+]$ .

Οι αλκυλαμίνες ( $R - \ddot{N}H_2$ ) μπορούν να προσδεθούν στο υπόστρωμα του φθορογραφενίου από το άκρο της αλυσίδας που βρίσκεται η αμινομάδα ( $-NH_2$ ), αφού το άτομο του αζώτου λόγω του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων που διαθέτει δρα ως πυρηνόφιλο κέντρο. Κατά τη διαδικασία τροποποίησης του φθορογραφενίου λαμβάνουν χώρα δύο επιμέρους αντιδράσεις που εξελίσσονται ταυτόχρονα:

- Η πρώτη αφορά τη μερική πυρηνόφιλη υποκατάσταση ατόμων φθορίου του γραφενικού υποστρώματος από τις αλκυλαμίνες. Συγκεκριμένα, η οργανόφιλη αμίνη  $R - \ddot{N}H_2$  δρα σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



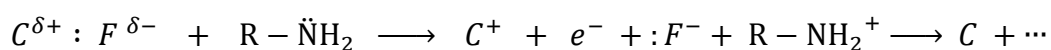
και η υδρόφιλη αμίνη  $H_2\ddot{N}(CH_2)_6NH_2$  ως:



Ο δεσμός  $C - F$  είναι έντονα πολωμένος (κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας Pauling:  $F = 3,98$ ,  $C = 2,55$ ), με το άτομο άνθρακα να εμφανίζει έλλειμμα φορτίου  $\delta^+$  και να αποτελεί το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, ενώ το άτομο του φθορίου αποτελεί το

πυρηνόφιλο κέντρο. Το άτομο του αζώτου :N της αμινομάδας είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο από το ανιόν του φθορίου :F<sup>-</sup> (κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας Pauling: F = 3,98, N = 3,04) και δύναται να υποκαταστήσει τα άτομα φθορίου των δεσμών C – F. Η παρουσία του ισχυρότερου πυρηνόφιλου :N επιφέρει διάσπαση του δεσμού C : F, όπου το άτομο του φθορίου αποχωρεί σαν ανιόν :F<sup>-</sup> αποσπώντας το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C : F, ενώ το άτομο άνθρακα μετατρέπεται σε καρβοκατιόν C<sup>+</sup>. Η πυρηνόφιλη ομάδα :NH<sub>2</sub>-R [ή :NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>] προσφέρει το διαθέσιμο ζεύγος ηλεκτρονίων του στο καρβοκατιόν C<sup>+</sup> και ταυτόχρονα αποβάλλεται κατιόν υδρογόνου H<sup>+</sup> από την αμινομάδα :NH<sub>2</sub>, με αποτέλεσμα να συνδέεται με το C<sup>+</sup> σαν δευτεροταγής αμίνη (εικ. 2.11-β) δημιουργώντας τον υποκατεστημένο δεσμό C – NHR [ή C – NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub>]. Τα δε αποβαλλόμενα κατιόντα H<sup>+</sup> σχηματίζουν υδροφθόριο (HF) με τα ανιόντα :F<sup>-</sup>.

• Στη δεύτερη χημική αντίδραση η αναγωγική δράση του πυρηνόφιλου ατόμου :N της αμινομάδας προκαλεί τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου και την αναγωγή των ατόμων άνθρακα, δια της μετατροπής του υβριδισμού τους από sp<sup>3</sup> σε sp<sup>2</sup>, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στο υπόστρωμα γραφενικών περιοχών π – συζυγίας, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

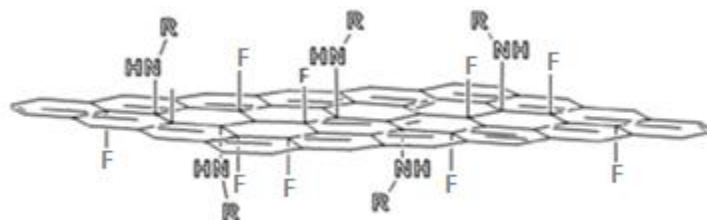


Συγκεκριμένα τα πυρηνόφιλα άτομα :N συντελούν στη διάσπαση του δεσμού C : F δίνοντας ανιόν :F<sup>-</sup> (το άτομο του φθορίου αποσπά εξ' ολοκλήρου το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του αρχικού σ δεσμού C – F) και καρβοκατιόν C<sup>+</sup>. Εν συνεχεία το πυρηνόφιλο ακραίο άτομο :N της αλκυλαμίνης προσφέρει ένα ηλεκτρόνιο στο ηλεκτρονιόφιλο καρβοκατιόν C<sup>+</sup> και αυτό μετατρέπεται σε στοιχειακό άτομο άνθρακα C υβριδισμού sp<sup>2</sup>. Έτσι πάνω στο φύλλο του φθορογραφενίου εμφανίζονται γραφενικές περιοχές sp<sup>2</sup> υβριδισμού που περιέχουν περιορισμένα π – νέφη ηλεκτρονίων.

Η προηγούμενη διαδικασία αποφέρει τη σύνθεση δύο διαφορετικών αμινοτροποποιημένων παραγώγων του φθορογραφενίου. Το ένα παράγωγο είναι οργανόφιλο με δυνατότητα διασποράς σε οργανικούς διαλύτες, λόγω της παρουσίας της υδρόφοβης δωδεκυλαμίνης [(CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-NH<sub>2</sub>] (οι φθορογραφενικές ή γραφενικές περιοχές του τροποποιημένου φύλλου δεν εμφανίζουν διπολική

ροπή, με αποτέλεσμα η πολικότητα και έμμεσα η διαλυτότητα του παραγώγου να εξαρτώνται από τις ιδιότητες της αλκυλαμίνης) και θα αναφέρεται ως CDA (dodecylamine –functionalized fluorographene). Το δεύτερο παράγωγο παρουσιάζει δυνατότητα διασποράς σε υδατικά διαλύματα εξαιτίας της μερικής πρωτονιωμένης εξαμεθυλενοδιαμίνης  $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_3^+\text{Cl}]$  και θα αναφέρεται ως CHMDA (hexamethylenediamine – functionalized fluorographene).

Τα δύο παράγωγα έχουν κοινά δομικά χαρακτηριστικά, δηλ. είναι δισδιάστατα υλικά που περιέχουν προσδεμένες στο γραφενικό υπόστρωμα, μέσω  $sp^3$  υβριδισμού, αλκυλαμίνες  $[\text{C}-\text{NHR}$  ή  $\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3^+\text{Cl}]$ , αλλά και εναπομείναντες δεσμούς C–F του μητρικού φθορογραφενίου, ενώ ταυτόχρονα πάνω στο πλέγμα έχουν δημιουργηθεί και καθαρά γραφενικές περιοχές περιορισμένης  $\pi$  συζυγίας ( $sp^2$  υβριδισμού) (εικ. 2.13).



Εικ. 2.13. Δομικό μοντέλο αμινοτροποποιημένου φθορογραφενίου. Στο πλέγμα υπάρχουν προσδεμένες αλκυλαμίνες, άτομα φθορίου, αλλά και καθαρά γραφενικές περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού.

Έτσι δημιουργούνται προϋποθέσεις για την εμφάνιση φθορισμού, δηλ. οι περιοχές γραφενικής φύσεως  $sp^2$  υβριδισμού παρέχουν  $\pi$  ηλεκτρόνια με δυνατότητα ηλεκτρονιακών διεγέρσεων  $\pi \rightarrow \pi^*$ , οι περιοχές  $sp^3$  υβριδισμού ρυθμίζουν το ενεργειακό χάσμα σε τιμές που καθίσταται εφικτή η απορρόφηση φωτονίων στο υπεριώδες ή ορατό φάσμα, και ταυτόχρονα οι προσδεμένες στο υπόστρωμα ομάδες συντελούν στην ενίσχυση του φθορισμού, με τις αλκυλαμίνες να δρουν σαν αυξόχρωμες ομάδες (προσφέροντας ηλεκτρονιακές διεγέρσεις  $n \rightarrow \pi^*$  μέσω της διάθεσης του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων των ατόμων αζώτου) και τα άτομα φθορίου σαν παράγοντας φωτοσταθερότητας.

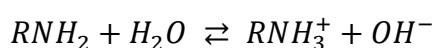
Τα ποσοστά αμινοτροποποίησης, φθορίωσης και έκτασης που καταλαμβάνουν οι περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού στο γραφενικό παράγωγο, εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες που τηρούνται κατά τη διαδικασία σύνθεσης των υλικών (ισχύς και χρόνος υπερήχων, χρόνος αντίδρασης των αντιδραστηρίων, θερμοκρασία

κ.ά.). Πιθανώς ο βαθμός τροποποίησης του φθορογραφενίου και ο τύπος τροποποίησης (χρήση άλλου υποκαταστάτη) παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση διαφορετικής κβαντικής απόδοσης εγγενούς φθορισμού ή ακόμη και στην αποκάλυψη νέων φυσικών παραμέτρων των αμινοτροποποιημένων παραγώγων του φθορογραφενίου.

### 2.3.2 Σύνθεση υλικών

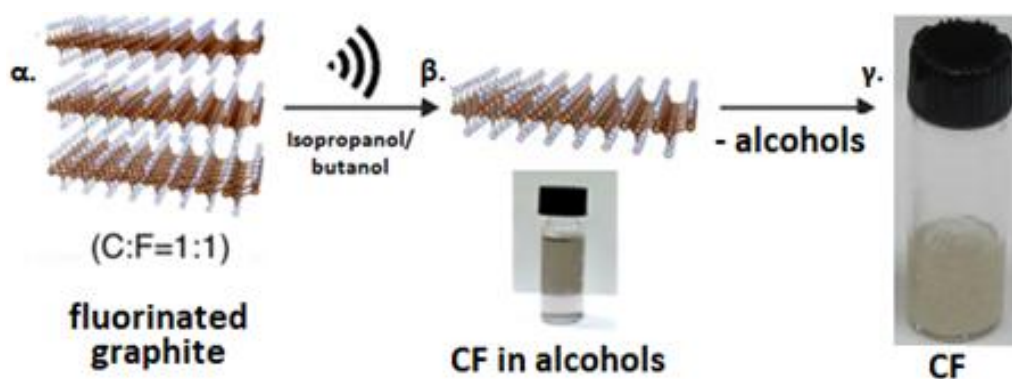
Ως πρόδρομο υλικό για τη σύνθεση παραγώγων του φθορογραφενίου χρησιμοποιήθηκε σκόνη φθορογραφενίου (CF) στη στερεή κατάσταση, που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υγρής αποφυλλοποίησης φθορογραφίτη με χρήση υπερήχων. Για τη σύνθεση σκόνης φθορογραφενίου η υγρή αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη έλαβε χώρα σε μείγμα αλκοολών χαμηλού σημείου ζέσεως (ισοπροπανόλης: σ.ζ. 82,5 °C και 1 – βουτανόλης: σ.ζ. 118 °C), ώστε στο τελικό στάδιο της διαδικασίας απομόνωσης του φθορογραφενίου οι διαλύτες να απομακρυνθούν δια ήπιου βρασμού χωρίς να επιφέρουν αποφθορίωση του CF, αποτέλεσμα που συνήθως παρατηρείται με χρήση άλλων διαλυτών υψηλότερου σημείου ζέσεως (π.χ. DMF: σ.ζ. 153 °C).

Για τη σύνθεση των παραγώγων, η σκόνη φθορογραφενίου διασπάρθηκε άμεσα στις αλκυλαμίνες σε θερμοκρασία περίπου 80 °C, διότι σε αυτή τη θερμοκρασία οι επιλεγείσες αμίνες βρίσκονται στην υγρή φάση [δωδεκυλαμίνη: σ.τ. 27 - 29 °C (Aldrich), εξαμεθυλενοδιαμίνη: σ.τ. 42 - 45 °C (Aldrich)]. Η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρήθηκε στους 80 °C προκειμένου να αποφευχθεί η πλήρης αποφθορίωση του υποστρώματος από τις αμίνες ή / και η θερμική αναγωγή, όπως παρατηρείται σε αντίστοιχες περιπτώσεις υπό αυξημένες θερμοκρασίες (  $\theta > 100 - 120$  °C). Ένα άλλο πλεονέκτημα της άμεσης αντίδρασης μεταξύ του φθορογραφενίου και της τηγμένης αλκυλαμίνης είναι ότι μπορούμε να αποκλείσουμε τον παράλληλο σχηματισμό ανταγωνιστικών ως προς τον φθορισμό ανιόντων  $\text{OH}^-$ , αφού οι αμίνες επιδεικνύουν βασική συμπεριφορά σε διάφορους διαλύτες, π.χ. σε υδατικά διαλύματα:



## Σύνθεση φθορογραφενίου (CF)

Για την παρασκευή φθορογραφενίου διασπάρθηκαν 5 g σκόνης πλήρως φθοριωμένου γραφίτη (Aldrich, αναλογία C / F = 1 : 1) σε 1 L μείγματος ισοπροπανόλης και 1 – βουτανόλης (9 : 1 v / v). Η διασπορά εισήχθη σε γυάλινα φιαλίδια με βιδωτά καπάκια και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (100 – 130 W) για 2 ώρες, ώστε να επέλθει αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη (εικ. 2.14-α,β). Το εναιώρημα που προέκυψε αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ημέρες για να καταπέσουν αδιάλυτα συσσωματώματα φθορογραφίτη. Το υπερκείμενο κολλοειδές φθορογραφενίου συλλέχθηκε και αφού υπέστη ήπιο βρασμό για να εξατμιστούν πλήρως οι διαλύτες, προέκυψε σκόνη φθορογραφενίου (απόδοση: 130 mg CF) (εικ. 2.14-γ).

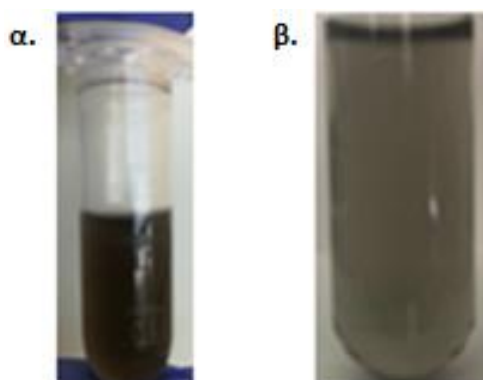


Εικ. 2.14. α) Φθοριωμένος γραφίτης πλήρους στοιχειομετρίας, β) υγρή αποφυλλοποίηση φθορογραφίτη σε μείγμα αλκοολών (ισοπροπανόλης και 1 – βουτανόλης) χαμηλού σημείου ζέσεως με χρήση υπερήχων, γ) η απομάκρυνση των διαλυτών δια ήπιου βρασμού οδηγεί σε σκόνη φθορογραφενίου.

## Σύνθεση οργανόφιλου παραγώγου (CDA)

Για τη σύνθεση του οργανόφιλου παραγώγου (φθορογραφένιο τροποποιημένο με δωδεκαλαμίνη ή CDA), 15 mg σκόνης φθορογραφενίου CF και στοιχειομετρική ποσότητα 100 mg δωδεκαλαμίνης [ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-NH}_2$ ] (Aldrich, σ.τ. 27 - 29 °C) τοποθετήθηκαν σε ένα μικρό γυάλινο φιαλίδιο (με κοχλία) και το μείγμα αφέθηκε να αντιδράσει στους 80 °C για τρεις ημέρες. Η σύνθεση επαναλήφθηκε σε πολλά φιαλίδια προκειμένου να συλλεχθεί επαρκής ποσότητα του υλικού. Το μείγμα διογκώθηκε σταδιακά κατά την αντίδραση, σηματοδοτώντας την πρόσδεση των μορίων της ελεύθερης αμίνης στο υπόστρωμα άνθρακα. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το τελικό προϊόν πλύθηκε καλά με ακετόνη. Στη συνέχεια διασπάρθηκε

σε μερικά mL εξανίου (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) και υπέστη κατεργασία με υπερήχους για 45 λεπτά. Αφού αφέθηκε να ηρεμήσει για μία ημέρα, το υπερκείμενο συλλέχθηκε ως μία διαυγής κολλοειδής διασπορά CDA σε εξάνιο (εικ. 2.15-α).

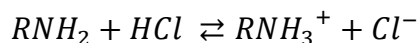


Εικ. 2.15. α) Διασπορά του οργανόφιλου παραγώγου (CDA) σε εξάνιο, β) διασπορά του υδρόφιλου παραγώγου (CHMDA) σε νερό.

### Σύνθεση υδρόφιλου παραγώγου (CHMDA)

Για τη σύνθεση του υδρόφιλου παραγώγου (φθορογραφένιο τροποποιημένο με εξαμεθυλενοδιαμίνη ή CHMDA), 25 mg CF αναμείχθηκαν και αντέδρασαν στοιχειομετρικά με 100 mg εξαμεθυλενοδιαμίνης [NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub>] (Aldrich, σ.τ. 42 - 45 °C) στους 80 °C για τρεις ημέρες.

Στη συνέχεια το προϊόν πλύθηκε καλά με νερό. Για να επέλθει η πρωτονίωση των αμινομάδων που βρίσκονται στα ελεύθερα άκρα των προσδεμένων εξαμεθυλενοδιαμινών [από C-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub> σε C-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>], το προϊόν εναιωρήθηκε σε υδατικό διάλυμα HCl (pH = 3,5) για 15 λεπτά. Οι αμίνες είναι ασθενείς βάσεις και αντιδρούν με το HCl δίνοντας άλατα σύμφωνα με την αντίδραση:



Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου το pH αυξήθηκε σε 6 λόγω της μερικής εξουδετέρωσης του HCl, πιστοποιώντας την πρωτονίωση των αμινών [C-NH(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]. Λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα τους, οι πρωτονιωμένες αμίνες δίνουν τη δυνατότητα διασποράς του υλικού σε νερό.

Το εναιώρημα που υπέστη κατεργασία με οξύ υποβλήθηκε σε φυγοκέντρηση και πλύθηκε με νερό. Ακολούθως, διασπάρθηκε εκ νέου σε νερό και τοποθετήθηκε σε



λουτρό υπερήχων για 45 λεπτά. Η διασπορά αφέθηκε να ηρεμήσει για μία ημέρα για να καθιζάνουν τα αδιάλυτα σωματίδια και το υπερκείμενο συλλέχθηκε ως μία διαυγής υδατική κολλοειδής διασπορά (εικ. 2.15-β).

Η μέτρηση του ζ – δυναμικού της υδατικής διασποράς του CHMDA ανέδειξε τιμή ίση με + 23,7 mV, υποδηλώνοντας ότι τα διεσπαρμένα φύλλα του γραφενικού παραγώγου εμφανίζουν πλεόνασμα θετικού φορτίου, δίνοντας υδατικές διασπορές ιοντικού χαρακτήρα αξιόλογης κολλοειδούς σταθερότητας. Αυτό οφείλεται στη διάσταση που υφίστανται στο νερό οι ιοντικές ομάδες  $-NH_3^+Cl^-$  που περιέχουν στο ελεύθερο άκρο τους οι προσδεμένες στο υπόστρωμα αλκυλαμίνες, ώστε οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που δημιουργούνται μεταξύ των διεσπαρμένων φυλλιδίων να είναι ισχυρότερες από τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, οδηγώντας έτσι σε μείωση της τάσης τους προς συσσωμάτωση.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μητρικό υλικό, δηλ. το φθορογραφένιο, δε διασπείρεται σε εξάνιο ή νερό, πράγμα που δείχνει σαφώς τον ενεργό ρόλο των αμινών στην επιφανειακή τροποποίηση του φθορογραφενίου.

## **2.4 Δομικός χαρακτηρισμός αμινο – φθορογραφενικών παραγώγων**

### **2.4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού**

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως μικροσκοπίες AFM, TEM και SEM και φασματοσκοπίες IR-ATR, Raman, XPS, UV-Vis και φασματοφθορισμομετρία.

Για τη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) οι διασπορές του CDA σε εξάνιο και του CHMDA σε νερό ψεκάστηκαν σε δοκίμια πυριτίου (με ακροφύσιο διαμέτρου  $\mu\text{m}$ ) και θερμάνθηκαν ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) υπό κενό, προκειμένου να απομακρυνθούν οι διαλύτες και να σχηματισθούν υμένια. Οι εικόνες AFM συλλέχθηκαν με χρήση ενός 3D Bruker Multimode Nanoscope το οποίο διαθέτε εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) τύπου Tap – 300G, σταθεράς ελαστικότητας  $20 - 75 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , και τριγωνική ακίδα πυριτίου με ακτίνα κορυφής (tip radius)  $< 10 \text{ nm}$ .

Για τις ηλεκτρονικές μικροσκοπίες διέλευσης (TEM), σάρωσης (SEM) και διέλευσης ηλεκτρονίων υψηλής ευκρίνειας (HRTEM), τα εναιωρήματα των δειγμάτων

τοποθετήθηκαν σε φιλμ άνθρακα (holey carbon film) τοποθετημένο πάνω σε πλέγμα χαλκού και ξηράνθηκαν στον αέρα (drop-casting). Η ανάλυση TEM έγινε με τη συσκευή JEOL JEM 2100 σε τάση επιτάχυνσης 200 kV, και η ανάλυση SEM με μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης Hitachi SU6600 σε τάση επιτάχυνσης 5 kV. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υψηλής ανάλυσης (HRTEM) πραγματοποιήθηκε με μικροσκόπιο Titan G2 (FEI) με διορθωτή εικόνας σε τάση επιτάχυνσης 80 kV και οι εικόνες τραβήχτηκαν με κάμερα BM UltraScan (Gatan) που διαθέτει ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (CCD). Η ανίχνευση των ακτίνων X που εκπέμπονται από τα δείγματα κατά τη σάρωση STEM έγινε με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) του συστήματος Super-X τεσσάρων ανιχνευτών μετατόπισης πυριτίου (SDDs) (Bruker), ενώ οι εικόνες STEM που βασίζονταν σε διερχόμενα ή σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια ελήφθησαν με ανιχνευτή δακτυλιοειδούς απεικόνισης σκοτεινού πεδίου HAADF 3000 (Fisheye).

Τα φάσματα υπερύθρου αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (IR-ATR) καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier iS5 (Thermo Nicolet) στην περιοχή των  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , χρησιμοποιώντας το εξάρτημα Smart Orbit ZnSe ATR. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν με απλή εναπόθεση (drop-casting) στον κρύσταλλο ZnSe και τα φάσματα ελήφθησαν με πολλαπλές σαρώσεις (200) και χρήση ροής αερίου αζώτου (για να εξαλειφθεί η παρεμβολή διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών στο εσωτερικό της συσκευής ATR).

Το φάσμα Raman του φθορογραφενικού παραγώγου CDA καταγράφηκε με ένα RM 1000 Renishaw micro-Raman σύστημα, εφοδιασμένο με λέιζερ υπερύθρου διέγερσης στα 785 nm και δυνατότητα καταγραφής φάσματος στην περιοχή των  $200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Η ισχύς της δέσμης λέιζερ επιλέχθηκε περίπου στα 10 mW με σημείο εστίασης διαμέτρου 2  $\mu\text{m}$ . Το φάσμα Raman του υδρόφιλου παραγώγου CHMDA καταγράφηκε χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο DXR Raman (Thermo Scientific, USA) εφοδιασμένο με ένα ερυθρό λέιζερ διέγερσης που λειτουργεί στο μήκος κύματος των 633 nm.

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) ελήφθησαν από δείγματα που διασπάρθηκαν σε ακετόνη, εναποτέθηκαν σε υποστρώματα πυριτίου (drop-casted) και αφέθηκαν να ξηρανθούν στον αέρα. Τα δείγματα εισήχθησαν σε

ένα φασματόμετρο φωτοηλεκτρονίων PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) που διέθετε ως πηγή ακτίνων X κάθοδο από αργίλιο (Al:  $K\alpha = 1486,6$  eV). Η πίεση βάσης στο φασματόμετρο ήταν  $1 \times 10^{-8}$  Pa κατά τη διάρκεια όλων των μετρήσεων. Η ενεργειακή ανάλυση ορίστηκε σε 0,65 eV και η γωνία συλλογής (take-off) των φωτοηλεκτρονίων ήταν  $45^\circ$  σε σχέση με την επιφάνεια του δείγματος. Για τον υπολογισμό των ενεργειών σύνδεσης ως επίπεδο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε η ενέργεια της φωτοκορυφής του άνθρακα C1s του δεσμού C–C με ονομαστική τιμή 284,8 eV.

Τα φάσματα απορρόφησης UV / Vis ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-1240.

Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας διεξήχθησαν με φασματόμετρο φθορισμού FLS980 (Edinburgh Instruments) εξοπλισμένο με φωτοπολλαπλασιαστή R928P (Hamamatsu). Για τα φάσματα σταθερής κατάστασης ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιήθηκε λυχνία τόξου αερίου Xenon 450 W, ενώ για μετρήσεις φωτοφωταύγειας χρονικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε παλμικό διοδικό λέιζερ EPL-375 ( $\lambda_{em} = 375$  nm, Edinburgh Instruments), σε συνδυασμό με ένα συσχετισμένο με το χρόνο σύστημα μέτρησης ενός φωτονίου (TCSPC).

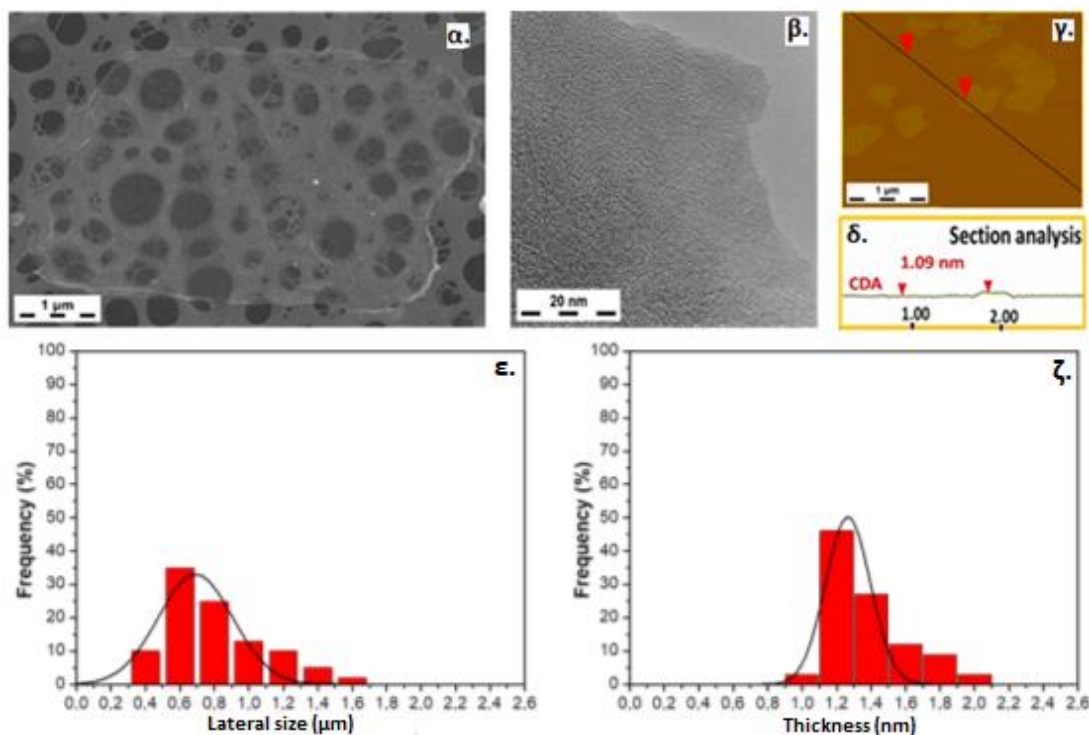
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού ξεχωριστά για τα δύο αμινοτροποποιημένα φθορογραφικά παράγωγα.

## **2.4.2 Οργανόφιλο παράγωγο (CDA)**

### **2.4.2.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης – ηλεκτρονική μικροσκοπία**

Η μελέτη SEM του CDA έδειξε την ύπαρξη λεπτών και συμπαγών φυλλιδίων με πλευρικές διαστάσεις μεγέθους μικρόμετρων (εικ. 2.16-α), όπως διαπιστώθηκε και στο αντίστοιχο ιστόγραμμα της μικροσκοπίας AFM κατά τη μέτρηση της πλευρικής διάστασης νανοφύλλων του CDA (εικ. 2.16-ε). Η τεχνική TEM έδειξε τη παρουσία φυλλιδίων του υλικού ομοιογενούς σύστασης (εικ. 2.16-β) χωρίς να εμφανίζονται νανοσωματίδια άνθρακα που θα συνηγορούσαν υπέρ της ύπαρξης κβαντικών τελειών άνθρακα (carbon dots, μέσο μέγεθος  $\sim 2 - 10$  nm), οι οποίες και θα θεωρούνταν ως βασικός παράγοντας εμφάνισης φωτοφωταύγειας, υποδηλώνοντας

έτσι ότι ο παρατηρούμενος φθορισμός (που συζητείται λεπτομερώς αργότερα) είναι εγγενής ιδιότητα των 2D φθορογραφικών παραγώγων.

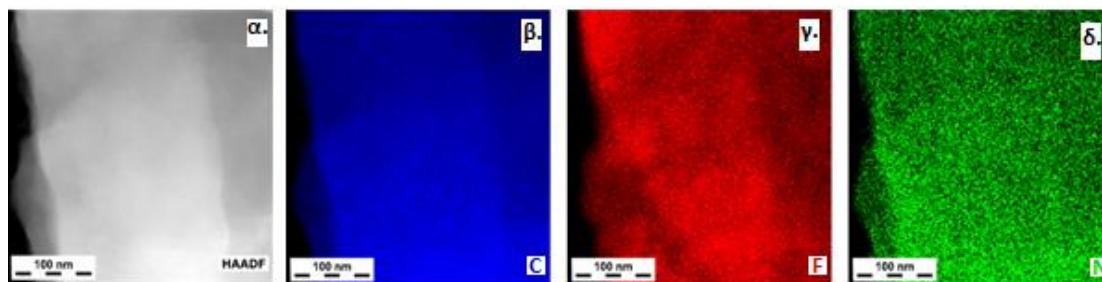


Εικ. 2.16. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης του CDA: α) εικόνα SEM, β) εικόνα TEM, γ-δ) εικόνα AFM και ανάλυση του προφίλ ύψους ενός φυλλιδίου (thickness 1,09 nm), ε-ζ) ιστογράμματα της πλευρικής διάστασης και του πάχους που προέκυψαν από την καταμέτρηση 100 περίπου νανοφυλλιδίων του CDA.

Το γεγονός της απουσίας κβαντικών τελειών άνθρακα, καθώς και της βεβαιότητας ότι το υλικό αποτελείται από μεγάλο ποσοστό μονοστρωματικών φυλλιδίων, πιστοποιήθηκε και μέσω της μικροσκοπίας AFM, όπου στο ιστογράμμα καταμέτρησης του πάχους των φυλλιδίων εξάγονται τιμές 1 – 2 nm (εικ. 2.16-γ,δ,ζ). Οι μέγιστες τιμές πάχους (~ 2 nm) σχετίζονται με τα σημεία του υποστρώματος που έχουν προσδεθεί οι αλυσίδες των αλκυλαμινών [μήκος δωδεκυλαμίνης  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$  περίπου 2 nm, μήκος δεσμών: C – C = 0,154 nm, C – N = 0,147 nm, C – H = 0,109 nm].

Η χημική χαρτογράφηση μέσω της τεχνικής HRTEM έδειξε ότι το CDA περιέχει άτομα αζώτου και φθορίου (όπως ανιχνεύθηκαν και με τη μέθοδο XPS που αναφέρεται παρακάτω) ομοιογενώς κατανεμημένων πάνω στο υπόστρωμα (εικ. 2.17), βεβαιώνοντας την ύπαρξη εναπομεινάντων ατόμων φθορίου και

νεοεισερχόμενων ατόμων αζώτου σε όλη την έκταση του γραφενικού παραγώγου (τα άτομα υδρογόνου δε μπορούν να ανιχνευτούν με την τεχνική αυτή).



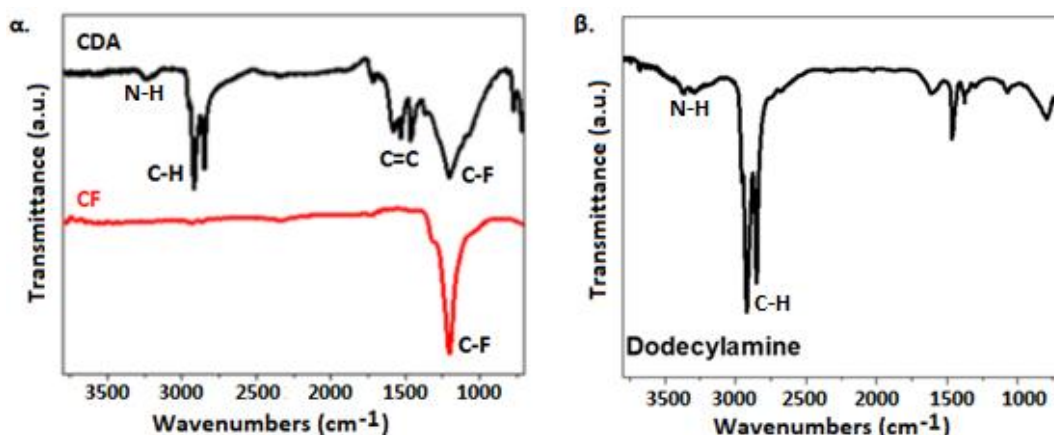
Εικ. 2.17. Χημική χαρτογράφηση μέσω της τεχνικής HRTEM-EDX του CDA: α) επιλεχθέν φυλλίδιο, β) παρουσία στο φυλλίδιο ατόμων άνθρακα (μπλε χρώμα), γ) παρουσία ατόμων φθορίου (κόκκινο χρώμα), δ) παρουσία ατόμων αζώτου (πράσινο χρώμα).

#### 2.4.2.2 Φασματοσκοπία υπερέυθρου (ATR-IR)

Για τα φάσματα υπερέυθρου προτιμήθηκε η μέθοδος της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (IR-ATR), η οποία πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων υπέρυθρης φασματοσκοπίας, κυρίως, ως προς την ένταση που εμφανίζουν οι ταινίες απορρόφησης στις χαμηλές συχνότητες (καθώς και ως προς την καθαρότητα των φασμάτων). Έτσι είναι εφικτή η διάκριση αδύναμων ζωνών, όπως π.χ. αυτές που οφείλονται σε δόνηση του δεσμού C – H.

Το φάσμα IR-ATR του φθορογραφενίου (CF) παρουσιάζει μία ισχυρή και στενή κορυφή στα  $1215\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C – F (εικ. 2.18-α: κόκκινη γραμμή). Αυτή η κορυφή μειώνεται σημαντικά στο φάσμα υπερέυθρου του CDA ως αποτέλεσμα της πυρηνόφιλης υποκατάστασης και απομάκρυνσης των ατόμων φθορίου (εικ. 2.18-α: μαύρη γραμμή). Ταυτόχρονα το φάσμα του CDA εμφανίζει κορυφή στα  $1580\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχεί σε τάση του διπλού δεσμού C = C, χαρακτηριστικό των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού που περιέχει το υλικό.

Στην εικόνα 2.18-β παρουσιάζεται το φάσμα IR-ATR της δωδεκυλαμίνης. Η πιο έντονη απορρόφηση των καθαρών αλκυλαμινών οφείλεται στις αλειφατικές ομάδες C–H λίγο κάτω από  $3000\text{ cm}^{-1}$  (χαρακτηριστικό των αλκανίων όπου το άτομο του άνθρακα παρουσιάζει  $sp^3$  υβριδισμό), ενώ οι αμινομάδες ( $-NH_2$ ) που περιέχουν δίνουν ασθενέστερες απορροφήσεις οφειλόμενες σε τάση του δεσμού N – H σε τιμές μεγαλύτερες από  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $3250\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ).



Εικ. 2.18. α) Φάσματα IR-ATR του CDA (μαύρο) και του CF (κόκκινο), β) φάσμα IR-ATR της δωδεκυλαμίνης.

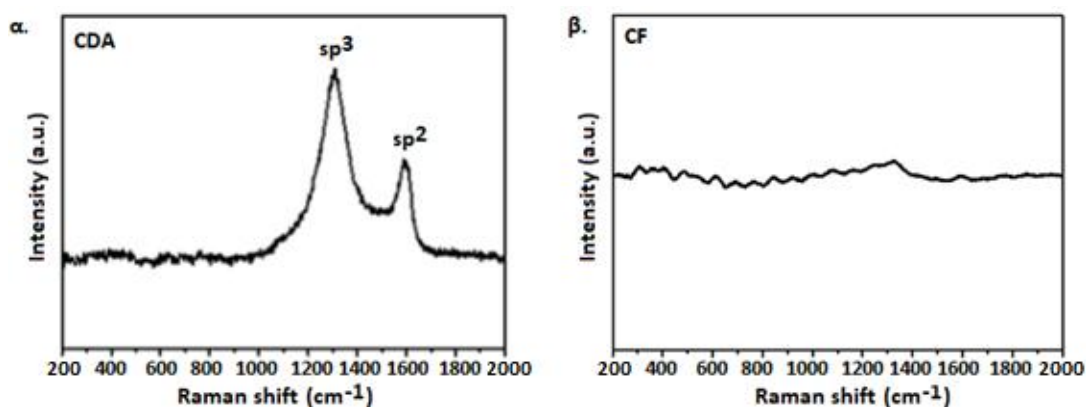
Στο φάσμα υπέρυθρου του CDA παρατηρούμε ότι το τροποποιημένο φθορογραφένιο κληρονομεί χαρακτηριστικές κορυφές της δωδεκυλαμίνης, οι οποίες απουσιάζουν από το CF, όπως η απορρόφηση λίγο κάτω από  $3000\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του δεσμού C – H και η αδύναμη απορρόφηση σε τιμές άνω των  $3000\text{ cm}^{-1}$  λόγω της ύπαρξης αμινομάδων. Η ένταση των συγκεκριμένων κορυφών στο φάσμα του CDA εμφανίζεται μειωμένη σε σχέση με τις αντίστοιχες απορροφήσεις της δωδεκυλαμίνης, λόγω της δομικής αραίωσης των συνδεδεμένων αλκυλαμινών στο υπόστρωμα άνθρακα. Το αποτέλεσμα, κυρίως μέσω της ανίχνευσης του δεσμού C–H, επιβεβαιώνει έμμεσα την πρόσδεση των αλειφατικών αλκυλαμινών στο φθορογραφένιο.

Η ασθενής κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  είναι τυπική της τάσης του δεσμού C = O, οφειλόμενη σε μικρό βαθμό οξείδωσης που πιθανότατα υπέστη το δείγμα κατά τη διαδικασία σύνθεσής του (χρόνος αντίδρασης 3 ημέρες).

Συμπερασματικά, η φασματοσκοπία IR-ATR ανίχνευσε στο CDA την ύπαρξη αλειφατικών υδρογόνων, φθορίου και περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού. Το ποσοστό του φθορίου παρατηρήθηκε σαφώς μικρότερο από αυτό του φθορογραφενίου, δηλώνοντας άμεσα, μέσω της ταυτοποίησης των δεσμών C = C, τη μερική αποφθορίωση του υποστρώματος και τη δημιουργία περιοχών π–συζυγίας, και έμμεσα, λόγω της εμφάνισης στο φάσμα των δεσμών C – H που χαρακτηρίζουν τις αλειφατικές ενώσεις, τη μερική υποκατάσταση του φθορίου από αλκυλαμίνες.

### 2.4.2.3 Φασματοσκοπία Raman

Η μελέτη του CDA μέσω φασματοσκοπίας Raman έδειξε τις τυπικές ταινίες G (1590  $\text{cm}^{-1}$ ) και D (1311  $\text{cm}^{-1}$ ) (εικ. 2.19-α) που χαρακτηρίζουν τα γραφενικά υλικά και αντιστοιχούν στην παρουσία ατόμων άνθρακα με  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμό αντίστοιχα. Η ζώνη D ( $sp^3$  υβριδισμού) σχετίζεται με τη σκελετική δόνηση κάμψης ατόμων άνθρακα που συνδέονται με απλό δεσμό (C – C) και αναφέρεται στα άτομα άνθρακα του υποστρώματος που αίρουν την αρωματική συμμετρία μέσω της συμμετοχής τους στους δεσμούς C – NHR και C – F, ενώ η ζώνη G ( $sp^2$  υβριδισμού) είναι απόρροια της δόνησης κάμψης που υφίστανται άτομα άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους με διπλό δεσμό (C = C), τα οποία και εμφανίστηκαν στο πλέγμα λόγω της μερικής αποφθορίωσης του φθορογραφενίου. Δεδομένου ότι η αναλογία των εντάσεων των δύο ζωνών προέκυψε  $I_D / I_G = 1,9$  συνεπάγεται ότι το CDA ορίζεται ως γραφενικό παράγωγο υψηλής τροποποίησης, παρουσιάζοντας σημαντικό κλάσμα  $sp^3$  υβριδισμού που εν μέρει κληρονόμησε απ' το αρχικό φθορογραφένιο (C – F) αλλά και απέκτησε κατά τη διαδικασία τροποποίησης (C – NHR), ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει και αξιοσημείωτο ποσοστό περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού που διακατέχονται από π – νέφος ηλεκτρονίων.



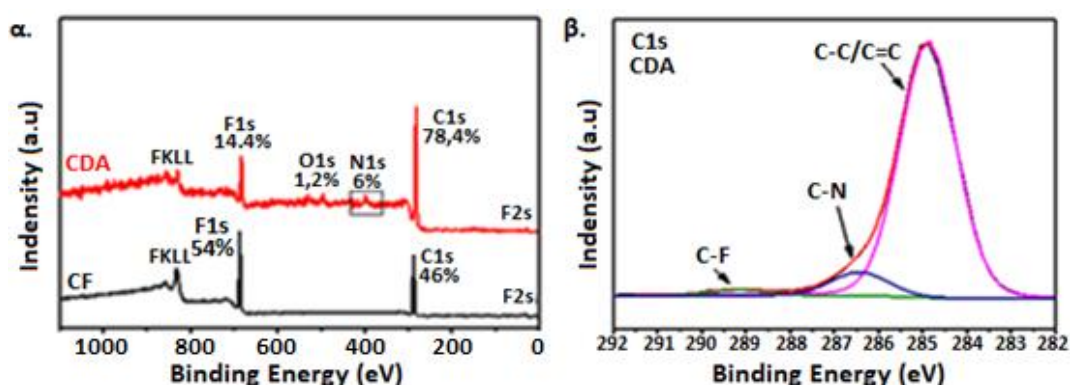
Εικ. 2.19. Φάσματα Raman ( $\lambda_{exc} = 785\text{nm}$ ): α) του CDA, β) του CF (το φάσμα του φθορογραφενίου καταστέλλεται από ισχυρή φωταύγεια υποβάθρου).

Είναι σημαντικό δε να αναφέρουμε ότι το φάσμα Raman που εξήχθη για το CF δε δίνει χαρακτηριστικές κορυφές λόγω της ισχυρής φωταύγειας υποβάθρου που καταστέλλει τις ζώνες D και G (εικ. 2.19-β).

#### 2.4.2.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)

Στο φάσμα XPS ευρείας σάρωσης του φθορογραφενίου (CF) (εικ. 2.20-α: μαύρη γραμμή) ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε φωτοηλεκτρόνια που διέφυγαν από τα 1s ατομικά τροχιακά ατόμων άνθρακα (C1s) και φθορίου (F1s) [καθώς και φωτοηλεκτρονίων Auger εκπεμπόμενων από άτομα φθορίου ( $KL_1L_2$ )]. Η ένταση της κορυφής F1s (54 %) είναι μεγαλύτερη της κορυφής C1s (46 %) διότι τα άτομα φθορίου παρευρίσκονται στο φύλλο γραφενίου σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα άτομα άνθρακα (δεσμοί – CF<sub>2</sub>, – CF<sub>3</sub> δημιουργούνται στα άκρα του πλέγματος), υπερκαλύπτοντας τη στοιχειομετρική αναλογία (F / C > 1).

Τα φάσματα XPS των CF και CDA (εικ. 2.20-α) καταδεικνύουν τη διαφορετική ατομική σύνθεση των δειγμάτων πριν και μετά την τροποποίηση. Στην περίπτωση του CDA (εικ. 2.20-α: κόκκινη γραμμή) παρατηρήσαμε μια ριζική μείωση της περιεκτικότητας σε φθόριο (από 54,0 σε 14,4 %) και ταυτόχρονη εμφάνιση αζώτου (6 %), πιστοποιώντας τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου και την πρόσδεση σε αυτό αζωτούχων ομάδων.



Εικ. 2.20. α) Φάσμα ευρείας σάρωσης XPS των CDA (κόκκινη γραμμή) και CF (μαύρη γραμμή), β) φάσμα υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s του CDA.

Ταυτόχρονα ανιχνεύτηκε και μικρό ποσοστό οξείδωσης (O: 1,2 %), αποτέλεσμα που βρίσκεται σε ταύτιση με την παρουσία της ασθενούς ζώνης απορρόφησης υπερύθρου του δεσμού C = O (1700 cm<sup>-1</sup>) στο φάσμα IR-ATR του CDA (εικ. 2.18-α).

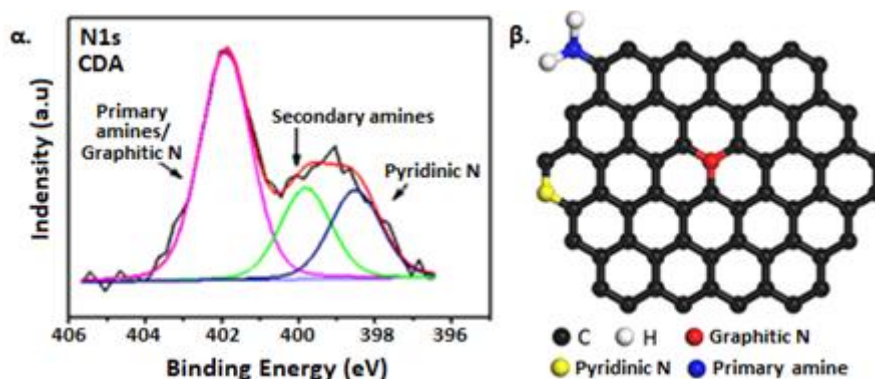
Το φάσμα υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s του CDA (εικ. 2.20-β) υποδεικνύει ως βασική συνιστώσα την κορυφή που εμφανίζεται στα 284,8 eV λόγω της παρουσίας δεσμών C = C, η ύπαρξη της οποίας επιβεβαιώνει τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου και τη δημιουργία περιοχών sp<sup>2</sup> υβριδισμού πάνω στο ανθρακικό



υπόστρωμα. Στην ίδια κορυφή εμπεριέχονται και δεσμοί C – C (~ 285 eV) που προέρχονται από άτομα άνθρακα της αλυσίδας των προσδεμένων αλκυλαμιμών ή/και του υποστρώματος.

Επίσης στα 286,3 eV εμφανίζεται συνιστώσα που αντιστοιχεί σε δεσμούς C – N, πιστοποιώντας την ομοιοπολική πρόσδεση αζώτου στο πλέγμα άνθρακα, καθώς και κορυφή στα 289,1 eV που αντιστοιχεί σε εναπομείναντες δεσμούς C – F.

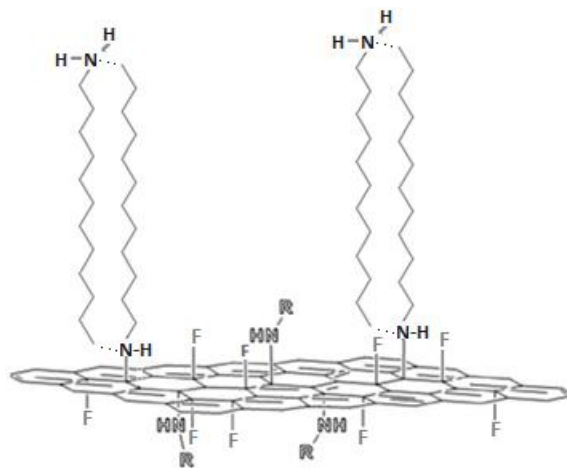
Το φάσμα XPS υψηλής ανάλυσης των φωτοηλεκτρονίων N1s (εικ. 2.21-α) αναδεικνύει δεσμούς των ατόμων αζώτου C–N, που αντιστοιχούν σε πρωτοταγείς (C – NH<sub>2</sub>) και δευτεροταγείς αμίνες (C–NH–C)<sup>[12],[13]</sup>, καθώς και δεσμούς C = N που προέρχονται από ενσωματωμένο στο πλέγμα άζωτο γραφιτικής (graphitic N) ή πυριδινικής (pyridinic N) δομής<sup>[14],[15]</sup>, πιστοποιώντας την επιπρόσθετη παρουσία υποκαθιστόντος αζώτου στο ανθρακικό πλέγμα κατά την αντίδραση με δωδεκυλαμίνη (εικ. 2.21-β).



Εικ. 2.21. α) Φάσμα υψηλής ανάλυσης της κορυφής N1s του CDA, β) γραφενικό πλέγμα που περιέχει ετεροάτομα αζώτου πυριδινικής (κίτρινο χρώμα) και γραφιτικής (κόκκινο χρώμα) σύνδεσης, καθώς και πρωτοταγείς αμινομάδες (μπλε χρώμα).

Λόγω της χημικής δομής της δωδεκυλαμίνης θα περίμενε κανείς μετά την πυρηνόφιλη πρόσδεσής της στο υπόστρωμα (C – NH – R) να ανιχνευτούν μόνο δευτεροταγείς αμίνες, αλλά οι πρωτοταγείς αμινομάδες καθώς και τα δομικά ετεροάτομα αζώτου αναμενόταν να έχουν ενσωματωθεί στο πλέγμα εξαιτίας του γεγονότος ότι οι αλκυλαμίνες απελευθερώνουν αμμωνία (NH<sub>3</sub>), που όπως είναι γνωστό επιφέρει στο πλέγμα του γραφενίου τέτοιου είδους επιδράσεις<sup>[15]</sup>. Παρόμοια φάσματα XPS που δείχνουν την παρουσία γραφιτικού N έχουν παρατηρηθεί για το οξείδιο του γραφενίου μετά από τροποποίηση με αλκυλαμίνες<sup>[16]</sup>.

Επίσης η ύπαρξη πρωτοταγών αμινών πιθανολογούμε ότι μπορεί να οφείλεται και σε ελεύθερες αλκυλαμίνες που δεν έχουν προσδεθεί στο υπόστρωμα, αλλά έχουν συνδεθεί με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Van der Waals (π.χ. δεσμοί υδρογόνου  $N\cdots H$ ) με τις ήδη προσδεμένες αλκυλαμίνες (εικ. 2.22).



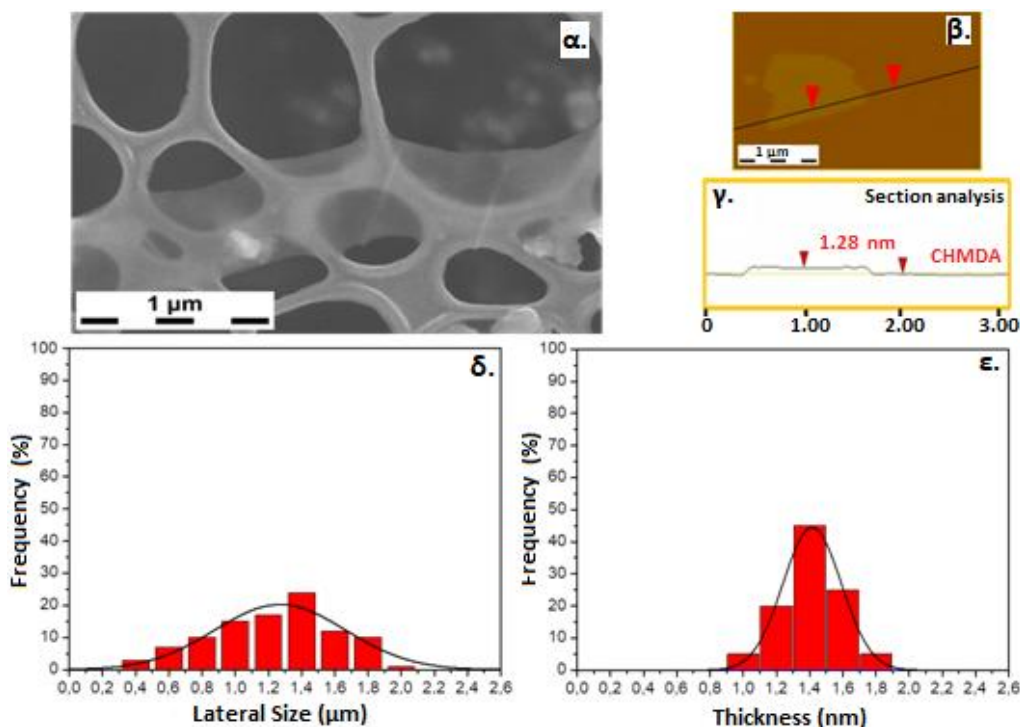
Εικ. 2.22. Στο CDA πιθανολογείται και η σύνδεση ελεύθερων αλκυλαμινών ( $R-NH_2$ ) μέσω δυνάμεων Van der Waals με τις προσδεμένες στο υπόστρωμα αλκυλαμίνες ( $C-NH-R$ ).

Οι υπολογιζόμενες ενέργειες δέσμησης XPS των ατόμων  $N1s$  για το CDA είναι 399,9 eV για τη δευτεροταγή προσδεμένη στο γραφένιο αμίνη και 401,3 eV για την πρωτοταγή αμίνη. Η πρωτοταγής αμίνη είναι σαφώς υπεύθυνη για την έντονη συνιστώσα χρώματος ιώδους στην εικόνα 2.21-α, ενδεχομένως ενισχυμένη από την παρουσία γραφιτικού αζώτου (υπολογιζόμενου στα 401,5 eV). Η δευτεροταγής αμίνη συμβάλλει στο ευρύ σήμα XPS στο διάστημα από 398 eV έως 400 eV, πιθανώς παράλληλα με το πυριδινικό άζωτο (υπολογιζόμενου στα 398,7 eV).

## 2.4.3 Υδρόφιλο παράγωγο (CHMDA)

### 2.4.3.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης – ηλεκτρονική μικροσκοπία

Η μελέτη SEM του CHMDA ανέδειξε την ύπαρξη λεπτών νανοφυλλιδίων με πλευρικές διαστάσεις μεγέθους μικρόμετρων (εικ. 2.23-α). Επιπρόσθετα το CHMDA περιείχε λεπτά φυλλίδια πάχους περίπου 1–2 nm, όπως επιβεβαιώνεται από τις εικόνες AFM και τα εξαγόμενα ιστογράμματα προφίλ ύψους και πλευρικού μεγέθους δείγματος 100 περίπου νανοφυλλιδίων (εικ. 2.23-β έως ε).



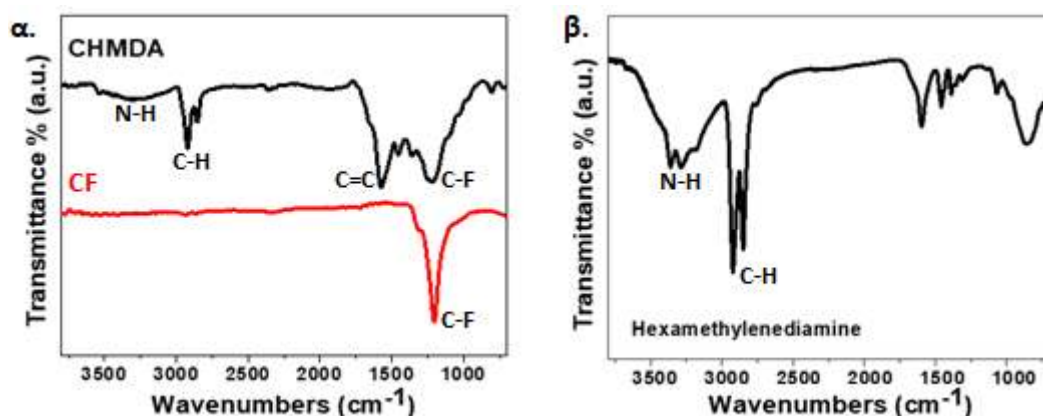
Εικ. 2.23. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης του CHMDA: α) εικόνα SEM, β-γ) εικόνα AFM και ανάλυση του προφίλ ύψους ενός φυλλιδίου (thickness 1,28 nm), δ-ε) ιστογράμματα της πλευρικής διάστασης και του πάχους που προέκυψαν από την καταμέτρηση 100 περίπου νανοφυλλιδίων του CHMDA.

### 2.4.3.2 Φασματοσκοπία υπεράυθρου (ATR-IR)

Στο φάσμα IR-ATR του CHMDA εμφανίζεται κορυφή στα  $1215\text{ cm}^{-1}$  αποδιδόμενη στη δόνηση τάσης του δεσμού C–F (εικ. 2.24-α: μαύρη γραμμή), σαφώς μειωμένης έντασης σε σχέση με το φθορογραφένιο (εικ. 2.24-α: κόκκινη γραμμή), λόγω της πυρηνόφιλης υποκατάστασης και απομάκρυνσης των ατόμων φθορίου. Στα  $1580\text{ cm}^{-1}$  παρατηρούμε κορυφή που αντιστοιχεί σε τάση του διπλού δεσμού C = C, αποτέλεσμα των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού που απέκτησε το τροποποιημένο φθοροπαράγωγο.

Επίσης στο φάσμα του CHMDA εμφανίζονται απορροφήσεις που χαρακτηρίζουν την εξαμεθυλενοδιαμίνη (εικ. 2.24-β), όπως η απορρόφηση λίγο κάτω από  $3000\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης των αλειφατικών ομάδων C – H και η αδύναμη απορρόφηση σε τιμές άνω των  $3000\text{ cm}^{-1}$  της δόνησης τάσης του δεσμού N–H λόγω της ύπαρξης αμινομάδων, επιβεβαιώνοντας την πρόσδεση της αλκυλαμίνης στο ανθρακικό υπόστρωμα.

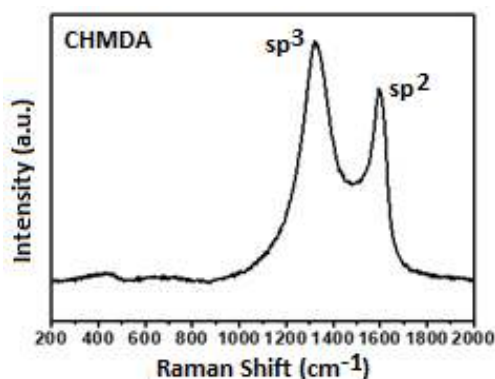
Η ασθενής κορυφή που εμφανίζεται περίπου στα  $1700\text{ cm}^{-1}$  (καλυπτόμενη μερικώς από την κορυφή της δόνησης  $\text{C}=\text{C}$ ) οφείλεται σε μικρό βαθμό οξείδωσης ( $\text{C}=\text{O}$ ) που υπέστη το δείγμα.



Εικ. 2.24. α) Φάσματα IR-ATR του CHMDA (μαύρο) και του CF (κόκκινο), β) φάσμα IR-ATR της εξαμεθυλενοδιαμίνης.

### 2.4.3.3 Φασματοσκοπία Raman

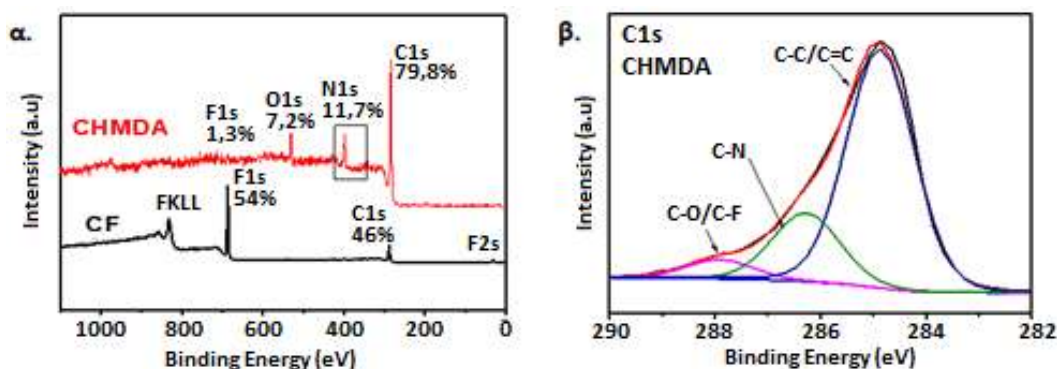
Η μελέτη του CHMDA με φασματοσκοπία Raman έδειξε τις τυπικές ταινίες G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) και D ( $1311\text{ cm}^{-1}$ ) που αντιστοιχούν στην παρουσία ατόμων άνθρακα που εμφανίζουν  $\text{sp}^2$  και  $\text{sp}^3$  υβριδισμό αντίστοιχα (εικ. 2.25), υποδηλώνοντας την επίτευξη της μερικής αποφθορίωσης του μητρικού στοιχειομετρικού φθορογραφενίου και της δημιουργίας περιοχών περιορισμένης  $\pi$  συζυγίας στο υπόστρωμα. Η αναλογία των εντάσεων των δύο ζωνών  $I_D / I_G$  εξήχθη ίση με 1,2, καθιστώντας το CHMDA ως γραφενικό παράγωγο υψηλής τροποποίησης, με τον ανιχνευθέντα υβριδισμό  $\text{sp}^3$  να είναι απόρροια των εναπομεινάντων δεσμών  $\text{C}-\text{F}$  και των νεοεισερχόμενων αλκυλαμινών.



Εικ. 2.25. Φάσμα Raman του CHMDA ( $\lambda_{exc} = 633\text{ nm}$ ).

#### 2.4.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)

Στο φάσμα XPS ευρείας σάρωσης του CHMDA (εικ. 2.26-α: κόκκινη γραμμή), σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του CF (εικ. 2.26-α: μαύρη γραμμή), παρατηρείται ριζική μείωση της περιεκτικότητας του φθορίου (από 54,0 σε 1,3 %) και ταυτόχρονα αξιόλογη αύξηση του ποσοστού αζώτου (11,7 %), καταδεικνύοντας ότι το υλικό υπέστη αυξημένη αποφθορίωση.



Εικ. 2.26. α) Φάσμα ευρείας σάρωσης XPS των CHMDA (κόκκινη γραμμή) και CF (μαύρη γραμμή), β) φάσμα υψηλής ανάλυσης XPS της κορυφής C1s του CHMDA.

Επίσης ανιχνεύτηκε και σχετικό ποσοστό οξείδωσης (7,2 %), όπως διαφάνηκε και στο φάσμα IR-ATR του CHMDA (εικ. 2.24-α), αποτέλεσμα που προήλθε πιθανότατα κατά τη φάση παρασκευής του υλικού.

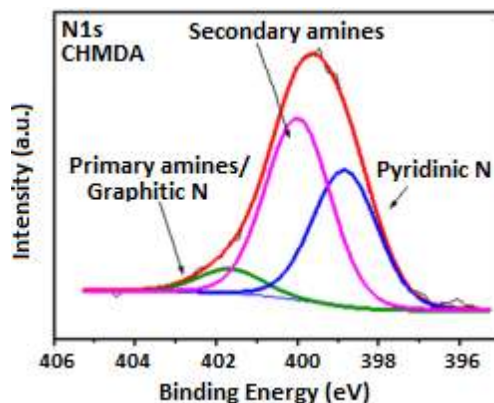
Στο φάσμα υψηλής ανάλυσης της κορυφής C1s του CHMDA (εικ. 2.26-β) η βασική συνιστώσα εμφανίζεται στα 284,8 eV και αντιστοιχεί στους δεσμούς C = C, αποτέλεσμα της αναγωγικής αποφθορίωσης του CF [στην ίδια κορυφή εμπεριέχονται και δεσμοί C – C (~ 285 eV) των αλκυλαμιμών ή/και του υποστρώματος].

Η κορυφή γύρω στα 288 eV είναι αποτέλεσμα κυρίως οξειδωμένων ομάδων άνθρακα (287,3 eV) και λιγότερο των υπολειπόμενων δεσμών C–F (289,1 eV), όπως διεφάνη και στα αντίστοιχα ποσοστά της ευρείας σάρωσης (O: 7,2 %, F: 1,3 %).

Επίσης στα 286,3 eV εμφανίζεται συνιστώσα που αντιστοιχεί σε φωτοηλεκτρόνια ατόμων άνθρακα των δεσμών C– N, πιστοποιώντας την ύπαρξη αζώτου στο ανθρακικό πλέγμα.

Λόγω της χημικής δομής της εξαμεθυλενοδιαμίνης, μετά την πρόσδεσή της στο υπόστρωμα [C–NH–(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>–NH<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] αναμένεται η παρουσία τόσο δευτεροταγών όσο

και πρωτοταγών αμινών. Το φάσμα XPS υψηλής ανάλυσης N1s (εικ. 2.27) δείχνει μια μέγιστη κορυφή (~ 399,7 eV) και μια σημαντική πτώση του σήματος του υποκαθιστόντος γραφιτικού αζώτου (401,5 eV), σε σύγκριση με το αντίστοιχο φάσμα του CDA.



Εικ. 2.27. Φάσμα υψηλής ανάλυσης της κορυφής N1s του CHMDA.

Οι υπολογισθείσες ενέργειες δέσμευσης XPS των δύο ειδών αμινών είναι σχετικά όμοιες μεταξύ τους (400,1 eV για τις πρωτοταγείς και 399,7 eV για τις δευτεροταγείς), ώστε να εμφανίζεται μια ισχυρή συνιστώσα (~ 400 eV) που αντιστοιχεί κυρίως σε δευτεροταγείς αμίνες, χωρίς να αποκλείεται και η παρουσία πρωτοταγών αμινών. Το εύρος έκτασης της κυρίαρχης κορυφής (397 - 401 eV) παραπέμπει στη συνύπαρξη και δεύτερης συνιστώσας, αντίκτυπο της παρουσίας πυριδινικού αζώτου (398,7 eV). Η παρουσία των ομάδων  $-NH_3^+$  δε μπορεί να αποκλειστεί επειδή η ενέργεια δέσμευσης της πρωτονιωμένης αμίνης επικαλύπτεται πιθανότατα από τη συνιστώσα του γραφιτικού αζώτου (401,5 eV) (η ενέργεια δέσμευσης του ατόμου N1s της πρωτονιωμένης αμίνης  $-NH_3^+$  εμφανίζεται σε μεγαλύτερες τιμές από τις πρωτοταγείς αμινομάδες  $-NH_2$ ).

Στο CDA η αυξημένη τιμή της κορυφής στα 402 eV θεωρήθηκε ότι οφείλεται, εκτός από την παρουσία γραφιτικού αζώτου, και στην ύπαρξη ελεύθερων αλκυλαμινών που έλκονται με δυνάμεις Van der Waals με τις προσδεμένες αλκυλαμίνες. Στο CHMDA η συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται μειωμένη, συμπεραίνοντας την ελάττωση του ποσοστού των πρωτοταγών αμινών στο υλικό, διότι πιθανότατα οι πρωτονιωμένες ελεύθερες αμίνες απωθούνται με τις προσδεμένες αλκυλαμίνες, λόγω των φορτισμένων ελεύθερων άκρων τους, και δεν δύνανται να συνδεθούν ηλεκτροστατικά μεταξύ τους.

### 2.4.3.5 Συγκριτική XPS ανάλυση των δειγμάτων

Η περαιτέρω ανάλυση των κορυφών C1s και N1s των CDA και CHMDA, μέσω του υπολογισμού του εμβαδού των επιμέρους συνιστωσών των φασμάτων XPS, εξήγαγε τη σχετική αναλογία (%) των διαφορετικών ειδών δεσμών που συμμετέχει ο άνθρακας και το άζωτο στα φθορογραφικά παράγωγα (πίνακας 2.1).

Παράγωγο	Συνιστώσες C1s (%)			Συνιστώσες N1s (%)		
	C-C / C=C (~284,8 eV)	C-N (~286,3 eV)	C-O (~287,3 eV) C-F (~289,1 eV)	Πρωτοταγείς αμίνες / Γραφιτικό N (~401,8 eV)	Δευτεροταγείς αμίνες (~399,9 eV)	Πυριδινικό N (~398,7 eV)
CDA	89,6	8,4	2	56	22,3	21,7
CHMDA	73,1	21	5,9	7,2	53	39,8

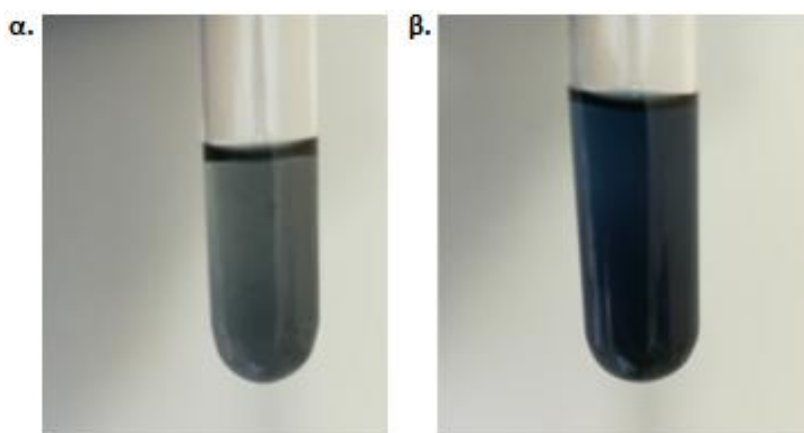
Πίνακας 2.1. Σχετικές αναλογίες των συνιστωσών των κορυφών C1s και N1s (%) του φάσματος XPS των CDA και CHMDA.

Σχολιάζοντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS συμπεραίνουμε, μέσω της ανίχνευσης των δεσμών C = C, C – F και C – N, ότι τα δύο παράγωγα CDA και CHMDA δεν υπέστησαν πλήρη αποφθορίωση, ενώ ταυτόχρονα στο ανθρακικό πλέγμα των υλικών δημιουργήθηκαν περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού καθώς και συνδέσεις ατόμων αζώτου. Η ανίχνευση του αζώτου διαπιστώθηκε υπό μορφή πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινομάδων, αλλά και ως ενσωματωμένο ετεροάτομο στο πλέγμα άνθρακα υπό μορφή γραφιτικού ή πυριδινικού αζώτου. Θεωρητικά η ύπαρξη των δευτεροταγών αμινομάδων ήταν αναμενόμενη και στα δύο παράγωγα, λόγω του τρόπου που συντελείται η πρόσδεση των αλκυλαμινών στο υπόστρωμα (η πρωτοταγής αμίνη του ελεύθερου άκρου των αλκυλαμινών μετατρέπεται σε δευτεροταγή μετά την πρόσδεση), ενώ η παρουσία των πρωτοταγών αμινομάδων αναμένονταν μόνο στο CHMDA, λόγω της διπλής αμινομάδας που περιέχει η εξαμεθυλενοδιαμίνη. Πρακτικά όμως είναι γνωστό ότι η αναγωγή του φθορογραφενίου με αλκυλαμίνες απελευθερώνει αμμωνία ( $NH_3$ ), που έχει ως αποτέλεσμα την προσάρτηση στο γραφενικό πλέγμα (σε σημεία του μητρικού φθορογραφενικού πλέγματος που εμφανίζονται ατέλειες) και ετεροατόμων αζώτου υπό μορφή γραφιτικού και πυριδινικού αζώτου ή και πρωτοταγών αμινομάδων.

Η συνιστώσα C = C της κορυφής C1s παρουσίασε μεγάλο ποσοστό και για τα δύο παράγωγα, 89,6 % για το CDA και 73,1 % για το CHMDA (πίνακας 2.1), αλλά επειδή το αποτέλεσμα δε συνάδει με το ποσοστό τροποποίησης που εξήχθη με τη

φασματοσκοπία Raman [CDA:  $I_D / I_G = 1,9$  ( $sp^2$  υβριδισμός 34,5 %) και CHMDA  $I_D / I_G = 1,2$  ( $sp^2$  υβριδισμός 45,5 %)], συμπεραίνουμε ότι στην ίδια συνιστώσα εμπεριέχεται και μεγάλος αριθμός δεσμών C – C του υποστρώματος, μειώνοντας αισθητά τα εξαγόμενα ποσοστά του  $sp^2$  υβριδισμού της φασματοσκοπίας XPS, ώστε να συγκλίνουν με τις ακριβέστερες τιμές της φασματοσκοπίας Raman.

Τέλος, πειραματικά η φύση των αμινομάδων του CDA και του CHMDA μπορεί να διαπιστωθεί μέσω της αντίδρασης των δύο παραγώγων με νινυδρίνη (ninhydrin – 2,2-διυδροξυινδάνιο-1,3-διόνη), η οποία χρησιμοποιείται για την ανίχνευση αμμωνίας και πρωτοταγών αμινών (είναι λιγότερο αποτελεσματική στην ανίχνευση δευτεροταγών αμινών) δια του σχηματισμού έγχρωμου συμπλόκου κυανής ή μοβ απόχρωσης (μοβ του Ruhemann). Και για το CDA και για το CHMDA βρέθηκε ότι η αντίδραση με νινυδρίνη (test Kaiser, Aldrich) οδήγησε σε προϊόντα κυανού χρώματος (εικ. 2.28-α,β), επιβεβαιώνοντας την παρουσία ομάδων πρωτοταγούς αμίνης στα τροποποιημένα φθορογραφενικά παράγωγα.



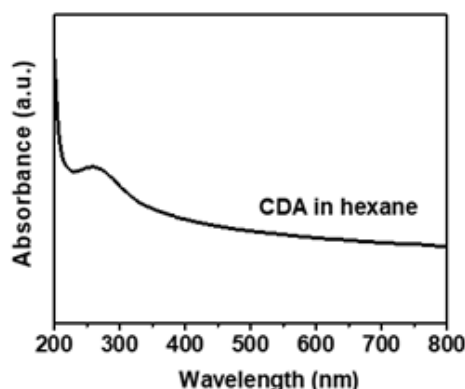
Εικ. 2.28. Η αντίδραση των φθορογραφενικών παραγώγων με νινυδρίνη (test Kaiser) οδήγησε σε προϊόντα κυανού χρώματος, πιστοποιώντας την παρουσία πρωτοταγών αμινών: α) CDA και β) CHMDA.



## 2.5 Οπτικές ιδιότητες – φθορισμός

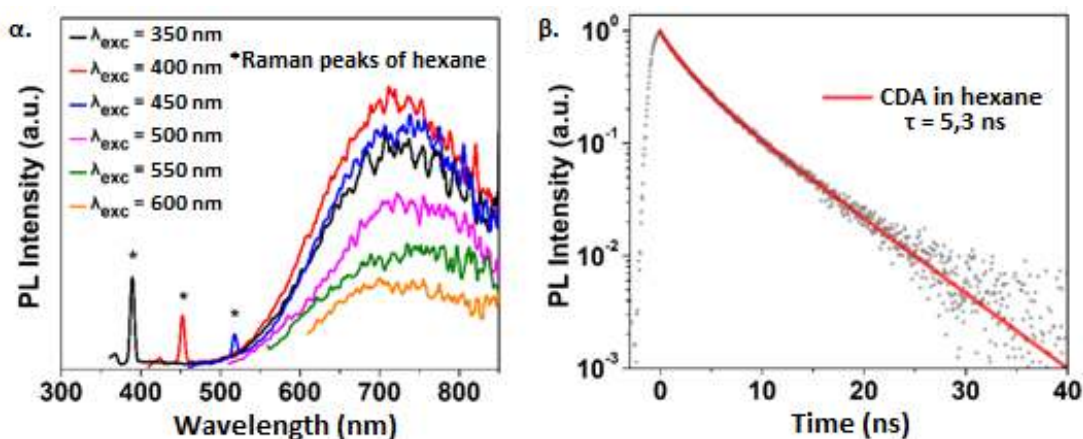
### 2.5.1 Οργανόφιλο παράγωγο (CDA)

Το φάσμα απορρόφησης UV-Vis του CDA σε εξάνιο δείχνει μια απορρόφηση στα 261 nm που αποδίδεται στους  $sp^2$  συζευγμένους άνθρακες<sup>[16]</sup> (εικ. 2.29) οι οποίοι δημιουργήθηκαν κατά την αναγωγική αποφθορίωση του CF. Παρεμπιπτόντως, ο διαλύτης εξάνιο δεν απορροφά στο ορατό και στο εγγύς υπεριώδες (στο υπεριώδες εμφανίζει απορρόφηση σε μήκος κύματος  $\sim 200$  nm), ώστε το προκύπτον φάσμα UV-Vis (εικ. 2.29) να αφορά κατά βάση το διασπειρόμενο παράγωγο CDA.



Εικ. 2.29. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του CDA σε εξάνιο.

Με χρήση φασματοσκοπίας φθορισμού σταθερής κατάστασης (steady-state) ελήφθησαν τα φάσματα εκπομπής του CDA σε εξάνιο για μήκη κύματος διέγερσης  $\lambda_{exc} = 350 - 600$  nm (εικ. 2.30-α).



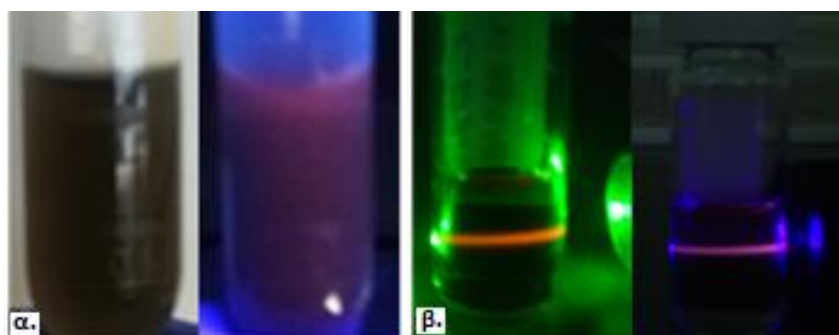
Εικ. 2.30. α) Φάσματα εκπομπής φθορισμού του CDA σε εξάνιο για μήκη κύματος διέγερσης 350 - 600 nm (οι οξείες κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε κορυφές Raman του εξανίου), β) καμπύλη φασματοσκοπίας χρονικής ανάλυσης του CDA σε εξάνιο με χρήση παλμικού λέιζερ μήκους κύματος  $\lambda_{exc} = 375$  nm.

Στα εν λόγω φάσματα εμφανίζονται ευρείες ζώνες εκπομπής στην κόκκινη περιοχή του ορατού φάσματος, ανεξάρτητες από το μήκος κύματος της διέγερσης, με κέντρο περίπου στα 720 nm (εικ. 2.30-α: οι οξείες κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε εκπομπές Raman του εξανίου). Παρόμοια ευρεία αλλά εξαρτώμενη από το μήκος κύματος εκπομπή έχει παρατηρηθεί προηγουμένως σε φωτοφωταύγεια του οξειδίου του γραφενίου (GO)<sup>[17]</sup>. Η κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας του CDA υπολογίστηκε περίπου στο 1%.

Η φασματοσκοπία χρονικής ανάλυσης (time – resolved) του CDA σε εξάνιο ανέδειξε μέσο όρο ζωής του φθορισμού 5,3 ns (εικ. 2.30-β), τιμή που σχετίζεται με αντίστοιχους χρόνους εκπομπής φθορισμού τελειών άνθρακα (carbon dots) ή πολυαρωματικών φθοροφόρων<sup>[18]</sup>.

Η ιδιότητα του CDA σε εξάνιο να φθορίζει στην περιοχή του κόκκινου φάσματος ποιοτικά παρουσιάζεται στις εικόνες 2.31-α,β. Στις εικόνες 2.31-α απεικονίζεται αριστερά καφέ διασπορά του CDA σε εξάνιο υπό φυσικό φως, ενώ δεξιά η ίδια διασπορά υπό υπεριώδη ακτινοβολία εμφανίζει κόκκινη φωτοφωταύγεια.

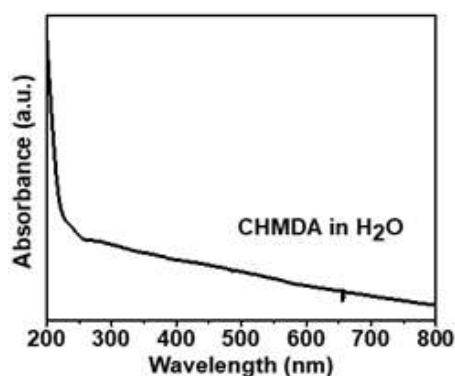
Επίσης στις εικόνες 2.31-β παρατηρούμε τη χρήση μιας πράσινης (αριστερά) και μιας ιώδους (δεξιά) δέσμης λέιζερ που διαπερνούν την κολλοειδή διασπορά του CDA σε εξάνιο. Λόγω του φαινομένου του φθορισμού που επιδεικνύει το CDA, οι δέσμες λέιζερ υποβαθμίζονται ενεργειακά κατά τη διέλευσή τους από τη διασπορά, με το χρώμα της πράσινης ακτίνας να αλλάζει σε πορτοκαλί (αριστερά) και της ιώδους σε κοκκινωπό (δεξιά). Να σημειωθεί ότι το φθορογραφένιο δε φθορίζει στο ορατό.



Εικ. 2.31. α) Η διασπορά του CDA σε εξάνιο υπό φυσικό φως εμφανίζεται καφέ (αριστερά), ενώ υπό υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζει κόκκινη φωτοφωταύγεια (δεξιά), β) διέλευση δέσμης λέιζερ απ' τη διασπορά του CDA σε εξάνιο, όπου το χρώμα της ακτίνας αλλάζει από πράσινο σε πορτοκαλί (αριστερά) και από ιώδες σε κοκκινωπό (δεξιά).

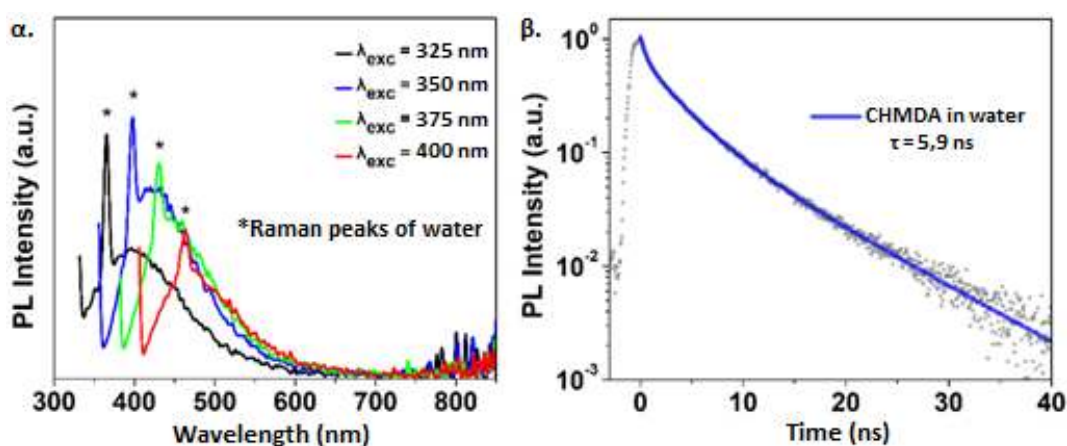
## 2.5.2 Υδρόφιλο παράγωγο (CHMDA)

Οι οπτικές ιδιότητες του CHMDA διαφέρουν σημαντικά από αυτές της CDA. Για παράδειγμα, το φάσμα UV-Vis του CHMDA σε νερό δείχνει μόνο μια ασθενή απορρόφηση κάτω από 300 nm (εικ. 2.32). Το φάσμα UV-Vis που προέκυψε αφορά ουσιαστικά τη διασπειρόμενη ουσία CHMDA αφού ο διαλύτης νερό δεν απορροφά στο ορατό και στο εγγύς υπεριώδες ( $\lambda_{UV_{H_2O}} < 200$  nm).



Εικ. 2.32. Φάσμα απορρόφησης UV-Vis του CHMDA σε νερό.

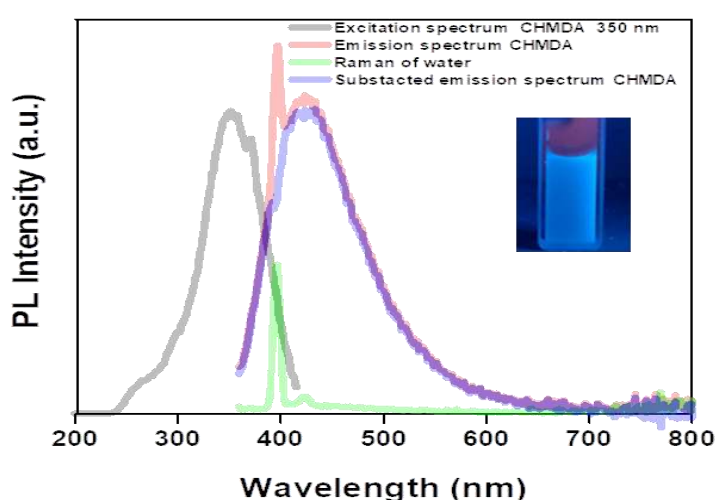
Στα φάσματα εκπομπής του CHMDA σε νερό, που εξήχθησαν για μήκη κύματος διέγερσης  $\lambda_{exc} = 325 - 400$  nm, παρατηρείται φθορισμός που αντιστοιχεί στη γαλαζοπράσινη περιοχή του ορατού φάσματος (εικ. 2.33-α). Οι ζώνες εκπομπής είναι ευρείες, αλλά εξαρτώνται από το μήκος κύματος της διέγερσης<sup>[17]</sup>, αφού οι κορυφές τους μετατοπίζονται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος όταν αυξάνει το μήκος κύματος της διέγερσης.



Εικ. 2.33. α) Φάσματα εκπομπής φθορισμού του CHMDA σε νερό για μήκη κύματος διέγερσης 325 - 400 nm (οι οξείες κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν σε κορυφές Raman του νερού), β) καμπύλη φασματοσκοπίας χρονικής ανάλυσης του CHMDA σε νερό με χρήση παλμικού λέιζερ μήκους κύματος  $\lambda_{exc} = 375$  nm.

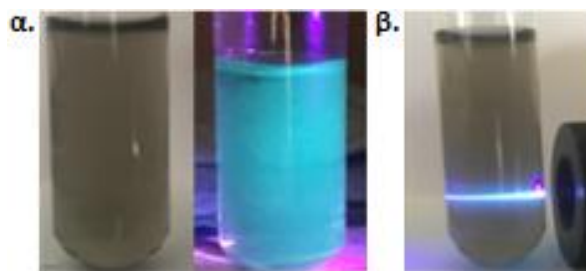
Ως εκ τούτου, η διέγερση στα 325 και 350 nm δίνει γαλάζια εκπομπή, ενώ η διέγερση μεταξύ 380 – 400 nm (UV και ιώδες φως αντίστοιχα) δίνει γαλάζιες / πράσινες εκπομπές, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.34 που παρουσιάζονται στο ίδιο διάγραμμα τα φάσματα διέγερσης και φθορισμού του CHMDA σε νερό [είναι εμφανής η μετατόπιση μεταξύ των μεγίστων της καμπύλης διέγερσης (350 nm) και φθορισμού (περίπου 420 nm)].

Η κβαντική απόδοση φθορισμού του CHMDA σε εξάνιο μετρήθηκε περίπου 1%, ενώ με φασματοσκοπία χρονικής ανάλυσης ο μέσος όρος ζωής του φθορισμού υπολογίστηκε στα 5,9 ns (εικ. 2.33-β).



Εικ. 2.34. Φάσματα του CHMDA σε νερό: Γκρι: φάσμα απορρόφησης του CHMDA σε νερό, κόκκινο: φάσμα φθορισμού του CHMDA σε νερό σε μήκος κύματος διέγερσης  $\lambda_{exc} = 350$  nm, πράσινο: φάσμα Raman του νερού, μωβ: διορθωμένο φάσμα φθορισμού του CHMDA σε νερό μετά την αφαίρεση του φάσματος Raman του νερού (ένθετη φωτογραφία: CHMDA σε νερό υπό διέγερση 350 nm που φθορίζει σε γαλάζια απόχρωση).

Η ιδιότητα του CHMDA σε νερό να φθορίζει στη μπλε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος παρουσιάζεται στις εικόνες 2.35-α,β. Οι εικόνες 2.35-α αναφέρονται αριστερά σε γκρι διασπορά του CHMDA σε νερό υπό φυσικό φως, ενώ δεξιά η ίδια διασπορά εμφανίζει γαλαζοπράσινη φωτοφωταύγεια υπό υπεριώδη ακτινοβολία (UV περίπου 380 nm). Στην εικόνα 2.35-β παρατηρούμε τη διέλευση μιας ιώδους δέσμης λέιζερ από τη διασπορά του CHMDA σε νερό, όπου το χρώμα της ακτίνας μετασχηματίζεται σε απόχρωση γαλαζοπράσινη.



Εικ. 2.35. α) Γκρι διασπορά του CHMDA σε νερό υπό φυσικό φως (αριστερά), όπου υπό υπεριώδη ακτινοβολία παρουσιάζει γαλαζοπράσινη φωτοφωταύγεια (δεξιά), β) διέλευση ιώδους δέσμης λέιζερ απ' τη διασπορά του CHMDA σε νερό, όπου το χρώμα της ακτίνας αλλάζει σε γαλαζοπράσινο.

### 2.5.3 Διερεύνηση των αποτελεσμάτων φθορισμού

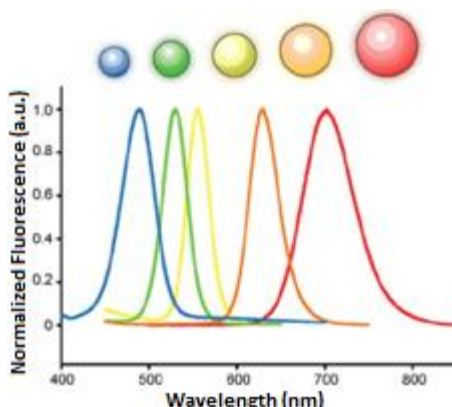
Τα δύο αμινοτροποποιημένα φθορογραφικά παράγωγα με τα συναφή δομικά χαρακτηριστικά επιδεικνύουν την ιδιότητα του φθορισμού, με το μιν οργανόφιλο παράγωγο (CDA) να εμφανίζει φωτοφωταύγεια μετατοπισμένη στο κόκκινο άκρο του ορατού φάσματος και το υδρόφιλο (CHMDA) να συμπεριφέρεται αντιδιαμετρικά εκπέμποντας φθορισμό στη γαλαζοπράσινη περιοχή.

Οι βασικότερες διαφορές που παρατηρήθηκαν στα φάσματα φθορισμού των δύο υλικών είναι η εξάρτηση ή μη του μήκους κύματος φθορισμού από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης, καθώς και η διαφορετική περιοχή του ορατού φάσματος στην οποία εκπέμπεται ο φθορισμός του κάθε συστήματος, όπου και θα αναφερθούμε στη συνέχεια αναλυτικότερα.

Η εξάρτηση του μήκους κύματος φθορισμού από το μήκος κύματος της διέγερσης, όταν αναφερόμαστε σε κολλοειδείς διασπορές, οφείλεται κυρίως στο μέγεθος των διασπειρόμενων σωματιδίων (ή δευτερευόντως και στις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες). Σε μια κολλοειδή διασπορά συνήθως το μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ ενός εύρους τιμών, το δε ενεργειακό χάσμα τους αυξάνεται με αντίστροφη αναλογία με το μέγεθός τους<sup>[19]</sup> (εικ. 2.36).

Αν, παραδείγματος χάρη, μία κολλοειδής διασπορά έχει την ικανότητα να φθορίζει σε όλο το ορατό φάσμα, αυτό οφείλεται στην ποικιλομορφία των διαστάσεων που παρουσιάζουν τα διεσπαρμένα σωματίδια. Συγκεκριμένα τα μικρότερα νανοσωματίδια της διασποράς (που εμφανίζουν και το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα) φθορίζουν στο μπλε άκρο του φάσματος, ενώ τα νανοσωματίδια με το

μεγαλύτερο μέγεθος (και το μικρότερο ενεργειακό χάσμα) εκπέμπουν φθορισμό στο κόκκινο (εικ. 2.36).



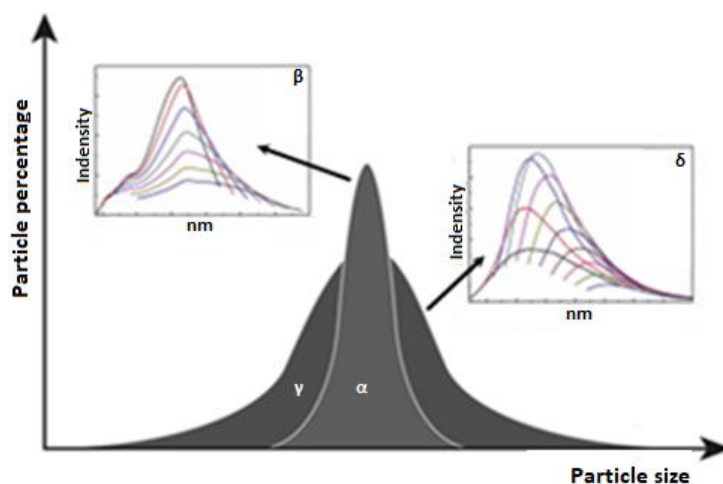
Εικ. 2.36. Εξάρτηση του μήκους κύματος φθορισμού από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα μικρότερα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα και φθορίζουν σε μικρότερα μήκη κύματος (π.χ. μπλε), σε αντίθεση με τα νανοσωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους και άρα μικρότερου ενεργειακού χάσματος που φθορίζουν σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (π.χ. κόκκινο).

Όταν τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μεγέθη με μικρή διασπορά γύρω από τη μέση τιμή ενός δείγματος, η καμπύλη συχνοτήτων του μεγέθους των σωματιδίων έχει τη μορφή της εικόνας 2.37-α, δηλ. είναι κανονική κατανομή (κωδωνοειδής κατανομή) μικρού εύρους και υψηλής κορυφής (στενή καμπύλη). Σε αυτή την περίπτωση το συντριπτικό ποσοστό των νανοσωματιδίων της διασποράς έχουν παραπλήσια μεγέθη (και ενεργειακά χάσματα) και είναι αυτά που ευθύνονται για την ένταση και το μήκος κύματος εμφάνισης του φθορισμού. Έτσι το μήκος κύματος εμφάνισης του φθορισμού δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης και τα μέγιστα του φθορισμού παρατηρούνται περίπου στις ίδιες τιμές<sup>[20]</sup> (εικ. 2.37-β).

Αντιθέτως όταν η καμπύλη συχνοτήτων του μεγέθους των σωματιδίων είναι ευρεία (μεγάλη διασπορά τιμών γύρω από τη μέση τιμή του δείγματος) (εικ. 2.37-γ), σημαίνει ότι το κolloειδές σύστημα περιέχει σημαντικό αριθμό νανοσωματιδίων διαφορετικού μεγέθους σε όλο το εύρος των παρατηρούμενων τιμών (πολυδιασπορά— polydispersity). Σε αυτή την περίπτωση δεν υπερिशύει πλήρως κάποια επιμέρους πληθυσμιακή συνιστώσα του δείγματος όπου και θα επιβάλλει κυριαρχικά στο σύστημα τη δική της φθορίζουσα συμπεριφορά, αλλά και άλλες σχετικά ισοδύναμες πληθυσμιακά συνιστώσες μπορούν να εμφανίσουν

ανταγωνιστική δράση ως προς τον φθορισμό, επιβάλλοντας τα δικά τους φθορίζοντα χαρακτηριστικά<sup>[21]</sup>.

Συγκεκριμένα, κάθε φορά που μεταβάλλεται το μήκος κύματος της διέγερσης, κάποια διαφορετική ομάδα νανοσωματιδίων ομοειδών διαστάσεων θα είναι ικανότερη προς διέγερση από ότι οι υπόλοιπες ομάδες, επιβάλλοντας τοιουτοτρόπως τα χαρακτηριστικά του δικού της φθορισμού στη συνολική ακτινοβολία φωτοφωταύγειας του συστήματος. Αυτό συμβαίνει γιατί σε συγκεκριμένη ακτινοβολία διέγερσης η απορρόφηση είναι εντονότερη από σωματίδια κατάλληλου μεγέθους που το ενεργειακό τους φάσμα είναι εφάμιλλο της ενέργειας των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Έτσι το μήκος κύματος που εμφανίζεται ο φθορισμός σε αυτού του είδους τα κolloειδή συστήματα εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης, και γι' αυτό οι μέγιστες τιμές του μήκους κύματος εκπομπής στα φάσματα φθορισμού παρατηρούνται μετατοπισμένες σε κατεύθυνση ανάλογη με αυτή που μεταβάλλεται και η ακτινοβολία διέγερσης (εικ. 2.37-δ).



Εικ. 2.37. α) Κατανομή συχνότητων του μεγέθους νανοσωματιδίων με μικρό εύρος τιμών (στενή κατανομή), β) φάσματα φθορισμού των νανοσωματιδίων της κατανομής α όπου το μήκος κύματος εκπομπής δεν εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης, γ) κατανομή συχνότητων μεγέθους νανοσωματιδίων με μεγάλη διασπορά τιμών (ευρεία κατανομή), δ) φάσματα φθορισμού των νανοσωματιδίων της κατανομής γ όπου το μήκος κύματος εκπομπής εξαρτάται από το μήκος κύματος της διέγερσης.

Η μέτρηση της πλευρικής διάστασης των νανοφύλλων που περιέχονταν σε δείγματα των δύο παραγώγων CDA και CHMDA πραγματοποιήθηκε μέσω μικροσκοπίας AFM. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των διαστάσεων (πλευρική διάσταση  $x$ , συχνότητα  $\nu$ ) που εξήχθησαν για πλήθος 100 νανοφύλλων από κάθε δείγμα,

καθώς και τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης αυτών (η ομαδοποίηση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με κλάσεις ίσου πλάτους των 0,2 μm).

CDA				CHMDA		
Κλάσεις	Διάσταση x (μm)	Συχνότητα ν	Σχετική συχνότητα f	Διάσταση x (μm)	Συχνότητα ν	Σχετική συχνότητα f
1	0,4	10	0,10	0,4	3	0,03
2	0,6	35	0,35	0,6	7,5	0,075
3	0,8	25	0,25	0,8	10	0,10
4	1,0	12,5	0,125	1,0	15	0,15
5	1,2	10	0,10	1,2	17	0,17
6	1,4	5	0,05	1,4	24	0,24
7	1,6	2,5	0,025	1,6	12	0,12
8				1,8	10	0,10
9				2,0	1,5	0,015
	Αθροίσματα	100	1	Αθροίσματα	100	1
Επικρατούσα τιμή: 0,6 μm Εύρος: 1,2 μm Μέση τιμή $\bar{x}$ : 0,81 μm Τυπική απόκλιση s: 0,29 μm				Επικρατούσα τιμή: 1,4 μm Εύρος: 1,6 μm Μέση τιμή $\bar{x}$ : 1,23 μm Τυπική απόκλιση s: 0,38 μm		
$\text{όπου } \bar{x} = \sum_{i=1}^{100} x_i f_i \quad \text{και} \quad s = \sqrt{\frac{1}{100} \cdot \sum_{i=1}^{100} (x_i - \bar{x})^2 \cdot \nu_i}$						

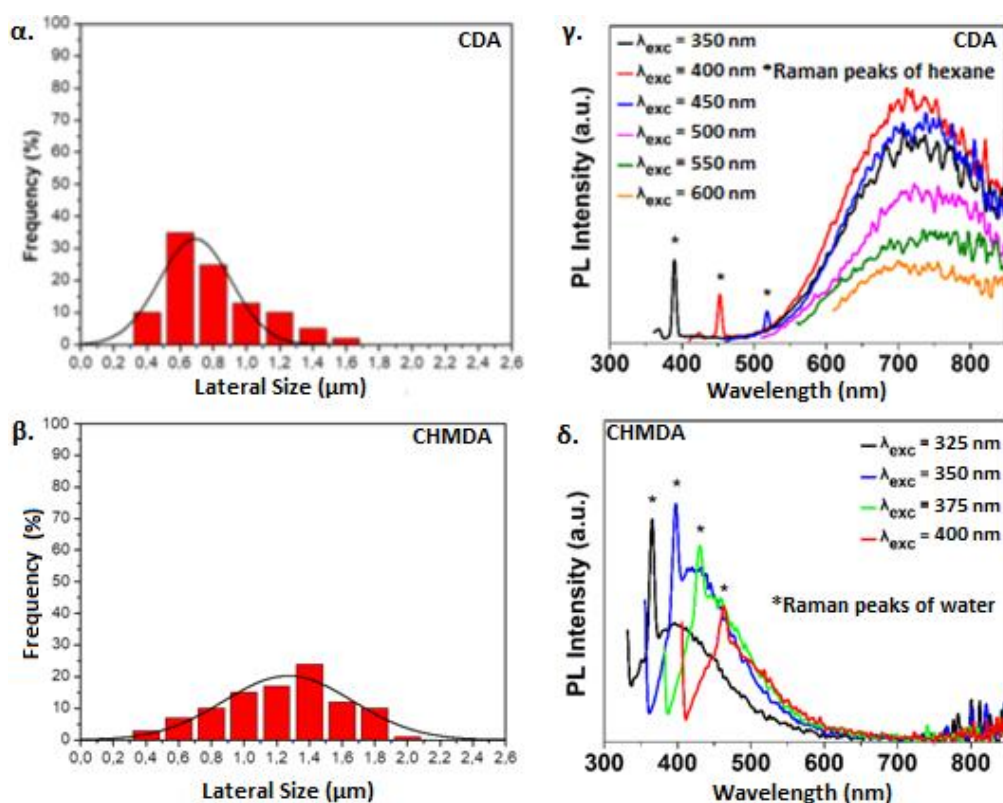
Πίνακας 2.2. Στατιστικά μεγέθη δείγματος 100 νανοφυλλιδίων των CDA και CHMDA.

Η ανάλυση των μετρήσεων (x και ν) εξήγαγε ότι το CDA εμφανίζει εύρος τιμών μεγέθους των νανοφύλλων 1,2 μm, μέση τιμή 0,81 μm και τυπική απόκλιση 0,29 μm, και για το CHMDA εύρος τιμών 1,6 μm, μέση τιμή 1,23 μm και τυπική απόκλιση τιμών 0,38 μm. Παρατηρούμε ότι το μέγεθος των νανοφύλλων του CDA εμφανίζει μικρότερη διασπορά γύρω από τη μέση τιμή, με το 60 % των σωματιδίων να παρουσιάζουν παραπλήσια μεγέθη (0,6 – 0,8 μm). Αντίθετα το CHMDA εμφανίζει μεγαλύτερη διασπορά της πλευρικής διάστασης των νανοφύλλων, με το 94,5 % αυτών να εκτείνεται σε μεγαλύτερο εύρος (0,6 έως 1,8 μm) και να ομαδοποιείται σε κλάσεις με σχετικά ισοδύναμα ποσοστά πλήθους (7,5 έως 24 %), ώστε να παρουσιάζουν αξιόλογη παρουσία αντιπροσώπευσης στο δείγμα με δυνατότητα επιβολής και των δικών τους χαρακτηριστικών φθορισμού.



Αυτές οι διαπιστώσεις είναι άμεσα ορατές μέσω των ιστογραμμάτων και της γραφικής παράστασης της κατανομής συχνοτήτων του μεγέθους των νανοσωματιδίων των δύο υλικών (εικ. 2.38-α,β) που προκύπτουν από τις μετρήσεις της μικροσκοπίας AFM (μεγέθη  $x$  και  $y$  του πίνακα 2.2).

Είναι εμφανής η μικρή μεταβλητότητα του μεγέθους των νανοσωματιδίων του CDA στο διάγραμμα της κατανομής συχνοτήτων (εικ. 2.38-α), αποτέλεσμα του ότι το δείγμα περιέχει πολύ μεγάλο ποσοστό σωματιδίων ομοειδών πλευρικών διαστάσεων (0,6 – 0,8  $\mu\text{m}$ ), τα οποία και επιβάλλουν πλήρως τα δικά τους χαρακτηριστικά φθορισμού στο σύστημα. Γι' αυτό και η μορφή των φασμάτων φωτοφωταύγειας που προέκυψαν για το CDA σε εξάνιο δεν εξαρτώνται από τη συχνότητα της ακτινοβολίας διέγερσης (εικ. 2.38-γ).



Εικ. 2.38. α,β) Ιστογράμματα και καμπύλες συχνοτήτων της πλευρικής διάστασης δείγματος 100 νανοφύλλων του CDA και του CHMDA αντίστοιχα, γ,δ) φάσματα εκπομπής φθορισμού του CDA σε εξάνιο (μήκη κύματος διέγερσης 350 - 600 nm) και του CHMDA σε νερό (μήκη κύματος διέγερσης 325 - 400 nm) αντίστοιχα.

Η μείωση της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού που παρατηρείται στα φάσματα εκπομπής του CDA σε εξάνιο όταν αυξάνεται το μήκος κύματος της διέγερσης, ακολουθεί το περίγραμμα της καμπύλης συχνοτήτων του CDA (εικ. 2.38-α),

συνέπεια του διαφορετικού μεγέθους των φυλλιδίων της διασποράς. Συγκεκριμένα, οι επικρατούσες πληθυσμιακά συνιστώσες (0,6 – 0,8 μm) βρίσκονται στο αριστερό άκρο της καμπύλης συχνοτήτων, και δεξιότερα αυτών οι πληθυσμοί των άλλων συνιστωσών βαίνουν μειούμενες (1,0 → 1,6 μm). Στο μικρότερο μήκος κύματος διέγερσης (350 nm) απορροφούν εντονότερα οι επικρατούσες συνιστώσες (μικρότερο μέγεθος – μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα), εκπέμποντας στη συνέχεια ισχυρής έντασης φθορισμό, ενώ όταν μεγαλώνει το μήκος κύματος της διέγερσης (400 → 600 nm) μειώνεται το ποσοστό απορρόφησης των κυρίαρχων πληθυσμιακά συνιστωσών, με αντίστοιχο επακόλουθο στην ένταση του φθορισμού.

Αντίθετα, στο διάγραμμα κατανομής συχνοτήτων του CHMDA παρατηρούμε ότι το υλικό εμφανίζει μεγάλη μεταβλητότητα του μεγέθους των νανοφύλλων (εικ. 2.38-β), απόρροια της υψηλής πολυδιασποράς των φυλλιδίων του CHMDA στο νερό. Η παρουσία μεγάλου αριθμού σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους στη διασπορά, συνεπάγεται μια εξαρτώμενη από το μήκος κύματος διέγερσης συμπεριφορά φθορισμού, ώστε στα προκύπτοντα φάσματα φωτοφωταύγειας του CHMDA σε νερό να εμφανίζεται μετατόπιση των μεγίστων φθορισμού σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, όταν αυξάνεται το μήκος κύματος διέγερσης (εικ. 2.38-δ).

Όσον αφορά την ένταση του φθορισμού του CHMDA σε νερό, παρατηρούμε ότι όταν το μήκος κύματος διέγερσης αυξάνεται (325 → 400 nm), η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται (εικ. 2.38-δ: μαύρη → μπλε → πράσινη → κόκκινη καμπύλη), δηλ. η μεταβολή της έντασης φθορισμού ακολουθεί το περίγραμμα της κατανομής συχνοτήτων του CHMDA (εικ. 2.38-β). Αυτό οφείλεται στο ότι σε κάθε μήκος κύματος διέγερσης απορροφά εντονότερα διαφορετική πληθυσμιακή συνιστώσα της κατανομής, και εφόσον τα ποσοστά πλήθους της κάθε ομάδας του μεγέθους των νανοσωματιδίων ακολουθούν κωδωνοειδή κατανομή, την ίδια μορφή παρουσιάζει και η μεταβολή της έντασης του φθορισμού. Συγκεκριμένα, αρχικά που το μήκος κύματος διέγερσης έχει τη μικρότερη τιμή (325 nm) διεγείρονται τα νανοσωματίδια του αριστερού άκρου της κατανομής (π.χ. 0,6 ή 0,8 μm), όταν αυξάνεται το μήκος κύματος διέγερσης περαιτέρω αρχίζουν να απορροφούν εντονότερα τα σωματίδια του μέσου της κατανομής (π.χ. 1,4 μm) που υπερσχύουν και πληθυσμιακά έναντι των

άλλων συνιστωσών, και αν αυξηθεί ακόμη περισσότερο το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τα νανοσωματίδια που μπορούν να την απορροφήσουν εντονότερα είναι αυτά των μεγαλύτερων διαστάσεων του δεξιού άκρου της κατανομής (π.χ. 1,6 ή 1,8 μm).

Η δεύτερη σημαντική διαφορά των δύο φθορογραφικών παραγώγων, όπως αναφέραμε στην αρχή της παρούσας ενότητας, είναι η διαφορετική φασματική περιοχή στην οποία εκπέμπεται ο φθορισμός του κάθε συστήματος, με το οργανόφιλο παράγωγο (CDA) να εμφανίζει φωτοφωταύγεια στο κόκκινο άκρο του ορατού φάσματος και το υδρόφιλο (CHMDA) στην μπλε περιοχή.

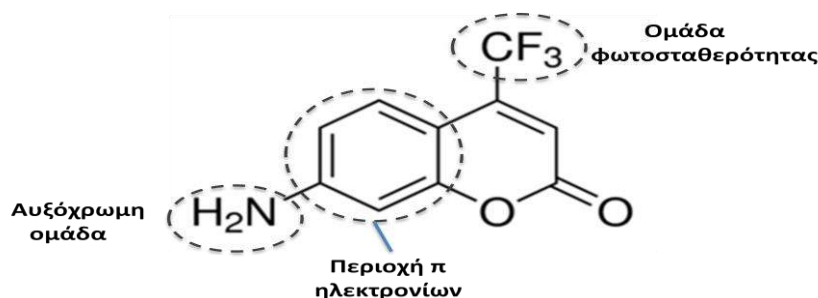
Και τα δύο παράγωγα είναι τροποποιημένα γραφένια και ως εκ τούτου εμφανίζουν ενεργειακό χάσμα (σε σχέση με το γραφένιο που εμφανίζει σχεδόν μηδενικό ενεργειακό διάκενο). Εκ πρώτης όψευς, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Raman φασματοσκοπίας όπου το CDA εμφάνισε υψηλότερο βαθμό τροποποίησης ( $I_D / I_G = 1,9$ ) σε σχέση με το CHMDA ( $I_D / I_G = 1,2$ ), θα μπορούσε να ισχυριστεί κάποιος ότι το CDA που περιέχει το μικρότερο ποσοστό γραφενικών περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού απ' ότι το CHMDA, εμφανίζει μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα έναντι του δεύτερου. Και άρα, βάσει αυτών των συλλογισμών, θα έπρεπε το οργανόφιλο παράγωγο CDA να εκπέμπει φθορισμό σε μικρότερα μήκη κύματος από ότι το υδρόφιλο CHMDA, συμπέρασμα που επιβεβαιώθηκε αντίστροφα στις μετρήσεις φθορισμομετρίας.

Το μέγεθος όμως του ενεργειακού χάσματος δεν εξαρτάται μόνο από το ποσοστό του π - νέφους ηλεκτρονίων που περιέχει ένα τροποποιημένο γραφενικό υλικό, αλλά και από άλλα χαρακτηριστικά της μοριακής δομής, όπως το είδος, το ποσοστό και η γεωμετρική πλεγματική διάταξη των συνδεδεμένων στο υπόστρωμα λειτουργικών ομάδων, οι οποίες επιδρούν στις ηλεκτρονικές καταστάσεις του συστήματος συμπιέζοντας ή διαστέλλοντας το ενεργειακό χάσμα.

Στην περίπτωσή μας όπου τα υλικά είναι πολυσύνθετες υπερμοριακές δομές, ενεργό ρόλο στη διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος διαδραματίζει ένας συνδυασμός παραγόντων, όπως η παρουσία περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού, το είδος των προσδεμένων στο υπόστρωμα τροποποιητών (αλκυλαμινών και ατόμων φθορίου) και πιθανότατα η παρουσία ετεροατόμων αζώτου στο γραφενικό πλέγμα, όπου η διαφοροποίηση του ποσοστού αυτών των χαρακτηριστικών στα δύο υλικά έχει ως

αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερου ενεργειακού χάσματος στο υδρόφιλο παράγωγο CHMDA απ' ότι στο οργανόφιλο CDA, ώστε το CHMDA να εμφανίζει φθορισμό στο μπλε άκρο του ορατού φάσματος και το CDA στο αντιδιαμετρικό σημείο αυτού (κόκκινο).

Αναλογιζόμενοι τα δομικά χαρακτηριστικά των αμινοτροποποιημένων παραγώγων του φθορογραφενίου CDA και CHMDA, οδηγούμαστε στην ανάγκη επισήμανσης των δομικών αναλογιών που αυτά εμφανίζουν με τις χρωστικές λέιζερ. Οι χρωστικές λέιζερ είναι φθορίζουσες οργανικές ενώσεις με ικανότητα μεταβολής, μέσω φωτοφωταύγειας, της συχνότητας δέσμης λέιζερ όταν αυτή διέρχεται μέσα από διάλυμα της χρωστικής. Η συνήθης δομή<sup>[22]</sup> των χρωστικών εμφανίζει επίπεδες περιοχές  $sp^2$  χαρακτήρα (αρωματικοί δακτύλιοι) που προσφέρουν μεταβάσεις π ηλεκτρονίων ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), αυξοχρωμες ομάδες ενίσχυσης του φθορισμού μέσω διεγέρσεων μη δεσμικών n ηλεκτρονίων ( $n \rightarrow \pi^*$ ), ενώ σε μερικές περιπτώσεις εμπεριέχονται και άτομα ή ομάδες ατόμων που προσφέρουν φωτοσταθερότητα, όπως το φθόριο (εικ. 2.39). Τα φθορίζοντα γραφενικά παράγωγα CDA και CHMDA παρουσιάζουν δομική συσχέτιση με ορισμένες χρωστικές λέιζερ, όπως π.χ. η παρουσία αυξοχρωμικών ομάδων (αμινομάδων), επίπεδων περιοχών  $sp^2$  χαρακτήρα και ομάδων C-F που προσφέρουν φωτοσταθερότητα.



Εικ. 2.39. Συντακτική δομή χρωστικής coumarin 151. Τα βασικά δομικά φθορίζοντα χαρακτηριστικά της είναι ο βενζολικός δακτύλιος που παρέχει π-ηλεκτρόνια, η αυξόχρωμη αμινομάδα (-NH<sub>2</sub>) και η φθοριούχος ομάδα -CF<sub>3</sub> που προσφέρει φωτοσταθερότητα.

Ως εκ τούτου, τα φθορίζοντα αμινοτροποποιημένα γραφενικά φθοροπαράγωγα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ανάλογες τεχνολογίες λέιζερ ως 2D lasing νανο-υλικά, ανάλογες αυτών των χρωστικών λέιζερ. Βέβαια οι τιμές των κβαντικών αποδόσεων φωτοφωταύγειας των δύο υλικών (§ 2.5.1– 2.5.2) υπολογίστηκαν περίπου στο 1%, αρκετά κοντά στην απόδοση φθορισμού που εμφανίζουν

ορισμένες κβαντικές τελείες άνθρακα<sup>[23],[24]</sup> και μερικά μικρών διαστάσεων ανόργανα υλικά λείζερ<sup>[25]</sup>. Πιστεύεται ότι με τη σωστή επιλογή της αμίνης και με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης (στοιχειομετρία, θερμοκρασία, χρόνος) θα μπορούσε να επέλθει αύξηση της κβαντικής απόδοσης φθορισμού αυτών των συστημάτων, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε εφαρμογές λείζερ.

Παρά την χαμηλή κβαντική απόδοση τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά ως απόδειξη της ιδέας, ειδικά όταν θεωρούμε ότι αυτή είναι μια πρώτη απόπειρα φωτοφωταύγειας γραφενίου αρχής γενομένης από το φθορογραφένιο. Επιπλέον, ο εγγενής φθορισμός των παρασκευασθέντων φθορογραφενικών παραγώγων είναι αρκετά υψηλός για την απεικόνιση του ενδοκυττάρου χώρου, όπως αναφέρεται παρακάτω (§ 2.7.2.2).

## 2.6 Θεωρητικοί υπολογισμοί

### 2.6.1 Θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT)

Για τη θεωρητική μελέτη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των δύο γραφενικών παραγώγων χρησιμοποιήσαμε κβαντοχημικές υπολογιστικές μεθόδους με χρήση κατάλληλου λογισμικού (software) βασισμένου στη θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (Density Functional Theory–DFT), που μοντελοποιεί σε μικροσκοπική κλίμακα ένα μοριακό σύστημα. Η θεωρία DFT βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι μοριακές ηλεκτρονιακές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν εάν γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(r)$  του μορίου, και γι' αυτό οι κβαντομηχανικοί τελεστές της ενέργειας εκφράζονται σαν συναρτήσεις της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(r)$  που ονομάζονται συναρτησιακά [συναρτησιακό  $F[f(x)]$  είναι μία συνάρτηση  $F$  που έχει ως μεταβλητή μια άλλη συνάρτηση  $f(x)$ ].

Για την περιγραφή ενός μοριακού συστήματος πολλών σωματιδίων (εύρεση κυματοσυναρτήσεων  $\psi$  και ιδιοτιμών  $E$  της ενέργειας των σωματιδίων του συστήματος) χρησιμοποιείται η χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrödinger:

$$\hat{H} \cdot \psi(\{r_i\} \{R_i\}) = E \cdot \psi(\{r_i\} \{R_i\})$$

όπου  $r_i$  και  $R_i$  είναι οι θέσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων του συστήματος αντίστοιχα. Ο τελεστής της χαμιλτονιανής  $\hat{H}$  του συστήματος, μετά την προσέγγιση

Born–Oppenheimer που θεωρεί τους πυρήνες ακίνητους σε σχέση με τα ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια ( $m_{\text{nuclei}} \gg m_e$ ) ώστε η κυματοσυνάρτηση  $\psi$  να εξαρτάται μόνο από τους βαθμούς ελευθερίας των ηλεκτρονίων, ισούται με:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ο δεύτερος στη δυναμική ενέργεια πυρήνων–ηλεκτρονίων και ο τρίτος στην δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίων–ηλεκτρονίων. Η προηγούμενη εξίσωση του Schrödinger όταν αφορά ένα πολυατομικό σύστημα  $N$  ηλεκτρονίων περιέχει ως ανεξάρτητες μεταβλητές τις  $3N$  καρτεσιανές συντεταγμένες των ηλεκτρονίων ( $4N$  αν ληφθεί υπόψη και το σπιν αυτών) και είναι αδύνατον να επιλυθεί (π.χ. για το μόριο του  $\text{CO}_2$  που αποτελείται από 22 ηλεκτρόνια η εξίσωση του Schrödinger μετασχηματίζεται σε ένα πρόβλημα 66 μεταβλητών).

Μετά την προσέγγιση Born – Oppenheimer, η εξίσωση του Schrödinger στην προσπάθεια επίλυσής της δέχτηκε παρεμβάσεις και από άλλες θεωρίες, όπως τις προσεγγίσεις Hartree – Fock, Hohenberg – Kohn<sup>[26]</sup> και Kohn–Sham<sup>[27]</sup>. Οι δύο τελευταίες θεωρίες χρησιμοποιούν για τη μελέτη των μοριακών συστημάτων, αντί των θέσεων των σωματιδίων του συστήματος  $r_i$  και  $R_i$ , την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(r)$  της μοριακής δομής, και έτσι όλοι οι όροι της χαμιλτονιανής του συστήματος μετατρέπονται σε συναρτήσεις (συναρτησιακά) της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(r)$ . Με αυτή την προσέγγιση η εξίσωση του Schrödinger των  $3N$  μεταβλητών καταλήγει σε μια τελική εξίσωση που περιέχει συναρτησιακά του  $\rho(r)$ , όπου η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι συνάρτηση μόνο τριών χωρικών μεταβλητών ( $\vec{r}$ ), ώστε να απλοποιείται κατά πολύ η προσπάθεια επίλυσής της. Σε αυτή την περίπτωση το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας του συστήματος  $E[\rho(r)]$  εμφανίζεται ως:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$$

Ο πρώτος όρος αναφέρεται στην κινητική ενέργεια ενός υποθετικού αερίου μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων με ηλεκτρονική πυκνότητας  $\rho(r)$  ίδια με αυτή της θεμελιώδους κατάστασης του συστήματος, ο δεύτερος όρος αποτελεί την ελκτικής φύσεως κλασική αλληλεπίδραση του ηλεκτρονικού νέφους με τους πυρήνες, ο

τρίτος όρος αναφέρεται στην κλασική αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων εκφρασμένη ως συναρτησιακό της πυκνότητας (όρος Hartree) και το τέταρτο συναρτησιακό  $E_{xc}[\rho(r)]$  αποτελεί την ενέργεια ανταλλαγής (exchange) και συσχέτισης (correlation) (Ενέργεια ανταλλαγής: αν δύο ηλεκτρόνια ίδιου σπιν ανταλλάξουν θέσεις, η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  πρέπει να αλλάξει πρόσημο λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Ενέργεια συσχέτισης: κάθε ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με κάθε άλλο ηλεκτρόνιο και άρα η κίνησή του επηρεάζεται από την κίνηση των υπολοίπων ηλεκτρονίων του συστήματος).

Οι τρεις πρώτοι όροι του συναρτησιακού της ολικής ενέργειας  $E[\rho(r)]$  μπορούν να επιλυθούν με σχετική ακρίβεια, αλλά για το συναρτησιακό της ενέργειας συσχετισμού και ανταλλαγής  $E_{xc}[\rho(r)]$  δεν έχει βρεθεί ακόμη κάποια ακριβής θεωρία που να το περιγράφει ικανοποιητικά. Αυτή είναι και η αδυναμία της υπολογιστικής μεθόδου DFT, αλλά παρ' όλα αυτά έχουν αναπτυχθεί διάφορα προσεγγιστικά μοντέλα, όπως τα, τοπικής πυκνότητας φορτίου (LDA), γενικευμένης παραγωγού (GGA), υβριδικά συναρτησιακά κ.α., που η επίλυσή τους δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα.

Σύμφωνα με τη θεωρία Hohenberg – Kohn (δεύτερο θεώρημα), το συναρτησιακό της ενέργειας  $E_0$  της βασικής κατάστασης ενός συστήματος, το οποίο και εξαρτάται από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho_0(r)$  αυτής της κατάστασης, εμφανίζει τη μικρότερη τιμή από οποιοδήποτε άλλο συναρτησιακό της ενέργειας  $E$  και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $\rho(r)$ , δηλ.

$$E_0[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)]$$

Η απαίτηση ελαχιστοποίησης του συναρτησιακού της ενέργειας, ώστε η εύρεση της ελάχιστης τιμής αυτού να αντιστοιχεί στην ενέργεια της βασικής κατάστασης  $E_0[\rho_0(r)]$  απ' την οποία και θα εξαχθούν οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του συστήματος, μετασχηματίζει την εξίσωση του Schrödinger των πολλών σωματιδίων σε ένα ισοδύναμο σετ εξισώσεων των Kohn–Sham του ενός ηλεκτρονίου:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \cdot \psi_i(r) + V_{eff}(r) \cdot \psi_i(r) = E_i \cdot \psi_i(r)$$

Ο πρώτος όρος των εξισώσεων Kohn–Sham αντιστοιχεί στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, ενώ ο δεύτερος όρος αποτελεί το ενεργό δυναμικό  $V_{eff}$ , δηλ. την αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου τόσο με τα ιόντα όσο και με τα υπόλοιπα

ηλεκτρόνια του συστήματος, και ισούται με:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

όπου  $V_{ext}$  είναι τα δυναμικά Coulomb των πυρήνων του συστήματος, ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στο δυναμικό του ηλεκτρονιακού νέφους που 'αισθάνεται' μεμονωμένα κάθε ένα ηλεκτρόνιο και ο τρίτος όρος αναφέρεται στην ενέργεια ανταλλαγής- συσχέτισης. Όλοι οι όροι των εξισώσεων Kohn-Sham μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια, εκτός από το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης  $E_{xc}[\rho(r)]$  που όπως αναφέραμε προηγουμένως υπολογίζεται προσεγγιστικά μέσω κατάλληλων συναρτήσεων (LDA, GGA κ.λπ.), με αποτέλεσμα η επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham να δίνει στις περισσότερες των περιπτώσεων μια ακριβή περιγραφή της βασικής κατάστασης του συστήματος αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων.

Για να λυθούν οι εξισώσεις Kohn-Sham πρέπει να γνωρίζουμε την ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho_0(r)$  της βασικής κατάστασης. Παρατηρούμε ότι το ενεργό δυναμικό  $V_{eff}$  είναι συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με τις λύσεις [ιδιοσυναρτήσεις  $\psi_i(r)$ ] των εξισώσεων Kohn-Sham, αφού:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2$$

Δηλαδή για να υπολογίσουμε το ενεργό δυναμικό πρέπει να επιλύσουμε πρώτα τις εξισώσεις Kohn-Sham που το εμπεριέχουν. Αυτό επιτυγχάνεται με την επίλυση των εξισώσεων Kohn-Sham αυτοσυνεπώς και επαναληπτικώς. Δηλαδή αρχικά εισάγεται στις εξισώσεις ένα κατ' εκτίμηση ενεργό δυναμικό (το οποίο προκύπτει από την άθροιση των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων των ελευθέρων ατόμων που απαρτίζουν το σύστημα), επιλύονται οι εξισώσεις, και βρίσκονται οι ιδιοσυναρτήσεις  $\psi_i$  και οι ιδιοτιμές  $E_i$  του συστήματος. Απ' τα  $\psi_i$  κατασκευάζεται μια νέα ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho(r)$  και υπολογίζεται το νέο ενεργό δυναμικό, το οποίο αντικαθίσταται ξανά στις εξισώσεις. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι οι ιδιοτιμές ενέργειας  $E_i$  του συστήματος να δώσουν την ελάχιστη ενέργεια του συστήματος, η οποία και θεωρείται η ενέργεια της βασικής κατάστασης.

Το ενεργό δυναμικό  $V_{eff}$  εμπεριέχει το εξωτερικό δυναμικό  $V_{ext}$  το οποίο σχετίζεται



με τα δυναμικά των πυρήνων του συστήματος. Ως δυναμικά των πυρήνων χρησιμοποιούνται συναρτήσεις από βιβλιοθήκες δυναμικών των στοιχείων του περιοδικού πίνακα που ονομάζονται ψευδοδυναμικά. Τα ψευδοδυναμικά είναι ομαλοποιημένα δυναμικά στον χώρο πλησίον των πυρήνων. Συγκεκριμένα, δεδομένου ότι τα δυναμικά των ελεύθερων ατόμων κοντά στον πυρήνα παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις, και εφόσον οι ιδιότητες του συστήματος ορίζονται κυρίως από τα ηλεκτρόνια σθένους, επιλέγεται μία περιοχή αποκοπής γύρω από τον πυρήνα όπου το πραγματικό δυναμικό εντός αυτής αντικαθίσταται από ένα πιο ομαλό δυναμικό (αποφεύγοντας τα εσωτερικά ηλεκτρόνια), ενώ εκτός της περιοχής αποκοπής που είναι και ο χώρος άμεσου ενδιαφέροντος (εκεί βρίσκεται η απαραίτητη πληροφορία για την περιγραφή της φυσικής του στερεού) το δυναμικό είναι το πραγματικό.

Επίσης σε ένα κρυσταλλικό υλικό, λόγω της περιοδικότητας της δομής του, τα ηλεκτρόνια δέχονται από τα ιόντα του πλέγματος ένα περιοδικό δυναμικό με περίοδο ίση με το μήκος της μοναδιαίας κυψελίδας. Σύμφωνα με το θεώρημα του Bloch (η τιμή της κυματοσυναρτήσεως σε κάποια μοναδιαία κυψελίδα συνδέεται με την τιμή της σε ισοδύναμο σημείο κάποιας άλλης κυψελίδας), δεν καθίσταται αναγκαίο να επιλύσουμε τις εξισώσεις Kohn–Sham στο σύνολο των διαστάσεων του κρυστάλλου που περιέχει έναν πολύ μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων ( $N$ ), αλλά μόνο σε όσα ηλεκτρόνια έχει το υλικό στην μοναδιαία κυψελίδα Bravais.

Σε ένα κρυσταλλικό υλικό οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi_i(\mathbf{r})$  των ηλεκτρονίων μπορούν να οριστούν από μία σειρά Fourier άπειρου αριθμού επίπεδων κυμάτων με κυματοδιανύσματα  $\mathbf{k}$  τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος του κρυστάλλου, γι' αυτό και οι κυματοσυναρτήσεις  $\psi_i(\mathbf{r})$  που θα εισαχθούν στις εξισώσεις Kohn–Sham μπορούν να εκφραστούν συναρτήσεις σειρών Fourier άπειρων διανυσμάτων του αντίστροφου χώρου. Για να μειωθεί δε το πλήθος των επίπεδων κυμάτων της σειράς Fourier από άπειρο σε πεπερασμένο, ορίζεται ένα όριο αποκοπής για την κινητική ενέργεια του επίπεδου κύματος.

Και εφόσον βέβαια το αντίστροφο πλέγμα εμφανίζει την περιοδικότητα του ορθού χώρου, ο αριθμός των κυματοσυναρτήσεων  $\psi_i(\mathbf{r})$  που χρειάζεται να υπολογιστεί μειώνεται περαιτέρω, αφού η επίλυση πλέον εστιάζεται στην εύρεση των

κυματοσυναρτήσεων που αντιστοιχούν μόνο σε λίγα βασικά διακριτά σημεία  $k$  ( $k$ -points) της θεμελιώδους κυψελίδας του αντίστροφου χώρου (1ης ζώνης Brillouin)<sup>[28]</sup>.

### 2.6.2 Λογισμικό προσομοιώσεων – υπολογιστικές παράμετροι

Η θεωρία DFT χρησιμοποιήθηκε ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια για την ανάλυση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων διαφόρων δομών, κυρίως λόγω της αύξησης της ισχύος των υπολογιστικών συστημάτων σε συνδυασμό με την ανάπτυξη κατάλληλων εφαρμογών που βασίζονται στη συγκεκριμένη θεωρία.

Στις υπερμοριακές δομές όπου το πλήθος και η διάταξη των επιμέρους συστατικών τους δεν είναι απολύτως γνωστά, σε συνδυασμό με την προσεγγιστική τιμή που εισάγει στη μέθοδο DFT το συναρτησιακό της ενέργειας συσχέτισης – ανταλλαγής, παρατηρείται σχετική απόκλιση της τιμής του ενεργειακού χάσματος από τα πειραματικά δεδομένα. Παρόλα αυτά, κυρίως οι ποιοτικής ανάλυσης ηλεκτρονιακές ιδιότητες ενός συστήματος, όπως η πυκνότητα καταστάσεων (Density of States – DOS), οι ενεργειακές ταινίες, οι προβολές της πυκνότητας καταστάσεων στις ατομικές καταστάσεις (Projected Density of States) κ.λπ., εμφανίζουν μεγάλο βαθμό σύγκλισης με τις πειραματικές ή βιβλιογραφικές τιμές, γι' αυτό και η DFT ανάλυση θεωρείται σήμερα ως μια πρωτοπόρος μέθοδος για τους υπολογισμούς των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης και στην Κβαντική Χημεία.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στο software που χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση των υλικών και στις βασικές παραμέτρους που ελήφθησαν υπόψη για τη θεωρητική ανάλυση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των αμινοτροποποιημένων παραγώγων.

Οι θεωρητικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του προγράμματος ηλεκτρονικών υπολογιστών VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)<sup>[29]</sup> που είναι κωδικοποιημένο στη γλώσσα προγραμματισμού Fortran 90 και τρέχει σε περιβάλλον Unix, ενώ ταυτόχρονα βασίζεται στη θεωρία συναρτησιακού της πυκνότητας (DFT). Σε κάθε διαφορετικό είδος πυρήνα που αποτελούνται τα υλικά (C, N, H, F) αντιστοιχήθηκαν ψευδοδυναμικά από τη βάση δυναμικών PAW του

προγράμματος VASP (δυναμικά επαυξημένου κύματος ή project augmented waves – PAW). Τα δυναμικά PAW είναι μια βελτίωση της μεθόδου των ψευδοδυναμικών και θεωρούνται πιο ακριβή από αυτά επειδή ανακατασκευάζουν επακριβώς τις κυματοσυναρτήσεις στην περιοχή του πυρήνα (μικρότερη ακτίνα αποκοπής). Για τον υπολογισμό του συναρτησιακού της ενέργειας ανταλλαγής – συσχέτισης χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (GGA) σε συνδυασμό με την αντίστοιχη βάση δυναμικών αυτής PBE (Perdew-Becke-Erzenhof).

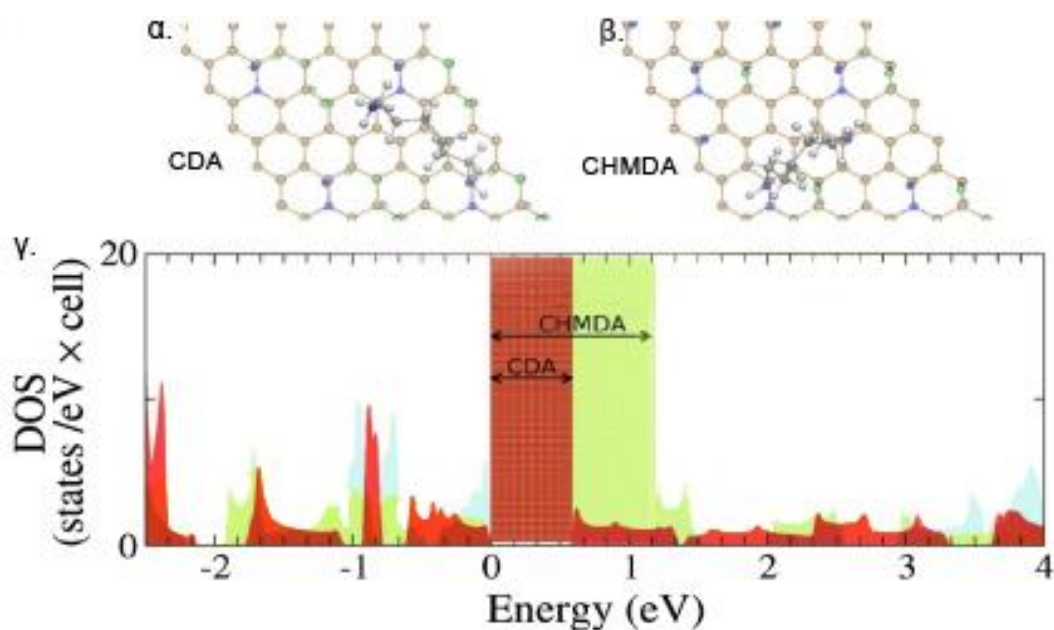
Εφόσον τα υλικά μας θεωρούνται περιοδικά κρυσταλλικά πλέγματα, οι υπολογισμοί έγιναν στον αντίστροφο κρυσταλλικό χώρο. Οι διαστάσεις της κυψελίδα του αντίστροφου δισδιάστατου χώρου δηλώθηκαν ίσες με  $15 \times 15 \times 1$  (k-points), η δε ενέργεια αποκοπής επίπεδου κύματος καθορίστηκε στα 600 eV.

Τα πειραματικά δεδομένα της φασματοσκοπίας XPS και Raman χρησιμοποιήθηκαν για τη στοχαστική μοντελοποίηση της ιδεατής μορφής της μοναδιαίας κυψελίδας των δύο παραγώγων, με στόχο την προσέγγιση όσο είναι δυνατόν της πραγματικής πλεγματικής δομής και την εύρεση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των υλικών.

Οι σταθερές του πλέγματος και οι ενδοατομικές αποστάσεις των προσδεμένων τροποποιητών προέκυψαν από βιβλιογραφικές αναφορές. Για την πλήρη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των δομών τα άτομα αφέθηκαν ελεύθερα να μετακινούνται μέχρι οι μεταξύ τους δυνάμεις να γίνουν μικρότερες από  $25 \text{ meV} / \text{\AA}$  και η ενέργεια του συστήματος μικρότερη από  $10^{-6} \text{ eV}$ , ώστε να προκύψουν οι σταθερότερες γεωμετρικές δομές. Και για τα δύο παράγωγα επαναλάβαμε τη διαδικασία υποθέτοντας διάφορα αρχικά μοντέλα (μέχρι 40 διαφορετικές δομές) που σχετίζονται με εκείνα που καθορίζονται από τις φασματοσκοπίες XPS και Raman, όσο το δυνατόν, και διαφέρουν στην κατανομή των λειτουργικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια, μιμούμενοι τον στοχαστικό χαρακτήρα της συνθετικής διαδικασίας (εικ. 2.40-α,β). Οι τιμές του ενεργειακού χάσματος που εξήχθησαν υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο σε  $T = 298 \text{ K}$ .

### 2.6.3 Αποτελέσματα υπολογισμών DFT

Η προσομοίωση των αμινοτροποποιημένων παραγώγων μέσω του προγράμματος VASP που βασίζεται στη θεωρία DFT, εξήγαγε γραφικές απεικονίσεις οι οποίες παρουσιάζονται ως προβολές της πυκνότητας καταστάσεων (Density of States – DOS) κοντά στο επίπεδο Fermi ( $E_F$ ) (εικ. 2.40-γ). Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος και στα δύο υλικά, όπου για το CHMDA ανήλθε στα 1,2 eV και για το CDA στα 0,6 eV. Το αξιοσημείωτα μικρότερο ενεργειακό χάσμα του CDA σε σύγκριση με το CHDMA ευθυγραμμίζεται με την πειραματικά παρατηρούμενη κόκκινη μετατόπιση της μέγιστης εκπομπής φωτοφωταύγειας του CDA, σε σχέση με το CHDMA που εμφανίζει φθορισμό στη γαλαζοπράσινη περιοχή του ορατού φάσματος.



Εικ. 2.40. Μοντελοποίηση για ανάλυση DFT των δομών χαμηλής ενεργείας: α) CDA και β) CHMDA. Για λόγους σαφήνειας εμφανίζεται μόνο μία αλκυλαμίνη στην υπολογιστική κυψελίδα. Τα άτομα αζώτου της επιφάνειας (μπλε χρώμα) εξακολουθούν να εμφανίζονται για να υποδεικνύουν τα σημεία όπου οι αλκυλαμίνες προσδέονται στο υπόστρωμα φθορογραφενίου. γ) Διάγραμμα προβολής πυκνότητας καταστάσεων DOS των CDA και CHMDA (τα πλάτη του ενεργειακού χάσματος σημειώνονται με ράβδους και βέλη).

Οι τιμές των ενεργειακών χάσμάτων των δύο υλικών (0,6 eV το CDA και 1,2 eV το CHDMA) ανήκουν στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου και δεν εναρμονίζονται με τις πειραματικές τιμές φθορισμού στο ορατό φάσμα που επέδειξαν τα δύο υλικά [μέγιστες εκπομπές φθορισμού του CDA στο κόκκινο (~720 nm ή 1,72 eV) και του CHDMA στο γαλαζοπράσινο (~ 400 – 480 nm ή 2,58 – 3,09 eV)]. Η πολυπλοκότητα

της δομής των δύο υπερμοριακών φθορογραφικών παραγώγων δε συνηγορεί υπέρ της εύρεσης της ακριβούς θεωρητικής τιμής των ενεργειακών χασμάτων (μειονέκτημα της μεθόδου DFT), γι' αυτό και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης DFT το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην ποιοτική αποκάλυψη της ηλεκτρονιακής τάσης των δύο υλικών. Συγκεκριμένα μπορούμε να εστιάσουμε στην ανεύρεση της σχετικής σύγκρισης των ενεργειακών διακένων μεταξύ των HOMO και LUMO ενεργειακών ταινιών των δύο παραγώγων, δηλ. στη σχέση  $E_{\text{gapCDA}} < E_{\text{gapCHMDA}}$ , σύμφωνα με την οποία συμπεραίνεται ότι το CDA φθορίζει σε μεγαλύτερα μήκη κύματος απ' ό,τι το CHMDA, αποτέλεσμα που ταυτίζεται με τις πειραματικές μετρήσεις φωτοφωταύγειας των δύο υλικών (το CDA φθορίζει στην κόκκινη περιοχή και το CHMDA στην μπλε περιοχή του φάσματος).

Διάφορες πειραματικές<sup>[30]</sup> καθώς και θεωρητικές έρευνες με χρήση θεωρίας συναρτησιακού της πυκνότητας DFT (σχετικές με την ηλεκτρονιακή επίδραση του δομικού αζώτου σε νανοσωλήνες άνθρακα)<sup>[31],[32]</sup>, συμπεραίνουν ότι το ντόπινγκ του γραφενίου με άτομα αζώτου συνοδεύεται από το άνοιγμα ενός χάσματος ζώνης επιτρέποντας το μετασχηματισμό του γραφενίου σε ημιαγωγό, τα δε διαφορετικά είδη υποκαθιστόντων ατόμων αζώτου επηρεάζουν το επίπεδο Fermi, όπου η παρουσία γραφιτικού ή πυριδινικού αζώτου προκαλεί ανύψωση ή ταπείνωση του επιπέδου Fermi μετατρέποντας το γραφένιο σε ημιαγωγό τύπου n ή τύπου p αντίστοιχα. Μάλιστα, άλλες θεωρητικές έρευνες με χρήση DFT συμπεραίνουν ότι το μέγεθος του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται κυρίως από τη γεωμετρική διάταξη των δομικών ατόμων αζώτου στο υπόστρωμα, παρά από το ποσοστό αυτών στο γραφενικό πλέγμα<sup>[33]</sup>.

Στην παρούσα ανάλυση DFT υποθέσαμε, σύμφωνα με τα δεδομένα της φασματοσκοπίας XPS και Raman, διάφορα αρχικά μοντέλα που διαφέρουν στην κατανομή των λειτουργικών ομάδων πάνω στην επιφάνεια (περίπου 40 δομές), με στόχο να βρεθεί η δομή που ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος και να εξαχθεί η απεικόνιση DOS των δύο παραγώγων (εικ. 2.40-α,β). Η μελέτη DFT που πραγματοποιήθηκε δεν ερεύνησε την επίδραση της γεωμετρικής διάταξης των ετεροατόμων αζώτου του πλέγματος (γραφιτικό, πυριδινικό) στο ενεργειακό χάσμα των δύο παραγώγων, ώστε να μη μπορούμε να αποφανθούμε απόλυτα για την

ακριβή επιρροή του ενδοπλεγματικού αζώτου στις ηλεκτρονιακές ιδιότητες των δύο υλικών.

Εν κατακλείδι μπορούμε να ισχυριστούμε ότι τα διαφορετικά φθορίζοντα χαρακτηριστικά που ανέδειξαν τα δύο παράγωγα είναι αποτέλεσμα συνδυασμού διαφόρων παραγόντων, με κυριότερους αυτών τα διαφορετικά ποσοστά και κατανομές που εμφανίζουν στο υπόστρωμα άνθρακα οι περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού και οι περιοχές των ατόμων άνθρακα  $sp^3$  υβριδισμού που φέρουν τις προσδεμένες λειτουργικές ομάδες (αλκυλαμίνες, άτομα φθορίου), χωρίς να αποκλείεται βέβαια και το γεγονός ότι το υδρόφιλο CHMDA περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό αζώτου (11,7 %) σε σχέση με το οργανόφιλο CDA (6 %), παραπέμποντας και σε ανάλογα ποσοστά ενδοπλεγματικού αζώτου (γραφιτικού, πυριδινικού), ώστε να επηρεάζεται τοιουτοτρόπως και η τάση αύξησης του ενεργειακού διακένου των δύο υλικών.

## **2.7 In vitro μελέτη της κυτταροτοξικότητας / κυτταρικής απεικόνισης του υδρόφιλου αμινοτροποποιημένου φθορογραφενίου**

Η νανοτεχνολογία έχει αναδείξει υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα της νανοϊατρικής με στόχο την ανίχνευση, παρακολούθηση και θεραπεία βιολογικών συστημάτων των έμβιων οργανισμών. Τα φθορογραφενικά νανοπαράγωγα CDA και CHMDA που παρασκευάσαμε, λόγω του εγγενούς φθορισμού που εμφανίζουν, παρέχουν τα εχέγγυα για χρήση σε εφαρμογές απεικόνισης βιολογικών ιστών. Για να μελετήσουμε την απεικονιστική ανταπόκριση των φθορογραφενικών παραγώγων σε βιολογικά συστήματα που αναπτύχθηκαν σε *in vitro* περιβάλλον (σε δοκιμαστικό σωλήνα), μελετήσαμε την ικανότητα διείσδυσής τους στον ενδοκυττάριο χώρο, τον βαθμό επίδρασης στην κυτταρική βιωσιμότητα (πρόκληση κυτταροτοξικότητας), καθώς και τη δυνατότητα απεικόνισης του εσωτερικού περιβάλλοντος των κυττάρων. Ως κυτταρικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν υγιή κύτταρα εμβρυϊκών ινοβλαστών ποντικού (NIH / 3T3) και καρκινικά κύτταρα του ανθρώπινου τραχήλου (HeLa).

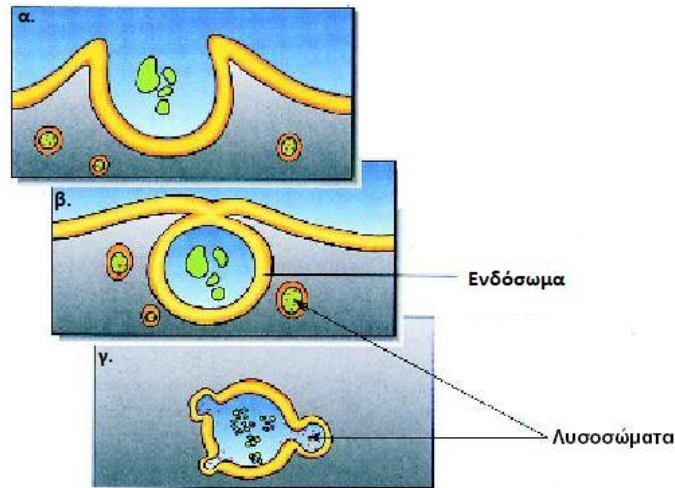
Κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων με στόχο τη χρήση τους σε βιολογικές εφαρμογές, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι βασικές παράμετροι της κινητικής των φαρμάκων στους οργανισμούς (απορρόφηση, κατανομή, μεταβολισμός και

απέκκριση), και ιδιαίτερα, η ευκολία απορρόφησης των νανοσωματιδίων, ώστε να υφίσταται δυνατή η διέλευσή τους από τις βιολογικές μεμβράνες, καθώς και η απέκκριση αυτών, ώστε να θεωρούνται βιοαποικοδομήσιμα υλικά.

Συγκεκριμένα, τα φάρμακα περιέχουν ουσίες που μπορεί να είναι είτε λιποδιαλυτές είτε υδατοδιαλυτές. Τα υδατοδιαλυτά φάρμακα παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα στα υδατικά βιολογικά διαλύματα (αίμα, εξωκυτταρικός και ενδοκυτταρικός χώρος), αλλά διαπερνούν δύσκολα τη λιπόφιλη κυτταρική μεμβράνη (διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων) μέσω της πρόσδεσής τους σε ειδικούς μεμβρανικούς υποδοχείς ώστε η διακίνησή τους να γίνεται δια υδατοπερατών διαύλων. Αντιθέτως, τα λιποδιαλυτά φάρμακα παρουσιάζουν μειωμένη διαλυτότητα στα υδατικά διαλύματα, αλλά λόγω της λιπώδους συνάφειάς τους με την κυτταρική μεμβράνη εισέρχονται πολύ πιο εύκολα, σε σχέση με τα υδατοδιαλυτά φάρμακα, στο εσωτερικό των κυττάρων. Οι φαρμακευτικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη εγκάρσια μέσω των μηχανισμών της παθητικής (διάχυση, ώσμωση) ή της ενεργητικής μεταφοράς (π.χ. αντλία  $K^+ - Na^+$ ), ενώ οι ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους εισέρχονται με τη διαδικασία της ενδοκύττωσης.

Κατά την ενδοκύττωση, στην εξωτερική πλευρά της κυτταρικής μεμβράνης δημιουργείται μια εγκόλπωση με στόχο να περικλείσει κάποια ουσία εξωκυτταρικής προέλευσης, όπου στη συνέχεια μέσω περίσφιξης και αποκοπής του κυτταροπλάσματος δημιουργείται ένα κυστίδιο (ενδόσωμα) που μεταφέρει την ουσία στο κυτταρόπλασμα (εικ. 2.41). Ταυτόχρονα, από το σύμπλεγμα Golgi αποσπώνται κυστίδια που περιέχουν πεπτικά ένζυμα και ονομάζονται λυσοσώματα. Τα λυσοσώματα προωθούνται στο κυτταρόπλασμα και συνδέονται με τα ενδοσώματα, όπου εκχέοντας υδρολυτικά ένζυμα στο εσωτερικό των ενδοσωμάτων συντελούν στη διάσπαση των μεταφερόμενων από αυτά ουσιών.

Όσον αφορά την απέκκριση των φαρμάκων, τα υδρόφιλα φάρμακα αποβάλλονται πιο εύκολα λόγω της αυξημένης διαλυτότητας που εμφανίζουν στα σωματικά υδατικά υγρά (π.χ. ούρα), ενώ τα λιπόφιλα φάρμακα αποβάλλονται πιο δύσκολα, αφού πρώτα πρέπει να υποστούν επεξεργασία μετασχηματισμού σε υδρόφιλα παράγωγα και μετά να αποβληθούν.



Εικ. 2.41. Ενδοκυττάρωση: α) Εγκόλληση εξωκυτταρικών ουσιών από την κυτταρική μεμβράνη, β) σχηματισμός κυστιδίου (ενδόσωμα) που μεταφέρει τις ουσίες στο κυτταρόπλασμα, γ) σύνδεση λυσοσωμάτων στο ενδόσωμα, δηλ. κυτταροπλασματικών κυστιδίων που περιέχουν πεπτικά ένζυμα και συντελούν στον μεταβολισμό των εισερχόμενων ουσιών.

Τα φθορογραφικά παράγωγα CDA και CHMDA, λόγω των αυξημένων πλευρικών διαστάσεων τάξης nm που εμφανίζουν, πιθανότατα μπορούν να διεισδύσουν στο εσωτερικό των κυττάρων με τη διαδικασία της ενδοκύτωσης, με αποτέλεσμα ο υδρόφιλος ή υδρόφοβος χαρακτήρας τους να διαδραματίζει δευτερεύοντα ρόλο στη διαδικασία διαπέρασης της κυτταρικής μεμβράνης. Επίσης, στην περίπτωση μας, τα αμινοτροποποιημένα παράγωγα πρόκειται να εισαχθούν άμεσα σε *in vitro* καλλιέργεια κυττάρων, και δεν απαιτείται όπως στις *in vivo* εφαρμογές (εντός ζώντος οργανισμού) η χρήση κατάλληλης δόσης χορήγησης (κατάποση, ένεση κ.ά.) για να φθάσουν τα νανοσωματίδια σε κύτταρα στόχους, όπου ενεργό ρόλο στην επιλογή της βέλτιστης μεθόδου διέλευσης θα έπαιζε και η διαλυτότητα των νανοσωματιδίων στο βιολογικό περιβάλλον της επιλεγείσης διαδρομής.

Παρόλα αυτά επιλέχθηκε προς μελέτη το υδρόφιλο παράγωγο CHMDA, έναντι του λιπόφιλου CDA, για τους εξής λόγους:

Πρώτον, το μεσοκυττάριο υγρό που περιβάλλει τα κύτταρα των οργανισμών, καθώς και το ενδοκυτταρικό περιβάλλον αποτελείται από υδατικό διάλυμα, όπου και διευκολύνεται περισσότερο η μετακίνηση των υδατοδιαλυτών ουσιών όπως το CHMDA. Δεύτερον, το CHMDA δίνει σχετικά σταθερές κολοειδείς διασπορές σε υδατικά διαλύματα ( $\zeta$  - δυναμικό = + 23,7 mV), ώστε να αποτρέπονται οι τάσεις συσσωμάτωσης των φυλλιδίων και να μη δημιουργούνται συμπλέγματα αυξημένου



μεγέθους που θα δρούσαν αποτρεπτικά για χρήση σε βιολογικές εφαρμογές. Τρίτον, διότι το CHMDA σαν υδατοδιαλυτή ουσία που είναι θα μπορεί να απεκκριθεί πιο εύκολα από ένα βιολογικό σύστημα ώστε να καθίσταται βιοδιασπώμενο υλικό. Και τέταρτον, σε περίπτωση που το υδρόφιλο παράγωγο αποδειχθεί ότι ενδείκνυται για βιολογική χρήση, θα μπορούσε, ως πιθανή εφαρμογή, να καταστεί όχημα μεταφοράς φαρμάκων προσδεμένων στα θετικά φορτισμένα άκρα των εξαμεθυλενοδιαμινών ( $-NH_3^+$ ) (π.χ. με δεσμούς υδρογόνου ή ηλεκτροστατικά) που περιέχει το συγκεκριμένο παράγωγο.

Τα βιολογικά δείγματα των υγιών κυττάρων ινοβλαστών ποντικού (NIH / 3T3) και των καρκινικών κυττάρων του ανθρώπινου τραχήλου (HeLa) (εταιρία ATCC–USA), καλλιεργήθηκαν με θρεπτικό υλικό DMEM (Life Technologies) χαμηλής περιεκτικότητας σε γλυκόζη στους 37 °C και ατμόσφαιρα 5% v/v CO<sub>2</sub> (DMEM: συνθετικό μέσο κυτταρικής καλλιέργειας που βασίζεται σε 6 άλατα και γλυκόζη). Για όλες τις *in vitro* δοκιμασίες, τα κύτταρα NIH/3T3 και HeLa τοποθετήθηκαν σε πλακίδια 24 κυψελίδων (5 x 10<sup>4</sup> κύτταρα / κυψελίδα) και επώαστηκαν όλη τη νύχτα για να επιτραπεί στα κύτταρα να προσκολληθούν στην επιφάνεια των κυψελίδων. Τα κύτταρα στη συνέχεια εκτέθηκαν σε εναιωρήματα CHMDA διαφόρων συγκεντρώσεων (10 – 500 μg / mL) για 24 ώρες.

## **2.7.1 Μελέτη της κυτταροτοξικότητας**

### **2.7.1.1 Μεθοδολογία**

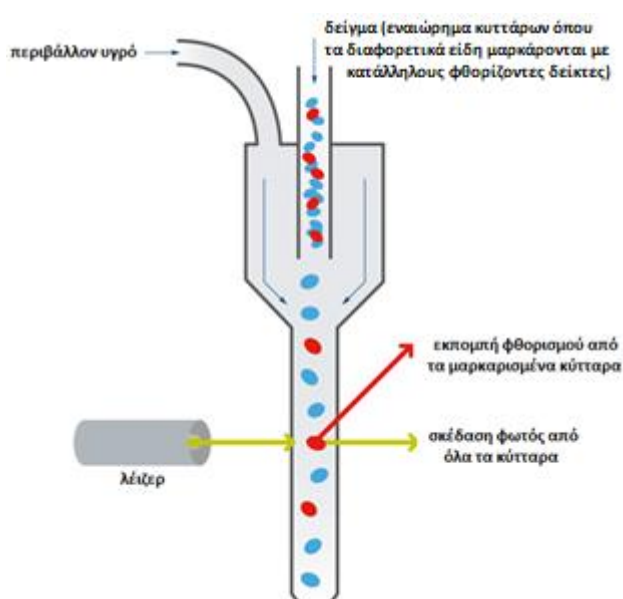
Η *in vitro* ανάλυση της κυτταροτοξικότητας (καταστροφική δράση ενός παράγοντα στα κύτταρα) είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την αξιολόγηση της επίδρασης των νανοσωματιδιακών υλικών με δυνατότητα βιολογικών εφαρμογών σε καλλιεργημένα κύτταρα, επειδή παρέχουν πληροφορίες για την τοξικότητα του νανοϋλικού και διασαφηνίζουν τον υποκείμενο μηχανισμό πριν αυτό δοκιμαστεί σε ζωντανά κύτταρα.

Για τον έλεγχο της κυτταροτοξικότητας που δύναται να προκαλεί το υδρόφιλο παράγωγο CHMDA στις καλλιέργειες κυττάρων NIH/3T3 και HeLa, μετρήσαμε με τη μέθοδο της κυτταρομετρίας ροής το ποσοστό των ζωντανών / νεκρών κυττάρων που περιέχονταν σε διάφορα δείγματα, και με φωτομέτρηση τη σχετική ποσότητα των

παραχθειςών δραστικών μορφών οξυγόνου (Reactive Oxygen Species, ROS) που συντελούν στην πρόκληση οξειδωτικού κυτταρικού στρες.

Η κυτταρομετρία ροής παρέχει μια ταχεία και αξιόπιστη μέθοδο για τη μέτρηση και τον χαρακτηρισμό των κυττάρων ενός βιολογικού εναιωρήματος. Είναι μία τεχνική που επιτρέπει τη μέτρηση κυτταρικών πληθυσμών, όπου τα κύτταρα ρέουν σε συγκλίνουσα ροή υγρού κατά μόνας, ώστε μέσω σκέδασης ή φθορισμού της προσπίπτουσας δέσμης λέιζερ από τα ρέοντα κύτταρα, να επιτυγχάνεται η ανίχνευσή τους (εικ. 2.42).

Για τη μέτρηση του ποσοστού των ζωντανών / νεκρών κυττάρων, μετρήθηκαν τα νεκρά κύτταρα που είχαν υποστεί αποπτωτικό κυτταρικό θάνατο (προγραμματισμένο κυτταρικό θάνατο) λόγω της επίδρασης του CHMDA. Για τη σήμανση των νεκρών κυττάρων χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας φθορισμού ιωδιούχο προπίδιο (propidium iodide–PI) που φθορίζει στο κόκκινο ( $\lambda_{ex} = 493 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 636 \text{ nm}$ ), το οποίο δε διαπερνά την κυτταρική μεμβράνη των ζωντανών κυττάρων παρά μόνο τα νεκρά κύτταρα ενός δείγματος.



Εικ. 2.42. Μηχανισμός κυτταρομετρίας ροής: κύτταρα ενός δείγματος ρέουν σε συγκλίνουσα ροή υγρού ένα-ένα, ώστε μέσω σκέδασης της προσπίπτουσας δέσμης λέιζερ από όλα τα κύτταρα ή εκπομπής φθορισμού από ένα είδος σημασμένων κυττάρων με χρωμοφόρους δείκτες, να επιτυγχάνεται η ανίχνευση των διαφορετικών πληθυσμών του δείγματος.

Για τη μέτρηση της βιωσιμότητας των κυττάρων, μετά από 24 ώρες επώασης, το υπερκείμενο απομακρύνθηκε και τα κύτταρα πλύθηκαν ήπια με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων PBS (phosphate-buffered saline) ( $C = 0,1 \text{ M}$  και  $\text{pH} =$

7,4). Στη συνέχεια τα προσκολλημένα στις κυψελίδες κύτταρα αποσπάστηκαν με διάλυμα του ενζύμου θρυψίνη (0,25% σε EDTA, Sigma-Aldrich) και μεταφέρθηκαν σε σωλήνες κυτταρομετρίας ροής FACS (BD Biosciences, USA). Μετά από αυτό, τα κύτταρα αιωρήθηκαν σε 300  $\mu$ L διαλύματος γλυκόζης (DMEM). Για να σημανθούν τα νεκρά κύτταρα, τα δείγματα επώαστηκαν με 5  $\mu$ L διαλύματος ιωδιούχου προπιδίου (1 mg / mL) (Sigma-Aldrich) για 5 λεπτά.

Η ανίχνευση της κυτταρικής απόπτωσης έγινε με χρήση κυτταρόμετρου ροής BD FACSVerser (BD Biosciences, USA) με μήκος κύματος διέγερσης γαλάζιου χρώματος ( $\lambda_{ex}$  = 488 nm), όπου τα νεκρά κύτταρα που περιείχαν τη φθορίζουσα ουσία PI εξέπεμπαν φθορισμό πορτοκαλί – κόκκινου χρώματος ( $\lambda_{em}$  = 620 nm). Οι μετρήσεις κυτταρομετρίας πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα που αρχικά είχαν επωαστεί για 24 ώρες με διασπορές CHMDA διαφορετικών συγκεντρώσεων (10 – 500  $\mu$ g / mL).

Η δεύτερη μέθοδος ελέγχου της κυτταροτοξικότητας του CHMDA βασίστηκε στο οξειδωτικό στρες που προκαλεί στα κύτταρα το υδρόφιλο παράγωγο και διερευνήθηκε με αξιολόγηση της ανάλυσης ROS. Το οξειδωτικό στρες είναι μια βιοχημική διαδικασία κατά την οποία η επίδραση διαφόρων εξωγενών ή ενδογενών παραγόντων (π.χ. ιοί, ακτινοβολία, κάπνισμα, ένζυμα) δημιουργεί βλαβερές δραστικές μορφές οξυγόνου στους οργανισμούς (Reactive Oxygen Species, ROS), όπως υπεροξειδίο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), ρίζες υδροξυλίου ( $HO\cdot$ ), ανιόν σουπεροξειδίου ( $\cdot O_2^-$ ) κ.ά., τα δε εμπλεκόμενα κύτταρα καλούνται με τους αντιοξειδωτικούς αμυντικούς μηχανισμούς που διαθέτουν να αδρανοποιήσουν τα τοξικά οξυγονούχα μόρια ή / και να επισκευάσουν τις βλάβες που υπέστησαν.

Για την ανίχνευση των δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS) χρησιμοποιήθηκε η ουσία H2DCFDA (2',7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate). Το H2DCFDA δεν είναι φθορίζουσα ουσία στην αρχική του μορφή. Όταν διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη αποακετυλιώνεται από κυτταρικές εστεράσες σχηματίζοντας τη μη φθορίζουσα ένωση H2DCF (2',7'-dichlorodihydrofluorescein), η οποία στη συνέχεια παρουσία ROS (κυρίως  $H_2O_2$ , αλλά και  $OH\cdot$ ,  $RO_2\cdot$  κ.ά.) οξειδώνεται στην εξαιρετικά φθορίζουσα ουσία DCF (2',7'-dichlorofluorescein) με μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής 495 nm (γαλάζιο) και 529 nm (πράσινο) αντίστοιχα. Η μέτρηση της έντασης του φθορισμού του τελικού προϊόντος DCF, μέσω φασματοφωτομετρίας,

αντανεκλά έμμεσα την περιεκτικότητα των δραστικών μορφών οξυγόνου ROS στα κυτταρικά δείγματα.

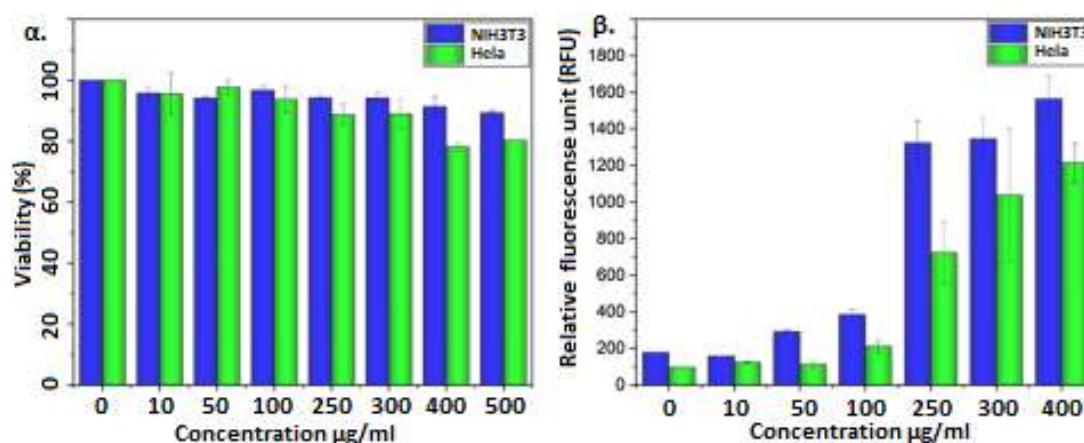
Για τη μέτρηση της κυτταροτοξικότητας τα κύτταρα HeLa και NIH/3T3 κατεργάστηκαν με διάφορες συγκεντρώσεις (10 – 500  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ) CHMDA και επώαστηκαν για 24 ώρες. Μετά την επώαση, το θρεπτικό μέσο ανάπτυξης DMEM που περιείχε ελεύθερο CHMDA αφαιρέθηκε από την κυψελίδα και αντικαταστάθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα PBS (20  $\mu\text{L}$  ανά κυψελίδα) που περιείχε και διάλυμα του φθορίζοντος ανιχνευτή δραστικών μορφών οξυγόνου H2DCFDA (Life Technologies) σε διαλύτη DMSO (διμεθυλοσουλφοξείδιο) (500  $\text{mmol} / \text{L}$ ). Η κυψελίδα τοποθετήθηκε σε έναν επωαστήρα  $\text{CO}_2$  για 60 λεπτά και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε έναν φωτοαναγνώστη Infinite PRO M200 (Tecan, Austria), όπου με χρήση μήκους κύματος διέγερσης / εκπομπής 505 / 529 nm αντίστοιχα, ανιχνεύτηκε το φθορίζον σήμα πράσινου χρώματος του οξειδωμένου από μορφές ROS ανιχνευτή H2DCFDA.

### **2.7.1.2 Πειραματικά αποτελέσματα κυτταροτοξικότητας**

Τα αποτελέσματα της κυτταρομετρίας ροής εμφανίζονται στην εικόνα 2.43-α. Για τα υγιή κύτταρα NIH / 3T3 αποκαλύφθηκε μια ελαφρώς μειούμενη τάση στη βιωσιμότητα. Ωστόσο, ακόμη και στην υψηλότερη συγκέντρωση (500  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ), η εκατοστιαία αναλογία των βιώσιμων κυττάρων εξακολουθεί να είναι περίπου 90%, σε σύγκριση με τα αρχικά κύτταρα ελέγχου. Είναι ενδιαφέρον ότι λίγο περισσότερο κυτταροτοξικό αποτέλεσμα δείχνει η παρουσία του CHMDA στα καρκινικά κύτταρα HeLa. Ωστόσο η βιωσιμότητα εξακολουθεί να είναι πολύ υψηλή (~ 80% σε συγκέντρωση 500  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ), γεγονός που υποδηλώνει ότι το CHMDA είναι ένα εξαιρετικά βιοσυμβατό υλικό. Επιπροσθέτως, το CHDMA είναι περισσότερο βιοσυμβατό και λιγότερο κυτταροτοξικό από άλλα 2D νανοϋλικά που βασίζονται στο γραφένιο<sup>[34]</sup>.

Το αποτέλεσμα της έμμεσης φωτομετρικής ανίχνευσης των δομών ROS στα κυτταρικά δείγματα λόγω της επίδρασης του CHMDA, ανέδειξε δόσοεξαρτώμενη αύξηση των τιμών ROS τόσο για τα υγιή κύτταρα NIH/3T3 όσο και για τα καρκινικά κύτταρα HeLa (εικ. 2.43-β). Η πιο σημαντική αλλαγή ανιχνεύεται και για τις δύο

κυτταρικές γραμμές για τη συγκέντρωση των 250  $\mu\text{g} / \text{mL}$  (και άνω), όπου η αύξηση της παραγωγής ROS είναι σχεδόν επτά φορές υψηλότερη σε σύγκριση με την τιμή ελέγχου (δείγματα χωρίς CHMDA). Παρόλο που οι τιμές ROS στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ενισχύονται, η βιωσιμότητα των κυττάρων, όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα μέτρησης του ποσοστού νεκρών / ζωντανών κυττάρων, επηρεάστηκε ελάχιστα (εικ. 2.43-α). Επομένως, μπορούμε να υποθέσουμε ότι στα κύτταρα πραγματοποιούνται αντιοξειδωτικές αντιδράσεις και επανορθωτικές διεργασίες επούλωσης των υφιστάμενων βλαβών, ώστε να διατηρήσουν τα κύτταρα ζωντανά. Μια τέτοια συμπεριφορά έχει ήδη παρατηρηθεί και έχει αναφερθεί σε πολλές παρόμοιες περιπτώσεις<sup>[35],[36]</sup>.



Εικ. 2.43. α) Αξιολόγηση βιωσιμότητας κυττάρων NIH/3T3 και HeLa μετά από 24 ώρες επώασης με διάφορες συγκεντρώσεις CHMDA, β) έμμεση φωτομετρική ανίχνευση της ποσότητας δομών ROS (μέσω της εκπομπής φθορισμού κατά την οξείδωση του ανιχνευτή H2DCFDA από τις δραστικές μορφές οξυγόνου) που παράγονται σε κύτταρα NIH/3T3 και HeLa μετά από 24 ώρες επώασης με διάφορες συγκεντρώσεις CHMDA.

Ως εκ τούτου, εφόσον η παρουσία του αμινοτροποποιημένου φθοροπαραγωγού CHMDA σε in vitro κυτταρικές καλλιέργειες επηρεάζει ελάχιστα τη βιωσιμότητα των κυττάρων (πρόκληση χαμηλού βαθμού κυτταροτοξικότητας), δύναται να χρησιμοποιηθεί ως βιοσυμβατό υλικό σε βιολογικά συστήματα. Τα συγκεκριμένα ευρήματά μας ώθησαν να μελετήσουμε την ικανότητα του CHMDA να διατελέσει ενεργό ρόλο στη βιοαπεικόνιση του κυτταρικού ενδοχώρου, με δυνατότητα χρήσης σε εφαρμογές της απεικονιστικής νανοϊατρικής.

## 2.7.2 Μελέτη της κυτταρικής απεικόνισης

### 2.7.2.1 Μεθοδολογία

Για την παρακολούθηση της κυτταρικής μορφολογίας των δειγμάτων 24 ώρες μετά την επώαση, την προσκόλληση του CHMDA στα κυτταρικά παρασκευάσματα και του φθορισμού των επισημασμένων κυττάρων, χρησιμοποιήθηκε ένα οπτικό μικροσκόπιο IX70 (Olympus) με λειτουργία φθορισμού, που για τον έλεγχο της ακτινοβολίας διέγερσης / εκπομπής διέθετε τα φίλτρα (fluorescence mirror unit) U-MNUA2 και U-MWB2 (U-MNUA2:  $\lambda_{ex} = 360 - 370 \text{ nm}$  /  $\lambda_{em} = 420 - 460 \text{ nm}$ , U-MWB2:  $\lambda_{ex} = 460-490 \text{ nm}$  /  $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ ).

Η απόδοση της πρόσληψης του CHMDA από τα κύτταρα διεξήχθη με κυτταρόμετρο ροής BD FACSVerse (BD Biosciences, USA).

Για την απεικόνιση υψηλής ανάλυσης της ενδοκυτταρικής κατανομής του CHDMA χρησιμοποιήθηκε ομοεστιακό μικροσκόπιο σάρωσης λέιζερ Leica TCS SP8 X (Leica Microsystems), με το οποίο και ο φωτισμός και η παρατήρηση περιορίζονται σε ένα μικρού εύρους σημείο του δείγματος ώστε να απαλείφεται ο θόρυβος από τις εκτός εστίασης περιοχές. Η δέσμη διέγερσης της ομοεστιακής μονάδας λέιζερ μεταδόθηκε κατακόρυφα (ο αντικειμενικός φακός ήταν τοποθετημένος κάτω από το δείγμα) και τα δεδομένα απεικόνισης του φθορισμού συλλέχθηκαν με σάρωση του δείγματος όχι μόνο ως προς τους άξονες x και y, αλλά και ως προς τον άξονα z (βάθος), ώστε να προκύψουν έμμεσα (με ειδικό software) τρισδιάστατες εικόνες υψηλής ευκρίνειας (τυπικές ρυθμίσεις σάρωσης: x-y επίπεδο 500 x 500  $\mu\text{m}$ , z απόσταση μεταξύ των επιπέδων 5  $\mu\text{m}$ ).

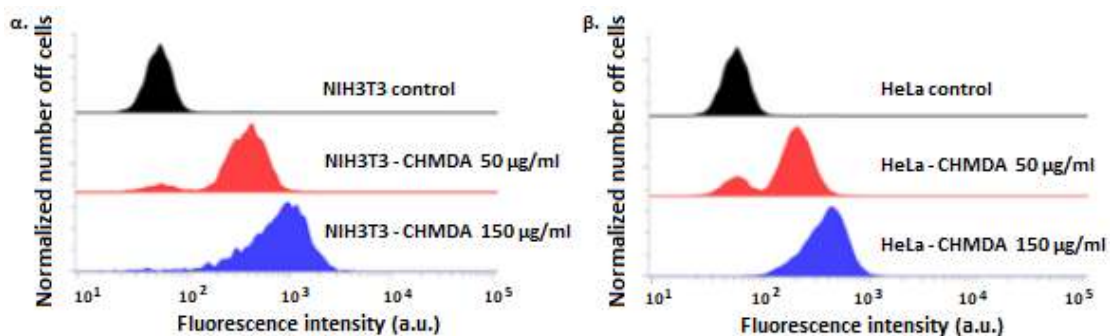
Στην τελευταία περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν εκτός από το φθορίζον CHMDA και δευτερεύουσες φθορίζουσες χρωστικές που συντελούν στην επιλεκτική επισήμανση υποκυτταρικών οργανιδίων, όπως η κόκκινη χρωστική LysoBrite RED (AAT Bioquest) και η μπλε χρωστική Hoechst. Και οι δύο χρωστικές διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες, με τη μεν χρωστική LysoBriteTM να συσσωρεύεται επιλεκτικά στα λυσοσώματα, ενώ η χρωστική Hoechst μπορεί να διαπεράσει τον πυρήνα του κυττάρου και να δεσμευτεί απ' το DNA. Για την καταγραφή του φθορισμού του CHMDA και των δύο χρωστικών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα μήκη κύματος διέγερσης / εκπομπής αντίστοιχα: CHDMA (490 nm / 500 - 515 nm), LysoBrite (570

nm / 650 – 700 nm) και Hoechst (405 nm / 450 – 460 nm).

Πριν από όλες τις απεικονίσεις τα κύτταρα πλύθηκαν ήπια δύο φορές και επαναιωρήθηκαν σε διάλυμα PBS (C = 0,1 M, pH = 7,4).

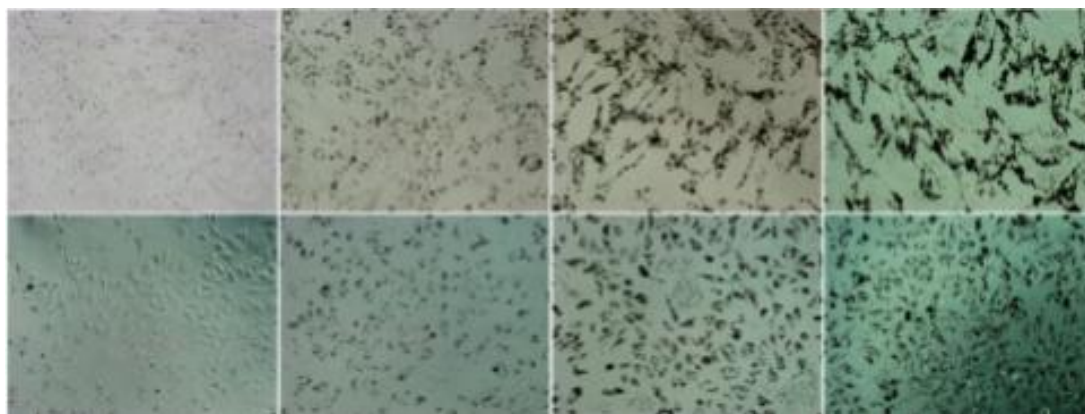
### **2.7.2.2 Πειραματικά αποτελέσματα κυτταρικής απεικόνισης**

Λόγω του εγγενούς φθορισμού του CHMDA, η ποσοτικοποίηση της πρόσληψής του από τα κύτταρα πραγματοποιήθηκε απευθείας με τεχνική κυτταρομετρίας ροής, χωρίς την αναγκαιότητα χρήσης δευτερεύουσας φθορίζουσας χρωστικής ουσίας. Η εικόνα 2.44 δείχνει το ιστόγραμμα της κανονικοποιημένης έντασης φθορισμού που εξήχθη με κυτταρομετρία ροής για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του CHMDA στα κυτταρικά δείγματα (50 και 150  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ). Ως δείγματα ελέγχου (control) χρησιμοποιήθηκαν καλλιέργειες των κυττάρων NIH3/T3 και HeLa που δεν είχαν υποστεί σήμανση με CHMDA ή κάποια άλλη χρωστική, ώστε να δώσουν πληροφορία για τον αυτοφθορισμό τους εξαιτίας ενδογενών φθοριζόντων μορίων που πιθανώς περιέχουν. Τα δείγματα ελέγχου έδειξαν μικρή ύπαρξη φθορισμού υποβάθρου (εικ. 2.44 – μαύρη κορυφή), παράγοντας που στη συνέχεια αφαιρέθηκε από τις μετρήσεις φθορισμού των σημασμένων με CHMDA κυττάρων. Τα ιστογράμματα φθορισμού των κυττάρων που εκτέθηκαν σε εναιωρήματα CHMDA συγκεντρώσεων 50 και 150  $\mu\text{g} / \text{mL}$  για 24 ώρες, παρουσίασαν ένταση μία με δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την ένταση αυτοφθορισμού των δειγμάτων ελέγχου (εικ. 2.44 – κόκκινη και μπλε κορυφή), πιστοποιώντας την ικανότητα εισόδου του φθοροπαραγωγού στον ενδοκυτταρικό χώρο και την αξιόλογη φθορίζουσα συμπεριφορά που αυτό επιδεικνύει. Μάλιστα με την αύξηση της συγκέντρωσης του CHMDA (από 50 σε 150  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ), η κανονικοποιημένη ένταση φθορισμού των μετρημένων κυττάρων αυξάνεται και στις δύο κυτταρικές γραμμές (μετατόπιση προς τα δεξιά στον άξονα x), πράγμα που σημαίνει ότι περισσότερα νανοσωματίδια εσωτερικοποιούνται στα κύτταρα κατά τη διάρκεια των 24 ωρών επώασης. Εν τούτοις, η αποτελεσματικότητα της πρόσληψης του CHMDA είναι σχετικά υψηλότερη για τα υγιή κύτταρα NIH/3T3, όπου η μέση ένταση φθορισμού φθάνει σε περίπου δύο φορές υψηλότερη τιμή συγκριτικά με τα κύτταρα HeLa στη συγκέντρωση των 150  $\mu\text{g} / \text{mL}$ .



Εικ. 2.44. Κανονικοποιημένο ιστόγραμμα έντασης φθορισμού του CHMDA σε υγιή κύτταρα NIH/3T3 (εικόνα α) και σε καρκινικά κύτταρα HeLa (εικόνα β). Η κυτταρική πρόσληψη του CHMDA εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του (μετατόπιση προς τα δεξιά στον άξονα χ).

Με οπτική μικροσκοπία διαπιστώθηκε ότι και οι δύο κυτταρικές γραμμές διατηρούν τη φυσική τους μορφολογία και εμφανίζουν αυξημένη κυτταρική προσκόλληση του CHMDA (εικ. 2.45). Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, περισσότερα σωματίδια προσκολλώνται / απορροφώνται στην επιφάνεια των κυττάρων υπό τη μορφή μαύρων συστάδων. Είναι ενδιαφέρον ότι τα κύτταρα NIH/3T3 φαίνεται να έχουν υψηλότερο βαθμό συγγένειας και ικανότητα προσρόφησης του CHMDA στη μεμβράνη τους, σε σύγκριση με τα κύτταρα HeLa, παρατήρηση που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της κυτταρομετρίας ροής, όπου η ένταση φθορισμού του CHMDA είναι μεγαλύτερη στα δείγματα των κυττάρων NIH/3T3 απ' ό,τι σε αυτά των καρκινικών κυττάρων HeLa (εικ. 2.44) για ίδιες συγκεντρώσεις.



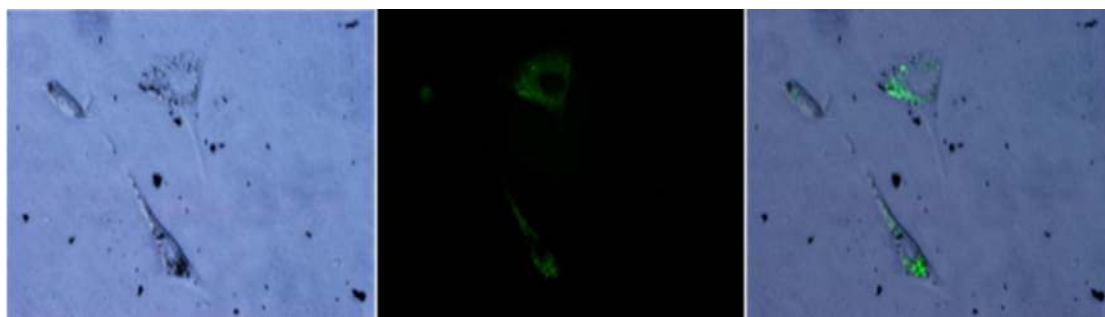
Εικ. 2.45. Οπτικές εικόνες υγιών κυττάρων NIH3T3 (πάνω σειρά) και καρκινικών κυττάρων HeLa (κάτω σειρά) μετά από 24 ώρες επώασης με προσθήκη 10, 50, 100 και 150  $\mu\text{g} / \text{mL}$  CHMDA (από αριστερά προς τα δεξιά).

Εφόσον οι εικόνες φθορισμού δείχνουν ότι τα κύτταρα NIH/3T3 με το προσκολλημένο / απορροφημένο CHMDA εκπέμπουν φθορισμό σε υψηλότερη ένταση από τα κύτταρα HeLa, χρησιμοποιήσαμε δείγματα των υγιών κυττάρων



NIH/3T3 για να παρακολουθήσουμε την ένθεση του φθοροπαραγωγού μέσα στα κύτταρα. Για να ενισχύσουμε περαιτέρω τον φθορισμό του CHMDA, με στόχο την βέλτιστη ενδοκυτταρική του απεικόνιση, παρήχθησαν δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση CHMDA (300  $\mu\text{g} / \text{mL}$ ).

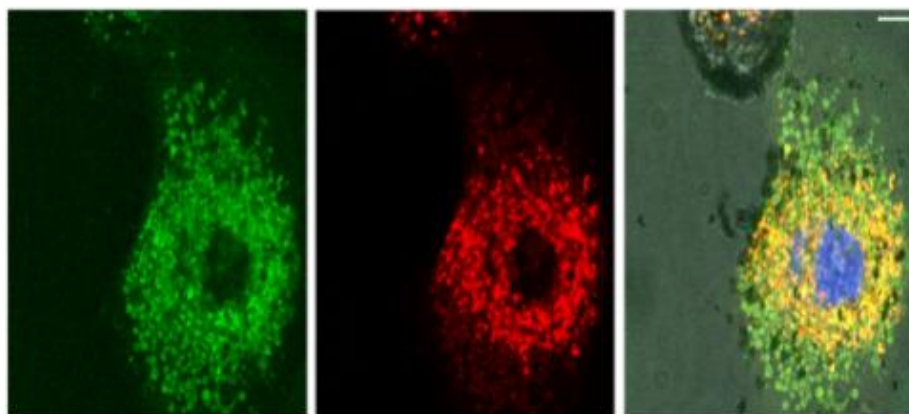
Χάρη στην πράσινη εκπομπή του CHMDA έγινε ορατή η παρουσία του φθοροπαραγωγού στο εσωτερικό των κυττάρων NIH / 3T3, όπως διεφάνη στις απεικονίσεις της μικροσκοπίας φθορισμού (εικ. 2.46).



*Εικ. 2.46. Οπτική / φθορίζουσα μικροσκοπία κυττάρων NIH/3T3 μετά από 24 ώρες επώασης με 300  $\mu\text{g} / \text{mL}$  CHMDA. Αριστερά: εικόνα οπτικής μικροσκοπίας κυττάρων με ορατές μαύρες συστάδες CHMDA εντός των κυττάρων. Μέση: εικόνα φθορίζουσας μικροσκοπίας που παρατηρείται πράσινη εκπομπή του CHMDA από το εσωτερικό του κυτταροπλάσματος. Δεξιά: συγχώνευση των δύο προηγούμενων εικόνων.*

Η υψηλής ανάλυσης κυτταρική ενδοσκόπηση με χρήση του ομοεστιακού μικροσκοπίου σάρωσης εξήγαγε τις εικόνες 2.47. Στην αριστερή απεικόνιση διαφαίνεται η παρουσία του φθοροπαραγωγού στο εσωτερικό του κυττάρου (πράσινος φθορισμός), το οποίο μάλιστα εκτείνεται σε όλο το εύρος του κυτταροπλάσματος. Επίσης παρατηρείται η συνύπαρξη του CHMDA με λυσοσώματα, αφού η κατανομή του πράσινου φθορισμού στην περιπυρηνική περιοχή των κυττάρων εμφανίζει συναφείς χωρικές διαστάσεις με την κατανομή του κόκκινου φθορισμού των λυσοσωμάτων του κυτταροπλάσματος (εικ. 2.47 – μεσαία απεικόνιση). Σε όλα γενικώς τα ζωικά κύτταρα, τα λυσοσώματα για να επιτελέσουν τον αποικοδομητικό τους ρόλο προσεγγίζουν και συνδέονται με ενδοσώματα που περικλείουν τις νεοεισερχόμενες στο κύτταρο ουσίες. Βάσει αυτού, η ταύτιση της πράσινης και κόκκινης φθορίζουσας κατανομής αποδίδεται στην προσέγγιση των λυσοσωμάτων σε ενδοσώματα που περιέχουν CHMDA, ώστε να συμπεραίνεται ότι το πιο πιθανό μονοπάτι εισόδου του CHMDA στο εσωτερικό των κυττάρων είναι η ενδοκύττωση. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί καλά με τη βιβλιογραφία σε σχέση με

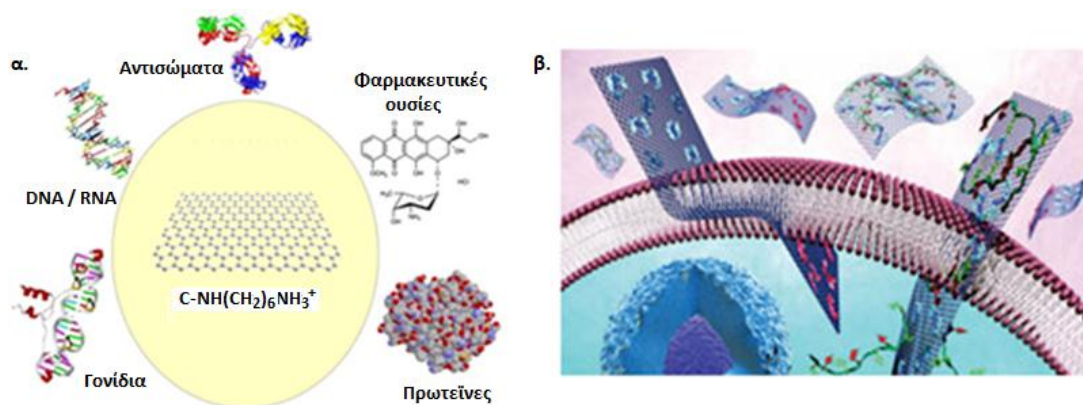
την ενδοκυτταρική διείσδυση των 2D παραγώγων του γραφενίου στις περισσότερες κυτταρικές γραμμές<sup>[37],[38]</sup>. Τέλος διαπιστώνεται, εφόσον δεν παρατηρείται πράσινος φθορισμός στην περιοχή του πυρήνα (εικόνα 2.47 –αριστερή απεικόνιση), ότι το CHMDA δε δύναται να διαπεράσει την πυρηνική μεμβράνη και να διεισδύσει στον ενδοπυρηνικό χώρο, όπως αναφέρεται και σε άλλες αντίστοιχες περιπτώσεις 2D νανοϋλικών<sup>[35]</sup>.



Εικ. 2.47. Προφανής συγκέντρωση CHMDA (πράσινα εικονοστοιχεία στην αριστερή εικόνα) και λυσοσώματα (κόκκινα εικονοστοιχεία στη μεσαία εικόνα) σε κύτταρο ινοβλαστών NIH / 3T3. Η δεξιά εικόνα δείχνει μια 3D συγχώνευση των δύο προηγούμενων εικόνων. Ο κεντρικός μπλε κύκλος είναι η θέση του πυρήνα. Όλες οι εικόνες δημιουργήθηκαν από ένα λογισμικό Leica LAS X. Η κλίμακα (μπάρα στη δεξιά εικόνα) αντιστοιχεί σε 10  $\mu\text{m}$ .

Συνοψίζοντας, το υδρόφιλο αμινοτροποποιημένο φθοροπαράγωγο επέδειξε υψηλό βαθμό βιοσυμβατότητας, ικανότητα εισόδου στο εσωτερικό των κυττάρων και δυνατότητα απεικόνισης του ενδοκυτταρίου χώρου, ώστε να χρήζει περαιτέρω διερεύνησης η πιθανότητα χρήσης του σε διάφορους τομείς της βιονανοτεχνολογίας, όπως σε αυτούς της βιοαπεικόνισης και της βιοϊατρικής. Ως παράδειγμα αναφέρουμε τη δυνατότητα χρήσης του CHMDA σε *in vitro* θεραπευτικές ενδοκυτταρικές εφαρμογές. Παραδείγματος χάρη, το αμινοτροποποιημένο παράγωγο, λόγω της μεγάλης δραστικής επιφάνειάς του, θα μπορούσε να καταστεί όχημα μεταφοράς φαρμάκων (π.χ. αντικαρκινικών ουσιών, πρωτεϊνών, αντισωμάτων, γονιδίων κ.λπ.) για διαγνωστικές θεραπείες σε *in vitro* περιβάλλον (εικ. 2.48-α). Οι εν λόγω ουσίες, κυρίως αυτές που δύσκολα διαλύονται σε υδατικό περιβάλλον ή διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες, θα μπορούν να συνδέονται (π.χ. με δεσμούς υδρογόνου ή ηλεκτροστατικά) στο φορτισμένο άκρο των προσδεμένων στο γραφενικό υπόστρωμα αλκυλαμινών ( $-\text{NH}_3^+$ ). Εν συνεχεία, το

υδρόφιλο παράγωγο θα διεισδύει στα κύτταρα στόχους όπου θα λαμβάνει χώρα η δράση του φαρμάκου μέσω ελεγχόμενης αποδέσμευσης (π.χ. μέσω εξωτερικού ερεθίσματος, όπως ακτινοβολία, υπέρηχοι, θερμότητα, μαγνητικό πεδίο κ.ά.), ενώ παράλληλα η φθορίζουσα συμπεριφορά του γραφενικού παραγώγου θα παρέχει άμεση απεικόνιση της ενδοκυττάριας περιοχής, ώστε να εκτιμάται σε πραγματικό χρόνο η κατανομή και η δράση της επιλεγμένης φαρμακευτικής ουσίας (εικ. 2.48-β).



Εικ. 2.48. α) Το υδρόφιλο αμινοτροποποιημένο γραφενικό παράγωγο θα μπορούσε να καταστεί όχημα μεταφοράς φαρμάκων (π.χ. αντικαρκινικών ουσιών, πρωτεϊνών, αντισωμάτων, γονιδίων κ.λπ.) τα οποία θα συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ή ηλεκτροστατικά στο φορτισμένο άκρο των προσδεμένων αλκυλαμινών ( $-NH_3^+$ ), β) στη συνέχεια το υλικό θα διεισδύει σε καρκινικά κύτταρα αποδεσμεύοντας ελεγχόμενα το φάρμακο, με στόχο την παρακολούθηση της κατανομής του φαρμάκου στα κύτταρα και τη μελέτη της δράσης του.

## 2.8 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα έρευνα αναπτύξαμε μια νέα στρατηγική για τη σύνθεση ενδογενώς φθοριζόντων παραγώγων του γραφενίου που βασίζεται στον έλεγχο του ενεργειακού χάσματος του φθορογραφενίου μέσω της τροποποίησης αυτού με αλκυλαμίνες.

Για τη σύνθεση, αρχικά παρασκευάστηκε φθορογραφένιο από φθοριωμένο γραφίτη με τη μέθοδο της υγρής αποφυλλοποίησης και χρήση υπερήχων. Στη συνέχεια το φθορογραφένιο υποβλήθηκε στη στερεή κατάσταση σε αντίδραση με δωδεκυλαμίνη ή 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη, όπου η τροποποίηση με την πρώτη εκ των δύο αμινών απέδωσε οργανόφιλο φθοροπαράγωγο (CDA), ενώ με την εξαμεθυλενοδιαμίνη, η οποία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πρωτονιώθηκε μερικώς ( $-\text{NH}_3^+$ ), προέκυψε υδρόφιλο παράγωγο (CHMDA).

Ο χαρακτηρισμός των υλικών έδειξε την πρόσδεση των αμινών στην επιφάνεια του γραφενικού πλέγματος, την ύπαρξη εναπομεινάντων ομάδων C-F, τη δημιουργία  $\text{sp}^2$  νανοπεριοχών λόγω μερικής αναγωγής του φθορογραφενίου από τις αμίνες, καθώς και μέτριες ποσότητες ενδοπλεγματικών ατόμων αζώτου (N) (λόγω απελευθέρωσης μικρής ποσότητας αμμωνίας κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων).

Η χημική τροποποίηση του φθορογραφενίου από τις αμίνες οδήγησε σε παράγωγα διαφορετικής στοιχειομετρίας και ενεργειακών χασμάτων, με αποτέλεσμα να παρατηρηθούν διαφοροποιημένης συχνότητας εκπομπές φθορισμού στο ορατό. Το οργανόφιλο παράγωγο βρέθηκε να φθορίζει προς την κόκκινη περιοχή του ορατού ηλεκτρομαγνητικού φάσματος (red-shifted emission), ενώ το υδρόφιλο προς τη μπλε περιοχή (blue-shifted emission).

Θεωρητικοί υπολογισμοί DFT που βασίστηκαν στη στοιχειομετρία των δειγμάτων, όπως αυτές εξήχθησαν από τις τεχνικές φασματοσκοπίας XPS και Raman, αποκάλυψαν την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος και για τα δύο δείγματα, με το οργανόφιλο παράγωγο να παρουσιάζει μικρότερο ενεργειακό χάσμα (0,6 eV) απ' ότι το υδρόφιλο (1,2 eV). Επομένως, οι θεωρητικοί υπολογισμοί επιβεβαίωσαν την ύπαρξη ενεργειακού χάσματος στα δείγματα, κάτι που είναι ουσιώδες για την ερμηνεία της εμφάνισης φθορισμού, και ταυτόχρονα ανέδειξαν τη διαφορετική τάση των ενεργειακών χασμάτων μεταξύ των δύο παραγώγων, ώστε να μπορούν να

εξηγηθούν ποιοτικά τα διαφορετικά ερυθρά ή μπλε μετατοπισμένα πειραματικά χαρακτηριστικά της εκπομπής φθορισμού τους.

Μια πιθανή εφαρμογή των φθορίζοντων αμινοτροποποιημένων φθοροπαραγώγων θα ήτο η χρήση τους σε τεχνολογίες λέιζερ ανάλογες αυτών των χρωστικών λέιζερ. Οι χρωστικές λέιζερ είναι φθορίζουσες οργανικές ενώσεις με ικανότητα μεταβολής, μέσω φωτοφωταύγειας, του μήκους κύματος της ακτινοβολίας λέιζερ όταν αυτή διέρχεται μέσα από διάλυμα της χρωστικής. Αντιστοίχως, τα φθορίζοντα υλικά μας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε ανάλογες εφαρμογές ως 2D lasing νανο-υλικά, ισχυρισμός που βασίζεται στη δομική συσχέτισή τους με ορισμένες χρωστικές λέιζερ, όπως π.χ. η παρουσία αυξοχρωμικών ομάδων (αμινομάδων), επίπεδων φθοροφόρων περιοχών  $sp^2$  χαρακτήρα και ομάδων C–F που προσφέρουν φωτοσταθερότητα.

Μια άλλη πιθανή εφαρμογή σχετίζεται με την απεικόνιση βιολογικών συστημάτων με χρήση των φθορίζοντων γραφενικών παραγώγων, γι' αυτό και μελετήθηκε η απεικονιστική συμπεριφορά τους σε *in vitro* καλλιέργειες κυττάρων. Ως κυτταρικά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν υγιή κύτταρα ινοβλαστών ποντικού (NIH/3T3 cells) και καρκινικά κύτταρα ανθρώπινου τραχήλου (HeLa cells). Λόγω της υδατικής φύσης που εμφανίζει το περιβάλλον των κυτταρικών καλλιεργειών και ο ενδοκυττάριος χώρος, καθώς και η ανάγκη ελαχιστοποίησης των τάσεων συσσωμάτωσης των διεσπαρμένων στις κυτταρικές καλλιέργειες φθορογραφενικών φυλλιδίων, μελετήθηκε η συμπεριφορά του υδρόφιλου παραγώγου που περιέχει τη μερικώς πρωτονιωμένη 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη, η οποία δίνει σταθερότερες κολλοειδείς υδατικές διασπορές ( $\zeta$  – δυναμικό = + 23,7 mV).

Η μελέτη έδειξε ότι το υδρόφιλο παράγωγο εισέρχεται εντός των κυττάρων σε μεγάλες ποσότητες, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζει πολύ χαμηλή κυτταροτοξικότητα, ώστε να μην επηρεάζεται η κυτταρική βιωσιμότητα των κυττάρων (υψηλή βιοσυμβατότητα). Ο εμφανής φθορισμός του υδρόφιλου παραγώγου πιστοποίησε την παρουσία των νανοφυλλιδίων στα ενδοσώματα και λυσοσώματα των κυττάρων, ενώ ταυτόχρονα επέτρεψε την απεικόνιση του ενδοκυττάρου χώρου με άμεση οπτικοποίηση της προσρόφησης του υλικού από το κύτταρο σε πραγματικό χρόνο.

Απ' ότι γνωρίζουμε, αυτή η μελέτη αντιπροσωπεύει την πρώτη αναφορά σχετικά με τον εγγενή φθορισμό παραγώγων του γραφενίου που παρασκευάστηκαν από ένα

2D αρχικό υλικό που είναι διαφορετικό από το οξείδιο του γραφενίου. Επιπλέον, για τη δημιουργία ενεργειακού χάσματος δεν ενεπλάκησαν φαινόμενα περιορισμού του μεγέθους των γραφενικών φυλλιδίων.

Τα ελκυστικά χαρακτηριστικά που επέδειξε το τροποποιημένο με αμίνη υδρόφιλο παράγωγο (είσοδος στα κύτταρα – βιοσυμβατότητα – φθορισμός) υπόσχονται τη χρήση του υλικού σε διάφορους τομείς της νανοβιοτεχνολογίας, όπως στη βιοαπεικόνιση, βιοανίχνευση και βιοϊατρική. Παραδείγματος χάρη, το υδρόφιλο υλικό θα μπορούσε να καταστεί ιδανική πλατφόρμα μεταφοράς φαρμάκων σε *in vitro* καλλιέργειες κυττάρων. Αναλυτικότερα, ένα καρκινικό φάρμακο θα μπορούσε να προσδεθεί στην επιφάνεια του υδρόφιλου παραγώγου μέσω δεσμών υδρογόνου ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με την ελεύθερη πρωτονιωμένη αμινομάδα της προσδεμένης στο υπόστρωμα 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνης ( $-NH_3^+$ ), και στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας ως όχημα το δισδιάστατο γραφενικό υλικό, να εισέλθει εντός καρκινικών κυττάρων με απώτερο σκοπό την καταπολέμησή τους. Μέσω δε της φθορίζουσας απεικονιστικής ανταπόκρισης του γραφενικού παραγώγου θα μπορούν να αντληθούν χρήσιμες πληροφορίες για την κατανομή και τη δράση του φαρμάκου στον ενδοκυττάριο χώρο.

Οι κβαντικές αποδόσεις φωτοφωταύγειας των δύο υλικών υπολογίστηκαν περίπου στο 1%, τιμή που βρίσκεται αρκετά κοντά στην απόδοση φθορισμού που εμφανίζουν ορισμένες κβαντικές τελείες άνθρακα<sup>[23],[24]</sup> και μερικά μικρών διαστάσεων ανόργανα υλικά λείζερ<sup>[25]</sup>. Πιστεύεται ότι με τη σωστή επιλογή της αλκυλαμίνης και με τη βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης (στοιχειομετρία, θερμοκρασία, χρόνος), θα μπορούσε να είναι δυνατή η περαιτέρω βελτίωση της κβαντικής απόδοσης φωτοφωταύγειας τέτοιων συστημάτων. Βέβαια παρά τη χαμηλή κβαντική απόδοση, τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά ως μια πρώτη απόπειρα σύνθεσης φθορίζοντων γραφενικών παραγώγων με υπόστρωμα εκκίνησης το φθορογραφένιο, και επιπλέον, αυτός ο εγγενής φθορισμός είναι αρκετά υψηλός για την απεικόνιση των γραφενικών παραγώγων στο εσωτερικό υγιών ή/και καρκινικών κυττάρων.

## Βιβλιογραφία

1. Yang, Y., et al., *Graphene based materials for biomedical applications*. Materials Today, 2013. 16(10): p. 365-373.
2. Wang, Y., et al., *Multiple-targeted graphene-based nanocarrier for intracellular imaging of mRNAs*. Anal Chim Acta, 2017. 983: p. 1-8.
3. Pan, D., et al., *Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots*. Adv Mater, 2010. 22(6): p. 734-8.
4. Sun, X., et al., *Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery*. Nano Res, 2008. 1(3): p. 203-212.
5. Kasry, A., et al., *Highly Efficient Fluorescence Quenching with Graphene*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116(4): p. 2858-2862.
6. Zhou, W., et al., *Specific interaction between fluorine atoms and thiol groups accounting for higher domain purity and photostability in narrowband BHI systems*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019. 57(14): p. 941-951.
7. Mei, Q., et al., *Highly efficient photoluminescent graphene oxide with tunable surface properties*. Chemical Communications, 2010. 46(39): p. 7319-7321.
8. Chan, W.C.W., et al., *Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging*. Current Opinion in Biotechnology, 2002. 13(1): p. 40-46.
9. Welsher, K., et al., *A route to brightly fluorescent carbon nanotubes for near-infrared imaging in mice*. Nature Nanotechnology, 2009. 4(11): p. 773-780.
10. Luo, P.G., et al., *Carbon-based quantum dots for fluorescence imaging of cells and tissues*. RSC Advances, 2014. 4(21): p. 10791-10807.
11. Tabish, T.A., et al., *Investigation into the toxic effects of graphene nanopores on lung cancer cells and biological tissues*. Applied Materials Today, 2018. 12: p. 389-401.
12. Yu, Y., H. Zhang, and S. Cui, *Fabrication of robust multilayer films by triggering the coupling reaction between phenol and primary amine groups with visible light irradiation*. Nanoscale, 2011. 3(9): p. 3819-3824.
13. Arcudi, F., L. Dordevic, and M. Prato, *Synthesis, Separation, and Characterization of Small and Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon NanoDots*. Angew Chem Int Ed Engl, 2016. 55(6): p. 2107-12.
14. Blonski, P., et al., *Doping with Graphitic Nitrogen Triggers Ferromagnetism in Graphene*. 2017. 139(8): p. 3171-3180.
15. Li, X., et al., *Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide*. J Am Chem Soc, 2009. 131(43): p. 15939-44.
16. Compton, O.C., et al., *Electrically conductive "alkylated" graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper*. Adv Mater, 2010. 22(8): p. 892-6.
17. Shang, J., et al., *The origin of fluorescence from graphene oxide*. Scientific reports, 2012. 2: p. 792-792.
18. Wang, D., et al., *Facile and Scalable Preparation of Fluorescent Carbon Dots for Multifunctional Applications*. Engineering, 2017. 3(3): p. 402-408.
19. Medintz, I.L., et al., *Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing*. Nat Mater, 2005. 4(6): p. 435-46.

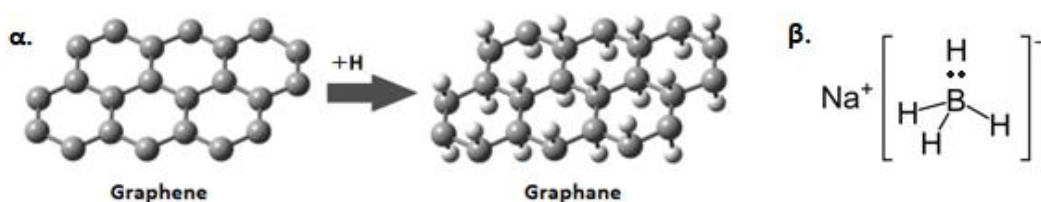
20. Chen, Y., et al., *Concentration-induced multi-colored emissions in carbon dots: origination from triple fluorescent centers*. *Nanoscale*, 2018. 10(14): p. 6734-6743.
21. Wolfbeis, O.S., *An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging*. *Chemical Society Reviews*, 2015. 44(14): p. 4743-4768.
22. Elzupir, A., et al., *Synthesis and Characterization of an Efficient New Liquid Laser Dye Material - Chalcone (DMAPPP)*. *Acta Physica Polonica A*, 2018. 133: p. 121-125.
23. Zhang, W.F., et al., *Observation of Lasing Emission from Carbon Nanodots in Organic Solvents*. *Advanced Materials*, 2012. 24(17): p. 2263-2267.
24. Essner, J.B., et al., *Artifacts and Errors Associated with the Ubiquitous Presence of Fluorescent Impurities in Carbon Nanodots*. *Chemistry of Materials*, 2018. 30(6): p. 1878-1887.
25. Anichini, C., et al., *Chemical sensing with 2D materials*. *Chemical Society Reviews*, 2018. 47(13): p. 4860-4908.
26. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
27. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
28. Chadi, D.J. and M.L. Cohen, *Special Points in the Brillouin Zone*. *Physical Review B*, 1973. 8(12): p. 5747-5753.
29. Hafner, J., *Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond*. *Journal of Computational Chemistry*, 2008. 29(13): p. 2044-2078.
30. Usachov, D., et al., *Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties*. *Nano Letters*, 2011. 11(12): p. 5401-5407.
31. Zhao, M., et al., *First-principles calculations for nitrogen-containing single-walled carbon nanotubes*. *Journal of Applied Physics*, 2003. 94(4): p. 2398-2402.
32. Lim, S., R. Li, and J. Lin, *Effects of nitrogenation on single-walled carbon nanotubes within density functional theory*. *Phys. Rev. B*, 2007. 76.
33. Rani, P. and V. Jindal, *Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms*. *RSC Advances*, 2012.
34. Wang, K., et al., *Biocompatibility of Graphene Oxide*. *Nanoscale research letters*, 2011. 6(1): p. 8-8.
35. Lammel, T., et al., *Internalization and cytotoxicity of graphene oxide and carboxyl graphene nanoplatelets in the human hepatocellular carcinoma cell line Hep G2*. *Part Fibre Toxicol*, 2013. 10: p. 27.
36. Chang, Y., et al., *In vitro toxicity evaluation of graphene oxide on A549 cells*. *Toxicol Lett*, 2011. 200(3): p. 201-10.
37. Campbell, E., et al., *Graphene Oxide as a Multifunctional Platform for Intracellular Delivery, Imaging, and Cancer Sensing*. *Scientific Reports*, 2019. 9(1): p. 416.
38. Zhang, B., et al., *Interactions of graphene with mammalian cells: Molecular mechanisms and biomedical insights*. *Adv Drug Deliv Rev*, 2016. 105(Pt B): p. 145-162.



## ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΥΔΡΟΓΟΝΩΜΕΝΟ ΦΘΟΡΟΓΡΑΦΕΝΙΟ - ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

### 3.1 Εισαγωγή

Καθόσον έχουμε αναφέρει (§ 1.1, 1.3), το φθορογραφένιο είναι ένα μοναδικό υπόστρωμα που επιδέχεται περαιτέρω τροποποίηση προς τη δημιουργία νέων διαστάτων λειτουργικών υλικών κατάλληλων για διάφορες εφαρμογές. Με αφορμή τις αναφορές σύνθεσης υδρογονωμένου γραφενίου (C–H) (γραφάνιο – graphane)<sup>[1],[2]</sup> (εικ. 3.1-α), καθώς και προηγούμενους θεωρητικούς υπολογισμούς που έδειξαν την επίδραση των ετεροδομών γραφανίου (C–H) / φθορογραφενίου (C–F) στις ηλεκτρονιακές καταστάσεις του φθορογραφενίου<sup>[3]</sup>, το ενδιαφέρον μας στράφηκε στην προσπάθεια σύνθεσης υδρογονωμένου φθορογραφενίου με στόχο τη μελέτη των μη γραμμικών οπτικών (NLO) ιδιοτήτων τρίτης τάξης, που πιθανότατα εμφανίζει, ώστε να διαπιστωθεί η δυνατότητα χρήσης του σε φωτονικές / οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.



Εικ. 3.1. α). Η υδρογόνωση του γραφενίου οδηγεί στη δημιουργία του γραφανίου (C–H), β) δομή βοροϋδριδίου του νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ).

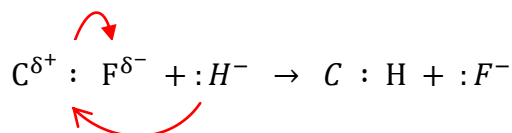
Η εκτίμηση ότι το υδρογονωμένο φθορογραφένιο αποκρίνεται μη γραμμικά αν διεγερθεί με ισχυρή ακτινοβολία, βασίστηκε στα αποτελέσματα ερευνών που έχουν δείξει ότι π – συζυγιακές οργανικές δομές που συνδέουν δύο διαφορετικές ομάδες ατόμων που δρουν ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων αντίστοιχα, επιφέρουν μεγάλο βαθμό πολωσιμότητας στις μοριακές διατάξεις, με αποτέλεσμα την εμφάνιση αυξημένης μη γραμμικής οπτικής συμπεριφοράς<sup>[4],[5]</sup>. Το υδρογονωμένο φθορογραφένιο εμφανίζει αυτή την χωροταξική δομή, αφού περιέχει τις πολικές ομάδες C – H και C – F, εκ των οποίων η ομάδα C – H μπορεί να δράσει ως δότης ηλεκτρονίου [λόγω υπερσυζυγιακού φαινομένου (§ 3.6.2)] και η ομάδα C – F ως δέκτης ηλεκτρονίου (λόγω της ισχυρής ηλεκτραρνητικότητας του φθορίου έναντι του άνθρακα). Σε περίπτωση δε που ο βαθμός υδρογόνωσης και φθορίωσης του γραφενικού υποστρώματος δεν είναι πλήρης, το υπόστρωμα περιέχει και περιοχές

$sp^2$  υβριδισμού που δρουν ως συνδετικές γέφυρες μεταφοράς φορτίου μεταξύ των ομάδων C–H και C–F, ώστε το υδρογονωμένο φθορογραφένιο να εμφανίζει τοπικές μεταβολές πυκνοτήτων φορτίου και άρα διπολικών ροπών, ώστε να υπόσχεται μια ενδιαφέρουσα NLO συμπεριφορά.

Το υδρογονωμένο φθορογραφένιο είναι ένα νέο μέλος της οικογένειας του γραφενίου που μπορεί να θεωρηθεί ως ανάλογη περίπτωση του υδρογονωμένου γραφενίου (graphane). Η σύνθεση του υδρογονωμένου φθορογραφενίου λαμβάνει χώρα μέσω της ελεγχόμενης υποκατάστασης και αποφθορίωσης του φθορογραφενίου από ομάδες υδρογόνου ( $-H$ ). Ως πηγή υδριδίου  $H^-$  χρησιμοποιήθηκε το ήπιο αναγωγικό βοροϋδρίδιο του νατρίου ( $NaBH_4$ ) (εικ. 3.1-β), που ως μέθοδος θεωρείται ευκολότερη και ασφαλέστερη από την υδρογόνωση με αέριο υδρογόνο  $H_2$  σε αυξημένη θερμοκρασία.

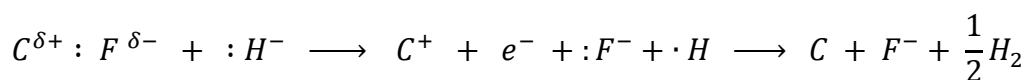
Τα ανιόντα  $:H^-$  διαδραματίζουν ρόλο τροποποιητή και αντιδρούν με το φθορογραφένιο με δύο επιμέρους αντιδράσεις που εξελίσσονται ταυτόχρονα:

- Η πρώτη αφορά τη μερική πυρηνόφιλη υποκατάσταση ατόμων φθορίου από ανιόντα υδρογόνου  $:H^-$  σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Ο δεσμός C – F είναι έντονα πολωμένος (κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας Pauling:  $F = 3,98$ ,  $C = 2,55$ ), με το άτομο άνθρακα να εμφανίζει έλλειμμα φορτίου  $\delta^+$  και να αποτελεί το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο, ενώ το άτομο του φθορίου αποτελεί το πυρηνόφιλο κέντρο. Ο τροποποιητής  $:H^-$  είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο από το ανιόν του φθορίου  $:F^-$  (το άτομο του φθορίου είναι ηλεκτραρνητικότερο του ατόμου υδρογόνου – κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας Pauling:  $F = 3,98$ ,  $H = 2,20$ ) και δύναται να υποκαταστήσει τα άτομα φθορίου των δεσμών C – F. Η παρουσία του ισχυρότερου πυρηνόφιλου  $:H^-$  επιφέρει διάσπαση του δεσμού C : F, όπου το άτομο του φθορίου αποχωρεί σαν ανιόν  $:F^-$  αποσπώντας το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C : F, ενώ το άτομο άνθρακα μετατρέπεται σε καρβοκατιόν  $C^+$ . Στη συνέχεια το πυρηνόφιλο  $:H^-$  προσφέρει το διαθέσιμο ζεύγος ηλεκτρονίων του στο καρβοκατιόν  $C^+$  και συνδέεται μαζί του δημιουργώντας τον υποκατεστημένο δεσμό C : H.

• Στη δεύτερη χημική αντίδραση η αναγωγική δράση του πυρηνόφιλου  $\text{:H}^-$  προκαλεί τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου και την αναγωγή των ατόμων άνθρακα δια της μετατροπής του υβριδισμού τους από  $sp^3$  σε  $sp^2$ , με αποτέλεσμα τη δημιουργία στο υπόστρωμα γραφενικών περιοχών  $\pi$  - συζυγίας, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Συγκεκριμένα τα ανιόντα  $\text{:H}^-$  συντελούν στη διάσπαση του δεσμού  $\text{C} : \text{F}$  δίνοντας ανιόν  $\text{:F}^-$ , όπου το άτομο του φθορίου αποσπά εξ' ολοκλήρου το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του αρχικού  $\sigma$  δεσμού  $\text{C} - \text{F}$ , και καρβοκατιόν  $\text{C}^+$ . Στη συνέχεια το πυρηνόφιλο ανιόν  $\text{:H}^-$  προσφέρει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στο ηλεκτρονιόφιλο καρβοκατιόν  $\text{C}^+$  και το άτομο άνθρακα μετατρέπεται σε ουδέτερη ρίζα  $\cdot\text{C}$  (έχασε ένα ηλεκτρόνιο με την απομάκρυνση του  $\text{F}^-$  και προσέλαβε ένα ηλεκτρόνιο από τον τροποποιητή  $\text{:H}^-$ ), ενώ το ανιόν υδρογόνου  $\text{:H}^-$  σε ουδέτερη ρίζα  $\cdot\text{H}$ . Τα αποφθορωμένα άτομα άνθρακα  $\cdot\text{C}$  που θα βρεθούν σε παράπλευρες θέσεις του ανθρακικού πλέγματος, μετατρέποντας τον υβριδισμό τους από  $sp^3$  σε  $sp^2$  συζευγνύουν, ανά δύο άτομα, τα μονήρη ηλεκτρόνιά τους μέσω δημιουργίας  $\pi$  δεσμού, ώστε να μειώνεται η ενέργειά τους. Έτσι πάνω στο φύλλο του υδρογονωμένου γραφενίου εμφανίζονται και καθαρά γραφενικές περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού που περιέχουν εγκλωβισμένα  $\pi$  - νέφη ηλεκτρονίων. Τα προκύπτοντα άτομα  $\text{H}\cdot$  πιθανόν σχηματίζουν αέριο υδρογόνο  $\text{H}_2$ .

Συνοψίζοντας, η διαδικασία που περιγράψαμε αποφέρει την παραγωγή υδρογονωμένου φθορογραφενίου, ενός δισδιάστατου υλικού που περιέχει ομάδες  $\text{C} - \text{H}$  και  $\text{C} - \text{F}$  υβριδισμού  $sp^3$ , καθώς και καθαρά γραφενικές περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού. Τα ποσοστά υδρογόνωσης, φθορίωσης και έκτασης που καταλαμβάνουν οι περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού του υδρογονωμένου φθορογραφενίου, εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες που τηρούνται κατά τη διαδικασία σύνθεσής του [ισχύς και χρόνος υπερήχων, χρόνος αντίδρασης των αντιδραστηρίων, θερμοκρασία κ.ά. (§ 3.2)]. Πιθανώς ο βαθμός τροποποίησης του φθορογραφενίου (καθώς και ο τύπος τροποποίησης, π.χ. αν αντί υδρογόνου χρησιμοποιηθεί άλλος υποκαταστάτης) παίζουν καθοριστικό ρόλο στη μεταβολή της NLO συμπεριφοράς ή

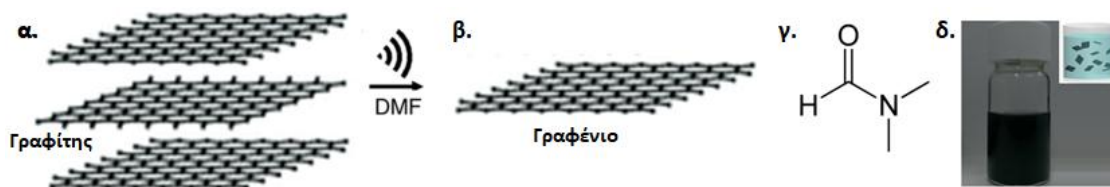
ακόμη και στην αποκάλυψη νέων φυσικών παραμέτρων του υδρογονωμένου φθορογραφενίου.

### 3.2 Σύνθεση υλικών

Για τη σύνθεση του υδρογονωμένου φθορογραφενίου χρησιμοποιήθηκε φθορογραφένιο, το οποίο παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της υγρής αποφυλλοποίησης φθορογραφίτη. Για λόγους σύγκρισης με τα δύο φθορωμένα γραφενικά υλικά (φθορογραφένιο και υδρογονωμένο φθορογραφένιο) παρασκευάστηκε και γραφένιο μέσω της υγρής αποφυλλοποίησης γραφίτη. Στη συνέχεια περιγράφονται οι τεχνικές σύνθεσης των τριών υλικών.

#### Σύνθεση γραφενίου (G)

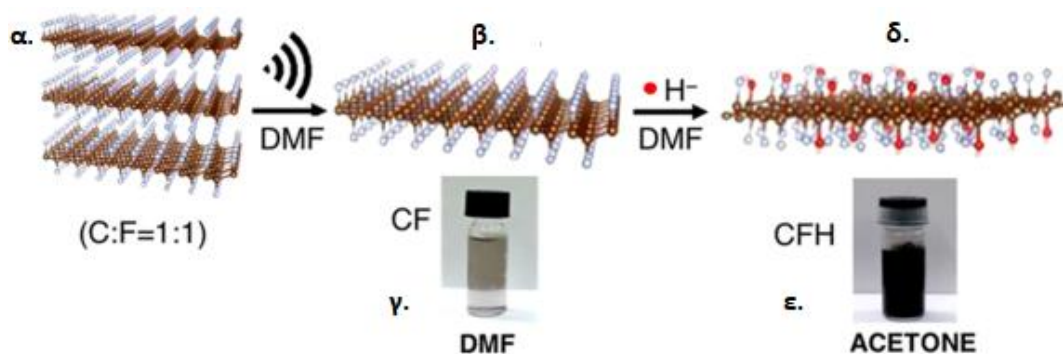
Για την παρασκευή γραφενίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής αποφυλλοποίησης σκόνης συνθετικού γραφίτη (Aldrich). Συγκεκριμένα, 250 mg σκόνης γραφίτη διασπάρθηκαν σε 50 mL διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) (εικ. 3.2-γ) μέσα σε γυάλινο φιαλίδιο με βιδωτό πώμα, το οποίο τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (130 W) για 2 ώρες, ώστε να επιτευχθεί αποφυλλοποίηση του γραφίτη (εικ. 3.2-α,β). Το εναιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 1 ημέρα, ώστε να καταπέσουν αδιάλυτα γραφιτικά συσσωματώματα, και στη συνέχεια συλλέχθηκε προσεκτικά το υπερκείμενο. Το διαυγές κολλοειδές που προέκυψε υπέστη φυγοκέντρηση (1500 rpm για 20 λεπτά) για την περαιτέρω απομάκρυνση φυλλιδίων μεγάλου πάχους. Τελικά, προέκυψε διασπορά γραφενίου (G) σε DMF (εικ. 3.2-δ) συγκέντρωσης ~ 0,1 mg /mL.



Εικ. 3.2. α). Υγρή αποφυλλοποίηση γραφίτη με χρήση υπερήχων και διαλύτη DMF, β) γραφένιο (G), γ) διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), δ) διασπορά σκούρου γκρι χρώματος γραφενίου σε DMF.

### Σύνθεση φθορογραφενίου (CF)

Για την παρασκευή φθορογραφενίου διασπάρθηκε 1 g σκόνης φθορογραφίτη (Aldrich, αναλογία C / F = 1 : 1) σε 200 mL DMF και η διασπορά τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων (130 W) για 3 ώρες, ώστε να επέλθει αποφυλλοποίηση του φθορογραφίτη (εικ. 3.3-α,β). Το εναιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου για 3 – 4 ημέρες ώστε να καταπέσουν αδιάλυτα συσσωματώματα φθορογραφίτη. Η συλλογή του υπερκείμενου υγρού έδωσε διαφανή κολλοειδή διασπορά φθορογραφενίου (CF) σε DMF συγκέντρωσης ~ 0,1 mg /mL (εικ. 3.3-γ).



Εικ. 3.3. α). Γρήγη αποφυλλοποίηση φθορογραφίτη με χρήση υπερήχων και διαλύτη DMF, β) φθορογραφένιο (CF), γ) διαφανής διασπορά φθορογραφενίου σε DMF, δ) με χρήση υδριδίου H<sup>-</sup>, μέσω μερικής υποκατάστασης και αποφθορίωσης, προκύπτει υδρογονωμένο φθορογραφένιο (CFH), ε) διασπορά σκούρου καφέ χρώματος υδρογονωμένου φθορογραφενίου σε ακετόνη.

### Σύνθεση υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH)

Για την παρασκευή υδρογονωμένου φθορογραφενίου (εικ. 3.3-δ) διαλύθηκαν 550 mg βοροϋδριδίου του νατρίου NaBH<sub>4</sub> (Aldrich – 99,99%) σε 150 mL διασποράς CF σε DMF (0,1 mg /mL). Το μείγμα αφέθηκε σε σφραγισμένο φιαλίδιο υπό συνεχή ανάδευση για 3 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου για να πραγματοποιηθεί χημική αντίδραση. Ακολούθως έλαβε χώρα φυγοκέντρηση του μείγματος (5000 rpm για 10 λεπτά) και το συλλεχθέν στερεό πλύθηκε πέντε φορές με 80 mL απιονισμένου νερού και τρεις φορές με 40 mL ακετόνης. Το μαύρο υπόλειμμα διασπάρθηκε σε 12 mL ακετόνης (CH<sub>3</sub>C=OCH<sub>3</sub>) και αφέθηκε σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα. Στη συνέχεια η διασπορά αφέθηκε για μία ημέρα σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου, για να κατακρημνιστούν τα αδιάλυτα σωματίδια, και το υπερκείμενο φυγοκεντρείται (1000

rpm για 25 λεπτά) ώστε να προκύψει σκούρα καφέ διασπορά υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH) σε ακετόνη συγκέντρωσης ~ 1 mg / mL (εικ. 3.3-ε).

Συμπληρωματικά αναφέρουμε τις επόμενες πληροφορίες που αφορούν τις επιλεχθείσες πειραματικές διαδικασίες.

Ως διαλύτης για τη διασπορά του CFH χρησιμοποιήθηκε ακετόνη αντί για DMF, γιατί το υδρογονωμένο φθορογραφένιο διασπείρεται ελάχιστα στο DMF. Αντιθέτως στην ακετόνη διασπείρεται ευκολότερα γιατί πιθανότατα λόγω των ομάδων C–H που περιέχει συμπεριφέρεται σαν τα αλκάνια, τα οποία ενώ δεν διαλύονται στο DMF στην ακετόνη επιδεικνύουν αξιόλογη διαλυτότητα.

Η σύνθεση του CFH λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου διότι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την πλήρη γραφenoποίηση του υλικού<sup>[6]</sup>. Επίσης, οι συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεση του CFH επιδρούν στη δομή του. Για να μελετήσουμε την επίδραση αυτών των συνθηκών παρασκευάσαμε CFH υπό διαφορετικές συνθήκες, όπως παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης σε συνδυασμό με προσθήκη περισσότερου NaBH<sub>4</sub>, σε θερμοκρασία δωματίου. Σε κάθε περίπτωση ελήφθησαν παράγωγα των οποίων η δομή του CFH απείχε απ' το να θεωρείται ιδανική (§ 3.3.4).

### **3.3 Δομικός χαρακτηρισμός των υλικών**

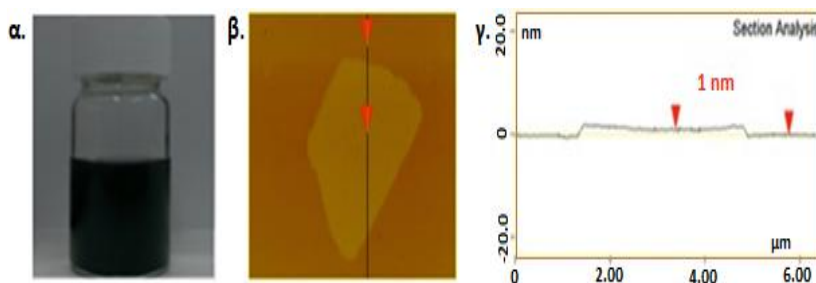
Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκαν βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού (AFM, ATR-IR, Raman, XPS, TGA), τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αναλυτικότερα στη συνέχεια.

#### **3.3.1 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)**

Με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης AFM μετρήθηκε το πάχος που εμφάνισαν τα παραγόμενα υλικά. Η τεχνική προϋποθέτει τη δημιουργία υμενίων των δειγμάτων, ώστε να μελετηθεί η μορφολογία της επιφάνειάς τους μέσω της ακίδας του οργάνου AFM. Γι' αυτό αρχικά δημιουργήθηκαν διασπορές των γραφενικών υλικών σε κατάλληλους διαλύτες (τα G και CF διασπάρθηκαν σε DMF, ενώ το CFH σε ακετόνη). Στη συνέχεια οι διασπορές ψεκάστηκαν σε δοκίμια

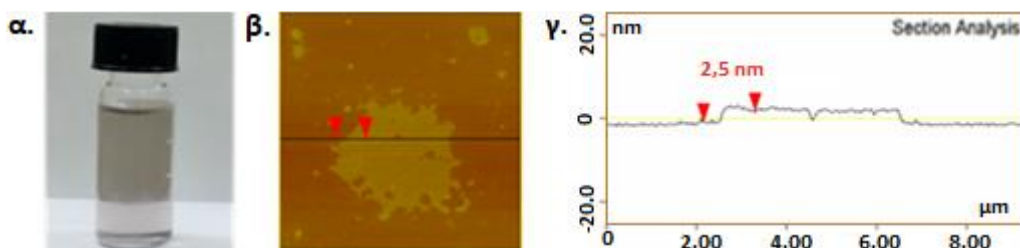
πυριτίου, μέσω ακροφυσίου διαμέτρου  $\sim \mu\text{m}$ , και θερμάνθηκαν ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) υπό κενό, προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να σχηματισθούν τα προς εξέταση υμένια. Οι εικόνες AFM ελήφθησαν με ένα 3D Multimode Nanoscope το οποίο διαθέτε εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) Tap – 300G, σταθεράς ελαστικότητας  $75 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , με τριγωνική ακίδα πυριτίου ακτίνας κορυφής (tip radius)  $< 10 \text{ nm}$ .

Η διασπορά του γραφενίου σε DMF (εικ. 3.4-α) έδωσε υμένιο για το οποίο η μικροσκοπία ατομικής δύναμης ανέδειξε αναπαραστάσεις όπως αυτή της εικόνας 3.4-β. Το φυλλίδιο γραφενίου που απεικονίζεται εμφανίζει συνεχή δομή χωρίς την παρουσία οπών. Το πάχος δε αυτού, στο σημείο εστίασης του οργάνου, μετρήθηκε στο  $1 \text{ nm}$  (εικ. 3.4-γ).



Εικ. 3.4. α) Διασπορά γραφενίου σε DMF, β) απεικόνιση ενός φύλλου γραφενίου με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), γ) προφίλ ύψους του φύλλου γραφενίου όπως καταγράφεται από την ακίδα της πειραματικής διάταξης AFM.

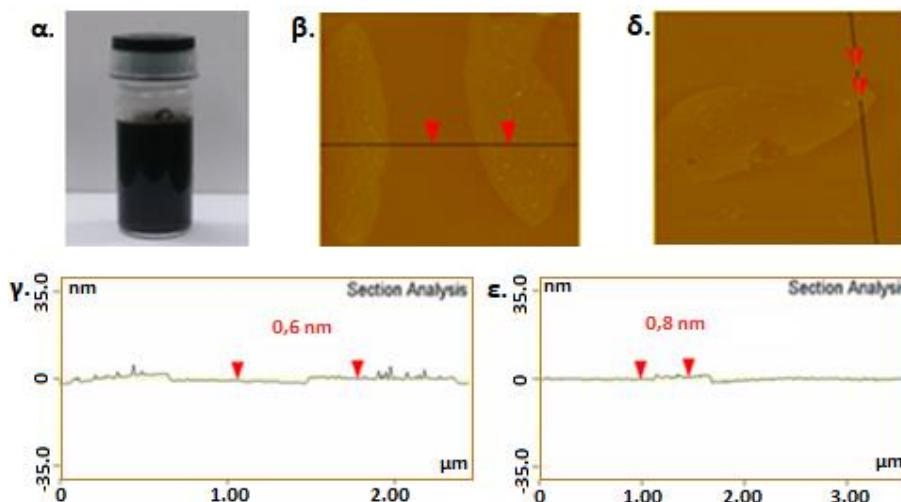
Η διασπορά του φθορογραφενίου σε DMF (εικ. 3.5-α) έδωσε υμένιο στο οποίο η απεικόνιση AFM ανέδειξε φύλλο συνεχούς δομής με εξαίρεση την παρουσία μερικών οπών (εικ. 3.5-β). Το πάχος του φυλλιδίου μετρήθηκε στα  $2,5 \text{ nm}$  (εικ. 3.5-γ).



Εικ. 3.5. α) Διασπορά φθορογραφενίου σε DMF, β) απεικόνιση ενός φύλλου φθορογραφενίου με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), γ) προφίλ ύψους του φύλλου φθορογραφενίου.

Το υδρογονωμένο φθορογραφένιο διασπάρθηκε σε ακετόνη (εικ. 3.6-α). Από τα υμένια που προέκυψαν η μικροσκοπία AFM εξήγαγε αναπαραστάσεις όπως αυτές

των εικόνων 3.6-β,δ. Τα φυλλίδια που εξετάστηκαν εμφάνισαν συμπαγή δομή, τα δε πάχη αυτών μετρήθηκαν στα 0,6 nm (εικ. 3.6-γ) και 0,8 nm (εικ. 3.6-ε).



Εικ. 3.6. α) Διασπορά υδρογονωμένου φθορογραφενίου σε ακετόνη, β) και δ) απεικονίσεις φύλλων CFH με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM), γ) και ε) προφίλ ύψους των προηγούμενων φυλλιδίων CFH (αντιστοιχία εικόνων: β – γ και δ – ε).

Παρατηρούμε ότι το πάχος της στοιβάδας του υδρογονωμένου φθορογραφενίου (0,6 – 0,8 nm) μετρήθηκε πιο λεπτό από το πάχος του φθορογραφενίου (2,5 nm). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην υποκατάσταση των μεγαλύτερης ατομικής ακτίνας ατόμων φθορίου (F) του φθορογραφενίου με μικρότερα άτομα υδρογόνου (H), καθώς επίσης και στην αναγωγική αποφθορίωση του ανθρακικού υποστρώματος προς τη δημιουργία πολυαρωματικών περιοχών.

Οι τιμές που μετρήθηκαν για το πάχος των G (1 nm), CF (2,5 nm) και CFH (0,6 και 0,8 nm), βρίσκονται εντός του εύρους 0,5 – 2,5 nm που αναφέρονται διεθνώς ως οι πειραματικά αποδεκτές τιμές πάχους του μονοστρωματικού γραφενίου<sup>[7]</sup> (§ 1.2), δηλώνοντας ότι τα υλικά που παρασκευάσαμε περιέχουν μεγάλο ποσοστό μονοστρωματικών φυλλιδίων.

### 3.3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-IR)

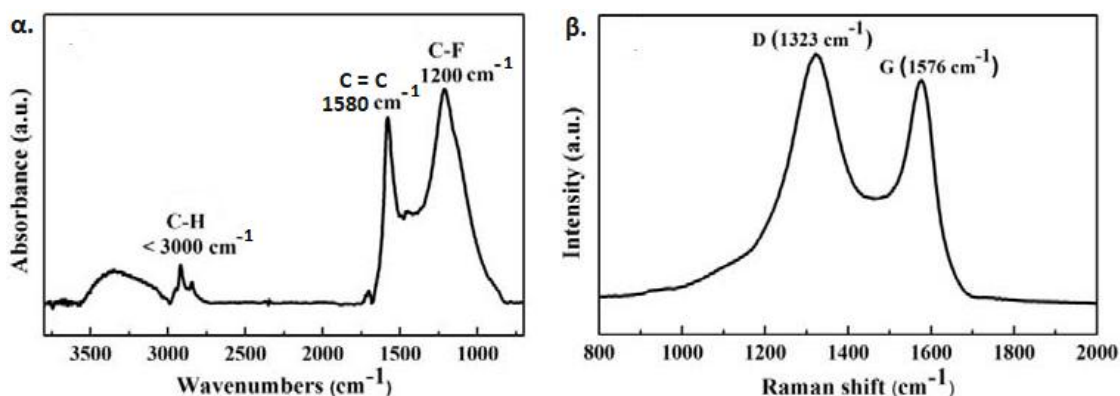
Για το υδρογονωμένο φθορογραφένιο ελήφθη φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR-IR). Η τεχνική ATR προτιμήθηκε έναντι των συμβατικών μεθόδων απορρόφησης γιατί πλεονεκτεί, κυρίως, ως προς την ένταση που εμφανίζουν οι ταινίες απορρόφησης στις χαμηλές συχνότητες, αφού στα



μεγάλα μήκη κύματος το βάθος διείσδυσης και άρα η απορρόφηση αυξάνεται, καθώς και ως προς την καθαρότητα των φασμάτων, εμφανίζοντας αυξημένο λόγο σήματος προς θόρυβο. Έτσι είναι εφικτή η διάκριση αδύναμων ζωνών, όπως π.χ. αυτές που οφείλονται σε δόνηση του δεσμού C – H.

Τα φάσματα IR καταγράφηκαν με φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier iS5 (Thermo Nicolet), που χρησιμοποιεί την τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης. Ο διαφανής στην υπέρυθρη ακτινοβολία κρύσταλλος υψηλού δείκτη διάθλασης, που πάνω του εναποτέθηκαν τα δείγματα, ήταν από ZnSe. Η διασπορά CFH σε ακετόνη απλώθηκε πάνω στον κρύσταλλο ZnSe και αφέθηκε προς πλήρη εξάτμιση του διαλύτη. Για να εξαλειφθεί η παρεμβολή διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών στο εσωτερικό της πειραματικής διάταξης ATR, χρησιμοποιήθηκε παροχή αέριου αζώτου, τα δε εξαγόμενα φάσματα προήλθαν από το άθροισμα πολλαπλών ολικών ανακλάσεων (52 συνεχείς σαρώσεις).

Το εξαγόμενο φάσμα υπέρυθρου ATR του CFH (εικ. 3.7-α) εμφανίζει κορυφή απορρόφησης σε κυματαριθμούς  $< 3000 \text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί σε δόνηση τάσης του δεσμού C – H (χαρακτηριστικό των αλκανίων, με τον άνθρακα του δεσμού C – H να παρουσιάζει  $sp^3$  υβριδισμό), επιβεβαιώνοντας την παρουσία υδρογόνου στο τροποποιημένο γραφένιο. Η κορυφή στα  $1200 \text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης των δεσμών C – F, η δε κορυφή στα  $1580 \text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην τάση των δεσμών C = C, χαρακτηριστικό των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού. Η ασθενής ζώνη που εμφανίζεται περίπου στα  $1700 \text{ cm}^{-1}$  είναι τυπική της τάσης δεσμού C = O, οφειλόμενη σε μικρό βαθμό οξείδωσης που πιθανότατα υπέστη το δείγμα κατά τη διαδικασία σύνθεσής του (χρόνος αντίδρασης 3 ημέρες).



Εικ. 3.7. Φάσματα CFH: α) IR – ATR, β) Raman (υπό διέγερση 532 nm).

Επίσης η ζώνη που εμφανίζεται στην περιοχή  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  υποδηλώνει την παρουσία υγρασίας στο δείγμα (O - H δόνηση τάσης). Εν ολίγοις, η φασματοσκοπία ATR ανίχνευσε την παρουσία υδρογόνου και φθορίου στο CFH, καθώς και την παρουσία περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού.

Σε αντίθεση με το CFH, το φθορογραφένιο εμφανίζει απλώς μια έντονη απορρόφηση στα  $1200 \text{ cm}^{-1}$  λόγω της έκτασης C - F, συνοδευόμενη από έναν αδύναμο ώμο στα  $1320 \text{ cm}^{-1}$  λόγω των δεσμών C - C<sup>[8],[9]</sup>.

### 3.3.3 Φασματοσκοπία Raman

Για τη μελέτη της δομής του CFH χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία Raman. Τα φάσματα Raman καταγράφηκαν από ένα μικροσκόπιο DXR Raman, η δε διέγερση επετεύχθη με χρήση λέιζερ διόδου ορατής ακτινοβολίας μήκους κύματος 532 nm.

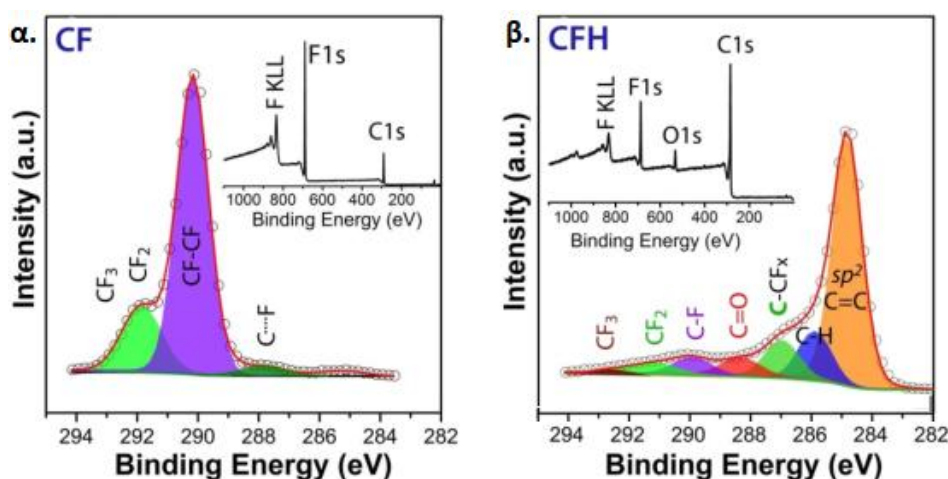
Οι απεικονίσεις Raman του CFH έδειξαν τις τυπικές ταινίες G ( $1576 \text{ cm}^{-1}$ ) και D ( $1323 \text{ cm}^{-1}$ ) (εικ. 3.7-β), που σηματοδοτούν την παρουσία περιοχών  $sp^2$  και  $sp^3$  υβριδισμού αντίστοιχα στο ανθρακικό πλέγμα. Η ζώνη  $sp^3$  υβριδισμού σχετίζεται με τις ομάδες C - H και C - F, ενώ η ζώνη  $sp^2$  σχετίζεται με τους γραφενικούς τομείς που σχηματίζονται στο υπόστρωμα κατά τη μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου. Δεδομένου ότι η αναλογία των εντάσεων  $I_D / I_G$  είναι  $> 1$ , συνεπάγεται ότι το CFH κληρονομεί ένα σημαντικό κλάσμα  $sp^3$  υβριδισμού του φθορογραφενίου, αλλά παράλληλα εμπεριέχει και αξιοσημείωτο ποσοστό περιοχών που διακατέχονται από π - νέφος ηλεκτρονίων. Είναι σημαντικό δε να αναφέρουμε ότι το CF δε δίνει κορυφές Raman με χρήση λέιζερ ορατής δέσμης (532 nm), διότι εμφανίζεται ισχυρή φωταύγεια υποβάθρου που καταστέλλει τις ζώνες D και G<sup>[10]</sup>.

### 3.3.4 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης των CF και CFH χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS), η οποία διεξήχθη με φασματόμετρο PHI VersaProbe II, που ως πηγή ακτίνων X διέθετε κάθοδο αργιλίου (Al - Kα: 1486,6 eV, 15 kV - 50 W). Τα ληφθέντα δεδομένα επεξεργάστηκαν με το λογισμικό MultiPak (Ulvac - PHI, Inc.).

Στο φάσμα XPS ευρείας σάρωσης του φθορογραφενίου (ένθετο διάγραμμα της εικόνας 3.8-α) ταυτοποιήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε φωτοηλεκτρόνια που

προέρχονται μόνο από άτομα άνθρακα και φθορίου. Οι κορυφές ισχυρότερης έντασης αντιστοιχούν σε φωτοηλεκτρόνια που διέφυγαν από τα 1s ατομικά τροχιακά ατόμων άνθρακα (C1s) και φθορίου (F1s), καθώς και φωτοηλεκτρονίων Auger εκπεμπόμενων από άτομα φθορίου (KL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>). Η ένταση της κορυφής F1s είναι μεγαλύτερη της κορυφής C1s, δηλώνοντας ότι τα άτομα φθορίου παρευρίσκονται στο φύλλο γραφενίου σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα άτομα άνθρακα, υπερκαλύπτοντας τη στοιχειομετρική αναλογία (F / C > 1). Αυτό είναι αποτέλεσμα της ομοιοπολικής σύνδεσης του κάθε ατόμου άνθρακα με ένα άτομο φθορίου, στο εσωτερικό του ανθρακικού πλέγματος, ή με 2 και 3 άτομα φθορίου στα άκρα του υποστρώματος (όπως και στο εσωτερικό του γραφενικού πλέγματος σε σημεία που εμφανίζονται ατέλειες).



Εικ. 3.8. Φάσματα XPS ευρείας σάρωσης (ένθετα) και ανάλυση των αντίστοιχων συνιστωσών της κορυφής C1s των: α) φθορογραφενίου (CF) και β) υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH). Οι κύκλοι αντιπροσωπεύουν πειραματικά δεδομένα και η κόκκινη γραμμή το άθροισμα των επιμέρους συνιστωσών.

Η περαιτέρω ανάλυση της κορυφής του άνθρακα C1s του φάσματος XPS του φθορογραφενίου (εικ. 3.8-α), δεν παρουσίασε την ύπαρξη του δεσμού C = C (284,8 eV), δηλώνοντας έτσι την απουσία ατόμων άνθρακα με sp<sup>2</sup> υδριδισμό στο φύλλο CF. Αντιθέτως εμφανίζονται τρεις συνιστώσες που αντιστοιχούν σε συνδέσεις του κάθε ατόμου άνθρακα με ένα τουλάχιστον άτομο φθορίου. Συγκεκριμένα, ένα μικρό ποσοστό ατόμων άνθρακα εμφανίζει δεσμό C-F (287,7 eV) ημι-ιοντικού χαρακτήρα, ενώ τα υπόλοιπα άτομα συνδέονται ομοιοπολικά είτε με δεσμό CF (290,1 eV) στο εσωτερικό του υποστρώματος, είτε με δεσμούς CF<sub>2</sub> και CF<sub>3</sub> στις άκρες του

ανθρακικού πλέγματος [οι ενέργειες των δεσμών  $CF_2$  και  $CF_3$  βρίσκονται κάτω από την ίδια συνιστώσα (291,8 eV), η οποία εκτείνεται και πέρα από τα 293 eV]<sup>[11]</sup>.

Η υψηλή στοιχειομετρία που επέδειξε το CF αρχικά μέσω της ποιοτικής παρατήρησης του φάσματος XPS, επιβεβαιώθηκε μέσω της στοιχειακής ανάλυσης της κορυφής C1s, όπου η ονομαστική ατομική σύνθεση του φθορογραφενίου προέκυψε να είναι  $CF_{1,2}$ .

Όσον αφορά το υδρογονωμένο φθορογραφένιο, στο ληφθέν φάσμα XPS ευρείας σάρωσης (ένθετο διάγραμμα της εικόνας 3.8-β) επανεμφανίζονται οι ίδιες κορυφές C1s, F1s και Auger φθορίου ( $KL_1L_2$ ), με τη διαφορά ότι η ένταση της κορυφής F1s είναι μικρότερη από αυτή της κορυφής C1s, αποτέλεσμα της μερικής αποφθορίωσης που υπέστη το φύλλο φθορογραφενίου κατά την αναγωγή του από το υδρίδιο  $NaBH_4$ . Επίσης εμφανίζεται μικρή κορυφή στα 532,8 eV που αντιστοιχεί σε φωτοηλεκτρόνια ατόμων οξυγόνου (O1s) ομάδων καρβονυλίου (C = O), απόρροια του μικρού βαθμού οξείδωσης που επήλθε στο CFH κατά τη φάση της σύνθεσής του, δεδομένο που συμφωνεί με την παρουσία της ασθενούς ζώνης απορρόφησης υπερύθρου του δεσμού C = O ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) στο φάσμα ATR του CFH (εικ. 3.7-α).

Η ανάλυση της κορυφής C1s (εικ. 3.8-β) δείχνει ότι το δακτυλικό αποτύπωμα του φάσματος XPS του CFH αλλάζει δραματικά μετά την επεξεργασία του CF με το  $NaBH_4$ . Η βασική συνιστώσα σε αυτή την περίπτωση είναι η κορυφή που εμφανίζεται στα 284,8 eV η οποία συνδέεται με την παρουσία δεσμών C = C, η ύπαρξη της οποίας επιβεβαιώνει τη μερική αποφθορίωση ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εκτεταμένου δικτύου  $sp^2$  υβριδισμού πάνω στο ανθρακικό υπόστρωμα. Στην ίδια συνιστώσα εκτιμούμε ότι εμπεριέχονται και φωτοηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε άτομα άνθρακα δεσμών C – C ( $\sim 285,2\text{ eV}$ ), όπως αναφέρεται σε σχετική έρευνα<sup>[12],[13]</sup>, τα οποία δε μπορεί να διαχωρίσει η τεχνική XPS από τα φωτοηλεκτρόνια των δεσμών C = C (διακριτική ικανότητα φασματομέτρου  $\sim 0,5\text{ eV}$ ), με αποτέλεσμα το ποσοστό των ατόμων άνθρακα  $sp^2$  υβριδισμού που εξάγεται από τη συγκεκριμένη συνιστώσα κατά τη στοιχειακή ανάλυση (αναφέρεται στη συνέχεια) να είναι πιθανότατα υψηλότερο από την πραγματική τιμή.

Η συνιστώσα στα 288,3 eV αποδίδεται σε φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από άτομα άνθρακα των ομάδων καρβονυλίου (C = O), όπως αναφέραμε για την κορυφή

O1s. Αυτή η συνιστώσα αντιστοιχεί στο 4,4 % του συνολικού εμβαδού της κορυφής C1s, δηλώνοντας αντίστοιχα ένα μικρό ποσοστό οξείδωσης του CFH. Οι υπόλοιπες συνιστώσες που εμφανίζονται στην περιοχή από 286,9 έως 292,7 eV σχετίζονται με άτομα άνθρακα (στο εσωτερικό και στα άκρα του υποστρώματος) συνδεδεμένα με άτομα φθορίου (CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, C-CF<sub>x</sub>)<sup>[14]</sup>.

Η φασματοσκοπία XPS δεν είναι δυνατόν να ανιχνεύσει άμεσα το υδρογόνο, αφού το σήμα των φωτοηλεκτρονίων που προέρχεται από άτομα υδρογόνου (H1s) είναι πολύ ασθενές. Μπορεί όμως, με σχετική ακρίβεια, έμμεσα να ανιχνευτεί υδρογόνο μέσω της μέτρησης της ενέργειας φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από άλλα άτομα που βρίσκονται υπό δεσμό με άτομα υδρογόνου (π.χ. C – H, N – H κ.ά.). Στο φάσμα XPS του CFH παρατηρούμε ότι στην κορυφή C1s εμφανίζεται συνιστώσα με ενέργεια 285,9 eV (μπλε χρώμα), η οποία μπορεί να αποδοθεί σε άτομα άνθρακα sp<sup>3</sup> υβριδισμού που είναι συνδεδεμένα με άτομα υδρογόνου (C – H). Η εκτίμηση αυτή βασίζεται στις αντίστοιχες τιμές ενέργειας που επιδεικνύουν τα φωτοηλεκτρόνια των ατόμων άνθρακα (C1s) του υδρογονωμένου γραφενίου (γραφάνιο–CH), όπως αναφέρεται σε αντίστοιχες έρευνες<sup>[15]</sup>, ενισχύοντας τη βεβαιότητα της παρουσίας υδρογόνου στο τροποποιημένο φθορογραφένιο CFH. Η συνιστώσα C – H ανέρχεται περίπου στο 12,1 % των ατόμων άνθρακα της κορυφής C1s, υπαγορεύοντας ότι η υδρογόνωση του CFH ανήλθε σε ποσοστό περίπου 12,1 %.

Βάσει της στοιχειακής ανάλυσης XPS, με χρήση των συγκεντρώσεων των δεσμών των ατόμων άνθρακα που διαφαίνονται στις συνιστώσες της κορυφής C1s, η ατομική σύσταση του υδρογονωμένου φθορογραφενίου βρέθηκε να είναι C<sub>18</sub>H<sub>2.2</sub>F<sub>2.8</sub>O<sub>1.3</sub> (F / C = 15,5 %, H / C = 12,2 %, O / C = 7,2 %), οδηγώντας σε εκτίμηση της συνολικής χημικής τροποποίησης του γραφενικού υποστρώματος σε ποσοστό ~ 35 %, με το 12 % και το 15 % περίπου να αντιστοιχεί σε καλύψεις ατόμων H και F αντίστοιχως. Η εξαγόμενη στοιχειακή ανάλυση του CFH εμφανίζει ποσοστό ατόμων άνθρακα με sp<sup>2</sup> υβριδισμό ~ 65 %, τιμή που βρίσκεται σε αναντιστοιχία με το αποτέλεσμα της τεχνικής Raman (I<sub>D</sub> / I<sub>G</sub> > 1). Δεδομένης της υψηλής ακρίβειας της φασματοσκοπίας Raman, όσον αφορά τη σύγκριση του ποσοστού των δύο μορφών υβριδισμού sp<sup>3</sup> και sp<sup>2</sup>, συμπεραίνουμε ότι η συγκέντρωση ~ 65 % των ατόμων άνθρακα sp<sup>2</sup> υβριδισμού που εξήγαγε η στοιχειακή ανάλυση του φάσματος XPS για τη συνιστώσα C = C της

κορυφής C1s είναι μικρότερη από 50 %, λόγω της παρουσίας στην ίδια συνιστώσα, όπως εικάσαμε σε προηγούμενη παράγραφο, και δεσμών C – C ατόμων άνθρακα  $sp^3$  υβριδισμού.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι οι συνθήκες σύνθεσης του CFH (θερμοκρασία δωματίου, χρόνος αντίδρασης 3 ημερών, ποσότητες αντιδραστηρίων κ.λπ.), επέτρεψαν το βέλτιστο έλεγχο της σύνθεσης CFH, μέσω της μερικής υποκατάστασης ατόμων φθορίου από άτομα υδρογόνου στο φθορογραφένιο, σε συνδυασμό με τη μερική γραφenoποίηση αυτού. Η χρήση αυξημένων θερμοκρασιών ήταν αποτρεπτική, διότι επέφερε πλήρη γραφenoποίηση του φθορογραφενίου<sup>[16],[17]</sup>. Επίσης, παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης (π.χ. για 2 εβδομάδες) σε συνδυασμό με προσθήκη περισσότερου  $NaBH_4$  (x 1,5), σε θερμοκρασία δωματίου, με στόχο την αύξηση του ποσοστού προσδεμένου υδρογόνου, οδήγησε στη σύνθεση CFH που η ονομαστική σύστασή του απείχε αρκετά απ' το να θεωρείται ιδανική ( $C_{40}F_{3.5}NO_5$ ). Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε εκτεταμένη αποφθορίωση (εναπομείναν φθόριο: F / C = 8,7 %), αυξημένη οξείδωση (O / C = 12,5 %) και ενσωμάτωση ατόμων αζώτου στο ανθρακικό πλέγμα, χωρίς ταυτόχρονα να επηρεάζεται σημαντικά η περιεκτικότητα σε υδρογόνο.

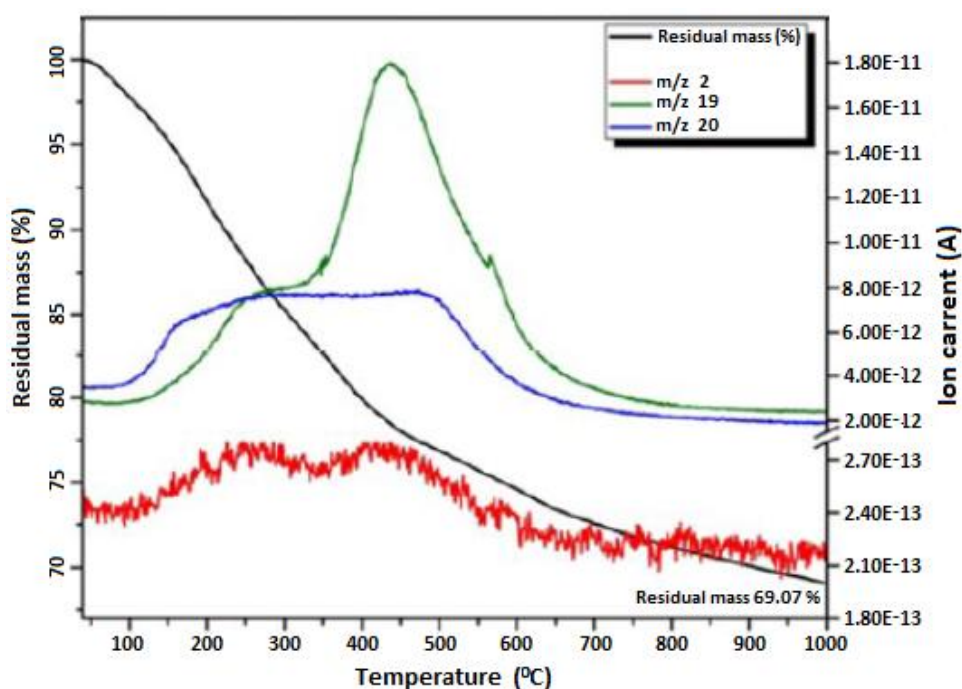
### **3.3.5 Θερμοσταθμική ανάλυση και ανάλυση εκλυομένων αερίων μέσω φασματομετρίας μάζας (TGA, EGA-MS)**

Για την περαιτέρω επιβεβαίωση της ύπαρξης υδρογόνου στο CFH χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θερμικής βαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), σε συνδυασμό με ανάλυση των εκλυομένων αερίων (EGA) με χρήση φασματομετρίας μάζας (MS). Η συγκεκριμένη τεχνική χαρακτηρισμού μαζί με τη φασματοσκοπία υπερύθρου αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR-IR), σε σχέση με τις υπόλοιπες τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε, θεωρούνται ως οι μόνες κατάλληλες που δίνουν αξιόπιστες αποδείξεις της ύπαρξης υδρογόνου στο CFH.

Για την επεξεργασία των δειγμάτων με την τεχνική TGA-EGA χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Netzsch STA 449 C Jupiter. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ανοικτό χωνευτήριο αλουμίνιας ( $\alpha - Al_2O_3$ ) υπό ατμόσφαιρα Ar ( $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) και

υπεβλήθησαν σε θερμική επεξεργασία στην περιοχή θερμοκρασιών 40 – 1000 °C, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C · min<sup>-1</sup>. Στη διάταξη ήταν προσαρμοσμένο το τετραπολικό φασματομέτρο μάζας (Quadrupole Mass Spectrometry – QMS) 403 C Aëolos, με περιοχή μέτρησης 0 – 300 AMU.

Η θερμική βαρυμετρική ανάλυση του CFH έλαβε χώρα σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που παρείχε η συσκευή (40 – 1000 °C), επιδεικνύοντας συνολική απώλεια μάζας 30,93 % (εικ. 3.9). Η ανάλυση των εκλυομένων αερίων στο φασματομέτρο μάζας επικεντρώθηκε στις τιμές  $m/z = 2, 19$  και  $20$  (εικ. 3.9), οι οποίες αποδίδονται στις μοριακές μάζες υδρογόνου  $H_2$  ( $m/z = 2$ ), υδροφθορίου  $HF$  ( $m/z = 20$ ) και ατομικού φθορίου  $F$  ( $m/z = 19$ ), οι δε εκπομπές αυτών παρατηρήθηκαν σε συγκρίσιμη κλίμακα θερμοκρασιών (150 – 650 °C).



Εικ. 3.9. Αποτελέσματα TGA (σε μαύρο χρώμα) και EGA – QMS (σε κόκκινο, πράσινο και μπλε για  $m/z = 2, 19$  και  $20$ , αντίστοιχα), δείγματος CFH υπό θερμική επεξεργασία κάτω από ατμόσφαιρα Ar στην περιοχή 40 – 1000 °C. Στον άξονα ρεύματος ιόντων εφαρμόστηκε ένα σπάσιμο για την εκχώρηση όλων των ιχνών.

Στο γράφημα καταμέτρησης των εκλυομένων αερίων (εικ. 3.9), οι εκπομπές των  $H_2$  (κόκκινο χρώμα) και  $HF$  (μπλε χρώμα) παρουσιάζουν παρόμοιο σχήμα (η ένταση των εκπομπών παρατηρείται αυξημένη, υπό σταθερή τιμή, στην περιοχή θερμοκρασιών 150 – 500 °C), με εκείνο όμως του υδρογόνου να εμφανίζει ρεύμα ιόντων ( $H_2^+$ ) μια τάξη μεγέθους μικρότερη από το ρεύμα ιόντων υδροφθορίου ( $HF^+$ ). Από το προηγούμενο αποτέλεσμα συνάγεται ότι τα άτομα υδρογόνου που αποβάλλονται

από το φύλλο CFH κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, συνδέονται κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους με αποβαλλόμενα άτομα φθορίου σχηματίζοντας HF, ενώ ένα μικρότερο ποσοστό αυτών σχηματίζει μοριακό υδρογόνο H<sub>2</sub>. Το γράφημα καταμέτρησης των ιόντων φθορίου (F<sup>+</sup>) (πράσινο χρώμα) επιδεικνύει παρόμοια τάξη μεγέθους με του υδροφθορίου (HF<sup>+</sup>) (μπλε χρώμα), εκτός της περιοχής 350 – 550 °C όπου παρατηρείται διαφορετικό σχήμα λόγω αυξημένης εκπομπής ατόμων φθορίου. Αυτό οφείλεται στη μείωση του σχηματιζόμενου HF, όταν δε φαίνεται να υπάρχει πλέον αρκετό υδρογόνο, οπότε κυρίως το ατομικό φθόριο είναι ορατό σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Να σημειωθεί ότι τα ίχνη υδρογόνου και υδροφθορίου είναι αμελητέα σε ανάλογα πειράματα θερμικής επεξεργασίας του φθορογραφενίου.



### 3.4 Μη γραμμική οπτική (NLO)

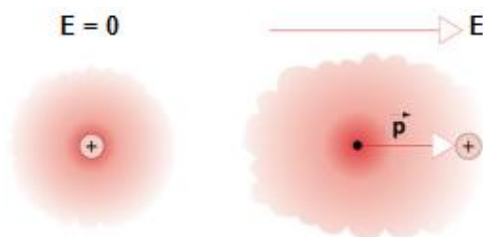
#### 3.4.1 Εισαγωγή

Η γραμμική οπτική (linear optics) εξετάζει την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας χαμηλής έντασης με την ύλη. Σε αυτή την περίπτωση η απόκριση της ύλης και οι επιμέρους οπτικές ιδιότητες των υλικών (δείκτης διάθλασης  $n_0$ , συντελεστής απορρόφησης  $\alpha_0$ , πόλωση  $\vec{P}$  κ.λπ.) παραμένουν σταθερές και ανεξάρτητες από την ένταση.

Συγκεκριμένα, όταν ένα υλικό τοποθετηθεί σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $\vec{E}$ , τότε στα δομικά στοιχεία του υλικού (ουδέτερα άτομα ή μη πολικά μόρια) επάγεται διπολική ροπή  $\vec{p}$  εξαιτίας της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους (εικ. 3.10), με αποτέλεσμα το υλικό μακροσκοπικά να πολώνεται, εμφανίζοντας πόλωση  $\vec{P}$  ίση με:

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p}$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των επαγόμενων διπόλων ανά μονάδα όγκου.



Εικ. 3.10. Εμφάνιση επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής  $p$  σε ουδέτερο άτομο λόγω της επίδρασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $E$ .

Όταν η ακτινοβολία είναι χαμηλής έντασης, η επαγόμενη πόλωση εξαρτάται γραμμικά από την ένταση  $\vec{E}$  σύμφωνα με τη σχέση:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E}$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\chi^{(1)}$  η γραμμική ηλεκτρική επιδεκτικότητα.

Αν το προσπίπτον ηλεκτρικό πεδίο είναι ταλαντούμενο με συχνότητα  $\omega$ , τότε θέτει σε εξαναγκασμένη ταλάντωση τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα του υλικού με ίδια συχνότητα και διεύθυνση ταλάντωσης με αυτή που ταλαντώνεται το διάνυσμα  $\vec{E}$  του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου. Τα αναδυόμενα ασθενή ηλεκτρικά πεδία των επαγόμενων διπόλων του υλικού συμβάλλουν με το διερχόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$ ,

με αποτέλεσμα να προκαλείται καθυστέρηση στη φάση του, φαινόμενο που μακροσκοπικά παρατηρείται ως μείωση της ταχύτητας της ακτινοβολίας στην ύλη και ερμηνεύεται με τον γραμμικό δείκτη διάθλασης  $n_0$ . Επίσης κατά τη διέλευση της ακτινοβολίας από ένα διαφανές υλικό, εάν η συχνότητα αυτής ταυτίζεται με κάποια ιδιοσυχνότητα των δομικών μονάδων του υλικού, η ακτινοβολία απορροφάται εν μέρει και εξέρχεται εξασθενημένη, φαινόμενο που πειραματικά περιγράφεται από τον νόμο Beer – Lambert [ $I = I_0 \cdot e^{-\alpha_0 \cdot z}$ , όπου  $\alpha_0$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης ( $m^{-1}$ ),  $I_0$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $z$  το βάθος διείσδυσης στο μέσο και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας στο βάθος  $z$ ] και εκφράζεται με τον γραμμικό συντελεστή απορρόφησης  $\alpha_0$ . Γι' αυτό και η γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(1)}$  είναι μιγαδικός αριθμός, με το πραγματικό μέρος της να σχετίζεται με το γραμμικό δείκτη διάθλασης  $n_0$  και το φανταστικό με το συντελεστή γραμμικής απορρόφησης  $\alpha_0$  του υλικού.

Όταν όμως η ένταση της ακτινοβολίας είναι πολύ μεγάλη ( $E > 10^2$  kV / cm), όπως συμβαίνει στην περίπτωση των λέιζερ, τότε η απόκριση της ύλης στο διεγείρον ηλεκτρικό πεδίο παύει να είναι γραμμική και τα νέα φαινόμενα που αναδύονται εξετάζονται από τη μη γραμμική οπτική (nonlinear optics – NLO). Η πόλωση που επάγεται σε αυτή την περίπτωση εξαρτάται και από ανώτερης τάξης δυνάμεις της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, δηλ:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 + \dots$$

όπου  $\chi^{(2)}$  και  $\chi^{(3)}$  είναι οι μη γραμμικές επιδεκτικότητες δεύτερης και τρίτης τάξης αντίστοιχα<sup>[18]</sup>. Σε αυτή την περίπτωση, εφόσον εμφανίζονται όροι μη γραμμικής πόλωσης που εξαρτώνται από τη δεύτερη, τρίτη ή και ανώτερες δυνάμεις του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου, το προσπίπτον ηλεκτρομαγνητικό κύμα συχνότητας  $\omega$  θέτει σε εξαναγκασμένη ταλάντωση τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα του υλικού και σε συχνότητες διαφορετικές από αυτές της προσπίπτουσας. Τα ταλαντούμενα δίπολα στη συνέχεια δρουν ως πηγές εκπομπής νέων ακτινοβολιών με συχνότητες πολλαπλάσιες της αρχικά εφαρμοζόμενης.

Η πόλωση και το ηλεκτρικό πεδίο είναι διανυσματικές ποσότητες και γι' αυτό οι επιδεκτικότητες περιγράφονται από τανυστές [ $\chi^{(1)}$  τανυστής δεύτερης τάξης,  $\chi^{(2)}$  τανυστής τρίτης τάξης και  $\chi^{(3)}$  τανυστής τέταρτης τάξης]. Επίσης, σε περίπτωση που

το μέσο παρουσιάζει απώλειες, οι μη γραμμικές επιδεκτικότητες υψηλότερης τάξης είναι και αυτές μιγαδικοί αριθμοί, με το πραγματικό και φανταστικό τμήμα τους να σχετίζεται με τον μη γραμμικό δείκτη διάθλασης και τον μη γραμμικό συντελεστή απορρόφησης αντίστοιχα. Παραδείγματος χάρη, η μη γραμμική επιδεκτικότητα τρίτης τάξης  $\chi^{(3)}$  δίνεται από τη σχέση:

$$\chi^{(3)} = \text{Re } \chi^{(3)} + i \cdot \text{Im } \chi^{(3)}$$

το δε μέτρο του μιγαδικού αριθμού  $\chi^{(3)}$  ορίζεται ως:

$$|\chi|^{(3)} = \sqrt{[\text{Re } \chi^{(3)}]^2 + [\text{Im } \chi^{(3)}]^2}$$

### 3.4.2 Η κυματική εξίσωση για μη γραμμικά υλικά

Η κυματική εξίσωση που περιγράφει τη διάδοση του φωτός σ' ένα μη γραμμικό υλικό εξάγεται από τις εξισώσεις του Maxwell στο εσωτερικό της ύλης<sup>[19]</sup>, οι οποίες είναι οι:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d\vec{B}}{dt} \quad \left( = -\mu\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \right)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{d\vec{D}}{dt} \quad \left( \vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} \right)$$

όπου για μη μαγνητικά υλικά ισχύει  $\mu \approx \mu_0$  και για την ηλεκτρική μετατόπιση D:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Η μη γραμμική οπτική προϋποθέτει ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία που δημιουργούν και όρους πόλωσης μεγαλύτερης της πρώτης τάξης, δηλ.:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2 + \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 + \dots$$

Το προηγούμενο ανάπτυγμα μπορεί να διαχωριστεί ως:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \vec{P}_{\text{NL}}$$

όπου  $\vec{P}_{\text{NL}}$  είναι το μη γραμμικό μέρος της πόλωσης που περιέχει τις εκφράσεις με τους όρους υψηλότερης τάξης.

Θεωρώντας ότι στην ύλη δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία και ρεύματα ( $\rho_f = 0$  και  $\vec{J}_f = 0$ ) και συσχετίζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις, προκύπτει η σχέση<sup>[18]</sup>:

$$\nabla^2 E - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P_{NL}}{\partial t^2}$$

η οποία και αποτελεί τη γενική μορφή της κυματικής εξίσωσης στη μη γραμμική οπτική. Η κυματική εξίσωση που προέκυψε εμφανίζει τη μορφή εξαναγκασμένης (μη ομογενούς) εξίσωσης, που σημαίνει ότι η μη γραμμική πόλωση που δημιουργείται στο υλικό έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπής ακτινοβολίας διαφορετικής συχνότητας από τη διεγείρουσα.

### 3.4.3 Μη γραμμικότητα τρίτης τάξης

Η περιγραφή των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων ενός ατόμου μπορεί να βασιστεί στο κλασικό μοντέλο Lorentz, όπου το άτομο θεωρείται σαν αρμονικός ταλαντωτής, με τη διαφορά ότι προστίθενται και μη γραμμικοί όροι στη δύναμη επαναφοράς που δρα πάνω στο ηλεκτρόνιο. Στα κεντροσυμμετρικά υλικά, δηλ. υλικά που παρουσιάζουν συμμετρία αναστροφής, όπως υγρά, αέρια, ύαλοι, κρύσταλλοι με κυβική συμμετρία κ.λπ., το δυναμικό  $U(x)$  του ταλαντωτή πρέπει να είναι συμμετρική συνάρτηση ως προς τη θέση ισορροπίας της ταλάντωσης και άρα άρτια συνάρτηση [ $U(x) = U(-x)$ ]<sup>[20]</sup>, με αποτέλεσμα να περιέχει μόνο άρτιες δυνάμεις της απομάκρυνσης  $x$  της ταλάντωσης, δηλ. της μορφής:

$$U = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \frac{1}{4} m b x^4 + \dots$$

Ως εκ τούτου, η δύναμη επαναφοράς της ταλάντωσης  $F = -dU/dx$  θα περιέχει μόνο περιττές δυνάμεις της απομάκρυνσης, δηλ.:

$$F_{\text{επαναφοράς}} = -m \omega^2 x + m b x^3 + \dots$$

Η εξίσωση κίνησης ενός ηλεκτρονίου που ταλαντώνεται υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκύπτει από τον 2<sup>ο</sup> νόμο του Newton:

$$m \ddot{x} = F_{\text{επαναφοράς}} + F_{\text{απόσβεσης}} + F_{\text{ηλεκτρική}}$$

δηλαδή:

$$m \ddot{x} + 2m \gamma \dot{x} + m \omega^2 x - m b x^3 + \dots = -eE(t)$$

όπου  $-2\pi\gamma\dot{\chi}$  είναι η δύναμη απόσβεσης,  $-eE(t)$  η ηλεκτρική δύναμη και  $\ddot{\chi}$ ,  $\dot{\chi}$  η δεύτερη και πρώτη παράγωγος της απομάκρυνσης ως προς το χρόνο αντίστοιχα.

Η επίλυση αυτής της εξίσωσης, βάσει της θεωρίας διαταραχών, δίνει λύσεις για τις απομακρύνσεις  $\chi$  που εξαρτώνται μόνο από τις περιττές δυνάμεις της έντασης  $E$  του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα να επιβιώνουν μόνο οι όροι πόλωσης περιττής τάξης. Και εφόσον οι επιδεκτικότητες κατ' ουσίαν είναι οι συντελεστές αναλογίας μεταξύ του αιτίου, δηλ. του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, και του αποτελέσματος αυτού, δηλ. των επαγόμενων πολώσεων, σημαίνει ότι επιζούν μόνο οι επιδεκτικότητες περιττού βαθμού.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι μη γραμμικές επιδεκτικότητες των κεντροσυμμετρικών υλικών είναι αποκλειστικά περιττής τάξης  $\chi^{(3)}$ ,  $\chi^{(5)}$ ,  $\chi^{(7)}$  κ.λπ., ενώ οι επιδεκτικότητες άρτιας τάξης μηδενίζονται (μη γραμμικές επιδεκτικότητες περιττού αριθμού εμφανίζουν όλα τα υλικά). Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε μερικά βασικά μη γραμμικά φαινόμενα που είναι απόρροια της επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $\chi^{(3)}$ .

### 3.4.4 Πόλωση τρίτης τάξης

Η συνεισφορά τρίτης τάξης στη μη γραμμική πόλωση είναι:

$$\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3$$

Ας υποθέσουμε για λόγους απλότητας ότι το ηλεκτρικό πεδίο που αλληλεπιδρά με την ύλη είναι μονοχρωματικό και περιγράφεται από τη σχέση:

$$E(t) = E \cdot \cos\omega t$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση του ηλεκτρικού πεδίου στη σχέση της πόλωσης και χρησιμοποιώντας την τριγωνομετρική ταυτότητα:

$$\cos^3\omega t = \frac{1}{4}\cos 3\omega t + \frac{3}{4}\cos\omega t$$

προκύπτει ότι η πόλωση τρίτης τάξης ισούται με<sup>[20]</sup>:

$$\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \left( \frac{1}{4} \cdot \vec{E}^3 \cdot \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \cdot \vec{E}^3 \cdot \cos\omega t \right)$$

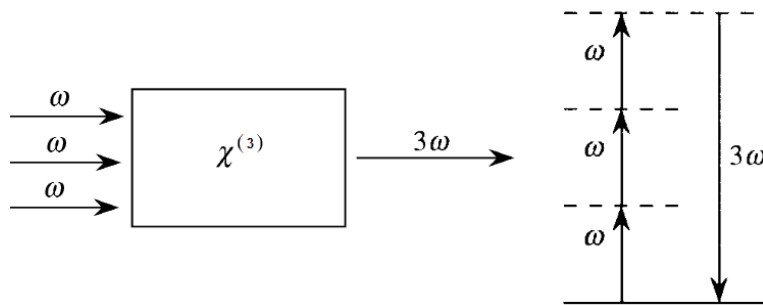
Η σημασία των όρων της προηγούμενης σχέσης θα αναλυθεί στις δύο επόμενες παραγράφους.

### 3.4.5 Γένεση τρίτης αρμονικής

Ο πρώτος όρος της σχέσης της πόλωσης  $\vec{P}^{(3)}$ :

$$\frac{1}{4} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 \cdot \cos 3\omega t$$

αναφέρεται στη μη γραμμική απόκριση του υλικού στο διεγείρον ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Συγκεκριμένα, το προσπίπτον κύμα συχνότητας  $\omega$  θέτει σε μη γραμμική ταλάντωση τους δομικούς ταλαντωτές του υλικού και αυτοί με τη σειρά τους εκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία τριπλάσιας συχνότητας  $3\omega$ , οδηγώντας στη γένεση τρίτης αρμονικής (third harmonic generation), όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 3.11.



Εικ. 3.11. Γένεση τρίτης αρμονικής και κβαντική περιγραφή της μέσω ενεργειακού διαγράμματος.

Οι τιμές του  $\chi^{(3)}$  είναι συνήθως μικρές ( $\sim 10^{-12} - 10^{-15}$  esu), η δε ένταση του λέιζερ γενικώς περιορίζεται από οπτικές ατέλειες των δειγμάτων, ώστε η απόδοση της γένεσης τρίτης αρμονικής από διάφορα υλικά να είναι μικρή και να εμφανίζει ελαττωμένη πρακτική εφαρμογή. Συνήθως για την παραγωγή τρίτης αρμονικής χρησιμοποιούνται δύο κρύσταλλοι σε σειρά, οι οποίοι εμφανίζουν μεγάλη μη γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(2)}$  και δυνατότητα γένεσης δεύτερης αρμονικής. Ο πρώτος κρύσταλλος παράγει δέσμη δεύτερης αρμονικής ( $2\omega$ ) και στη συνέχεια ο δεύτερος δέχεται τη θεμελιώδη αρμονική ( $\omega$ ) και τη δεύτερη αρμονική ( $2\omega$ ) που παρήγαγε ο πρώτος κρύσταλλος, με αποτέλεσμα να συνδυάζει αυτές μέσω της γένεσης αθροίσματος συχνοτήτων ( $\omega + 2\omega$ ) δίνοντας δέσμη τρίτης αρμονικής ( $3\omega$ ).

### 3.4.6 Μη γραμμικός δείκτης διάθλασης

Ο δεύτερος όρος της σχέσης της πόλωσης τρίτης τάξης  $\vec{P}^{(3)}$ :

$$\frac{3}{4} \cdot \epsilon_0 \cdot \chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3 \cdot \cos\omega t$$

περιγράφει μια μη γραμμική συνεισφορά στην πόλωση με συχνότητα  $\omega$ . Αποτέλεσμα αυτής της συνεισφοράς είναι η μεταβολή του δείκτη διάθλασης που συναντά η δέσμη λέιζερ συχνότητας  $\omega$  κατά τη διέλευσή της μέσα από το υλικό. Η αλλαγή του δείκτη διάθλασης του υλικού εξαρτάται από την ένταση  $E$  του διερχόμενου ηλεκτρικού πεδίου της ακτινοβολίας λέιζερ και δίνεται από τη σχέση:

$$n(E) = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2$$

όπου  $n_0$  είναι ο γραμμικός δείκτης διάθλασης του υλικού και  $n_2$  ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης τρίτης τάξης.

Εφόσον ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας, εύχρηστη είναι και η επόμενη σχέση του ολικού δείκτη διάθλασης ενός υλικού:

$$n(I) = n_0 + \gamma' I$$

όπου  $\gamma'$  είναι ο συντελεστής μη γραμμικής διάθλασης ( $m^2 / W$ ) που χαρακτηρίζει το πόσο έντονη είναι η μη γραμμική απόκριση τρίτης τάξης του υλικού και  $I$  η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέιζερ ( $W / m^2$ ). Ο συντελεστής  $\gamma'$  μπορεί να είναι θετικός ( $\gamma' > 0$ ) ή αρνητικός ( $\gamma' < 0$ ), ώστε ο συνολικός δείκτης διάθλασης  $n(I)$  να αυξάνεται ή να μειώνεται αντίστοιχα, σε σχέση με τον γραμμικό δείκτη διάθλασης  $n_0$ .

Τα συστήματα μονάδων που μετρώνται τα μη γραμμικά μεγέθη είναι κυρίως δύο, το SI και το CGS, με το δεύτερο να είναι το πιο διαδεδομένο. Από το σύστημα CGS χρησιμοποιούνται οι μονάδες του ηλεκτροστατικού υποσυστήματος ESU (Electrostatic Units: η διηλεκτρική σταθερά του κενού ισούται με  $\epsilon_0 = 1$ ) και οι μονάδες μέτρησης των μη γραμμικών οπτικών μεγεθών αναφέρονται ως μονάδες esu. Οι μονάδες του μη γραμμικού δείκτη διάθλασης, του συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma'$  και της μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $\chi^{(3)}$ , στα δύο συστήματα, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Μη γραμμικό μέγεθος	SI	CGS
Μη γραμμικός δείκτης διάθλασης $n_2$	$m^2 / V^2$	$cm^2 / s \cdot V^2 = cm^3 / erg = esu$
Συντελεστής μη γραμμικής διάθλασης $\gamma'$	$m^2 / W$	$cm^2 \cdot s / erg$
Μη γραμμική επιδεκτικότητα τρίτης τάξης $\chi^{(3)}$	$m^2 / V^2$	$cm^2 / s \cdot V^2 = cm^3 / erg = esu$

Πίνακας 3.1 . Μονάδες μέτρησης μη γραμμικών οπτικών μεγεθών στα συστήματα SI και CGS.

Ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης  $n_2$  συνδέεται με τον συντελεστή  $\gamma'$  με τη σχέση<sup>[20]</sup>:

$$n_2 (esu) = \frac{c \cdot n_0}{40 \cdot \pi} \cdot \gamma'$$

όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό σε  $m / s$ . Ο συντελεστής  $\gamma'$  αντικαθίσταται σε  $m^2 / W$  και ο δείκτης διάθλασης  $n_2$  προκύπτει σε ηλεκτροστατικές μονάδες  $esu$ .

Επίσης ο συντελεστής  $\gamma'$  συνδέεται με το πραγματικό μέρος της μη γραμμικής επιδεκτικότητας  $\chi^{(3)}$  με τη σχέση:

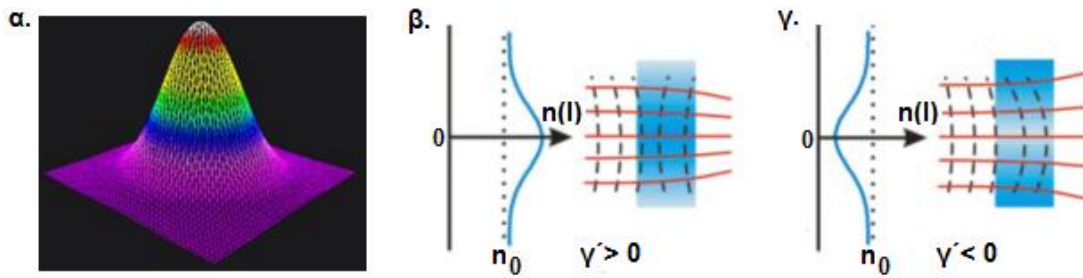
$$Re \chi^{(3)} (esu) = \frac{c \cdot n_0^2 \cdot \gamma'}{480 \cdot \pi^2} \cdot 10^{-6}$$

όπου η ταχύτητα του φωτός  $c$  εκφράζεται σε μονάδες  $cm / s$ , ο συντελεστής  $\gamma'$  σε  $cm^2 / W$ , ενώ η μη γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(3)}$  εξάγεται σε μονάδες  $esu$ .

### 3.4.7 Αυτο-εστίαση και αυτο-απο-εστίαση

Όταν δέσμη λέιζερ, ανομοιογενούς χωρικής κατανομής της έντασης, προσπίπτει σε ένα υλικό που εμφανίζει μη γραμμική συμπεριφορά τρίτης τάξης, κάθε σημείο του μετώπου της δέσμης, εφόσον αντιστοιχεί σε διαφορετική ένταση ακτινοβολίας, συναντά διαφορετική μη γραμμική απόκριση απ' το υλικό, δηλ. την εμφάνιση διαφορετικού δείκτη διάθλασης. Μια τέτοια δέσμη λέιζερ είναι η γκαουσιανής (gaussian) κατανομής (εικ. 3.12-α).





Εικ. 3.12. α) Κατανομή ακτινοβολίας gaussian δέσμης, β) αυτό-εστίαση γκαουσιανής δέσμης laser, γ) αυτό-απο-εστίαση γκαουσιανής δέσμης.

Η ένταση στο μέτωπο της γκαουσιανής κατανομής ακτινοβολίας λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της στην κεντρική περιοχή της δέσμης και μειώνεται εκθετικά προς τα άκρα της, σύμφωνα με τη σχέση:

$$I(r) = I_0 \cdot \exp\left(-2 \frac{r^2}{w_0^2}\right)$$

όπου  $r$  είναι η απόσταση ενός σημείου του μετώπου της δέσμης από το κέντρο της και  $w_0$  η ακτίνα της δέσμης που αντιστοιχεί στο  $1/e^2$  της μέγιστης έντασης  $I_0$ .

Όταν η γκαουσιανή δέσμη λέιζερ διαδίδεται σε υλικό που εμφανίζει θετικό μη γραμμικό δείκτη διάθλασης  $n_2$  ( $\gamma' > 0$ ), η κεντρική περιοχή της δέσμης που εμφανίζει και τη μεγαλύτερη ένταση θα 'αισθάνεται' υψηλότερο δείκτη διάθλασης από τα άκρα της περιφέρειας. Τότε το κεντρικό μέρος θα διαδίδεται εντός του υλικού με μικρότερη ταχύτητα ( $v = c / n$ ) από ότι τα περιφερειακά σημεία, με αποτέλεσμα το μέτωπο του κύματος να παραμορφώνεται και η δέσμη να συγκλίνει (εικ. 3.12-β). Το υλικό σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει το φαινόμενο της αυτο-εστίασης (self-focusing) και συμπεριφέρεται σαν συγκεντρωτικός φακός. Ένα υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για τις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες τρίτης τάξης, αν εμφανίζει το φαινόμενο της αυτο-εστίασης πρέπει να είναι μικρού πάχους, διότι αν είναι αρκετά παχύ (ή η ένταση της δέσμης πολύ υψηλή), υπάρχει περίπτωση η εστία της συγκλίνουσας δέσμης να σχηματίζεται εντός του υλικού, με μεγάλη πιθανότητα καταστροφής του δείγματος (διηλεκτρική κατάρρευση-breakdown). Για παράδειγμα, αν πρόκειται για υλικό που θα χρησιμοποιηθεί ως οπτικό εξάρτημα, π.χ. οπτικός φακός, ενεργό υλικό λέιζερ κ.λπ., η υψηλή ένταση μπορεί να καταστρέψει τοπικά το εξάρτημα αυτό.

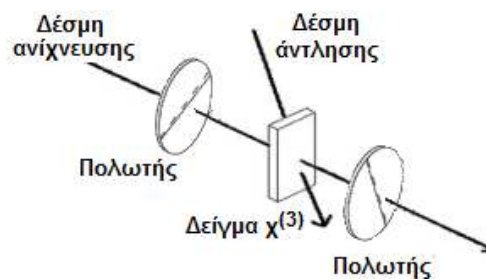
Αντίστροφα όταν η δέσμη διαδίδεται σε υλικό που εμφανίζει αρνητικό μη γραμμικό δείκτη διάθλασης  $n_2$  ( $\gamma' < 0$ ), ο δείκτης διάθλασης  $n_2$  του υλικού αυξάνεται εκθετικά

από το κέντρο προς τα περιφερειακά σημεία της δέσμης. Έτσι τα κεντρικά σημεία της δέσμης συναντούν μικρότερο δείκτη διάθλασης και διαδίδονται εντός του υλικού με μεγαλύτερη ταχύτητα από ότι τα άκρα, με αποτέλεσμα η δέσμη να αποκλίνει (εικ. 3.12-γ). Το φαινόμενο ονομάζεται απο-αυτο-εστίαση (self-defocusing) και το υλικό συμπεριφέρεται σαν αποκεντρωτικός φακός.

### 3.4.8 Οπτικά επαγόμενο φαινόμενο Kerr

Το φαινόμενο είναι αποτέλεσμα της αλλαγής του δείκτη διάθλασης που προκαλεί η διάδοση ισχυρής δέσμης λέιζερ εντός ενός υλικού, με αποτέλεσμα στο υλικό να επάγεται ανισοτροπία και αυτό να εμφανίζει διπλοθλαστικότητα. Το οπτικά επαγόμενο φαινόμενο Kerr μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν οπτικός διακόπτης.

Συγκεκριμένα, δύο πολωτές τοποθετούνται εκατέρωθεν δείγματος με κάθετους τους οπτικούς τους άξονες (εικ. 3.13). Η τεχνική χρησιμοποιεί δύο δέσμες λέιζερ. Η μία δέσμη είναι ασθενής, για να μην προκαλεί μη γραμμικά φαινόμενα και ονομάζεται δέσμη ανίχνευσης (probe pulse) γιατί διαδραματίζει ρόλο ανιχνευτή της υπάρχουσας διπλοθλαστικότητας. Αυτή η δέσμη προσπίπτει κάθετα στη διάταξη από την πλευρά του ενός πολωτή, εισέρχεται στο ισότροπο υλικό, και εφόσον δε συναντά διπλοθλαστικότητα εξέρχεται ανεπηρέαστη, όπου προσπίπτει στη συνέχεια στον δεύτερο πολωτή και αποκόπτεται, παρέχοντας την κατάσταση off της διάταξης.



Εικ. 3.13. Οπτικός διακόπτης με χρήση οπτικά επαγόμενου φαινομένου Kerr.

Η δεύτερη ακτινοβολία είναι μια ισχυρή παλμική πολωμένη δέσμη λέιζερ που προσπίπτει στο υλικό υπό γωνία  $45^\circ$  και ονομάζεται δέσμη άντλησης (pump beam) γιατί ο ρόλος της είναι να επάγει διπλοθλαστικότητα. Στον σύντομο χρόνο που διαρκεί ο παλμός της δέσμης άντλησης, τα μόρια του υλικού αποκτούν διπολική ροπή η οποία τείνει να προσανατολιστεί στην κατεύθυνση της πόλωσης του οπτικού πεδίου της ισχυρής δέσμης, με αποτέλεσμα να επάγεται στο υλικό ανισοτροπία. Η

επαγόμενη διπλοθλαστικότητα μετατρέπει σε ελλειπτικά πολωμένη τη δέσμη ανίχνευσης, επιτρέποντάς της στη συνέχεια να εξέλθει από τον δεύτερο πολωτή, παρέχοντας έτσι την κατάσταση οπ του οπτικού διακόπτη.

### 3.4.9 Κορέσιμη και ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση

Η μη γραμμική συμπεριφορά που επιδεικνύει ένα υλικό κατά την αλληλεπίδρασή του με μία ισχυρή δέσμη λέιζερ, επηρεάζει και την απορρόφηση της ακτινοβολίας από το μέσο, απορρόφηση που συμβαίνει κοντά ή ακριβώς επάνω στη συχνότητα του λέιζερ και οδηγεί σε μεταβάσεις ηλεκτρονικές, δονητικές ή περιστροφικές (σε περίπτωση μορίων).

Ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού συναρτήσεται της έντασης της ακτινοβολίας, ορίζεται ως:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta \cdot I$$

όπου  $\alpha_0$  είναι ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης ( $m^{-1}$ ),  $\beta$  ο συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης ( $m / W$ ) και  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας ( $W / m^2$ ).

Ο συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης  $\beta$  σχετίζεται με το φανταστικό μέρος της επιδεκτικότητας  $\chi^{(3)}$  σύμφωνα με τη σχέση<sup>[20]</sup>:

$$Im \chi^{(3)}(esu) = \frac{10^{-7} c^2 n_0^2}{96 \pi^2 \omega} \cdot \beta \left( \frac{cm}{W} \right)$$

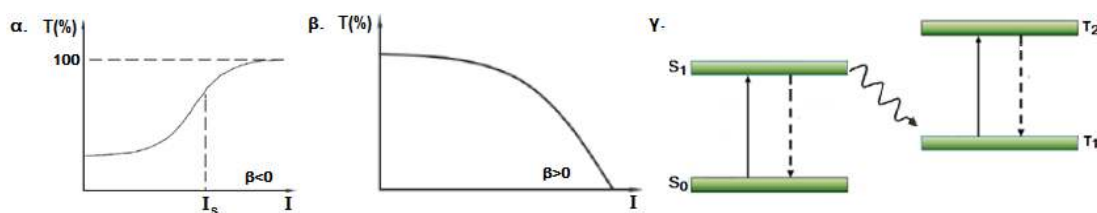
όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός σε  $cm / sec$ ,  $\omega$  η συχνότητα της δέσμης λέιζερ σε  $sec^{-1}$  και  $n_0$  ο γραμμικός δείκτης διάθλασης του υλικού. Ο συντελεστής απορρόφησης  $\beta$  σε αυτή τη σχέση εκφράζεται σε  $cm / W$ , ενώ η μη γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(3)}$  εξάγεται, όπως συνηθίζεται, σε μονάδες CGS ( $esu = cm^2 / s \cdot V^2 = cm^3 / erg$ ).

Στη μη γραμμική απορρόφηση παρατηρούνται δύο συμπεριφορές, η κορέσιμη και η ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση:

- Η πρώτη περίπτωση έχει ως εξής: όταν η ένταση της δέσμης λέιζερ είναι χαμηλή, παρατηρείται κατά τη διέλευσή της από ένα υλικό σχετική απορρόφηση, αυξανόμενης δε της έντασης η απορρόφησή της απ' το υλικό μειώνεται. Όταν η ένταση ανέλθει σε ακόμη υψηλότερες τιμές το υλικό επέρχεται σε κορεσμό και δεν είναι ικανό να απορροφήσει πλέον την προσπίπτουσα ακτινοβολία, αφήνοντας τη

δέσμη λέιζερ να διέρχεται πλήρως<sup>[18]</sup> (εικ. 3.14-α). Υλικά που επιδεικνύουν αυτή τη συμπεριφορά ονομάζονται κορέσιμοι απορροφητές (saturable absorbers – SA) και επιδεικνύουν συντελεστή μη γραμμικής απορρόφησης  $\beta$  αρνητικό ( $\beta < 0$ ).

Η κορέσιμη συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με τη βοήθεια ενός συστήματος δύο ενεργειακών επιπέδων. Η υψηλής έντασης ακτινοβολία λέιζερ προκαλεί άνοδο σημαντικού πληθυσμού μοριακών ταλαντωτών από τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε ανώτερη διεγερμένη κατάσταση. Κάθε μία ηλεκτρονιακή κατάσταση απαρτίζεται από πληθώρα δονητικών ή περιστροφικών καταστάσεων. Ένας ταλαντωτής που ανέρχεται σε μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, αρχικώς μεταβαίνει σε μια δονητική ή περιστροφική ενεργειακή στάθμη και στη συνέχεια μεταπίπτει στη χαμηλότερη εξ αυτών (relaxation) της συγκεκριμένης διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, πριν τελικά μεταπέσει σε άλλη χαμηλότερη ηλεκτρονιακή στάθμη (διεγερμένη ή θεμελιώδη). Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι οι χρόνοι αποδιέγερσης μεταξύ των ηλεκτρονιακών καταστάσεων να διαφοροποιούνται.



Εικ. 3.14. α) Μεταβολή της διαπερατότητας της ακτινοβολίας λέιζερ από ένα υλικό σε σχέση με την ένταση της δέσμης για έναν κορέσιμο απορροφητή, β) μεταβολή της διαπερατότητας σε ανάστροφα κορέσιμο απορροφητή, γ) ενεργειακό διάγραμμα τεσσάρων επιπέδων.

Σε μικρές τιμές της έντασης λέιζερ πάντα υπάρχει πληθυσμός στη θεμελιώδη κατάσταση ώστε να απορροφά την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Σε μεγάλες όμως εντάσεις, η θεμελιώδης κατάσταση απορροφά τα προσπίπτοντα φωτόνια και τα μόρια του κορέσιμου απορροφητή διεγείρονται. Αν ο χρόνος αποδιέγερσης των μορίων προς τη θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα μόρια θα είναι ικανά να απορροφήσουν νέα φωτόνια, είναι μεγάλος, η θεμελιώδης κατάσταση του υλικού αποπληθύνεται, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η συνέχεια της απορρόφησης και το υλικό να γίνεται οπτικά διαπερατό.

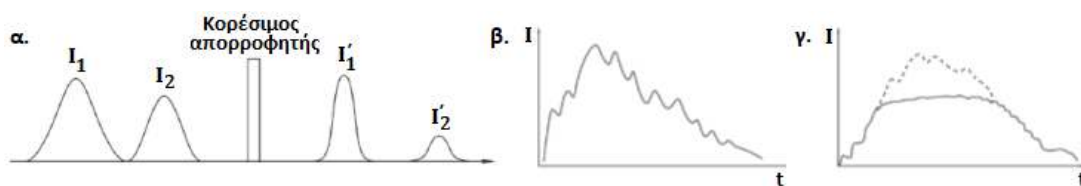
Πρακτικά, ακόμη και αν ο χρόνος αποδιέγερσης της διεγερμένης κατάστασης προς τη θεμελιώδη δεν είναι μεγάλος, συνήθως υπάρχει μια ορισμένη ένταση

ακτινοβολίας  $I_s$  η οποία σηματοδοτεί τη δράση ισχυρής κορέσιμης συμπεριφοράς. Η τιμή της έντασης  $I_s$  ονομάζεται ένταση κορεσμού και ορίζεται μέσω του ολικού συντελεστή απορρόφησης ως:

$$\alpha = \frac{a_0}{1 + I/I_s}$$

ώστε για  $I = I_s$  να ισχύει  $\alpha = \alpha_0 / 2$ , δηλ. ο συντελεστής απορρόφησης μειώνεται στο μισό (εικ. 3.14-α). Αν παραδείγματος χάρη ο κορέσιμος απορροφητής είναι μια χρωστική (dye), για εντάσεις μεγαλύτερες από την ένταση κορεσμού  $I_s$  παρατηρείται αποχρωματισμός της.

Ένας κορέσιμος απορροφητής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των λέιζερ, επιφέροντας εγκλείδωση ρυθμού (mode locking), ώστε να παραχθούν παλμοί φωτός εξαιρετικά σύντομης διάρκειας (ps ή fs), εάν τοποθετηθεί στην κοιλότητα του λέιζερ μεταξύ του ενεργού υλικού και του ενός κατόπτρου<sup>[18]</sup>. Όταν η παραγόμενη ακτινοβολία στο ενεργό υλικό είναι μικρής έντασης, η διαπερατότητα του απορροφητή παραμένει σχετικά σταθερή και μικρή, δυσχεραίνοντας τη διέλευση μόνο των παλμών χαμηλής έντασης από την πληθώρα παλμών που δημιουργούνται στην κοιλότητα (εικ. 3.15-α). Καθώς η ένταση αυξάνεται, μεγαλώνει και η διαπερατότητα του απορροφητή, αφήνοντας έτσι να περάσουν οι ισχυρότεροι παλμοί, οι οποίοι μετά από συνεχείς ανακλάσεις στα κάτοπτρα και διελεύσεις από το ενεργό υλικό συγχρονίζονται και ενισχύονται, ώστε εν τέλει ένας μεγάλος παλμός να διέλθει ανεπηρέαστος από τον απορροφητή και να εξέλθει από την κοιλότητα του λέιζερ.



Εικ. 3.15. α) Κορέσιμος απορροφητής που αν τοποθετηθεί εντός της κοιλότητας λέιζερ εξασθενεί τους παλμούς χαμηλής έντασης, β-γ) ο ανάστροφα κορέσιμος απορροφητής σε κοιλότητα λέιζερ εξομαλύνει χρονικά τον εξερχόμενο παλμό.

• Η δεύτερη κατηγορία μη γραμμικής απορρόφησης αναφέρεται στους ανάστροφα κορέσιμους απορροφητές (reversed saturable absorbers – RSA)<sup>[18]</sup>. Σε αυτή την περίπτωση, αυξανόμενης της έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (όταν η ένταση ξεπεράσει μια ορισμένη τιμή) εμφανίζεται μείωση της

διαπερατότητας και άρα αύξηση της απορρόφησης (εικ. 3.14-β), ο δε συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης  $\beta$  θεωρείται θετικός ( $\beta > 0$ ).

Η ανάστροφα κορέσιμη συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με ένα απλουστευμένο μοντέλο τεσσάρων επιπέδων που αποτελείται από 'singlet' και 'triplet' καταστάσεις (εικ. 3.14-γ), προϋποθέτοντας κάποια διεγερμένη κατάσταση να έχει ισχυρότερη απορρόφηση από τη θεμελιώδη κατάσταση  $S_0$ . Πληθυσμός που διεγέρθηκε από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη 'singlet' κατάσταση  $S_1$ , μπορεί να διαρρεύσει στην 'triplet' κατάσταση  $T_1$ , απ' όπου στη συνέχεια με νέα απορρόφηση δύναται να μεταβεί στη διεγερμένη 'triplet' κατάσταση  $T_2$ . Αν τώρα η απορρόφηση της διεγερμένης κατάστασης  $T_1$  είναι μεγαλύτερη από της θεμελιώδους  $S_0$ , και επίσης η αποδιέγερση της  $T_2$  προς την  $T_1$  είναι γρήγορη, τότε το μόριο μπορεί να απορροφήσει και πάλι μέσω της  $T_1$ , ώστε το υλικό να μπορεί να απορροφά έντονα (δια της εμπλοκής ανώτερων διεγερμένων καταστάσεων) ακόμη και σε μεγάλες εντάσεις ακτινοβολίας, εμφανίζοντας συμπεριφορά ανάστροφα κορέσιμου απορροφητή.

Όπως ο κορέσιμος απορροφητής έτσι και ο ανάστροφα κορέσιμος απορροφητής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των λέιζερ αν τοποθετηθεί στην κοιλότητά τους. Σε αυτή την περίπτωση όμως χρησιμοποιείται για να εξομαλυνθεί χρονικά ο εξερχόμενος παλμός του λέιζερ<sup>[18]</sup>, δηλ. να διατηρείται σταθερή η έντασή του παλμού κατά τη διάρκεια του χρόνου εκπομπής του (εικ. 3.15-β,γ). Στον συγκεκριμένο απορροφητή, καθώς η ένταση στο ενεργό υλικό βαίνει αυξανόμενη, αυξάνεται η απορρόφηση του ώστε η διαπερατότητα να σταθεροποιείται για μικρό χρονικό διάστημα, παράγοντας τελικά στην έξοδο του λέιζερ παλμό σταθερής χρονικά έντασης.

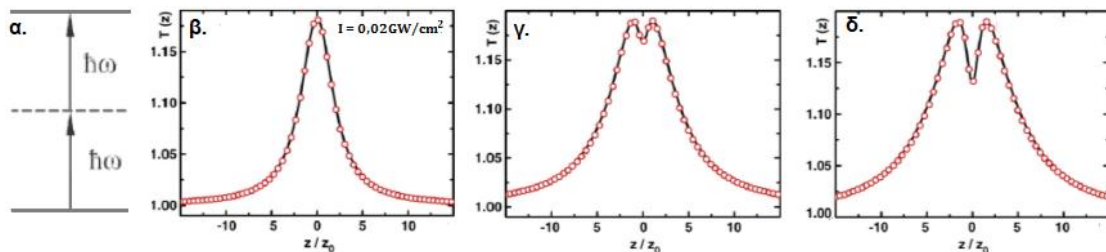
Ένα υλικό βέβαια, υπάρχει περίπτωση αρχικά να εμφανίζει κορέσιμη συμπεριφορά, και εν συνεχεία, αυξανόμενης της έντασης ακτινοβολίας περαιτέρω, σταδιακά να μετατρέπεται σε ισχυρό απορροφητή λόγω διφωτονικής απορρόφησης. Κατά τη διφωτονική απορρόφηση (Two Photon Absorption - TPA), ακτινοβολία λέιζερ συχνότητας  $\omega$  προσπίπτει σε ένα υλικό που εμφανίζει μία επιτρεπόμενη ενεργειακή μετάβαση με ιδιοσυχνότητα  $2\omega$ . Ένα φωτόνιο του λέιζερ συχνότητας  $\omega$  μπορεί να απορροφηθεί από κάποιο άτομο και αυτό να διεγερθεί σε ενδιάμεση ενεργειακή κατάσταση. Στο χρόνο ζωής που το άτομο παραμένει σε αυτή την κατάσταση ( $10^{-15}$

s), λόγω της πυκνότητας φωτονίων που προσφέρει η δέσμη λέιζερ που συνεχίζει να διέρχεται απ' το υλικό, υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα να απορροφηθεί και δεύτερο φωτόνιο συχνότητας  $\omega$  και το άτομο να μεταβεί στην τελική διεγερμένη κατάσταση ( $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$ ) (εικ. 3.16-α).

Ο συντελεστής απορρόφησης σε αυτή την περίπτωση ισούται με:

$$\alpha = \frac{a_0}{1 + I/I_s} + \beta \cdot I$$

Ο πρώτος όρος οφείλεται στην κορέσιμη απορρόφηση και εισάγεται για να υπολογιστεί η απόκριση SA σε καθεστώς χαμηλής έντασης, και ο δεύτερος, που υπερσχύει σε υψηλές εντάσεις, στη διφωτονική απορρόφηση ( $\beta$  είναι ο συντελεστής διφωτονικής απορρόφησης). Στην εικόνα 3.16-β παρουσιάζεται η απεικόνιση "open aperture" z - scan ενός δείγματος, όπου μέχρι μία τιμή έντασης ( $I = 0,02 \text{ GW} / \text{m}^2$ ) συμπεριφέρεται σαν κορέσιμος απορροφητής. Αυξανόμενης της έντασης περαιτέρω ενεργοποιείται η TPA συμπεριφορά, οπότε στο διάγραμμα αρχίζει να εμφανίζεται μία κοιλιάδα πάνω στην κορυφή της μέγιστης έντασης (εικ. 3.16-γ), η οποία, εάν η ένταση του λέιζερ συνεχίσει να αυξάνεται, βαθαιίνει συνεχώς (εικ. 3.16-δ) λόγω της μετατροπής του υλικού σε ανάστροφα κορέσιμο απορροφητή<sup>[21]</sup>.

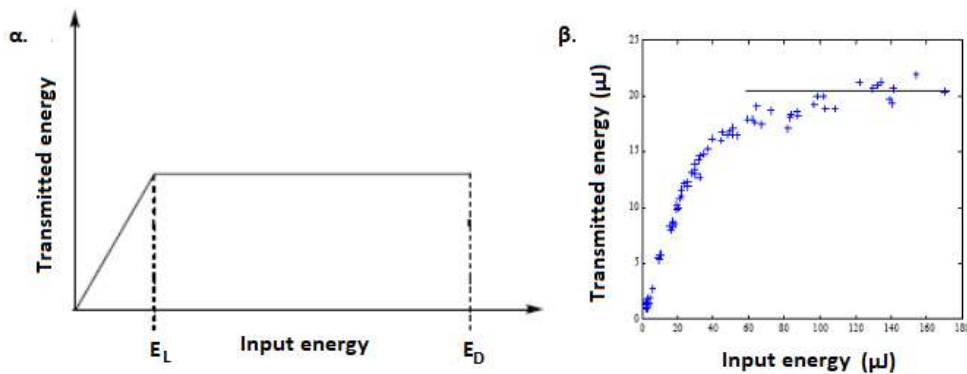


Εικ. 3.16. α) Διαδικασία διφωτονικής απορρόφησης, β, γ, δ) διαγράμματα "open aperture" z-scan ενός κορέσιμου απορροφητή, όπου αυξανόμενης της έντασης της ακτινοβολίας, λόγω διφωτονικής απορρόφησης, μετατρέπεται σε ανάστροφα κορέσιμο απορροφητή.

### 3.4.10 Οπτικός περιοριστής

Ο οπτικός περιορισμός (optical limiting-OL) είναι ένα άλλο μη γραμμικό οπτικό φαινόμενο όπου εμφανίζεται μεταβολή της διαπερατότητας ισχυρής ακτινοβολίας που διέρχεται από ένα υλικό. Κατά τη διέλευση δέσμης λέιζερ από ένα τέτοιο υλικό, σε χαμηλές εντάσεις της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η ένταση της εξερχόμενης

δέσμης ακολουθεί τον νόμο Beer – Lambert και η διαπερατότητα διατηρείται σταθερή. Όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ξεπεράσει μια τιμή  $E_L$  το υλικό σταθεροποιεί την ενέργεια της εξερχόμενης δέσμης<sup>[22]</sup>, απορροφώντας ποσοστό της πλεονάζουσας ακτινοβολίας ώστε να μειώνεται η διαπερατότητά της (εικ. 3.17-α) (η σταθεροποίηση λαμβάνει χώρα για τιμές ενέργειας μέχρι μια μεγαλύτερη τιμή  $E_D$ ). Πρακτικά η μετάβαση στην περιοχή λειτουργίας του οπτικού περιοριστή δε γίνεται απότομα, αλλά σταδιακά (εικ. 3.17-β). Επίσης στο ενεργειακό διάστημα λειτουργίας του περιοριστή η ενέργεια της εξερχόμενης δέσμης δεν είναι απόλυτα σταθεροποιημένη, η δε απόδοση του περιοριστή εξαρτάται από την έκταση του εύρους σταθεροποίησης της ενέργειας της εξερχόμενης ακτινοβολίας.



Εικ. 3.17. α) Θεωρητικό ενεργειακό διάγραμμα συσχέτισης της εισερχόμενης και εξερχόμενης δέσμης λέιζερ από έναν οπτικό περιοριστή, β) πειραματικό διάγραμμα της συμπεριφοράς οπτικού περιοριστή (η συνεχής γραμμή δηλώνει την περιοχή σταθεροποίησης της ενέργειας εξόδου).

Οι οπτικοί περιοριστές χρησιμοποιούνται για να προστατεύσουν ευαίσθητους ανιχνευτές ή το ανθρώπινο μάτι από ισχυρές ακτινοβολίες λέιζερ. Σαν παθητικοί οπτικοί περιοριστές μπορούν να χρησιμοποιηθούν κάποιοι ημιαγωγοί (π.χ. ZnSe, InSb), οργανικά μόρια (π.χ. phthalocyanines), υγροί κρύσταλλοι και υλικά με βάση τον άνθρακα (π.χ. διασπορές υλικών άνθρακα, CNTs και φουλερένια). Ωστόσο, μέχρι στιγμής, δεν έχουν ανακαλυφθεί υλικά που υπόσχονται οπτικό περιορισμό σε ολόκληρη την ορατή και κοντινή υπέρυθη περιοχή του φάσματος.

Από τους NLO μηχανισμούς που αναφέρθηκαν σε προηγούμενες παραγράφους, η ανάστροφα κορέσιμη συμπεριφορά (RSA) είναι μια διαδικασία που μπορεί να οδηγήσει σε οπτικό περιορισμό, καθώς και η παρουσία μη γραμμικού δείκτη διάθλασης. Όσον αφορά το δεύτερο φαινόμενο, ο οπτικός περιορισμός που δημιουργείται δεν υφίσταται άμεσα δια απορροφήσεως της ακτινοβολίας, αλλά



έμμεσα μέσω της διεύρυνσης που προκαλεί στη δέσμη ο μη γραμμικός δείκτης διάθλασης ενός υλικού που συμπεριφέρεται σαν αποκεντρωτικός φακός ( $n_2 < 0$ ,  $\gamma' < 0$ ), ώστε να μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας που περνά από διάφραγμα σταθερής διαμέτρου. Άλλοι μηχανισμοί που οδηγούν σε οπτικό περιορισμό είναι η διφωτονική απορρόφηση (TPA), η μη γραμμική σκέδαση (Nonlinear Scattering – NLS) και η ελεύθερη απορρόφηση φορέα (free carrier absorption– FCA), δηλ. η απορρόφηση φωτονίου από οπή ή ηλεκτρόνιο, όπου διεγείρονται σε ελεύθερη στάθμη εντός της ζώνης σθένους ή αγωγιμότητας που βρίσκονται αντίστοιχα.

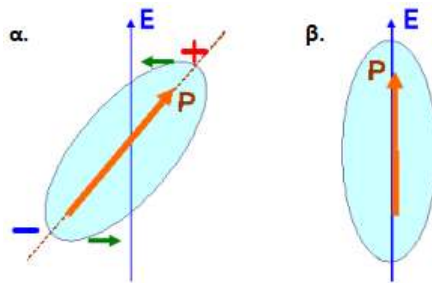
### **3.4.11 Μηχανισμοί που συνεισφέρουν στον μη γραμμικό δείκτη διάθλασης**

#### Απόκριση ηλεκτρονικού νέφους

Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που διέρχεται από ένα υλικό μπορεί να παραμορφώσει εύκολα το ηλεκτρονικό νέφος δημιουργώντας επαγόμενη πόλωση, με αποτέλεσμα τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης του υλικού. Η προκληθείσα μη γραμμικότητα δεν είναι πολύ ισχυρή ( $\chi^{(3)} \sim 10^{-14}$  esu), αλλά συμβαίνει σε όλα τα διηλεκτρικά υλικά. Ειδικά στα οργανικά υλικά που εμφανίζουν απεντοπισμένο π νέφος ηλεκτρονίων, η παραμόρφωση είναι εντονότερη και γι' αυτό παρουσιάζουν αυξημένη μη γραμμικότητα. Η απόκριση του ηλεκτρονικού νέφους στην παραμόρφωση που επιβάλλει το εξωτερικό πεδίο είναι γρήγορη διαδικασία, αντιστοιχώντας σε χρόνους αντίδρασης  $\sim 10^{-15}$  sec.

#### Μοριακός προσανατολισμός

Διαλύματα και διασπορές που αποτελούνται από ανισότροπα μόρια, μόρια που εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή, συνήθως δεν παρουσιάζουν οπτική ανισοτροπία, διότι τα μοριακά δίπολα κατανέμονται τυχαία ώστε να αλληλοαναιρούνται οι διπολικές ροπές τους. Όταν όμως αυτά τα συστήματα τοποθετηθούν σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, τα μόρια τείνουν να ευθυγραμμιστούν με τη διεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, πολώνοντας μακροσκοπικά το υγρό σύστημα (εικ. 3.18-α,β).



Εικ. 3.18. α) Μόριο που εμφανίζει μόνιμη διπολική ροπή ή πολώνεται ανισότροπα παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, δέχεται ζεύγος δυνάμεων που τείνουν να το στρέψουν στη διεύθυνση πόλωσης του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, β) ευθυγράμμιση της διπολικής ροπής του μορίου με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Έτσι στο διάλυμα επάγεται οπτική ανισοτροπία (διαθλαστικότητα) και ο δείκτης διάθλασης μεταβάλλεται κατά τη διεύθυνση πόλωσης του ισχυρού διερχόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Ο χρόνος που απαιτείται για να αποκριθεί ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι  $\sim 10^{-12}$  sec και οι συνήθεις τιμές που εμφανίζει η μη γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(3)}$ , στην προκειμένη περίπτωση, κυμαίνονται από  $10^{-13}$  έως  $10^{-12}$  esu.

### Ηλεκτροσυστολή

Η ηλεκτροσυστολή (electrostriction) αναπτύσσεται όταν υπάρχει ανομοιογένεια στη χωρική κατανομή της έντασης του διερχόμενου ηλεκτρικού πεδίου, όπως στους κροσσούς συμβολής που δημιουργούνται εντός ενός υλικού κατά την υπέρθεση δύο δεσμών λέιζερ ή κατά μήκος της εγκάρσιας διεύθυνσης διερχόμενης γκαουσιανής δέσμης. Στα δίπολα του υλικού ασκούνται δυνάμεις (electrostrictive force) οι οποίες τα ωθούν προς τις περιοχές υψηλής έντασης της ακτινοβολίας, μεταβάλλοντας στη συνέχεια τοπικά την πόλωση και τον δείκτη διάθλασης του υλικού. Ο χρόνος απόκρισης του μηχανισμού είναι  $\sim 10^{-9}$  sec και οι τιμές του  $\chi^{(3)}$  παρατηρούνται σε τάξη μεγέθους  $\sim 10^{-12}$  esu.

### Θερμικά φαινόμενα

Η αλλαγή θερμοκρασίας επιφέρει αλλαγή της πυκνότητας των διαλυμάτων, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο δείκτης διάθλασής τους [ $\Delta n = (dn / dT) \cdot \Delta T$ , όπου  $dn / dT$  αναφέρεται ως θερμοοπτικός συντελεστής]. Ο μηχανισμός αποκρίνεται σε χρόνους  $\sim 10^{-3}$  sec και παρουσιάζει υψηλές τιμές μη γραμμικής επιδεκτικότητας  $\chi^{(3)}$  της τάξεως  $\sim 10^{-4}$  esu. Η θερμική επίδραση βέβαια μπορεί να εμφανιστεί και με χρήση λέιζερ συνεχούς λειτουργίας ή παλμικών λέιζερ μικρής μεν χρονικής

διάρκειας (ps ή ns) αλλά μεγάλης επαναληψιμότητας. Τα θερμικά φαινόμενα, εκτός απ' τη μεταβολή της πυκνότητας των διαλυμάτων, μπορούν και να αεριοποιήσουν τον διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες. Οι φυσαλίδες προκαλούν αλλοίωση του δείκτη διάθλασης, λόγω της σχηματιζόμενης αέριας φάσης, αλλά και μη γραμμική σκέδαση (Nonlinear Scattering– NLS) διαχέοντας τη διερχόμενη δέσμη, διότι εμφανίζουν διαστάσεις ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ ( $\sim$  nm), δρώντας ως κέντρα σκέδασης (σκέδαση Mie–ελαστική σκέδαση φωτός από σκεδαστές σφαιρικού σχήματος<sup>[23]</sup>).

Υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί που οδηγούν στην εμφάνιση μη γραμμικών οπτικών φαινομένων τρίτης τάξης, που αποκρίνονται κυρίως σε χρόνους ns. Τέτοιοι μηχανισμοί είναι η φωτοδιαθλαστικότητα (δημιουργία ηλεκτρονίων και οπών που δημιουργούν χωρική ανισοτροπία στο υλικό), η ελεύθερη απορρόφηση φορέα (FCA), η διφωτονική απορρόφηση (TPA), η απορρόφηση πολλαπλών φωτονίων (MPA), η απορρόφηση διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης (Excited State Absorption–ESA) (οι SA και RSA είναι διαδικασίες πολλαπλών σταδίων ESA) κ.ά.

Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να συνεισφέρει κάθε ένας μηχανισμός από τους προαναφερθέντες ποικίλει και οι μετρούμενες ποσότητες των μη γραμμικών οπτικών μεγεθών εξαρτώνται από το ποιος ή ποιοι μηχανισμοί υπεισέρχονται κάθε φορά. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές της συνεισφοράς των κυριότερων μηχανισμών στη μη γραμμική επιδεκτικότητα  $\chi^{(3)}$  καθώς και του χρόνου που απαιτείται για να αρχίσει να συνεισφέρει ο καθένας μηχανισμός.

Μηχανισμός	$\chi^{(3)}$ (esu)	Χρόνος απόκρισης (sec)
Ηλεκτρονιακή συνεισφορά	$\sim 10^{-14}$	$\sim 10^{-15}$
Μοριακός προσανατολισμός	$\sim 10^{-12}$	$\sim 10^{-12}$
Ηλεκτροσυστολή	$\sim 10^{-12}$	$\sim 10^{-9}$
Θερμικά Φαινόμενα	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-3}$

Πίνακας 3.2. Συνεισφορά διαφόρων μηχανισμών στη μη γραμμική επιδεκτικότητα και χρόνοι απόκρισης αυτών.

Όπως ευκόλως εννοείται, ο μηχανισμός ή ο συνδυασμός των μηχανισμών που συνεισφέρουν στη δημιουργία μη γραμμικών οπτικών φαινομένων καθορίζεται κάθε φορά από το χρονικό εύρος του παλμού διέγερσης του λέιζερ. Όταν γίνεται χρήση

παλμικού λέιζερ (στενοί χρονικά παλμοί) με συχνότητες λειτουργίας ps, οι κύριες συνεισφορές είναι του μοριακού προσανατολισμού και η ηλεκτρονική. Αν οι παλμοί αντιστοιχούν σε χρονικό εύρος ns, τότε εκτός από τους δύο προηγούμενους μηχανισμούς πιθανότατα συμμετέχουν και οι υπόλοιποι μηχανισμοί που αναφέρθηκαν. Τα δε θερμικά φαινόμενα προκαλούν μεν έντονες μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, αλλά για να εκδηλωθούν επιβάλλεται χρήση λέιζερ συνεχούς λειτουργίας ή αργών χρονικά παλμών (ms) ή και μικρής διάρκειας παλμών (ps ή ns) μεγάλης επαναληψιμότητας. Στην περίπτωση μας, για να αποτρέψουμε συνεισφορές θερμικής φύσεως που ενδέχεται και να αεριοποιούσαν τον διαλύτη δημιουργώντας φυσαλίδες, χρησιμοποιήσαμε παλμούς λέιζερ 4 ns και 35 ps μικρής επαναληψιμότητας (1 έως 2 Hz). Στην επόμενη παράγραφο ακολουθούν τα αποτελέσματα NLO για το υδρογονωμένο φθορογραφένιο (CFH).

### 3.5 Πειραματικά αποτελέσματα NLO συμπεριφοράς

Η NLO απόκριση, κυρίως του υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH), αλλά και των φθορογραφενίου (CF) και γραφενίου (G), διερευνήθηκαν εφαρμόζοντας την τεχνική z-scan. Τα τρία συστήματα διασπάρθηκαν σε κατάλληλους διαλύτες. Συγκεκριμένα τα G και CF διασπάρθηκαν σε DMF, ενώ το CFH σε ακετόνη. Για το CFH επιλέχθηκε ακετόνη γιατί σε DMF διασπείρεται δύσκολα, πιθανόν γιατί λόγω των ομάδων C – H που περιέχει συμπεριφέρεται σαν τα αλκάνια που είναι δυσδιάλυτα στο DMF. Ως λέιζερ χρησιμοποιήθηκαν δύο παλμικά συστήματα Nd:YAG (ενεργού υλικού από κρύσταλλο υτρίου – οξειδίου του αργιλίου  $Y_3Al_5O_{12}$  με διασπορά τρισθενών ιόντων νεοδυμίου  $Nd^{3+}$ ) με ρυθμό επανάληψης μέχρι 10 Hz. Τα δύο λέιζερ εξέπεμπαν ακτινοβολία μήκους κύματος 1064 nm στο εγγύς υπέρυθρο, ενώ με χρήση κατάλληλου κρυστάλλου επιτυγχανόταν εκπομπή δεύτερης αρμονικής, δηλ. ορατής ακτινοβολίας μήκους κύματος 532 nm. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν:

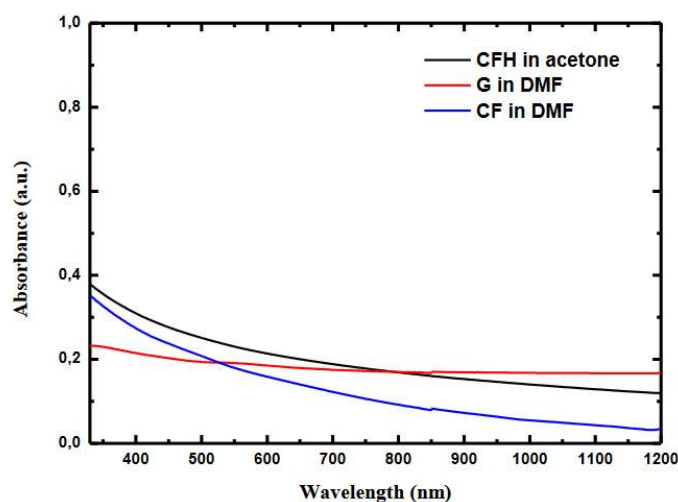
- ένα λέιζερ Nd:YAG με λειτουργία Q – switched που εξέπεμπε παλμούς χρονικής διάρκειας 4 ns με χωρικό προφίλ δέσμης “top-hat” και,
- ένα λέιζερ Nd:YAG με λειτουργία mode locked που παρείχε παλμούς χρονικής διάρκειας 35 ps με χωρικό προφίλ δέσμης gaussian.

Η δέσμη λέιζερ εστιαζόταν από φακό χαλαζία εστιακής απόστασης 20 cm. Οι ακτίνες  $w_0$  που εμφάνιζαν οι δέσμες των 532 nm και 1064 nm στο εστιακό επίπεδο, προσδιορίστηκαν, με ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου CCD (charge coupled device), να είναι 17,5  $\mu\text{m}$  και 30  $\mu\text{m}$  αντίστοιχα. Οι διασπορές τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία πλάτους 1 mm και μετακινούνταν κατά μήκος του άξονα της δέσμης, εκατέρωθεν του εστιακού επιπέδου, ώστε να μετράται η διαπερατότητα της εκάστης δέσμης με τη συσκευή z – scan.

Για τα περισσότερα πειράματα επιλέχθηκε χαμηλό ποσοστό επανάληψης των παλμών λέιζερ (1 ή 2 Hz), ενώ για τον προσδιορισμό των NLO παραμέτρων ( $\Delta T_{p-v}$ ,  $\beta$ ,  $\gamma'$ ,  $\text{Re}\chi^{(3)}$ ,  $\text{Im}\chi^{(3)}$ ), σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναλύθηκε στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο (§ 4.11), χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα που προέκυψαν από τη διέλευση χαμηλών εντάσεων λέιζερ, όπου οι μεταβολές της διαπερατότητας των “open aperture” (OA) και “closed aperture” (CA) z-scan δεν υπερέβαιναν το ~ 20% της γραμμικής τιμής. Ειδικά για το CFH, προκειμένου να ελεγχθεί τυχούσα μη γραμμική σκέδαση που

μπορεί να διασπείρει τη δέσμη λέιζερ σε μεγαλύτερη χωρική διάσταση (Nonlinear scattering–NLS), χρησιμοποιήθηκε ευαίσθητη φωτοδίοδος, η οποία τοποθετήθηκε μετά το δείγμα σε διεύθυνση περίπου 30° σε σχέση με τον άξονα διάδοσης της δέσμης λέιζερ. Μπροστά από τη φωτοδίοδο τοποθετήθηκε σχισμή για να ελαχιστοποιηθεί το δευτερεύον φως που προκύπτει από τις ανακλάσεις στις επιφάνειες της πειραματικής εγκατάστασης. Για το φάσμα των ενεργειών λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν δεν εντοπίστηκε σημαντικό σκεδασμένο φως.

Στην εικόνα 3.19, παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης ορατού–εγγύς υπεριώθρου (Vis–NIR) των διασπορών των τριών υλικών, οι οποίες αναφέρονται σε συγκέντρωση 0,1 mg / mL για λόγους σύγκρισης.



Εικ. 3.19. Φάσματα απορρόφησης (Vis–IR) διασπορών γραφενίου (G), φθορογραφενίου (CF) και υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH) (όλες αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 0,1 mg / mL).

Το γραφένιο επέδειξε τη μικρότερη σχετική διακύμανση σε όλο το εύρος του φάσματος, εμφανίζοντας καμπύλη σταθερού και μικρού βαθμού απορρόφησης, λείας μορφής, απουσίας ιδιαζόντων κορυφών συντονισμού. Η απορρόφηση των CF και CFH επιδεικνύει ένα προφίλ σχεδόν ταυτόσημο με εκείνο του γραφενίου. Η απορρόφησή τους στα 532 nm, καθώς και στην υπεριώδη ζώνη (UV), ήταν σχετικά μεγαλύτερη από εκείνη στα 1064 nm, υποδηλώνοντας το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα των CF και CFH σε σύγκριση με το G. Επίσης διαφαίνεται ότι το CFH απορροφά περισσότερο απ' το CF, που συνεπάγεται ότι το ενεργειακό χάσμα του υδρογονωμένου φθορογραφενίου, ανάλογα με το βαθμό υδρογόνωσης και γραφenoποίησης που έχει υποστεί, είναι μικρότερο από εκείνο του φθορογραφενίου και πιο κοντά σε αυτό του γραφενίου. Το μικρό ποσοστό απορρόφησης

που εμφανίζει το CF στην ορατή και υπέρυθρη περιοχή του φάσματος Vis – NIR οφείλεται σε φαινόμενα σκέδασης της διερχόμενης δέσμης από τα διασπαρμένα φυλλίδια του φθορογραφενίου (σκέδαση Rayleigh) και όχι σε απορρόφηση φωτονίων, αφού το ενεργειακό χάσμα του ( $E_g \sim 3 - 4 \text{ eV}$ ) δεν αφήνει περιθώρια απορρόφησης μέσω ηλεκτρονιακής διέγερσης (ενέργεια φωτονίων ορατής ακτινοβολίας: 1,6 – 3,2 eV). Αντιθέτως, παρατηρούμε ότι οι καμπύλες των G και CFH είναι μετατοπισμένες σε υψηλότερες τιμές στο αντίστοιχο διάγραμμα, που σημαίνει ότι εκτός από σκέδαση συντελείται και απορρόφηση, απόρροια του μηδενικού ενεργειακού χάσματος του γραφενίου (απορρόφηση 2,3 % ανά φύλλο γραφενίου) και του μικρότερου ενεργειακού χάσματος που εμφανίζει το CFH σε σχέση με το CF. Από τα φάσματα Vis – NIR υπολογίστηκαν οι γραμμικοί συντελεστές απορρόφησης  $\alpha_0$  των τριών διασπορών στα μήκη κύματος 532 nm και 1064 nm και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων.

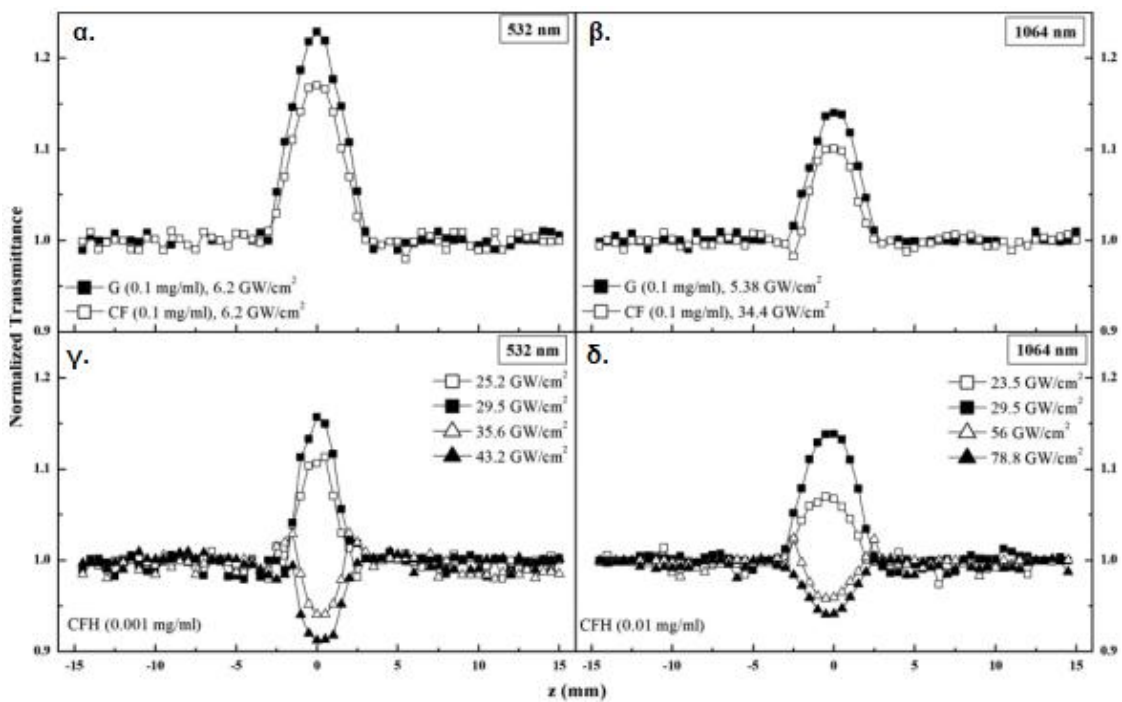
### 3.5.1 Μετρήσεις υπό διέγερση 35 ps

Χρησιμοποιώντας παλμούς λέιζερ 35 ps υπό ορατή και υπέρυθρη διέγερση, ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες απορρόφησης OA z – scan, όπως αυτές που απεικονίζονται στην εικόνα 3.20 και αναφέρονται σε διασπορές των G και CF σε DMF (0,1 mg / mL) και του CFH σε ακετόνη (σε συγκεντρώσεις 0,001 και 0,01 mg / mL). Πρέπει να προστεθεί ότι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν (ακετόνη και DMF) δεν παρουσίασαν NLO απορρόφηση ( $\beta = 0$ ) υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (πίνακας 3.3), επιτρέποντας την άμεση διάγνωση των μη γραμμικών παραμέτρων των δειγμάτων [ $\beta$ ,  $\text{Im}\chi^{(3)}$ ] απευθείας από την παρατήρηση των εξαγόμενων πειραματικών καμπυλών χωρίς περαιτέρω ανάλυση.

Όπως φαίνεται, όλες οι σαρώσεις OA z – scan παρουσίασαν συμπεριφορά κορέσιμης απορρόφησης (SA) ( $\beta < 0$ ). Οι διασπορές G και CF που μελετήθηκαν εμφάνισαν SA συμπεριφορά για ένταση λέιζερ από 5 έως 45 GW / cm<sup>2</sup>. Οι διασπορές CFH παρουσίαζαν σημαντικά μεγαλύτερη μη γραμμική απορρόφηση και γι' αυτό αραιώθηκαν 10 και 100 φορές σε σύγκριση με τις διασπορές G και CF, οι οποίες επέδειξαν παρομοίως συμπεριφορά SA για εντάσεις λέιζερ στην περιοχή 20 – 60 GW / cm<sup>2</sup> υπό ορατή και υπέρυθρη διέγερση αντίστοιχα. (Περισσότερα NLO γραφήματα

των G, CF και CFH παρουσιάζονται από μέλος της ερευνητικής μας ομάδας στην αναφορά [24]).

Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι οι OA z – scan επέδειξαν για το CFH μεταστροφή της συμπεριφοράς του από κορέσιμη (SA) σε ανάστροφα κορέσιμη (RSA) πάνω από κάποια τιμή της έντασης του λέιζερ (εικ. 3.20-γ,δ), κατάσταση που αντικατοπτρίζει την εκδήλωση των διεργασιών διέγερσης πολλαπλών φωτονίων σε καθεστώς υψηλής έντασης λέιζερ. Οι αντίστοιχες εντάσεις λέιζερ για την έναρξη της εμφάνισης μεταστροφής σε RSA συμπεριφορά, όπου η διφωτονική / πολυφωτονική απορρόφηση αρχίζει να ανταγωνίζεται την SA συμπεριφορά, προσδιορίστηκαν να είναι περίπου στα 33 και 49 GW / cm<sup>2</sup> για διέγερση με λέιζερ 532 και 1064 nm αντίστοιχα.

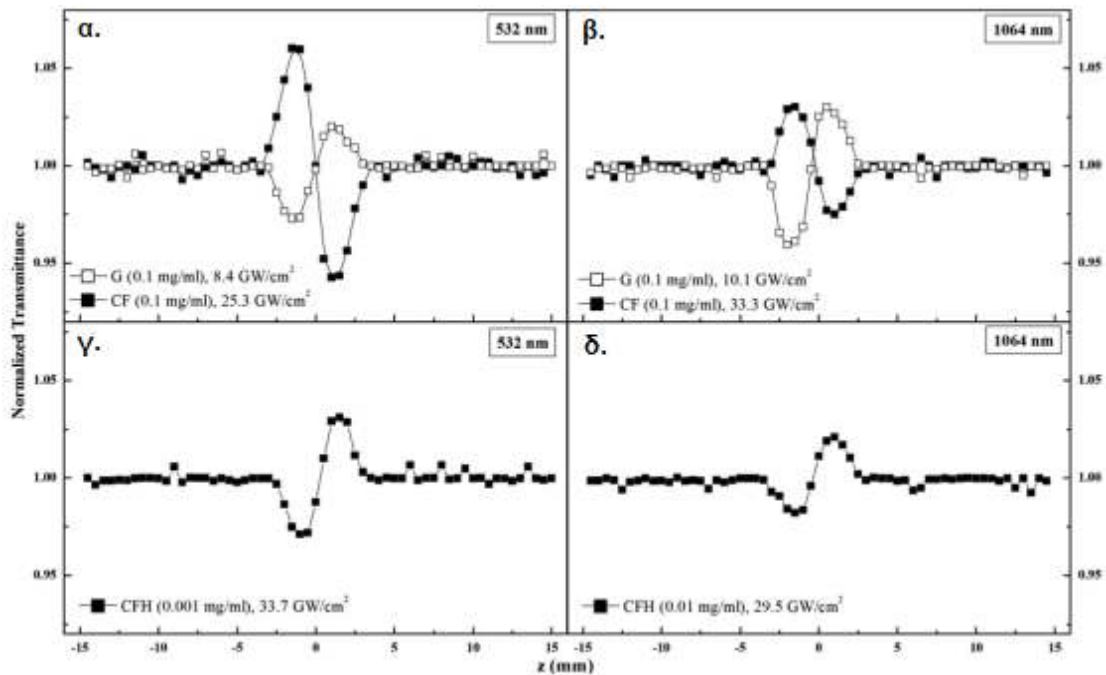


Εικ. 3.20. OA z – scan υπό διέγερση 35 ps, γραφενίου (G) και φθορογραφενίου (CF) σε: α) 532 nm και β) 1064 nm. Αντίστοιχα, υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH) σε: γ) 532 nm και δ) 1064 nm.

Εφόσον η μη γραμμική απορρόφηση των διασπορών δεν είναι αμελητέα, για τον υπολογισμό των NLO δεικτών διάθλασης των G, CF και CFH χρησιμοποιήθηκαν οι “divided” z – scan παραστάσεις (εικ. 3.21). Οι διαλύτες εμφάνισαν μικρή, αλλά όχι αμελητέα, μη γραμμική διάθλαση (πίνακας 3.3), οπότε η συνεισφορά τους ελήφθη υπόψη για τον προσδιορισμό των τιμών των NLO παραμέτρων διάθλασης των δειγμάτων. Όπως διακρίνεται, το κάθε δείγμα εμφάνισε την ίδια μορφή μη



γραμμικής διάθλασης τόσο στην ορατή όσο και στην υπέρυθρη διέγερση. Αναλυτικότερα, τα G και CFH εμφάνισαν ίδια μη γραμμική διάθλαση, δηλ. διαμόρφωση διαπερατότητας της μορφής “valley–peak” που αντιστοιχεί σε θετικό συντελεστή  $\gamma'$  και συμπεριφορά αυτο-εστίασης της δέσμης ( $n_2 > 0$ ,  $\text{Re } \chi^{(3)} > 0$ ) (εικ. 3.21-α,β,γ,δ). Το δε CF εμφάνισε διαμόρφωση “peak–valley” που αντιστοιχούσε σε αυτο-απο-εστίαση ( $\gamma' < 0$ ,  $n_2 < 0$ ,  $\text{Re } \chi^{(3)} < 0$ ) (εικ. 3.21-α,β).



Εικ. 3.21. “Divided”  $z$  – scan υπό διέγερση 35 ps, γραφενίου (G) και φθορογραφενίου (CF) σε: α) 532 nm και β) 1064 nm. Αντίστοιχα για υδρογονωμένο φθορογραφένιο (CFH) σε: γ) 532 nm και δ) 1064 nm.

Οι βασικοί NLO παράμετροι τρίτης τάξης των G, CF και CFH ( $\gamma'$ ,  $\beta$ ,  $|\chi|^{(3)}$ ) παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3. Για να καταστούν ευκολότερες οι συγκρίσεις, οι τιμές των NLO παραμέτρων αναφέρονται σε συγκέντρωση δειγμάτων 1 mg / mL. Στην περίπτωση του CFH, ο προσδιορισμός της τιμής του συντελεστή  $\beta$  βασίστηκε στις χαμηλές τιμές έντασης διέγερσης, δηλαδή πριν από την έναρξη της κορέσιμης συμπεριφοράς SA. Επίσης, στον πίνακα 3.3 συμπεριλάβαμε για λόγους αντιπαραβολής και αντίστοιχες τιμές NLO μεγεθών διασπορών CF και οξειδίου του γραφενίου (GO), που έχουν ληφθεί σε παρελθόντα χρόνο από μέλη της ερευνητικής μας ομάδας.

Όπως δείχνεται στον αναφερόμενο πίνακα, τα δείγματα G, CF και CFH που παρασκευάσαμε παρουσίασαν συμπεριφορά κορέσιμης απορροφητή (SA), δηλαδή αρνητικό μη γραμμικό συντελεστή απορρόφησης  $\beta$  σε αμφότερα τα μήκη κύματος

διέγερσης, με το CFH να εμφανίζει τη μεγαλύτερη NLO απορρόφηση, περίπου 10 και 20 φορές μεγαλύτερη από αυτές των G και CF αντίστοιχα, για ορατή διέγερση. Ωστόσο, όταν διεγείρεται με παλμούς λέιζερ υπερύθρων, η απορρόφηση NLO του CFH βρέθηκε να μειώνεται και να γίνεται παρόμοια με εκείνη του G, αλλά ακόμη μεγαλύτερη από αυτή του CF.

Sample	35 ps					
	532 nm			1064 nm		
	$\gamma'$ ( $\cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ )	$\beta$ ( $\cdot 10^{-11} \text{ m/W}$ )	$ \chi ^{(3)}$ ( $\cdot 10^{-13} \text{ esu}$ )	$\gamma'$ ( $\cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ )	$\beta$ ( $\cdot 10^{-11} \text{ m/W}$ )	$ \chi ^{(3)}$ ( $\cdot 10^{-13} \text{ esu}$ )
G (in DMF)	3,47	-8,3	6,3	4,7	-4,6	8
CF (in DMF)	-0,77	-3,8	2,2	-1,16	-0,73	1,7
CFH ( in acetone)	34	-76	54	5	-7	9,7
DMF	0,51	–	0,66	0,3	–	0,39
Acetone	0,27	–	0,32	0,22	–	0,26
CF (in DMF) <sup>[6]</sup>	0,15	–	0,20	–	–	–
CF (in H <sub>2</sub> O) <sup>[25]</sup>	-1,16	0,83	1,38	-0,98	0,48	1,19
GO (in H <sub>2</sub> O) <sup>[26]</sup>	–	2,08	0,96	–	–	–

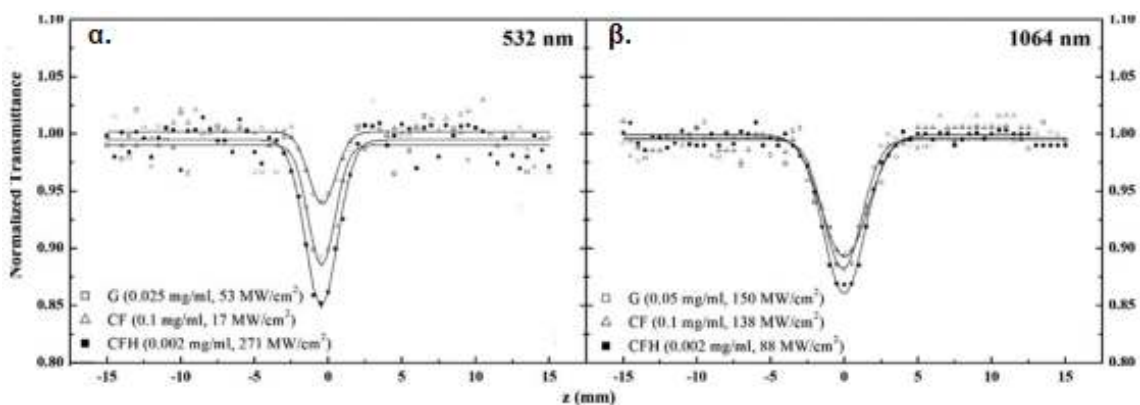
Πίνακας 3.3. Τιμές NLO των G, CF και CFH υπό διέγερση λέιζερ 35 ps σε μήκη κύματος 532 και 1064 nm. (Όλες οι τιμές αναφέρονται σε συγκέντρωση 1 mg / mL).

Σχετικά με τη μη γραμμική διάθλαση των δειγμάτων, το CFH εμφάνισε τη μεγαλύτερη διάθλαση NLO στην ορατή ακτινοβολία, σχεδόν 10 και 40 φορές μεγαλύτερη από αυτή των G και CF αντίστοιχως. Και πάλι, η διέγερση με υπέρυθρη ακτινοβολία είχε ως αποτέλεσμα μειωμένη απόκριση NLO του CFH, παρόμοιου μεγέθους με εκείνη του G και ουσιαστικά μεγαλύτερη από αυτή του CF.

Για τη μη γραμμική επιδεκτικότητα  $|\chi|^{(3)}$  παρατηρούμε ότι το CFH εμφάνισε τη μεγαλύτερη τιμή, περίπου μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από την τιμή που εμφάνισε το γραφένιο και 25 φορές μεγαλύτερη από του φθορογραφενίου, για ορατή διέγερση. Στη διέγερση δε υπερύθρων, η NLO επιδεκτικότητα του CFH γίνεται παρόμοια με εκείνη του G, αλλά παραμένει ακόμη μεγαλύτερη από αυτή του CF.

### 3.5.2 Μετρήσεις υπό διέγερση 4 ns

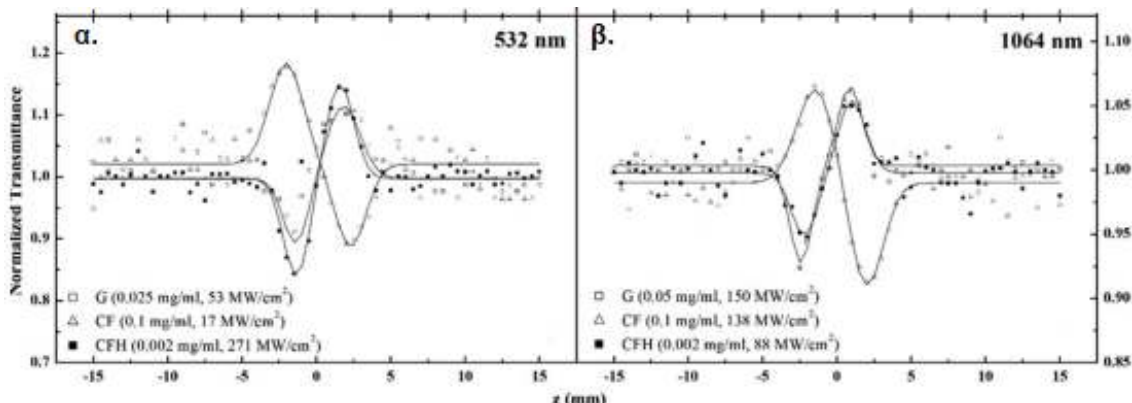
Διεγείροντας τα δείγματα με παλμούς λέιζερ 4 ns, υπό ορατή και υπέρυθρη ακτινοβολία λέιζερ, ελήφθησαν χαρακτηριστικές καμπύλες απορρόφησης OA z – scan, μερικές από τις οποίες παρουσιάζονται στην εικόνα 3.22. Και σε αυτή την περίπτωση οι διαλύτες δεν παρουσίασαν NLO απορρόφηση (πίνακας 3.4). Όπως μπορεί να φανεί, όλες οι διασπορές υπό διέγερση 4 ns παρουσίασαν μείωση της διαπερατότητας στο εστιακό επίπεδο, υποδηλώνοντας συμπεριφορά ανάστροφα κορέσιμου απορροφητή RSA ( $\beta > 0$ ), σε αντίθεση με την SA συμπεριφορά που βρέθηκε για διέγερση σε παλμούς 35 ps. Η RSA συμπεριφορά, ειδικά για το CFH, παρατηρήθηκε για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν (0,001 έως 0,1 mg / mL) και τις εντάσεις του λέιζερ που χρησιμοποιήθηκαν (2,46 έως 271 MW / cm<sup>2</sup>).



Εικ. 3.22. OA z – scan γραφενίου (G), φθορογραφενίου (CF) και υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH) υπό διέγερση 4 ns σε: α) 532 nm και β) 1064 nm.

Για την απεικόνιση της μη γραμμικής διάθλασης, εφόσον η μη γραμμική απορρόφηση των δειγμάτων δεν ήταν αμελητέα, χρησιμοποιήθηκαν οι “divided” z – scan απεικονίσεις (εικ. 3.23). Οι διαλύτες δεν εμφάνισαν μη γραμμική διάθλαση υπό τις παρούσες πειραματικές συνθήκες (πίνακας 3.4), οπότε τα αποτελέσματα [ $\gamma'$ ,  $Re\chi^{(3)}$ ] εξήχθησαν άμεσα από τις πειραματικές καμπύλες “divided” z – scan των διασπορών, χωρίς περαιτέρω ανάλυση. Παρατηρούμε ότι τα CFH και G εμφάνισαν θετικό συντελεστή  $\gamma'$ , δηλαδή διαμόρφωση “valley–peak”, που υποδηλώνει θετικό δείκτη διάθλασης  $n_2$  και αυτο-εστίαση της δέσμης, ενώ το CF επέδειξε την αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή μορφή “peak–valley”, που σχετίζεται με δράση αυτο-αποεστίασης της δέσμης ( $\gamma' < 0$ ,  $n_2 < 0$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χαρακτήρας των NLO παραμέτρων διάθλασης των τριών γραφενικών υλικών παραμένει αμετάβλητος υπό τις δύο διεγέρσεις ns και ps λέιζερ, τόσο για ορατή όσο και για υπέρυθρη

ακτινοβολία, δηλ. σε όλες τις περιπτώσεις τα G και CFH επέδειξαν αυτο-εστίαση ( $n_2 > 0$ ), ενώ το CF αυτο-απο-εστίαση ( $n_2 < 0$ ).



Εικ. 3.23. “Divided”  $z$  – scan υπό διέγερση 4 ns, γραφενίου (G), φθορογραφενίου (CF) και υδρογονωμένου φθορογραφενίου (CFH) σε: α) 532 nm και β) 1064 nm.

Οι NLO παράμετροι τρίτης τάξης των G, CF και CFH συνοψίζονται στον πίνακα 3.4. Και σε αυτή την περίπτωση οι τιμές αναφέρονται σε συγκεντρώσεις δειγμάτων 1 mg / mL. Ο συντελεστής απορρόφησης  $\beta$  του CFH βρέθηκε να είναι 5 και 10 φορές μεγαλύτερος από εκείνους των G και CF, αντίστοιχα, υπό ορατή διέγερση, ενώ παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη αύξηση, κατά 40 και 200 φορές αντίστοιχα, υπό διέγερση υπερύθρου.

Sample	4 ns					
	532 nm			1064 nm		
	$\gamma'$ ( $\cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ )	$\beta$ ( $\cdot 10^{-11} \text{ m/W}$ )	$ \chi ^{(3)}$ ( $\cdot 10^{-13} \text{ esu}$ )	$\gamma'$ ( $\cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ )	$\beta$ ( $\cdot 10^{-11} \text{ m/W}$ )	$ \chi ^{(3)}$ ( $\cdot 10^{-13} \text{ esu}$ )
G (in DMF)	1440	1240	2000	401	526	778
CF (in DMF)	-1265	601	1769	-193	100	270
CFH ( in acetone)	3411	6238	5000	19614	20136	31000
DMF	–	–	–	–	–	–
Acetone	–	–	–	–	–	–
CF (in DMF) <sup>[6]</sup>	17,49	14,22	22,85	7,54	7,97	13,06
CF (in H <sub>2</sub> O) <sup>[25]</sup>	-34,28	–	38,62	–	–	–
GO (in H <sub>2</sub> O) <sup>[26]</sup>	–	108,33	50,10	–	27,79	26,53

Πίνακας 3.4. Τιμές NLO των G, CF και CFH υπό διέγερση λέιζερ 4 ns σε μήκη κύματος 532 nm και 1064 nm. (Όλες οι τιμές αναφέρονται σε συγκέντρωση 1 mg / mL).

Σχετικά με τη μη γραμμική διάθλαση, η παράμετρος διάθλασης NLO  $\gamma'$  του CFH βρέθηκε να είναι περίπου 2 και 3 φορές μεγαλύτερος από των G και CF για ορατή διέγερση, ενώ για διέγερση υπερύθρων βρέθηκαν 50-πλάσιες και 100-πλάσιες αυξήσεις αντίστοιχα.

Έτσι η επιδεκτικότητα  $|\chi|^{(3)}$  του CFH βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη σε όλες τις περιπτώσεις. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε να είναι 2–3 φορές μεγαλύτερη από αυτή των G και CF υπό ορατή διέγερση. Με χρήση όμως υπέρυθρης διέγερσης, ενώ οι τιμές  $|\chi|^{(3)}$  των G και CF μειώθηκαν σε σχέση με την ορατή ακτινοβολία, αντιθέτως το CFH επέδειξε σημαντική αύξηση, ανερχόμενη μάλιστα σε τιμές 40 και περισσότερο από 100 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτές που εμφάνισαν τα G και CF αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, για το CFH η τιμή του  $|\chi|^{(3)}$  υπολογίστηκε ότι είναι περίπου  $3 \cdot 10^{-9}$  esu (αναφερόμενη σε συγκέντρωση 1 mg / mL), τιμή η οποία βρίσκεται μεταξύ των μεγαλύτερων NLO τιμών  $|\chi|^{(3)}$  που έχουν αναφερθεί για το γραφένιο και τα παράγωγά του, εξ όσων γνωρίζουμε.

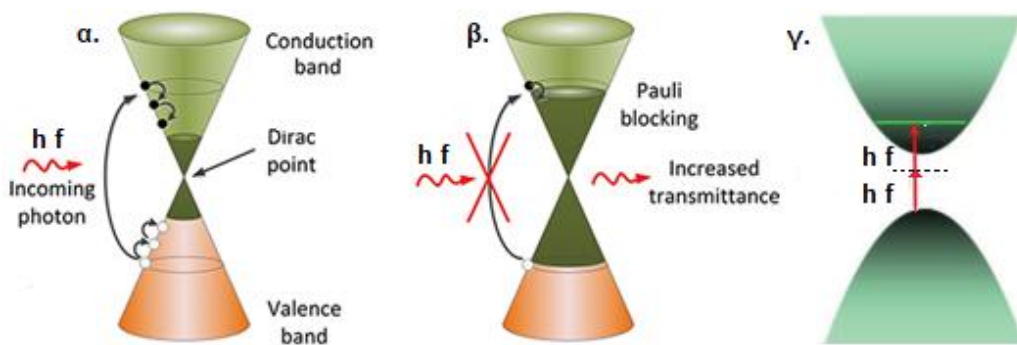
### 3.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων

#### 3.6.1 Διέγερση υπό 35 ps

Στον χρόνο των 35 ps που διαρκεί η διέγερση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ο βασικός μηχανισμός που ευθύνεται για την εμφάνιση NLO συμπεριφοράς είναι η ηλεκτρονιακή απόκριση, μιας και το ηλεκτρονιακό νέφος παραμορφώνεται άμεσα υπό την επήρεια του εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, και λιγότερο ο προσανατολισμός των γραφενικών φυλλιδίων (μηχανισμός μοριακού προσανατολισμού). Η κορέσιμη συμπεριφορά (SA) που παρουσίασαν τα τρία γραφενικά υλικά είναι αναμενόμενη, λόγω της έλλειψης χαρακτηριστικής συχνότητας συντονισμού, όπως διαφάνηκε και στο φάσμα απορρόφησης Vis–NIR (εικ. 3.19).

Στο γραφένιο υπεύθυνη για την άμεση ηλεκτρονιακή απόκριση είναι κυρίως τα  $\pi$  ηλεκτρόνια. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία προκαλεί διέγερση αυτών από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Στο χρονικό διάστημα που διαρκεί ο παλμός λέιζερ (35 ps),  $\pi$  ηλεκτρόνια διεγείρονται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ( $\sim$  fs), στη συνέχεια μεταπίπτουν μη ακτινοβολώντας σε χαμηλότερες

ενεργειακές καταστάσεις εντός της ζώνης αγωγιμότητας με μια βραδύτερη διαδικασία χαλάρωσης (~ ps) και αποδιεγείρονται στη ζώνη σθένους (εικ. 3.24-α). Αυξανόμενης της έντασης του λέιζερ οι καταστάσεις ενέργειας στη ζώνη αγωγιμότητας γεμίζουν, γεγονός που εμποδίζει την περαιτέρω απορρόφηση, διότι δεν υπάρχουν ελεύθερες ενεργειακές καταστάσεις στη ζώνη αγωγιμότητας ικανές να υποδεχτούν διεγέρσεις από τη ζώνη σθένους ή ενδοζωνικές αποδιεγέρσεις (αποκλεισμός Pauli), με αποτέλεσμα τα πλεονάζοντα φωτόνια της δέσμης λέιζερ που δεν δύνανται να απορροφηθούν να διέρχονται ανεπηρέαστα από το δείγμα, το οποίο και επιδεικνύει κορέσιμη συμπεριφορά (εικ. 3.24-β).



Εικ. 3.24. α) Απορρόφηση φωτονίου στο γραφένιο. Το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μεταπίπτει εντός της ζώνης αγωγιμότητας σε κατώτερες ελεύθερες ενεργειακές στάθμες, β) η ζώνη αγωγιμότητας του γραφενίου έχει καταληφθεί από διεγερμένα ηλεκτρόνια, οπότε η απορρόφηση δε δύναται να συνεχιστεί, καθιστώντας το γραφένιο κορέσιμο απορροφητή (SA), γ) διφωτονική απορρόφηση στα CF και CFH.

Το φθορογραφένιο, λόγω της πλήρους στοιχειομετρίας του, εμφανίζει ενεργειακό κενό μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας μεγαλύτερο από την ενέργεια των φωτονίων της ορατής ή της υπέρυθρης ακτινοβολίας του λέιζερ. Η απορρόφηση που επιδεικνύει οφείλεται σε μικρό βαθμό διφωτονικής ή πολυφωτονικής απορρόφησης, όπου μπορεί να ξεπεραστεί το υφιστάμενο ενεργειακό χάσμα (εικ. 3.24-γ). Σύντομα, λόγω της πυκνότητας φωτονίων που παρέχει η δέσμη λέιζερ, η απορρόφηση οδηγείται σε κορεσμό (SA) εξαιτίας της παρεμπόδισης του Pauli. Αν το φθορογραφένιο διεγερθεί με ακτινοβολία ακόμη μεγαλύτερης έντασης, η συμπεριφορά του μεταβαίνει σε ανάστροφα κορέσιμη (RSA), πιθανόν λόγω αύξησης των διφωτονικών ή πολυφωτονικών απορροφήσεων<sup>[6]</sup> που οδηγούν σε διεγέρσεις σε ανώτερες ελεύθερες ενεργειακές καταστάσεις, ώστε να καθίσταται δυνατή η περαιτέρω απορρόφηση της ισχυρότερης ακτινοβολίας.

Το φθορογραφένιο, σε ps διέγερση, παρουσίασε μικρότερες τιμές NLO παραμέτρων από το γραφένιο, λόγω της έλλειψης π - νέφους ηλεκτρονίων από τη δομή του, καθώς και της παρουσίας του υψηλού ενεργειακού χάσματος μεταξύ της ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας. Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης και τιμές NLO παραμέτρων φθορογραφενίων που αναφέρονται αλλού. Παρατηρούνται μεταξύ των διασπορών CF αποκλίσεις στις μη γραμμικές παραμέτρους, οφειλόμενες στο διαφορετικό ποσοστό φθορίωσης και στην ανομοιογένεια της συγκέντρωσης των ατόμων φθορίου στο γραφενικό φύλλο. Η αιτία των δομικών διαφοροποιήσεων έγκειται στις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή των CF (χρόνος και ισχύς δράσης υπερήχων, διαλύτες, θερμοκρασία κ.ά). Όσον αφορά την επιρροή του ποσοστού φθορίωσης στην NLO συμπεριφορά του CF, έχει αναφερθεί ότι οι δεσμοί C–F επιδεικνύουν καθαρά ομοιοπολικό χαρακτήρα στο πλήρες φθοριωμένο γραφένιο, ενώ στο μερικώς φθοριωμένο φύλλο παρευρίσκονται δεσμοί και ιοντικής και ομοιοπολικής φύσεως, μετατρέποντας το CF από μονωτή σε ημιαγωγό αντίστοιχα, ώστε εν τέλει να επηρεάζεται αναλόγως το εύρος του ενεργειακού χάσματος του υλικού και η μη γραμμική του απόκριση<sup>[27]</sup>.

Το υδρογονωμένο φθορογραφένιο περιέχει ομάδες C – F και C – H, σχηματιζόμενες με  $sp^3$  υβριδισμό, αλλά και καθαρά γραφενικές περιοχές  $sp^2$  χαρακτήρα. Λόγω της ύπαρξης των ετεροδομών γραφενίου (C – H) / φθορογραφενίου (C – F) και των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού, το CFH εμφανίζει ενεργειακό χάσμα μικρότερο<sup>[3]</sup> από αυτό του φθορογραφενίου. Η ύπαρξη ολιγοστρωματικών φυλλιδίων στις διασπορές του CFH επιφέρει περαιτέρω ελάττωση του ενεργειακού χάσματος, λόγω των συνδέσεων των γειτονικών στρωμάτων με έλξεις δεσμών υδρογόνου (C – H ... F – C) μεταξύ των ομάδων C – H γραφενικού χαρακτήρα του ενός στρώματος με τις περιοχές φθορογραφενικών δεσμών C–F του γειτονικού φύλλου<sup>[28]</sup>. Συνέπεια αυτού είναι κυρίως η άμεση απόκριση στην προσπίπτουσα ορατή ή και στην εγγύς υπέρυθη ακτινοβολία των π ηλεκτρονίων των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), πιθανότατα ακόμη και με μονοφωτονικές απορροφήσεις, οδηγώντας αυξανόμενης της έντασης σε κορέσιμη συμπεριφορά (SA). Σε ισχυρότερες δέσμες λέιζερ ενεργοποιείται η διφωτονική απορρόφηση μεταλλάσσοντας τη συμπεριφορά του CFH σε ανάστροφα κορέσιμο απορροφητή. Δηλαδή το CFH μπορεί να αναστέλλει

αποτελεσματικά την ακτινοβολία υψηλής έντασης, αλλά να επιτρέπει τη διέλευση φωτός χαμηλής ισχύος, γεγονός που υποδηλώνει σαφώς το φαινόμενο του οπτικού περιορισμού (OL).

### 3.6.2 Διέγερση υπό 4 ns

Στην περίπτωση όμως της διέγερσης με παλμικό λέιζερ χρονικής διάρκειας ns (όπου χρησιμοποιούνται χαμηλότερες εντάσεις λέιζερ από ότι στους παλμούς ps), η απόκριση NLO οφείλεται κυρίως σε μηχανισμούς που εμφανίζονται σε βραδύτερες χρονικές κλίμακες, όπως για παράδειγμα απορρόφηση δύο (TPA) ή πολλαπλών φωτονίων (MPA), απορρόφηση διεγερμένης κατάστασης (ESA), ελεύθερη απορρόφηση φορέα (FCA), θερμικές επιδράσεις και ούτω καθεξής ή και συνδυασμός αυτών. Έτσι, η συσχέτιση του μεγάλου χρονικού διαστήματος που διαρκεί ο παλμός ns, σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάβαση ( $\sim$  fs), καθώς και η πυκνότητα φωτονίων που προσφέρει η προσπίπτουσα δέσμη λέιζερ, παρέχει την πιθανότητα σε διεγερμένα ηλεκτρόνια να απορροφήσουν εκ νέου φωτόνια και να μεταβούν σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες ενεργοποιώντας μηχανισμούς διεγερμένων καταστάσεων που οδηγούν σε NLO συμπεριφορές.

Τα τρία υλικά επέδειξαν RSA συμπεριφορά υπό ns διέγερση και στα δύο μήκη κύματος της ακτινοβολίας, σε αντίθεση με την SA συμπεριφορά που βρέθηκε για διέγερση ps, όπου και αποτελεί σαφή απόδειξη της επίδρασης της διάρκειας του παλμού λέιζερ στην απόκριση NLO.

Στο γραφένιο οι προηγούμενοι μηχανισμοί μπορούν να εμφανιστούν άμεσα, αφού η διέγερση μπορεί να γίνει και με απλή μονοφωτονική απορρόφηση λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος που εμφανίζει, και στη συνέχεια η NLO συμπεριφορά να λάβει χώρα μέσω απορροφήσεων μεταξύ διεγερμένων καταστάσεων.

Στο φθορογραφένιο, όπου το ενεργειακό χάσμα του δεν επιτρέπει μονοφωτονική απορρόφηση, αναγκαία προϋπόθεση για τη μετάβαση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, όπου και θα εγκλωβιστούν σε απορροφήσεις διεγερμένων καταστάσεων, είναι αρχικά να επέλθει διφωτονική ή πολυφωτονική απορρόφηση. Για αυτό και οι NLO παράμετροι του CF εμφανίζουν μικρότερες τιμές από αυτές του γραφενίου.

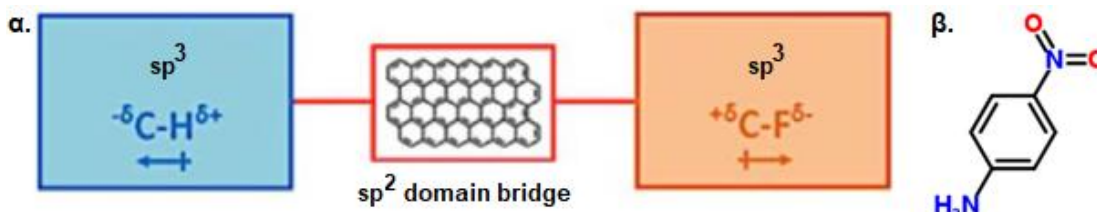


Στο υδρογονωμένο φθορογραφένιο, το μειωμένο ενεργειακό χάσμα που του προσφέρει η δομή του, σε σχέση με αυτό του CF, σηματοδοτεί τη διέγερση, κυρίως, των π ηλεκτρονίων σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις, όπου έπεται συνέχεια απορρόφησης, κατά τη διάρκεια διέλευσης του παλμού λέιζερ, και επαναδιέγερσης αυτών ώστε να εκδηλωθούν οι NLO ιδιότητες. Το CFH εμφάνισε παραπλήσιες τιμές NLO με το G, υπό διέγερση μήκους κύματος 532 nm, αλλά υπό διέγερση 1064 nm εμφανίστηκε αρκετά ισχυρότερο από το G, υποδηλώνοντας στη δεύτερη περίπτωση την έντονη πρόκληση NLO συμπεριφοράς. Έτσι λόγω της αυξημένης NLO διάθλασης που εμφανίζει το CFH υπόσχεται την πιθανότητα χρήσης του, παραδείγματος χάρη, ως οπτικός διακόπτης ή σαν υλικό παραγωγής τρίτης αρμονικής, καθώς και, λόγω της αυξημένης RSA συμπεριφοράς του, ως ισχυρός οπτικός περιοριστής (OL).

Το γραφένιο λόγω του πλούσιου π- νέφους ηλεκτρονίων που περιέχει επιδεικνύει αξιόλογη NLO συμπεριφορά, η απουσία του οποίου απ' το φθορογραφένιο επιφέρει σε αυτό ασθενείς τιμές μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης. Όμως το CFH επέδειξε μη γραμμική συμπεριφορά ελαφρώς έως πολύ ανώτερη από του γραφενίου. Η ενισχυμένη απόκριση NLO του CFH μπορεί να γίνει καλύτερα κατανοητή με βάση ένα κλασικό χρωμοφόρο μεταφοράς φορτίου που είναι και η ειδοποιός διαφορά του CFH με τα άλλα δύο γραφενικά υλικά.

Ως κλασικό χρωμοφόρο μεταφοράς φορτίου ορίζεται μια μοριακή διάταξη όπου κάποια περιοχή  $sp^2$  υβριδισμού γεφυρώνει δύο περιοχές  $sp^3$  υβριδισμού διαφορετικής πολικότητας (εικ. 3.25-α). Η μια περιοχή  $sp^3$  περιέχει άτομο ή ομάδες ατόμων που δρουν ως δότες (donors) ηλεκτρονίων (π.χ. -OH, -NH<sub>2</sub>) προς την  $sp^2$  περιοχή, ενώ η άλλη περιοχή  $sp^3$  περιέχει ομάδες που προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (π.χ. -NO<sub>2</sub>, -COOH) δρώντας ως δέκτες ηλεκτρονίων (acceptors), με αποτέλεσμα να επιτρέπεται η ελεύθερη διακίνηση φορτίων (charge transfer) μεταξύ των άκρων της μοριακής διάταξης. Παράδειγμα χρωμοφόρου είναι η 4 - νιτροανιλίνη (εικ. 3.25-β). Ο βενζολικός δακτύλιος, λόγω της π - συζυγίας του, δρα ως γέφυρα μεταφοράς φορτίου από τον δότη ηλεκτρονίων - NH<sub>2</sub> στον δέκτη ηλεκτρονίων - NO<sub>2</sub>, καθιστώντας το μόριο μόνιμο ηλεκτρικό δίπολο. Υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ευθυγραμμισμένου με την διπολική ροπή του μορίου, η πολωσιμότητα της 4 - νιτροανιλίνης ενισχύεται περαιτέρω. Η δε απόκριση της

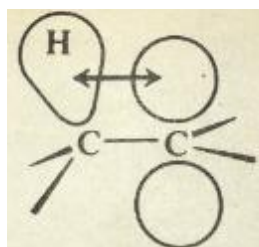
πολωσιμότητας σε διεγείρον ηλεκτρομαγνητικό κύμα είναι χρονικά συγκρίσιμη με τον ταχύτατο μηχανισμό της παραμόρφωσης του ηλεκτρονιακού νέφους.



Εικ. 3.25. α) Κλασικό χρωμοφόρο μεταφοράς φορτίου. Το CFH περιέχει μικροδομές που διακατέχονται από δύο περιοχές  $sp^3$  υβριδισμού διαφορετικής πολικότητας (C – F και C – H), διαχωρισμένες από μια περιοχή  $sp^2$  υβριδισμού που δρα ως γέφυρα μεταφοράς φορτίου, β) το μόριο 4 – νιτροανιλίνη εμφανίζει δομή κλασικού χρωμοφόρου μεταφοράς φορτίου.

Όσον αφορά το CFH, οι περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού που περιέχει οριοθετούνται από άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με άτομα υδρογόνου (C – H) ή φθορίου (C – F) μέσω υβριδισμού  $sp^3$ . Οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling του τριών εμπλεκόμενων ατόμων είναι F = 3,98, C = 2,55 και H = 2,20. Ο υποκαταστάτης φθόριο (– F), το οποίο τυγχάνει να είναι και το ηλεκτραρνητικότερο χημικό στοιχείο, εμφανίζει μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας σε σχέση με τον άνθρακα, γι' αυτό και ο δεσμός C – F παρουσιάζεται έντονα πολωμένος, ώστε τα άτομα φθορίου να διαδραματίζουν ρόλο αποδέκτη ηλεκτρονίων.

Αντιθέτως, ως δότες ηλεκτρονίων δρουν οι δεσμοί C – H. Όμως η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling του άνθρακα και του υδρογόνου είναι σχετικά μικρή και ο δεσμός C – H εμφανίζεται γενικά μη πολικός, ώστε να μην είναι εφικτή η μεταφορά ηλεκτρονίου εντός του  $\sigma$  δεσμού C – H από το άτομο του υδρογόνου στο άτομο του άνθρακα. Η παρεμπόδιση αίρεται μέσω του υπερσυζυγιακού φαινομένου (hyperconjugation effect), όπου ο  $\sigma$  δεσμός C – H μπορεί να δράσει ως δότης ηλεκτρονίου και να αλληλεπιδράσει με το  $\pi$  – νέφος του δεσμού C = C (εικ. 3.26).



Εικ. 3.26. Υπερσυζυγιακό φαινόμενο (hyperconjugation effect): ο  $\sigma$  δεσμός C – H δρα ως δότης ηλεκτρονίου αλληλεπιδρώντας με το  $\pi$  – νέφος του δεσμού C = C.

Στο CFH κάποιοι δότες ηλεκτρονίων (C – H) συνδέονται έμμεσα με αποδέκτες ηλεκτρονίων (C – F) μέσω μιας  $\pi$  – γέφυρας ( $\pi$  – bridge), ώστε να δημιουργούνται στο υπόστρωμα περιοχές σε τυχαία διευθέτηση που ακολουθούν το μοντέλο ενός κλασικού χρωμοφόρου μεταφοράς φορτίου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι αυτό το μοτίβο απουσιάζει τόσο από το G όσο και από το CF. Αυτή η είδους σύνδεση (Donor,  $\pi$  – bridge, Acceptor), υπό την παρουσία εξωτερικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, διευκολύνει την εσωτερική μεταφορά φορτίου μεταξύ του δότη και δέκτη μέσω της συζυγιακής γέφυρας  $sp^2$  υβριδισμού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τοπικών ισχυρών διπολικών ροπών στην επιφάνεια του τροποποιημένου γραφενίου. Μάλιστα, κατά το χρόνο διέλευσης αργών παλμών λέιζερ (ns), η αυξημένη πολωσιμότητα που εμφανίζει το CFH βασίζεται λιγότερο στον χρονικά βραδύτερο μηχανισμό του προσανατολισμού των φυλλιδίων του διασπαρμένου CFH ως προς την κατεύθυνση που επιβάλλει το ηλεκτρικό πεδίο της δέσμης και περισσότερο στην άμεση απόκριση των μικροδομών Donor,  $\pi$  – bridge, Acceptor (D –  $\pi$  – A) που περιέχει το κάθε φυλλίδιο. Λόγω της τυχαίας διευθέτησης των υποκαταστατών H και F γύρω από τις περιοχές  $sp^2$  υβριδισμού, για κάθε ένα άτομο donor κάποιο από τα περιμετρικά άτομα φθορίου της  $sp^2$  περιοχής μπορεί να διαδραματίσει ρόλο acceptor και αντίστροφα. Έτσι, υπό οποιαδήποτε κατεύθυνση και να προσπέσει η δέσμη λέιζερ στη διασπορά CFH, το ηλεκτρικό πεδίο θα συναντά διαθέσιμες προς εξαναγκασμένη ταλάντωση διπολικές ροπές, οι οποίες θα παρέχονται από τις μη αυστηρά χωροταξικά τοποθετημένες δομές D –  $\pi$  – A του φύλλου γραφενίου, με αποτέλεσμα την ισχυρή και άμεση μη γραμμική απόκριση του CFH.

Παρόμοιες βελτιώσεις της NLO απόκρισης έχουν αναφερθεί για μερικώς φθοριωμένα αρωματικά ολιγομερή<sup>[29]</sup>. Ο μικρός δε βαθμός οξειδωσης που ανιχνεύτηκε στο CFH θεωρούμε ότι δεν επηρεάζει την αυξημένη NLO συμπεριφορά του, συμπέρασμα που εξάγεται από την παρατήρηση ότι το οξειδωμένο γραφένιο GO, το οποίο βρίθεται οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων (π.χ. –OH, –O–, =O, –COOH), εμφανίζει υποδεέστερες τιμές μη γραμμικών παραμέτρων (πίνακες 3.3 – 3.4).

Εν ολίγοις, το ποσοστό φθορίωσης του CFH, μαζί με την παρουσία των διαφορετικών πολικών δεσμών που περιέχει, μπορούν να επηρεάσουν αποτελεσματικά την NLO απόκρισή του, με δυνατότητα χρήσης του σε νέα φωτονικά υλικά με προσαρμοσμένες μη γραμμικές ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Εναλλακτικά, οι μεταβολές στις ενέργειες των ηλεκτρονιακών καταστάσεων που δημιουργούν στο φύλλο γραφενίου οι ενσωματωμένες ετεροδομές γραφενίου (C–H) / φθορογραφενίου (C–F) μπορούν να επιφέρουν ενίσχυση της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης του CFH. Τέλος, δε μπορεί να αποκλεισθεί και η πιθανή ελάττωση του ενεργειακού χάσματος του CFH λόγω της ύπαρξης στις διασπορές του και ολιγοστρωματικών συσσωματωμάτων, όπου τα γειτονικά στρώματα γραφενίου έλκονται με δεσμούς υδρογόνου<sup>[28],[30]</sup>.

### 3.7 Γενικά συμπεράσματα

Παρασκευάσαμε ένα νέο παράγωγο του γραφενίου, αντίστοιχο του δισδιάστατου γραφενίου, το υδρογονωμένο φθορογραφένιο (CFH). Για την παρασκευή του CFH χρησιμοποιήθηκε φθορογραφένιο (CF) το οποίο προέκυψε δια της υγρής αποφυλλοποίησης φθορογραφίτη σε DMF με χρήση υπερήχων. Με χρήση ιόντων  $H^-$  ( $NaBH_4$ ) επήλθε μερική πυρηνόφιλη υποκατάσταση ατόμων φθορίου από άτομα υδρογόνου, καθώς και μερική αποφθορίωση του φθορογραφενίου προς σχηματισμό γραφενικών περιοχών  $sp^2$  χαρακτήρα. Η παρουσία υδρογόνου επιβεβαιώθηκε με χρήση φασματοσκοπίας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και θερμικής βαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) σε συνδυασμό με ανάλυση των εκλυόμενων αερίων σε φασματογράφο μάζας (EGA-QMS). Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι μη γραμμικές οπτικές του ιδιότητες (NLO) με την τεχνική z-scan και συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες του γραφενίου (G) και φθορογραφενίου (CF) και δευτερευόντως με αυτές του οξειδωμένου γραφενίου (GO) που παρουσιάζεται αλλού.

Οι παράμετροι NLO των CFH, CF και G προσδιορίστηκαν αρχικά κάτω από 35 ps, υπό ορατή και υπέρυθρη διέγερση με λέιζερ. Το CFH βρέθηκε ότι κατέχει τη μεγαλύτερη τιμή μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $|\chi|^{(3)}$  από τα αντίστοιχα δισδιάστατα υλικά του άνθρακα, δηλ. του G, του CF και του GO. Για δε την ορατή διέγερση παρουσίασε σημαντική αύξηση της NLO απόκρισης, μεγαλύτερη κατά μια τάξη μεγέθους από αυτή του γραφενίου. Τα δείγματα CFH, CF και G εμφάνισαν συμπεριφορά κορέσιμου απορροφητή (SA), με τα CFH και G να παρουσιάζουν συμπεριφορά αυτο-εστίασης, το δε CF απο-αυτο-εστίασης.

Η NLO απόκριση των CFH, CF και G μελετήθηκε επίσης τόσο με ορατή όσο και με υπέρυθρη διέγερση με λέιζερ 4 ns, όπου διαπιστώθηκε και για τα τρία γραφενικά υλικά ισχυρή συμπεριφορά ανάστροφα κορέσιμου απορροφητή (RSA). Μεταξύ δε αυτών, το CFH και το G εμφάνισαν συμπεριφορά αυτο-εστίασης, ενώ το CF εμφάνισε αυτο-απο-εστίαση. Όσον αφορά τη μη γραμμική επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $|\chi|^{(3)}$ , το CFH βρέθηκε να κατέχει τη μεγαλύτερη τιμή  $|\chi|^{(3)}$ , σε σύγκριση με τα CF, G και GO. Ειδικότερα για τη διέγερση υπέρυθρων, η επιδεκτικότητα  $|\chi|^{(3)}$  του CFH σημείωσε δραματική αύξηση, επιδεικνύοντας την τιμή  $3 \cdot 10^{-9}$  esu, δηλαδή 1 έως 2 τάξεις μεγέθους από αυτές άλλων γραφενικών υλικών στις ίδιες συνθήκες. Εξ όσων γνωρίζουμε, η ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $|\chi|^{(3)}$  που επέδειξε το CFH στην υπέρυθρη

ακτινοβολία σε παλμούς ns είναι εκ των μεγαλύτερων NLO τιμών που έχουν αναφερθεί για τα νανοϋλικά άνθρακα, αν αναλογιστεί κανείς ότι αυτά επιδεικνύουν τιμές  $|\chi|^{(3)}$  που κυμαίνονται σε τάξεις μεγέθους από  $10^{-13}$  έως  $10^{-11}$  esu. Γι' αυτό και το υδρογονωμένο φθορογραφένιο τίθεται ως υποψήφιο υλικό για εφαρμογές λέιζερ, όπως π.χ. ως οπτικός περιοριστής υπέρυθρης ακτινοβολίας λέιζερ σε παλμούς ns.

Πιθανολογούμε ότι η σημαντική NLO απόκριση που επέδειξε το CFH σε σχέση με τα G, CF και GO οφείλεται στις διαφορετικής πολικότητας λειτουργικές ομάδες που περιέχει. Συγκεκριμένα, οι δεσμοί C – H λειτουργούν ως δότες (donors) ηλεκτρονίων και βρίσκονται σε έμμεση επαφή με τους δεσμούς C–F, που δρουν ως δέκτες (acceptors) ηλεκτρονίων, διαμέσου των περιοχών  $sp^2$  υβριδισμού, οι οποίες λειτουργούν ως συνδετική γέφυρα διευκολύνοντας τη μεταφορά φορτίου. Οι διατάξεις τύπου donor – π γέφυρα – acceptor του γραφενικού υποστρώματος παρέχουν στο υλικό πληθώρα διπολικών ροπών, ώστε το CFH να εμφανίζει αξιοσημείωτη μη γραμμική οπτική απόκριση.

Τα παραπάνω ευρήματα προσθέτουν σημαντικές νέες γνώσεις σχετικά με την NLO απόκριση των παραγώγων του γραφενίου, σε σχέση με το είδος της λειτουργικής ομάδας και το ποσοστό τροποποίησης (φθορίωσης και υδρογόνωσης) που υφίσταται το γραφενικό υπόστρωμα. Σχετικά με το CFH, περαιτέρω έρευνα που θα μελετά τη σχέση της NLO απόκρισης του υλικού συναρτήσει του βαθμού φθορίωσης και υδρογόνωσης, θα αποκαλύψει τον ακριβή ρόλο που διαδραματίζουν τα άτομα F και H, δίνοντας τη δυνατότητα παρασκευής υδρογονωμένου φθορογραφενίου με ακόμη πιο βελτιωμένη μη γραμμική συμπεριφορά για χρήση σε φωτονικές και οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές.

Προβλέπουμε δε ότι η μερική υποκατάσταση / αναγωγή του φθορογραφενίου από πυρηνόφιλα που είναι πιο ισχυροί δότες ηλεκτρονίων από το υδρογόνο (π.χ. αλκυλοθειόλες, θειοφαινόλες, αλκυλαμίνες), θα ανοίξει το δρόμο για το σχεδιασμό μιας ευρύτερης κατηγορίας δισδιάστατων γραφενικών υλικών, όπου οι σχηματιζόμενες αρωματικές περιοχές θα διαδραματίζουν το ρόλο της  $sp^2$  γέφυρας και οι υπολειπόμενοι δεσμοί C – F το ρόλο του δέκτη ηλεκτρονίων, ώστε η δημιουργία πάνω στο τροποποιημένο υπόστρωμα του φθορογραφενίου μικροπεριοχών που ακολουθούν το μοντέλο ενός κλασικού χρωμοφόρου μεταφοράς φορτίου θα ενισχύει περαιτέρω την NLO απόκριση.

## Βιβλιογραφία

1. Schafer, R.A., et al., *On the way to graphane-pronounced fluorescence of polyhydrogenated graphene*. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013. 52(2): p. 754-7.
2. Subrahmanyam, K.S., et al., *Chemical storage of hydrogen in few-layer graphene*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011. 108(7): p. 2674.
3. Amini, M.N., et al., *Graphane- and Fluorographene-Based Quantum Dots*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(31): p. 16242-16247.
4. Beverina, L. and G.A. Pagani,  *$\pi$ -Conjugated Zwitterions as Paradigm of Donor-Acceptor Building Blocks in Organic-Based Materials*. *Accounts of Chemical Research*, 2014. 47(2): p. 319-329.
5. Cai, C., et al., *Donor-Acceptor-Substituted Phenylethenyl Bithiophenes: Highly Efficient and Stable Nonlinear Optical Chromophores*. *Organic Letters*, 1999. 1(11): p. 1847-1849.
6. Liaros, N., et al., *Fluoro-graphene: nonlinear optical properties*. *Optics Express*, 2013. 21(18): p. 21027-21038.
7. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science*, 2004. 306(5696): p. 666.
8. Tuček, J., et al., *Room temperature organic magnets derived from  $sp^3$  functionalized graphene*. *Nature Communications*, 2017. 8: p. 14525.
9. Sun, C., et al., *Solvothermally exfoliated fluorographene for high-performance lithium primary batteries*. *Nanoscale*, 2014. 6(5): p. 2634-2641.
10. Mazánek, V., et al., *Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene*. *Nanoscale*, 2015. 7(32): p. 13646-13655.
11. Wang, Y., et al., *Fluorinated graphene for promoting neuro-induction of stem cells*. *Adv Mater*, 2012. 24(31): p. 4285-90.
12. Luo, Z., et al., *Thickness-Dependent Reversible Hydrogenation of Graphene Layers*. *ACS Nano*, 2009. 3(7): p. 1781-1788.
13. Al-Ajlony, A.-M.B., et al., *Carbon contamination and oxidation of Au surfaces under extreme ultraviolet radiation: An x-ray photoelectron spectroscopy study*. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012. 30(4): p. 041603.
14. Shirasaki, T., et al., *Fluorination of carbon blacks: an X-ray photoelectron spectroscopy study*. *Carbon*, 1999. 37(12): p. 1891-1900.
15. Pumera, M. and C.H.A. Wong, *Graphane and hydrogenated graphene*. *Chemical Society Reviews*, 2013. 42(14): p. 5987-5995.
16. Bourlinos, A.B., et al., *Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids*. *Langmuir*, 2003. 19(15): p. 6050-6055.
17. Liaros, N., et al., *Fluorographene: nonlinear optical properties*. *Optics Express*, 2013. 21(18): p. 21027-21038.
18. Κουρής, Σ., *Φυσική των λέιζερ*. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράμματα και Βοηθήματα. Kallipos publications, 2015: p. 445.
19. Jackson, J.D., *Classical Electrodynamics*. Third Edition, John Wiley and Sons, 1999.
20. Boyd, R.W., *Nonlinear Optics*. Academic Press 2002: p. 576.
21. Wang, J., et al., *Z-scan analytical theory for material with saturable absorption and two-photon absorption*. *Optics Communications*, 2010. 283(18): p. 3525-3528.

22. Sutherland, L.R., *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker, 2003. Second Edition.
23. Mie, G., *Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions*. *Annalen der Physik*, 1908. 330(3): p. 377-445.
24. Παπαδάκης, Ι., *Μη γραμμική οπτική απόκριση γραφενίου και παραγώγων του*. Πάτρα 2017.
25. B. Bourlinos, A., et al., *Water dispersible functionalized graphene fluoride with significant nonlinear optical response*. Vol. 543. 2012. 101–105.
26. Liaros, N., et al., *Nonlinear Optical Properties and Broadband Optical Power Limiting Action of Graphene Oxide Colloids*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013. 117(13): p. 6842-6850.
27. Liu, H.Y., et al., *Electronic and Magnetic Properties of Fluorinated Graphene with Different Coverage of Fluorine*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(34): p. 18193-18201.
28. Li, Y., F. Li, and Z. Chen, *Graphane/Fluorographene Bilayer: Considerable C–H...F–C Hydrogen Bonding and Effective Band Structure Engineering*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(27): p. 11269-11275.
29. Martinelli, C., et al., *Synthetic Aspects and Electro-Optical Properties of Fluorinated Arylenevinylenes for Luminescence and Photovoltaics*. *Materials (Basel)*, 2013. 6(4): p. 1205-1236.
30. Li, Y., B.A. Pantoja, and Z. Chen, *Self-Modulated Band Structure Engineering in C4F Nanosheets: First-Principles Insights*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2014. 10(3): p. 1265-1271.



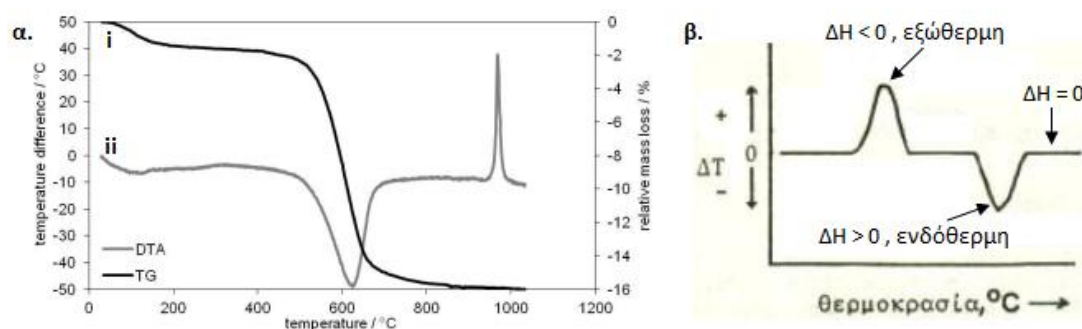
## ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Για τον δομικό χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων των παραγώγων του φθορογραφενίου χρησιμοποιήσαμε βασικές πειραματικές τεχνικές, οι αρχές λειτουργίας των οποίων περιγράφονται συνοπτικά στη συνέχεια.

### 4.1 Θερμική ανάλυση

Η μέθοδος θερμικής ανάλυσης είναι μια πειραματική τεχνική όπου μελετάται κάποια φυσική ιδιότητα της ουσίας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, όταν η τελευταία μεταβάλλεται με συγκεκριμένο ρυθμό.

Η βασικότερη μέθοδος θερμικής ανάλυσης είναι η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA–Thermal Gravimetric Analysis), όπου καταγράφεται η μεταβολή της μάζας ενός υλικού κατά τη θέρμανση ή την ψύξη του, σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, συναρτήσει της θερμοκρασίας (μεταβάλλεται συνήθως γραμμικά με το χρόνο) ή συναρτήσει του χρόνου υπό σταθερή θερμοκρασία. Η συσκευή που χρησιμοποιείται για θερμοσταθμική ανάλυση αποτελείται από έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό όπου μετριέται συνεχώς η μάζα της ουσίας, έναν φούρνο για την επίτευξη των απαραίτητων θερμοκρασιών, ένα σύστημα που εξασφαλίζει ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (αδρανή ή δραστική) και έναν καταγραφέα / μικροϋπολογιστή όπου οπτικοποιείται η πληροφορία. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι το θερμογράφημα (thermogram), όπου αναπαρίσταται διαγραμματικά η μεταβολή της μάζας της ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (ή του χρόνου) (εικ. 4.1-α, διάγραμμα i) και χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού.



Εικ. 4.1. α) Θερμογραφήματα καολινίτη  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ : i) θερμοσταθμικής ανάλυσης TGA, ii) διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA, β) θεωρητικό διάγραμμα διαφορικής θερμικής ανάλυσης DTA.

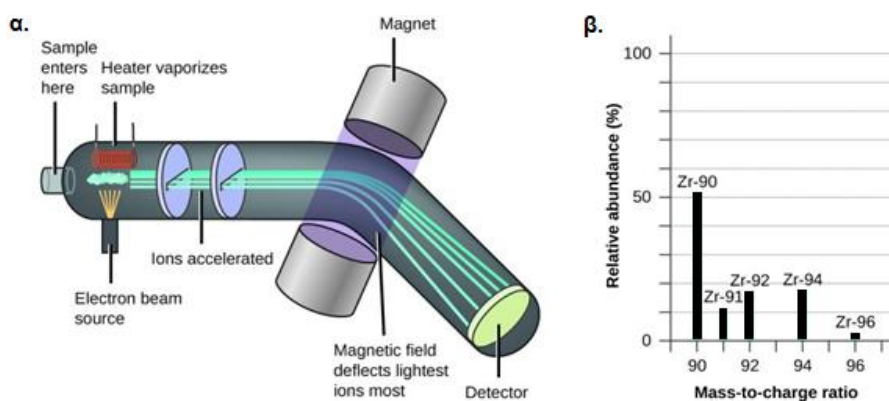
Μια δεύτερη τεχνική θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA – Differential Thermal Analysis), κατά την οποία δεν καταγράφονται μεταβολές της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, αλλά μεταβολές της ενθαλπίας του δείγματος ( $\Delta H$ ), δηλ. πληροφορίες που σχετίζονται με την έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας από το δείγμα. Το δείγμα (sample) θερμαίνεται ταυτόχρονα με μια ουσία αναφοράς (report), η οποία επιδεικνύει μεγάλη θερμική σταθερότητα, και καταγράφεται η διαφορά θερμοκρασίας τους. Η θερμοκρασία του υλικού αναφοράς  $T_r$  ακολουθεί το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας που δημιουργεί ο φούρνος της συσκευής, ενώ του δείγματος  $T_s$ , εάν εμφανίζεται θερμικά ασταθές, μπορεί να αυξομειώνεται λόγω υφιστάμενων ενδόθερμων ή εξώθερμων μεταβολών. Η διαφορά  $\Delta T = T_r - T_s$  μεταξύ της θερμοκρασίας του υλικού αναφοράς και αυτής του δείγματος καταγράφεται και σχεδιάζεται η γραφική παράσταση  $\Delta T$  ως προς τη θερμοκρασία του φούρνου (θερμογράφημα DTA) (εικ. 4.1-α, διάγραμμα ii). Όταν η διαφορά θερμοκρασίας του δείγματος και του υλικού αναφοράς είναι  $\Delta T = 0$  η καμπύλη εμφανίζεται οριζόντια (εικ. 4.1-β). Όταν  $\Delta T > 0$  ( $T_r > T_s$ ), η θερμοκρασία του δείγματος υπολείπεται σε ρυθμό αύξησης σε σχέση με τη θερμοκρασία του υλικού αναφοράς, διότι το δείγμα αποβάλλει μέρος της προσφερόμενης θερμότητας λόγω συμμετοχής του σε εξώθερμη διαδικασία. Σε αυτή την περίπτωση η καμπύλη DTA στο αντίστοιχο διάγραμμα εμφανίζει μέγιστο. Ενώ όταν  $\Delta T < 0$  ( $T_r < T_s$ ), το δείγμα υπόκειται σε ενδόθερμη διαδικασία και το γράφημα παρουσιάζει ελάχιστο.

Οι δύο θερμικές αναλύσεις TGA και DTA συνδυάζονται ώστε οι πληροφορίες που λαμβάνονται να αλληλοσυμπληρώνονται. Παραδείγματος χάρη, στην εικόνα 4.1-α (διάγραμμα i) παρουσιάζεται το θερμογράφημα TGA του ενυδατωμένου ορυκτού καολινίτη<sup>[1]</sup> [υδροξυλιωμένο οξείδιο του πυριτίου και αργιλίου:  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ]. Στο θερμοκρασιακό εύρος 400 – 650 °C παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας, όπου σύμφωνα με το διάγραμμα DTA (διάγραμμα ii) οφείλεται σε έντονα ενδόθερμη μεταβολή (κορυφή με ελάχιστο), π.χ. αφυδροξυλίωση του ορυκτού. Επίσης, στους 950 °C, ενώ στο διάγραμμα TGA δεν παρατηρείται καμία μεταβολή της μάζας του δείγματος, εν τούτοις απ' το θερμογράφημα DTA εξάγεται σημαντική πληροφορία, αποτέλεσμα της εμφάνισης έντονης κορυφής που παραπέμπει σε εξώθερμη διαδικασία. Η αιτία αποβολής της θερμότητας οφείλεται σε αναδιάταξη των ατόμων

της δομής του καολινίτη προς σχηματισμό νέας κρυσταλλικής φάσης (σπινέλιο του αλουμινίου πυριτίου ή γ – αλουμίνιας).

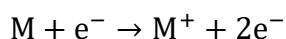
## 4.2 Φασματομετρία μάζας (MS)

Για την εξαγωγή ποσοτικών αναλύσεων, η ακρίβεια και η ευαισθησία της θερμικής ανάλυσης είναι πολύ μικρή, γι' αυτό πρέπει να συμπληρώνεται με άλλες τεχνικές χαρακτηρισμού. Ένας αξιόπιστος συνδυασμός είναι η ανάλυση των εκλυόμενων αερίων που προέρχονται από τη θερμική επεξεργασία ενός δείγματος (Evolved Gas Analysis – EGA), μέσω υπέρυθρης φασματομετρίας (IR) (§ 4.7) ή μέσω φασματομετρίας μάζας (Mass Spectrometry – MS).



Εικ. 4.2. α) Σχηματική αναπαράσταση φασματογράφου μάζας, β) φάσμα μάζας του χημικού στοιχείου ζιρκονίου (Zr).

Η φασματομετρία μάζας<sup>[2]</sup> είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων μέσω της μέτρησης των μοριακών μαζών τους. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση μας, τα αέρια που εκλύονται από τη θερμική ανάλυση εισάγονται σε φασματογράφο μάζας που βρίσκεται σε σύστημα κενού (εικ. 4.2-α). Στον χώρο εισόδου δημιουργείται δέσμη ηλεκτρονίων, με θερμιονική εκπομπή νήματος βολφραμίου ή ρηνίου, και επιταχυνόμενη από ομογενές ηλεκτρικό πεδίο (70 V) προσπίπτει στα μόρια του εισαγόμενου αερίου με στόχο τον ιονισμό τους. Τα φορτισμένα σωματίδια που σχηματίζονται είναι θετικά ιόντα που προέρχονται κυρίως από την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου, όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στην επόμενη αντίδραση:



όπου  $M^{+}$  είναι το μοριακό ιόν που δημιουργήθηκε, έχοντας ίδιο μοριακό βάρος MB

με το μητρικό ουδέτερο μόριο  $M$  (η μάζα του αποβαλλόμενου ηλεκτρονίου είναι αμελητέα σε σχέση με τη μάζα του ατόμου,  $m_{\text{proton}} \approx 1836 m_{\text{electron}}$ ).

Το ιόν  $M^+$  έχει μάζα  $m$  και φορτίο  $q = ze$ , όπου  $z$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απομακρύνονται (συνήθως  $z = 1$ ). Στη συνέχεια τα ιόντα επιταχύνονται από ομογενές ηλεκτρικό πεδίο διαφοράς δυναμικού  $V$ , αποκτώντας ταχύτητα  $u$ , η οποία δίνεται από την επόμενη σχέση διατήρησης της ενέργειας:

$$q \cdot V = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2 \rightarrow z \cdot e \cdot V = \frac{1}{2} \cdot m \cdot u^2$$

Εν συνεχεία τα ιόντα εισάγονται με ταχύτητα  $u$  κάθετα στις δυναμικές γραμμές ομογενούς μαγνητικού πεδίου έντασης  $B$ , όπου δέχονται δύναμη Lorentz  $F_L$  μέτρου:

$$F_L = q \cdot u \cdot B \rightarrow F_L = z \cdot e \cdot u \cdot B$$

Η δύναμη Lorentz έχει κατεύθυνση κάθετη στην ταχύτητα  $u$  των ιόντων και διαδραματίζει ρόλο κεντρομόλου δύναμης, εξαναγκάζοντας το ιόν να κινηθεί σε κυκλική τροχιά ακτίνας  $r$ . Το μέτρο της κεντρομόλου δύναμης Lorentz είναι:

$$F_L = \frac{m \cdot u^2}{r}$$

Συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις προκύπτει ο λόγος της μάζας του ιόντος με το φορτίο του:

$$\frac{m}{z \cdot e} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot V}$$

Η μάζα ενός ιόντος ισούται με  $m = MB / N_A$ , όπου  $N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro, οπότε η προηγούμενη σχέση μετασχηματίζεται στο λόγο του μοριακού βάρους  $MB$  του ιόντος προς τον αριθμό  $z$  του πλεονάσματος θετικών φορτίων  $e$  που περιέχει:

$$\frac{MB}{z} = \frac{B^2 \cdot e \cdot r^2}{2 \cdot V \cdot N_A}$$

Εφόσον η πλειονότητα των ιόντων αποκτούν φορτίο  $q = +e$  ( $z = 1$ ), η προηγούμενη σχέση δίνει έμμεσα το μοριακό βάρος  $MB$  του ιόντος καθώς και του μητρικού ατόμου.

Τα ιόντα διαγράφοντας τμήμα κυκλικής τροχιάς προσπίπτουν σε ανιχνευτή. Υπολογίζοντας την ακτίνα της τροχιάς τους  $r$ , σε συνδυασμό με το δυναμικό του ηλεκτρικού πεδίου  $V$  και την ένταση του μαγνητικού πεδίου  $B$ , το σύστημα καταγραφής δίνει τον λόγο  $MB / z$  και άρα το μοριακό βάρος του εισαγόμενου αερίου. Στο φάσμα που εξάγεται υπάρχουν ταινίες που σχετίζονται με τα μοριακά βάρη των ιόντων που δημιουργήθηκαν, η ένταση των οποίων είναι ανάλογη της

συγκέντρωσης των διαφορετικών ιόντων στο δείγμα. Μερικές ταινίες, αν και αναπαριστούν ίδια άτομα ή ίδιες μοριακές δομές, εμφανίζουν διαφορετικό μοριακό βάρος λόγω της φυσικής ισοτοπικής σχέσης των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή. Παραδείγματος χάρη, στην εικόνα 4.2-β παρουσιάζεται το φάσμα μάζας του χημικού στοιχείου ζirkονίου (Zr). Οι λόγοι  $m / z$  : 90, 91, 92, 94 και 96 που ανιχνεύτηκαν αντιστοιχούν στα διαφορετικά ατομικά βάρη των ισοτόπων του χημικού στοιχείου Zr, ενώ το ύψος των γραμμών απεικονίζει τη σχετική αφθονία τους στο δείγμα, η οποία μάλιστα προσεγγίζει τη φυσική αφθονία των ισοτόπων του ζirkονίου ( $^{90}\text{Zr} - 51,45 \%$ ,  $^{91}\text{Zr} - 11,22 \%$ ,  $^{92}\text{Zr} - 17,15 \%$ ,  $^{94}\text{Zr} - 17,38 \%$ ,  $^{95}\text{Zr} - 2,80 \%$ ).

### 4.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Στην οπτική μικροσκοπία επιτυγχάνεται παρατήρηση των αντικειμένων με τη βοήθεια του φωτός. Εφόσον η ορατή ακτινοβολία κυμαίνεται σε μήκη κύματος μεταξύ 200 – 700 nm, η ελάχιστη απόσταση που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm (0,2  $\mu\text{m}$ ).

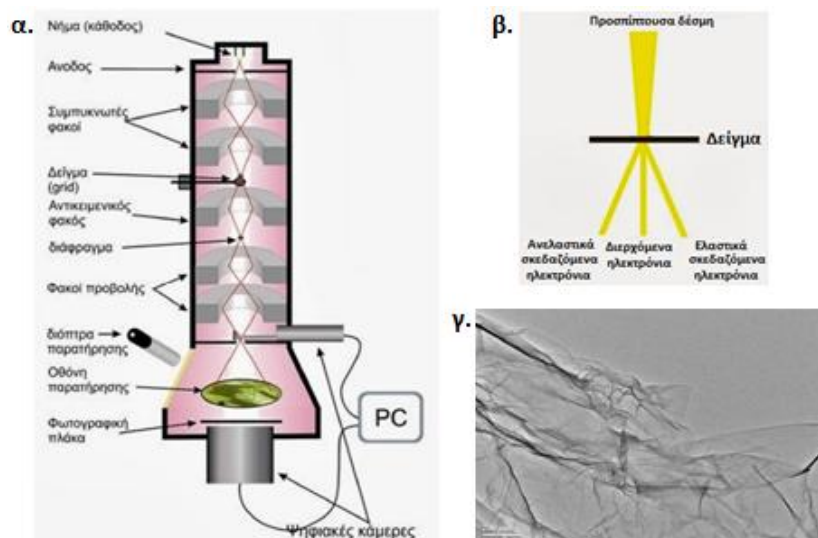
Με χρήση όμως ηλεκτρονικής μικροσκοπίας η διακριτική ικανότητα αυξάνεται περισσότερο από 1000 φορές σε σχέση με αυτή των οπτικών μικροσκοπίων, φθάνοντας σε τάξεις μεγέθους 1 nm. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούν για την παρατήρηση της ύλης δέσμες ηλεκτρονίων. Βάσει του κυματοσωματιδιακού δυϊσμού που εμφανίζουν όλα τα θεμελιώδη σωματίδια, τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται και σαν κύματα, οπότε ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας  $E$  και ορμής  $p$  εμφανίζει μήκος κύματος  $\lambda$  που δίνεται από την εξίσωση De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h \cdot c}{E}$$

όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck και  $c$  η ταχύτητα του φωτός στο κενό. Όσο μάλιστα αυξάνεται η ενέργεια των ηλεκτρονίων  $E$  τόσο μειώνεται το μήκος κύματος  $\lambda$  αυτών, ιδιότητα που εκμεταλλεύεται η ηλεκτρονική μικροσκοπία για την επίτευξη υπέρμετρης αύξησης της διακριτικής ικανότητας των παρατηρησιακών συσκευών του μικρόκοσμου.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης TEM (Transmission Electron Microscopy) (εικ. 4.3-α) παρέχει διακριτική ικανότητα  $\sim 1$  nm. Αποτελείται<sup>[3]</sup> από δύο βασικά τμήματα

που βρίσκονται σε υψηλό κενό, ώστε η κίνηση των ηλεκτρονίων να μην επηρεάζεται από συγκρούσεις με μόρια του αέρα. Στο πρώτο εξ αυτών παράγεται η δέσμη ηλεκτρονίων με θερμιονική εκπομπή, επιταχύνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού πεδίου (60 – 1000 kV) και εστιάζεται με χρήση ηλεκτρομαγνητικών φακών σε πολύ μικρή επιφάνεια (π.χ. κόκκος δείγματος). Το δεύτερο τμήμα είναι ο θάλαμος δοκιμών και ανιχνευτών. Σε αυτό το τμήμα η εστιασμένη δέσμη προσπίπτει στο δείγμα και αν είναι σχετικά λεπτό (< 100 – 200 nm) το διαπερνά. Κατά τη διέλευσή της από το δείγμα, μερικά ηλεκτρόνια της δέσμης δεν αλληλεπιδρούν μαζί του και διέρχονται χωρίς να εκτραπούν, ενώ άλλα εξέρχονται σκεδαζόμενα ελαστικά ή ανελαστικά (εικ. 4.3-β). Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια προσπίπτουν σε ανιχνευτές, όπου οι αποτυπώσεις των συγκρούσεων οπτικοποιούνται από υπολογιστικό σύστημα, παρέχοντας απεικονίσεις υψηλής ευκρίνειας. Οι ελαστικές σκεδάσεις δημιουργούν φαινόμενα συμβολής απ' τα οποία εξάγεται πληροφορία για τη γεωμετρική δομή του δείγματος (εικ. 4.3-γ), ενώ από τις ανελαστικές σκεδάσεις, βάσει της εναπομείνουσας ενέργειας των διερχομένων ηλεκτρονίων, μελετάται η αιτία της εκτροπής τους σε σχέση με τη μορφή της ηλεκτρονιακής δομής των ατόμων του υλικού, ώστε η πληροφορία που εξάγεται να αποτυπώνει τη χημική ανάλυση του δείγματος.



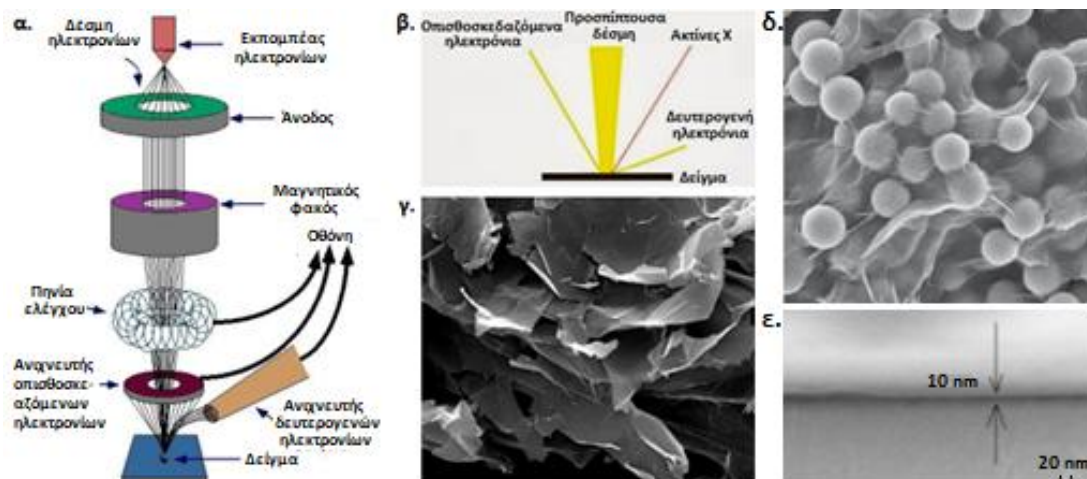
Εικ. 4.3. α) Σχηματική αναπαράσταση οργάνου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM, β) τμήμα της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων διαπερνά το δείγμα μη αποκλίνοντας, το δε υπόλοιπο ποσοστό αυτής διέρχεται σκεδαζόμενο είτε ελαστικά είτε ανελαστικά, γ) απεικόνιση μονοστρωματικού γραφενίου με μικροσκοπία TEM όπου διακρίνεται ο μεγάλος βαθμός διαφάνειας καθώς και οι ρυτιδώσεις που εμφανίζει.

#### 4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM (Scanning Electron Microscopy) μελετώνται παχύτερα δείγματα (τάξεως  $\mu\text{m}$ ) από αυτά που παρατηρούνται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης TEM, με αποτέλεσμα η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων να μη τα διαπερνά, αλλά ένα μέρος της να επανεκπέμπεται προς τα πίσω. Η διάταξη του οργάνου SEM<sup>[4]</sup> μέχρι το σημείο που βρίσκεται το δείγμα μοιάζει με αυτή του μικροσκοπίου TEM, με τη διαφορά ότι οι ταχύτητες των ηλεκτρονίων δεν επιβάλλεται πλέον να είναι αυξημένες, γι' αυτό και επιταχύνονται από ασθενέστερα ηλεκτρικά πεδία (1 – 30kV). Εφόσον όμως τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν προς τα πίσω, το σύστημα ανίχνευσης του οργάνου βρίσκεται από την πλευρά που εκκινεί η προσπίπτουσα δέσμη (εικ. 4.4-α).

Η αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα παράγει πληθώρα εκπομπών (εικ. 4.4-β), οι κυριότερες των οποίων είναι οι επόμενες τρεις:

Η πρώτη εκπομπή αφορά τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, δηλ. τα ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης που σκεδάζονται από άτομα του δείγματος και επιστρέφουν προς τα πίσω προς όλες τις διευθύνσεις. Η ενέργειά τους είναι μικρότερη (ανελαστική σκέδαση) ή και ίση (ελαστική σκέδαση) με την αρχική. Όταν το δείγμα αποτελείται από άτομα με μικρό ατομικό αριθμό, τα προσπίπτοντα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ασθενώς εκτρεπόμενα με μικρές γωνίες απόκλισης, με αποτέλεσμα να μην εξέρχονται άμεσα, αλλά να διεισδύουν βαθύτερα στο υλικό εμπλεκόμενα σε περισσότερες σκεδάσεις, όπου εντέλει όσα δεν απορροφηθούν να εξέρχονται με μειωμένες τιμές ενέργειας. Αντίθετα όταν το δείγμα περιέχει άτομα μεγάλου ατομικού αριθμού, τα ηλεκτρόνια της δέσμης εκτρέπονται ισχυρότερα και εξέρχονται χωρίς να έχουν απολέσει μεγάλο ποσοστό της κινητικής τους ενέργειας. Απ' το σύνολο των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης, οπισθοσκεδαάζεται ένα μικρό ποσοστό (~6 %) εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων με άτομα του δείγματος μικρού ατομικού αριθμού και ένα μεγαλύτερο ποσοστό (~50 %) λόγω των σκεδάσεων με τα βαρύτερα άτομα του δοκιμίου. Η διαφοροποίηση των ποσοστών αυτών έχει ως αποτέλεσμα οι βαρύτερες φάσεις του δείγματος να απεικονίζονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες και έτσι να εξάγονται πληροφορίες της ατομικής δομής του δείγματος σε βάθος μέχρι και μερικά  $\mu\text{m}$ .



Εικ. 4.4. α) Σχηματική αναπαράσταση οργάνου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM, β) η αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης με το δείγμα παράγει πληθώρα εκπομπών, γ) απεικόνιση πολυστρωματικού γραφενίου (graphene nanoribbons) με μικροσκοπία SEM, δ) εικόνα SEM μικροσκοπίας νανοσωματιδίων  $Fe_2O_3$  περιτυλιγμένων με οξύδιο του γραφενίου, ε) υμένιο  $NiO$  σε υπόστρωμα  $Si/SiO_2$  όπου με SEM μικροσκοπία μετριέται το πάχος του.

Η δεύτερη εκπομπή συμπεριλαμβάνει τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Όταν τα πρωτογενή ηλεκτρόνια της προσπίπτουσας δέσμης εισέρχονται στο υλικό, ιονίζουν κάποια άτομα, με αποτέλεσμα να παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία, αν δεν απορροφηθούν, εξέρχονται με μικρές τιμές κινητικής ενέργειας ( $< 50$  eV). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται συνήθως από τα επιφανειακά άτομα του δείγματος, όπου ανάλογα με την ενέργεια που εξέρχονται καθορίζουν το βάθος των ενεργειακών ηλεκτρονιακών επιπέδων των ατόμων απ' τα οποία διέφυγαν. Έτσι μπορεί να κωδικοποιηθεί η σύσταση της επιφάνειας του δείγματος και η απεικόνιση της δομής της (εικ. 4.4-γ,δ).

Και τρίτον, μετά την απομάκρυνση των δευτερογενών ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος, ηλεκτρόνια ανώτερων ενεργειακών σταθμών των διεγερμένων ατόμων αποδιεγείρονται για να καλύψουν τις κενές θέσεις που δημιουργήθηκαν σε κατώτερες ενεργειακές στιβάδες, με αποτέλεσμα να εκπέμπεται το πλεόνασμα της ενέργειας με τη μορφή ακτίνων X. Αυτές οι ακτίνες είναι χαρακτηριστικές των ατόμων από τα οποία προέρχονται, και έτσι με την ανίχνευσή τους μπορούμε να ακτινογραφήσουμε την επιφάνεια του υλικού, γνωρίζοντας τη χωρική και ποσοτική κατανομή των δομικών του μονάδων.

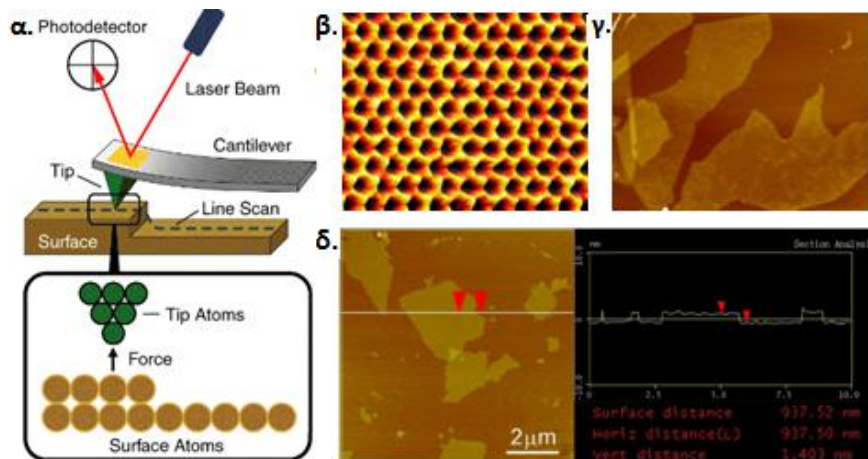
Η μικροσκοπία SEM χρησιμοποιείται επίσης και για τη μέτρηση του πάχους λεπτών υμενίων ή νανοσωματιδίων που έχουν εναποτεθεί πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα, μέσω της απεικόνισης της πλάγιας όψης των υλικών (εικ. 4.4-ε).



Τα δοκίμια που εξετάζονται στην ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM και TEM πρέπει να είναι αγωγίμα για να μπορεί να διεισδύει στο εσωτερικό τους το ρεύμα της δέσμης, ειδάλλως θα συσσωρεύεται αρνητικό φορτίο στην επιφάνειά τους απωθώντας την προσπίπτουσα δέσμη, και δεύτερον, να αντέχουν στις συνθήκες κενού που επικρατούν στο εσωτερικό του οργάνου. Άρα δείγματα αγωγίμα και στερεά μπορούν να μελετώνται άμεσα. Για τα υπόλοιπα υλικά έχουν βρεθεί διάφορες ειδικές τεχνικές προπαρασκευής τους, όπως π.χ. η επιφανειακή επιμετάλλωση των δοκιμίων – μονωτών με χρυσό ή πλατίνα.

#### 4.5 Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης AFM (Atomic Force Microscopy)<sup>[5]</sup> είναι ένα όργανο μικροσκοπίας σάρωσης μιας επιφάνειας με ακίδα, διακριτικής ικανότητας από μερικά μm έως ολίγα Å (εικ. 4.5-β,γ). Πλεονεκτεί, από άλλες αντίστοιχου τύπου οργανολογίες, στο ότι μπορούν να μελετηθούν εκτός από αγωγίμα υλικά και μονωτές, καθώς και γιατί εξάγει απεικονίσεις τρισδιάστατης μορφολογίας και λειτουργεί και σε υδάτινο περιβάλλον. Το βασικό του μειονέκτημα είναι η μικρή ταχύτητα σάρωσης και γι' αυτό χρειάζεται μερικά λεπτά για τη μελέτη ενός δείγματος.



Εικ. 4.5. α) Σχηματική αναπαράσταση οργάνου μικροσκοπίας ατομικής δύναμης AFM, β) απεικόνιση φύλλου γραφενίου με μικροσκοπία AFM υψηλής ανάλυσης, όπου διακρίνονται οι βενζολικοί δακτύλιοι του πλέγματος, γ) απεικόνιση μικροσκοπίας AFM φύλλων γραφενίου, δ) απεικόνιση μικροσκοπίας AFM φύλλων οξειδίου του γραφενίου και μέτρηση του πάχους αυτών (1,4 nm μεταξύ των κόκκινων ενδείξεων).

Στηρίζεται στη σάρωση που εκτελεί μια λεπτή ακίδα (ακτίνας ~ 20 nm, κεραμική ή από ημιαγωγίμο υλικό) πάνω σε μια επιφάνεια (εικ. 4.5-α), κατά τον ίδιο περίπου

τρόπο που η βελόνα ενός πικάπ κινείται στις αυλακώσεις ενός δίσκου βινυλίου. Η ακίδα είναι συνδεδεμένη στην άκρη ενός μοχλού, στερεωμένου στο άλλο του άκρο, ώστε να μπορεί να ταλαντώνεται όπως ένας βατήρας καταδύσεων. Η απόσταση της ακίδας με την επιφάνεια πρέπει να διατηρείται σταθερή, οπότε κατά τη σάρωση η ακίδα ανεβοκατεβαίνει ακολουθώντας το ανάγλυφο της δομής. Στο πίσω μέρος της ακίδας προσπίπτει δέσμη λέιζερ και ανακλάται προς κάποιον καταγραφέα. Λόγω των κινήσεων της ακίδας, η δέσμη λέιζερ τη συναντά κάθε φορά και σε διαφορετική θέση, με αποτέλεσμα η γωνία ανάκλασης να αλλάζει και η καταγραφή της διαφορετικής διεύθυνσης της ανακλώμενης δέσμης να δίνει τη μορφολογία της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες.

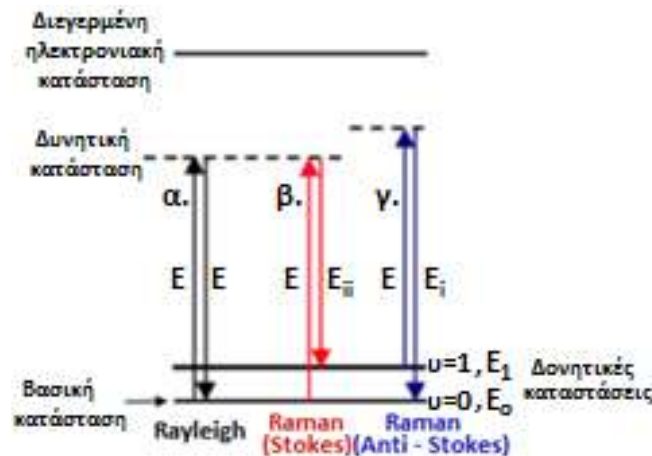
Η διακριτική ικανότητα του οργάνου εξαρτάται από τις δυνατότητες της ακίδας και των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων των συσκευών καταγραφής. Τα περισσότερα όργανα AFM λειτουργούν με ακίδα που δεν έρχεται σε επαφή με το δείγμα, απωθούμενη από αυτό συνήθως μέσω δυνάμεων Van der Waals (αλλά και ηλεκτροστατικές ή μαγνητικές), αλλά υπάρχουν και συστήματα όπου η ακίδα εφάπτεται πάνω στο υπό εξέταση υλικό μετρώντας δυνάμεις επαφής. Η μικροσκοπία AFM, εκτός του ότι παρέχει υψηλής ευκρίνειας απεικονίσεις, χρησιμοποιείται και για τη μέτρηση του πάχους δειγμάτων (τοποθετημένων στο επίπεδο  $x-y$ ) μέσω της καταγραφής της υψομετρικής διαφοράς που εμφανίζει η επιφάνεια του δείγματος κατά την κίνηση της ακίδας σε επίπεδο κάθετο ( $x-z$ ) στην επιφάνεια (εικ. 4.5-δ).

#### **4.6 Φασματοσκοπία Raman**

Η συγκεκριμένη τεχνική είναι εξειδικευμένη φασματοσκοπική μέθοδος η οποία αποσκοπεί στην εξαγωγή πληροφοριών σχετικών με τον τρόπο σύνδεσης των ατόμων σε μοριακές δομές. Σχετίζεται με την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, όπου, όταν ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα δείγμα, ένα ποσοστό αυτής ανακλάται, ένα ποσοστό της απορροφάται και μετατρέπεται σε θερμότητα ή επανεκπέμπεται μέσω φωτοφωτάγειας (φθορισμού ή φωσφορισμού), ένα τμήμα της ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα ανεπηρέαστα, και ένα ποσοστό της σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται αποκλειστικά στα σκεδαζόμενα φωτόνια.

Σκέδαση είναι το φαινόμενο όπου φωτόνιο συχνότητας  $f$  προσπίπτει σε άτομο ή μόριο και απορροφάται από αυτό, διεγείροντάς το στη συνέχεια όχι σε επιτρεπόμενη ηλεκτρονική ενεργειακή κατάσταση, αλλά σε ενδιάμεση απαγορευμένη διεγερμένη κατάσταση. Εκεί ο χρόνος παραμονής του ηλεκτρονίου είναι πολύ μικρός ( $\sim 10^{-14}$  sec, ενώ σε επιτρεπόμενη ενεργειακή κατάσταση είναι  $\sim 10^{-8}$  sec) και αποδιεγείρεται τάχιστα επιστρέφοντας στη θεμελιώδη στάθμη, εκπέμποντας προς τυχαία κατεύθυνση φωτόνιο ίδιας συχνότητας  $f$  με το αρχικό. Η σκέδαση αυτή αναφέρεται ως ελαστική σκέδαση ή σκέδαση Rayleigh (εικ. 4.6-α).

Η συντριπτική πλειοψηφία των εκπεμπόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί ελαστικά. Όμως ένας μικρός αριθμός φωτονίων ( $\sim 1$  ανά  $10^7$ ) θα σκεδαστεί ανελαστικά, δηλ. θα εμφανίσουν μικρότερη ή μεγαλύτερη συχνότητα  $f_i$  σε σχέση με τη συχνότητα  $f$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, παρέχοντας το φαινόμενο Raman. Οι συχνότητες των σκεδαζόμενων φωτονίων  $f_i$  είναι τέτοιες, ώστε, η ενέργεια  $\Delta E = h \cdot |f - f_i|$  να αντιστοιχεί σε διαφορές ενέργειας μεταξύ δονητικών σταθμών του δείγματος. Η συχνότητα  $f$  συνήθως είναι ορατής ακτινοβολίας, αλλά η διαφορά  $|f - f_i|$  είναι υπέρυθρης ακτινοβολίας.



Εικ. 4.6. Ενεργειακό διάγραμμα απεικόνισης Raman: α) ελαστική σκέδαση Rayleigh, β) ανελαστική σκέδαση με εκπομπή φωτονίου μικρότερης ενέργειας (σκέδαση Stokes), γ) ανελαστική σκέδαση με εκπομπή φωτονίου μεγαλύτερης ενέργειας (σκέδαση Anti-Stokes).

Αναλυτικότερα, έστω το προσπίπτον φωτόνιο έχει ενέργεια  $E = h \cdot f$  και απορροφάται από διατομικό μόριο που βρίσκεται μεν στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση  $n = 1$  αλλά δονητικά είναι διεγερμένο στην κατάσταση  $u = 1$  ενέργειας  $E_1$  (εικ. 4.6-γ). Το μόριο θα μεταβεί σε ανώτερη ηλεκτρονική δυνητική κατάσταση και στη συνέχεια θα μεταπέσει στη θεμελιώδη κατάσταση με  $u = 0$ , δονητικής ενέργειας

$E_0$ , εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας  $E_i$  μεγαλύτερης από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου [ $E_i = E + (E_i - E_0)$ ]. Αυτού του τύπου η ανελαστική σκέδαση Raman αναφέρεται ως σκέδαση Anti – Stokes. Η διαφορά ενέργειας  $\Delta E = E_i - E$  μεταξύ του σκεδαζόμενου και του προσπίπτοντος φωτονίου ισούται με την ενεργειακή διαφορά  $E_1 - E_0$  της δονητικής μετάβασης  $u = 1 \rightarrow u = 0$ . Δηλαδή η διαφορά ενέργειας  $\Delta E$  χαρακτηρίζει το μόριο και δεν εξαρτάται από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Γι' αυτό η μέτρησή της παρέχει έμμεσα την πληροφορία των ενδομοριακών χαρακτηριστικών του μορίου, αφού διαπιστώνεται η απόσταση μεταξύ των ενεργειακών σταθμών δόνησης αυτού. Μετατρέποντας την ενέργεια  $\Delta E$  στην αντίστοιχη συχνότητα  $f'$  ( $\Delta E = h \cdot f'$ ), προκύπτει η φασματοσκοπική συχνότητα που μπορεί να απορροφήσει το δείγμα για να διεγερθεί από τη δονητική κατάσταση  $u = 0$  στην  $u = 1$ . Οι κατώτερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ενός διατομικού μορίου συμπίπτουν με τις ενεργειακές στάθμες ενός αρμονικού κβαντικού ταλαντωτή, όπου η ενέργεια δίνεται από τον τύπο:

$$E_u = \left(u + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot f_0, \quad u = 0, 1, 2, 3, \dots$$

όπου  $f_0$  είναι η ιδιοσυχνότητα δόνησης του μορίου που προσεγγίζεται με χρήση του νόμου του Hooke από τη σχέση της συχνότητας της απλής αρμονικής ταλάντωσης:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου  $k$  είναι η σταθερά ταλάντωσης του δεσμού (σχετίζεται με την ενέργεια διάσπασής του) και  $\mu$  η ανοιγμένη μάζα του συστήματος των δύο ατόμων του δεσμού.

Οι μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών διέπονται από τον κανόνα επιλογής  $\Delta u = 1$ , οπότε σε μια μετάπτωση, έστω από την  $u = 1$  σε  $u = 0$ , η μεταβολή της ενέργειας είναι:

$$\Delta E = \left(1 + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot f_0 - \left(0 + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot f_0 = \frac{3}{2} \cdot h \cdot f_0 - \frac{1}{2} \cdot h \cdot f_0 = h \cdot f_0$$

Άρα από τη μέτρηση της ενέργειας  $\Delta E$  μεταξύ του σκεδαζόμενου και του προσπίπτοντος φωτονίου προκύπτει η ιδιοσυχνότητα δόνησης του μορίου  $f_0$ . Η αναπαράσταση της έντασης του συνόλου του αριθμού των σκεδαζόμενων φωτονίων ίδιας ενέργειας, συναρτήσει της συχνότητας δόνησης  $f_0$  που μαρτυρά η μεταβολή της ανελαστικής τους σκέδασης, αποτελεί το εξαγόμενο διάγραμμα Raman ενός

υλικού (εικ. 4.7-α). Οι φασματοσκοπικές συχνότητες βέβαια αναφέρονται σε κυματαριθμούς, που συνδέονται με την ενέργεια μεταπτώσεως  $\Delta E$  ως:  $\tilde{f}_0 = \Delta E/h \cdot c = f'/c = 1/\lambda$ , με μονάδα μέτρησης  $\text{cm}^{-1}$ .

Υπάρχει όμως και η περίπτωση το άτομο από τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση ( $u = 0$ ), αφού διεγερθεί πρώτα σε δυνητική διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, κατά την αποδιέγερση να μην επιστρέψει άμεσα στη θεμελιώδη, αλλά σε ανώτερη δονητική κατάσταση ( $u = 1$ ), εκπέμποντας φωτόνιο ενέργειας  $E_{ii}$  μικρότερης από την ενέργεια  $E$  του προσπίπτοντος φωτονίου ( $E_{ii} < E$ ) (εικ. 4.6-β). Αυτός ο τρόπος ανελαστικής σκέδασης Raman αναφέρεται ως φαινόμενο Stokes και μετρώντας τη διαφορά ενέργειας των δύο φωτονίων  $\Delta E = E - E_{ii}$ , εξάγεται ξανά η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δονητικών σταθμών  $u = 0$  και  $u = 1$  του δείγματος, που αντιστοιχεί στη συχνότητα δόνησης του μορίου  $f_0$ . Δηλ. και οι δύο περιπτώσεις ανελαστικής σκέδασης δίνουν την ίδια πληροφορία, που αφορά τη συχνότητα δόνησης των μορίων. Οι σκεδάσεις Stokes εμφανίζονται σε μεγαλύτερο ποσοστό από τις σκεδάσεις Anti-Stokes και γι' αυτό στη φασματοσκοπία Raman αρκούν οι πληροφορίες που εξάγονται μόνο από την ανίχνευση των φωτονίων Stokes, μιας και παρέχουν ισχυρότερο σήμα.

Σύμφωνα με την κλασική περιγραφή του φαινομένου, για να μπορέσει η ακτινοβολία να απορροφηθεί από ένα μόριο και στη συνέχεια να σκεδαστεί, πρέπει το μόριο να εμφανίζεται ως ηλεκτρικό δίπολο για να μπορεί να ταλαντωθεί (ή να περιστραφεί) υπό την επίδραση του προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος. Επειδή στη σκέδαση Raman επιβάλλεται ηλεκτρονιακή διέγερση, πρέπει το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου να μπορεί να υποστεί στρέβλωση, δηλ. το μόριο να πολώνεται (διαχωρισμός του κέντρου του θετικού φορτίου του μορίου από το αντίστοιχο του αρνητικού), δηλ. να εμφανίζει επαγόμενη ηλεκτρική διπολική ροπή υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τότε το προσπίπτον εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο θα μπορεί να θέσει σε εξαναγκασμένη ταλάντωση το μόριο, μέσω της παραμόρφωσης της κατανομής του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από κάποιον δεσμό του μορίου, η δε αποκτηθείσα ενέργεια ταλάντωσης θα επανεκπέμπεται σαν σκεδαζόμενο φωτόνιο όταν το μόριο θα επιστρέψει στη θεμελιώδη του κατάσταση, με τον δεσμό να επανέρχεται στην αρχική του πόλωση. Παραδείγματος χάρη στο μόριο του οξυγόνου  $O_2$  ( $O = O$ ) ή και

του αζώτου  $N_2$  ( $N \equiv N$ ), τα δύο άτομα συνδέονται μεταξύ τους με μη πολικό ομοιοπολικό δεσμό. Σαν μόρια λοιπόν δεν εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή, αλλά υπό την επήρεια εξωτερικού εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου το ηλεκτρονιακό νέφος τους μπορεί να υποστεί ελαστική στρέβλωση και να ταλαντωθεί, καθιστώντας τα μόρια ενεργά στη σκέδαση Raman.

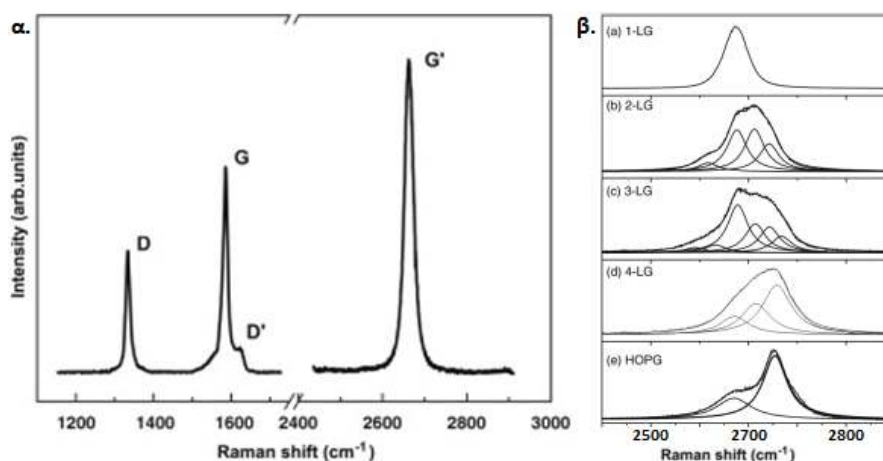
Ως προσπίπτουσα ακτινοβολία χρησιμοποιείται κυρίως ορατή ή εγγύς υπέρυθρη, ώστε να αποτρέπεται η χημική ή θερμική διάσπαση ενός δείγματος, καθώς και να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα φθορισμού. Η ακτινοβολία επιλέγεται να είναι μονοχρωματική και να μη συμπίπτει με κάποια συχνότητα απορρόφησης του δείγματος, η δε πηγή ακτινοβολίας είναι λέιζερ συνεχούς λειτουργίας, ώστε η μεγάλη πυκνότητα των φωτονίων να μπορεί να δώσει ικανό αριθμό, των μικρής πιθανότητας να συμβούν, ανελαστικών σκεδάσεων Raman, ώστε να γίνει εφικτή η ανίχνευσή τους από τη συσκευή.

Η διάταξη του φασματοσκόπιου Raman αποτελείται κατά σειρά από τα εξής βασικά στοιχεία: από ένα λέιζερ, οπτικά στοιχεία που συμβάλλουν στην καθοδήγηση και εστίαση της δέσμης προς το σημείο εναπόθεσης του δείγματος, ειδικά φίλτρα ώστε να αφήνουν να διέλθουν μόνο τα ανελαστικώς σκεδαζόμενα φωτόνια, οπτική ίνα για τη μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στον φασματογράφο, απεικονιστικό φασματογράφο, ανιχνευτή για την καταγραφή του σήματος και ηλεκτρονικό υπολογιστή για την απεικόνιση των φασμάτων.

Κάθε μόριο διαφορετικού είδους δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμειξή του με άλλα χημικά είδη και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Ειδικά στο γραφένιο, τα πλέον εμφανή χαρακτηριστικά είναι οι επόμενες τρεις βασικές κορυφές<sup>[6]</sup> (μπάντες) (εικ. 4.7-α): η μπάντα G που εμφανίζεται στα  $1582\text{ cm}^{-1}$  (γραφίτης), η μπάντα G' (ή 2D) περίπου στα  $2700\text{ cm}^{-1}$  και η μπάντα D που εμφανίζεται στα μισά περίπου της G' ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ). Η παρουσία αυτών των κορυφών σχετίζεται με την ύπαρξη και το ποσοστό των περιοχών που περιέχουν άτομα άνθρακα με υβριδισμό  $sp^2$  και  $sp^3$ , καθώς και τον αριθμό των φύλλων του γραφενίου.

Συγκεκριμένα, η μπάντα G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) είναι κοινή για όλα τα ανθρακικά υλικά που εμφανίζουν υβριδισμό  $sp^2$ , οφειλόμενη στη διάταξη του δεσμού  $C = C$  του

ανθρακικού πλέγματος και η έντονη παρουσία της είναι ένδειξη του αυξημένου  $sp^2$  χαρακτήρα του υλικού. Η παρουσία της μπάντας D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) είναι αποτέλεσμα του υβριδισμού  $sp^3$  που παρουσιάζουν άτομα άνθρακα συνδεδεμένα μεταξύ τους με δεσμό C – C (αντιστοιχεί στην κορυφή  $1330\text{ cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στο διαμάντι) και οφείλεται σε ατέλειες που περιέχει το γραφένιο. Η ποσοτικοποίηση των ατελειών εξάγεται με τον υπολογισμό του λόγου  $I_D / I_G$ , των εντάσεων των κορυφών της μπάντας D προς την κορυφή G, όπου οι μικρές τιμές αυτού συνεπάγονται ότι το μελετηθέν υλικό αντιστοιχεί σε καλής ποιότητας γραφένιο.



Εικ. 4.7. α) Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman μονοστρωματικού γραφενίου (υπό διέγερση  $515\text{ nm}$ ), β) η μπάντα  $G'$  του γραφενίου συναρτήσει του αριθμού των φύλλων του.

Η κορυφή  $G'$  (ή 2D) εμφανίζεται σε όλες τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα στην περιοχή  $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$  και σε συνδυασμό με τη μπάντα G αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα του γραφενίου. Επίσης η παρουσία της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διάκριση του γραφενίου ως μονοστρωματικό ή πολυστρωματικό [σύγκριση εντάσεων των κορυφών  $G'$  και G, αριθμός επιμέρους συνιστωσών που περιέχει η μπάντα  $G'$ , μετατόπιση της κορυφής  $G'$  προς μικρότερες συχνότητες σε σχέση με αυτή του πυρολυτικού γραφίτη ( $> 2700\text{ cm}^{-1}$ ) (εικ. 4.7-α,β)<sup>[7]</sup>].

#### 4.7 Φασματοσκοπία υπερόθρου (IR)

Με τη φασματοσκοπία υπερόθρου IR (Infrared Radiation), όπως και με τη φασματοσκοπία Raman, λαμβάνονται τα δονητικά φάσματα ενός υλικού. Σε αντίθεση όμως με τη φασματοσκοπία Raman που ανιχνεύει τα μη ελαστικώς σκεδαζόμενα φωτόνια, όπου όταν αυτά παρουσιάζουν μικρότερη ενέργεια από τα

φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Stokes) έχουν προσφέρει το έλλειμμα ενέργειας σε δημιουργία διεγερμένης δονητικής κατάστασης των μορίων, κατά τη φασματοσκοπία υπέρυθρου η απαιτούμενη ενέργεια για τη δημιουργία δονητικής κατάστασης δίνεται άμεσα, μέσω της απορρόφησης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα δομικά στοιχεία του υλικού.

Οι ενέργειες μετάπτωσης για την επίτευξη διεγερμένων δονητικών καταστάσεων των μορίων αντιστοιχούν σε μικρές τιμές (συνήθως σε κυματαριθμούς  $50.000 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ), δηλ. στην περιοχή συχνοτήτων του υπέρυθρου φάσματος, γι' αυτό η υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιείται για τη διέγερση των μορίων σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες δόνησης ή και περιστροφής χωρίς να επηρεάζουν την ηλεκτρονιακή κατάσταση των μορίων (τα μόρια συνεχίζουν να παραμένουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση αφού οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις για να πραγματοποιηθούν επιβάλλεται απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας).

Για να απορροφήσει ένα μόριο υπέρυθρη ακτινοβολία πρέπει η ενέργειά της να είναι τόση ώστε να προκληθεί μετάβαση του μορίου σε ανώτερη δονητική (τάσης ή κάμψης) διεγερμένη ενεργειακή στάθμη. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι το μόριο ή κάποιοι χημικοί δεσμοί του να εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, ώστε η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία να μετατρέπει το μόριο (ή τους δεσμούς του) σε παλλόμενο δίπολο, σε αντίθεση με το φαινόμενο Raman που οι δεσμοί των μορίων δεν πρέπει να εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ώστε να παραμορφώνεται μόνο το ηλεκτρονιακό τους νέφος. Σε συσχέτιση με την προηγούμενη ενότητα, τα μόρια του οξυγόνου  $\text{O}_2$  ή του αζώτου  $\text{N}_2$  ενώ είναι ενεργά στη σκέδαση Raman, στην υπέρυθρη ακτινοβολία δεν απορροφούν, διότι οι δεσμοί  $\text{O} = \text{O}$  και  $\text{N} \equiv \text{N}$  δεν εμφανίζουν ηλεκτρική διπολική ροπή. Γι' αυτό και η φασματοσκοπία υπέρυθρου πραγματοποιείται σε φυσική ατμόσφαιρα, αφού τα αέρια οξυγόνο και άζωτο δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα.

Έστω υπέρυθρη μονοχρωματική ακτινοβολία συχνότητας  $f$  και έντασης  $I_0$  είναι ικανή να διεγείρει δονητικά τα μόρια ενός δείγματος. Προσπίπτοντας στο δείγμα, ένα ποσοστό της θα απορροφηθεί διεγείροντας κάποια μόρια του δείγματος σε ανώτερη δονητική κατάσταση και εξερχόμενη από αυτό θα εμφανίσει μικρότερη ένταση  $I$ , η τιμή της οποίας υπολογίζεται από τον νόμο των Beer – Lambert:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

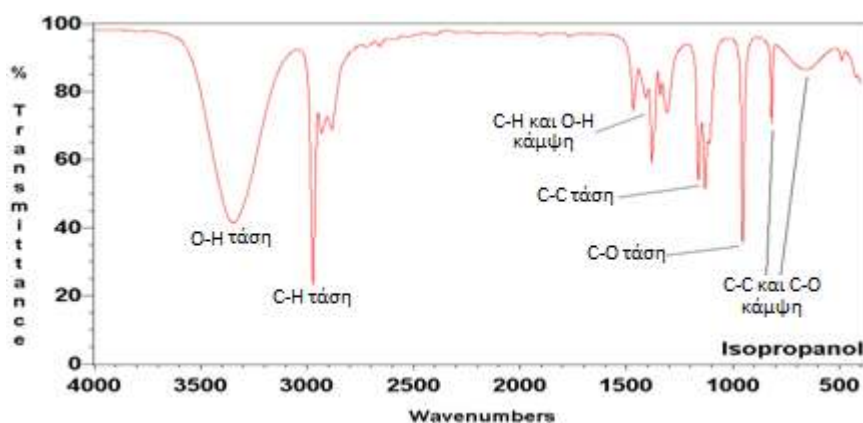


όπου  $\alpha$  είναι ο γραμμικός συντελεστής απορρόφησης του υλικού (σε  $m^{-1}$ ) και  $z$  η απόσταση (σε  $m$ ) που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο δείγμα. Η διαπερατότητα (transmittance) της υπέρυθρης ακτινοβολίας επί τοις εκατό ορίζεται ως ο λόγος:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Όταν η συχνότητα της υπέρυθρης δεν αντιστοιχεί σε διαφορές ενέργειας δονητικών καταστάσεων των μορίων του δείγματος, εξέρχεται απ' αυτό σχεδόν με πλήρη ένταση. Στη φασματοσκοπία IR είναι αναγκαίο η πηγή ακτινοβολίας να παράγει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες (σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία Raman που παράγεται μία συχνότητα). Έτσι μετρώντας τη διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα, για μεγάλο εύρος τιμών συχνότητας (σύνηθες εύρος εξέτασης η θεμελιώδης περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας:  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ή  $2,5 - 25 \mu\text{m}$ ), προκύπτει το φάσμα υπέρυθρου IR της ουσίας.

Τα φάσματα IR, αν επιλεχθεί η απεικόνιση της διαπερατότητας (μπορεί να απεικονιστεί και η απορρόφηση) μοιάζουν όπως αυτό της εικόνας 4.8, το οποίο αναφέρεται στην ισοπροπανόλη [2-προπανόλη:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ]. Παρατηρούμε κορυφές απορρόφησης που διαφέρουν σε συχνότητα και ένταση. Η συχνότητες διαφοροποιούνται λόγω των ανόμοιων ιδιοσυχνοτήτων που επιδεικνύει ο κάθε δεσμός, εξαιτίας του διαφορετικού είδους των ατόμων που αποτελείται ο δεσμός αλλά και λόγω της μορφής που παρουσιάζει η δόνησή του (τάση – stretching ή κάμψη – bending), ώστε τα μόρια τελικά να απορροφούν διαφορετικά μήκη κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας.

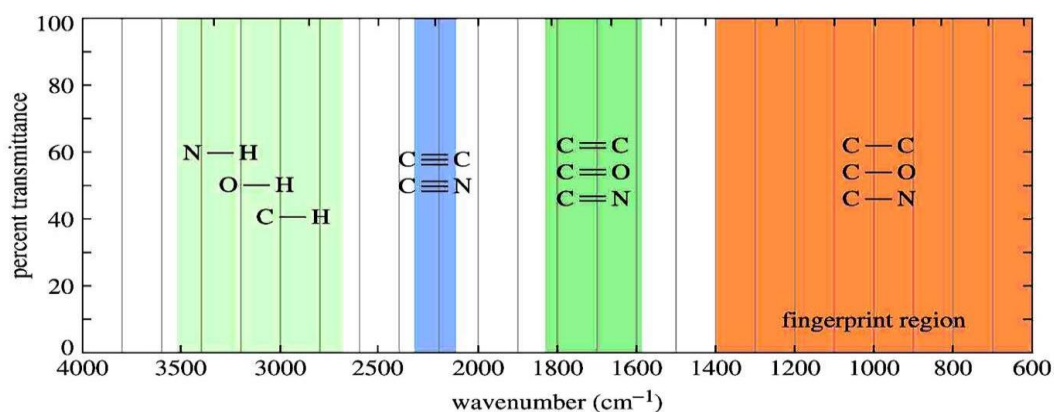


Εικ. 4.8. Φάσμα υπέρυθρου IR της ισοπροπανόλης  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Παραδείγματος χάρη, ο δεσμός O – H εμφανίζει δόνηση τάσης  $\sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ , ενώ ο ίδιος δεσμός για να καμφθεί απορροφά στους  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, η ένταση της

απορρόφησης (ύψος κορυφής) εξαρτάται από το μέγεθος της μεταβολής της διπολικής ροπής του δεσμού, κατά τη φάση της εξαναγκασμένης ταλάντωσής του από το προσπίπτον υπέρυθρο ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Π.χ. ο δεσμός C–H όταν συμμετέχει σε διάταση μεταβάλλει περισσότερο τη διπολική του ροπή σε σχέση με την περίπτωση της κάμψης του. Γι' αυτό και όταν εξαναγκάζεται σε τάση απορροφά πιο έντονα, δίνοντας μεγαλύτερη κορυφή (στους  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ ) από αυτή που παρουσιάζεται κατά την κάμψη του (στους  $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ).

Ένα φάσμα IR χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης. Κατά την ερμηνεία του φάσματος διακρίνουμε σε αυτό δύο περιοχές (εικ. 4.9). Το πρώτο τμήμα αποτελείται από απορροφήσεις υπέρυθρου που πραγματοποιούνται σε κυματαριθμούς  $> 1400\text{ cm}^{-1}$  και οφείλεται σε δονήσεις τάσης των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχει μια μοριακή δομή, οι οποίες απορροφούν περίπου στην ίδια περιοχή υπέρυθρου ανεξαρτήτως σε ποια μοριακή διάταξη υπάγονται. Αναλυτικότερα οι δονήσεις τάσης των απλών δεσμών (π.χ. O – H, N – H, C – H) παρατηρούνται από  $4000 - 2500\text{ cm}^{-1}$ , των τριπλών δεσμών (π.χ. C  $\equiv$  C, C  $\equiv$  N) από  $2500 - 2000\text{ cm}^{-1}$  και από  $2000$  έως  $1400\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι δονήσεις των διπλών δεσμών (π.χ. C = C, C = O). Η δεύτερη περιοχή ( $< 1400\text{ cm}^{-1}$ ) ονομάζεται δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου και περιέχει απορροφήσεις (τάσης ή και κάμψης) των δεσμών του μοριακού σκελετού και χρησιμεύει για την ταυτοποίηση της μοριακής δομής με αντίστοιχα φάσματα αναφοράς (βιβλιοθήκες φασμάτων IR).

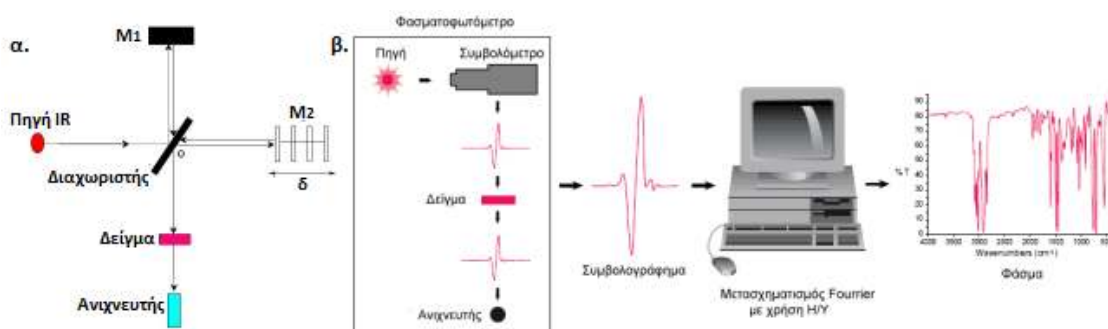


Εικ. 4.9. Περιοχές ταυτοποίησης των δονήσεων στο φάσμα υπέρυθρου IR.

Τα φάσματα υπέρυθρου λαμβάνονται με κατάλληλες φασματομετρικές διατάξεις. Τα πρώτα όργανα που αναπτύχθηκαν ήταν τα κλασικά φασματοφωτόμετρα διασποράς<sup>[8]</sup>, τα οποία αποτελούνται από την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας,

τον μονοχρωμάτορα, όπου μέσω ενός πρίσματος ή φράγματος περίθλασης επιτρέπεται να διέρχεται μια συχνότητα τη φορά, το οπτικό σύστημα κατόπτρων, τον ανιχνευτή υπέρυθρου (π.χ. θερμοζεύγος) και έναν υπολογιστή για την παραγωγή του φάσματος. Επανάσταση όμως στο χώρο της φασματοσκοπίας υπέρυθρου επέφερε η κατασκευή φασματοφωτομέτρων με μετασχηματισμό Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)<sup>[9]</sup>. Το βασικό πλεονέκτημα του φασματοφωτομέτρου FTIR είναι ότι χρησιμοποιεί συμβολόμετρο (συνήθως Michelson) αντί για μονοχρωμάτορα, ώστε να κατευθύνονται στον ανιχνευτή ταυτόχρονα όλες οι συχνότητες της υπέρυθρης ακτινοβολίας και όχι μόνο μία τη φορά, όπως στις διατάξεις διασποράς.

Στο φασματοφωτόμετρο FTIR πριν το συμβολόμετρο τοποθετείται διαχωριστής (εικ. 4.10-α), ο οποίος διαχωρίζει την υπέρυθρη δέσμη σε δύο ίσες ποσότητες. Οι ακτίνες της κάθε δέσμης ακολουθούν διαφορετικές διαδρομές (διαφορά δρόμου 2δ, εικ. 4.10-α), διότι το ένα κάτοπτρο του συμβολόμετρου (M<sub>2</sub>) μετακινείται με σταθερή ταχύτητα, με αποτέλεσμα όταν οι δύο δέσμες συναντώνται ξανά, να συμβάλλουν.



Εικ. 4.10. α) Συμβολόμετρο Michelson σε φασματοσκόπιο υπέρυθρων, β) σχηματική απεικόνιση φασματοφωτομέτρου υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).

Για κάθε θέση του μετακινούμενου κατόπτρου μια μόνο συχνότητα, έστω πλάτους κύματος  $A$ , συμβάλλει ενισχυτικά, δίνοντας συμβαλλόμενο κύμα πλάτους  $A'$  διπλάσιας τιμής ( $A' = 2A$ ), ενώ όλες οι υπόλοιπες συχνότητες συμβάλλουν ή μερικώς ( $0 < A' < 2A$ ) ή πλήρως αποσβεστικά ( $A' = 0$ ). Η ένταση  $I(x)$  που ανιχνεύει ο ανιχνευτής για κάθε συχνότητα  $f$  σε συγκεκριμένη θέση του κινούμενου κατόπτρου  $x$ , είναι:

$$I(x) = B(f) \cdot \cos(2\pi x f)$$

όπου  $B(f)$  είναι η ένταση που εκπέμπει η πηγή για τη συχνότητα  $f$  και  $x$  η διαφορά των οπτικών δρόμων ( $x = 2\delta$ ). Η ένταση του σήματος που λαμβάνει το

φασματοφωτόμετρο σε κάθε θέση του κατόπτρου  $x$  είναι το άθροισμα όλων των συχνοτήτων που εκπέμπει η πηγή και ισούται με:

$$I(x) = B(f_1) \cdot \cos(2\pi x f_1) + B(f_2) \cdot \cos(2\pi x f_2) + B(f_3) \cdot \cos(2\pi x f_3) + \dots$$

Φυσικά για  $x = 0$  η διαφορά των δύο δρόμων είναι μηδέν και όλες οι συχνότητες συμβάλλουν ενισχυτικά δίνοντας σήμα μέγιστης έντασης. Όταν αρχίζει να μετακινείται το κάτοπτρο  $M_2$ , σε κάθε θέση του η συνολική υπέρυθρη ακτινοβολία (όλων των συχνοτήτων) που φθάνει στο δείγμα εμφανίζεται μειωμένη, αφού μόνο μία συχνότητα συμβάλλει ενισχυτικά και οι υπόλοιπες αποδυναμώνονται. Το σήμα που καταγράφεται για όλες τις θέσεις μετακίνησης του κατόπτρου ονομάζεται συμβολογράφημα (εικ. 4.10-β) και αποτελεί ημιτονοειδή συνάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας συναρτήσει του χρόνου [η θέση  $x$  του κατόπτρου είναι συνάρτηση του χρόνου ( $x = 2 \cdot u \cdot t$ ) εφόσον μετακινείται με σταθερή ταχύτητα  $u$ ]. Αυτό το γράφημα είναι αποθηκευμένο στον υπολογιστή και αφορά τη διέλευση της δέσμης απουσία δείγματος. Όταν οι υπέρυθρες ακτίνες περάσουν μέσα από ένα δείγμα, κάποιες συχνότητες απ' το προκύπτον συμβολογράφημα θα λείπουν, μερικώς ή πλήρως, αφού θα έχουν υποστεί απορρόφηση. Η διαφορά στα δύο συμβολογραφήματα οφείλεται στο δείγμα. Το υπολογιστικό σύστημα της συσκευής εκτελώντας μαθηματική επεξεργασία με χρήση μετασχηματισμού Fourier, εξάγει ένα κανονικό φάσμα IR που απεικονίζει τη διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας συναρτήσει της συχνότητας (εικ. 4.10-β).

Άλλα πλεονεκτήματα που εμφανίζει το φασματοφωτόμετρο FTIR είναι ο μικρός χρόνος που απαιτείται για τη λήψη των φασμάτων IR και η αυξημένη ποιότητα που εμφανίζουν τα διαγράμματα που καταγράφει (με επαναλαμβανόμενες λήψεις των φασμάτων μιας ουσίας και αποθήκευση αυτών, ο θόρυβος είναι τυχαίος και αφαιρείται). Μειονέκτημά του λογίζεται η εκκένωση της ατμόσφαιρας ή η παρουσία μόνο αζώτου στο εσωτερικό του οργάνου, ώστε να αποφευχθούν απορροφήσεις από την παρουσία υγρασίας ( $H_2O$ ) ή  $CO_2$ .

Μια άλλη σημαντική μέθοδος φασματοσκοπίας υπέρυθρου που χρησιμοποιείται κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις είναι η τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR)<sup>[10]</sup>. Οι περισσότερες τεχνικές φασματοσκοπίας υπέρυθρου είναι τεχνικές διαπερατότητας και βασίζονται στην

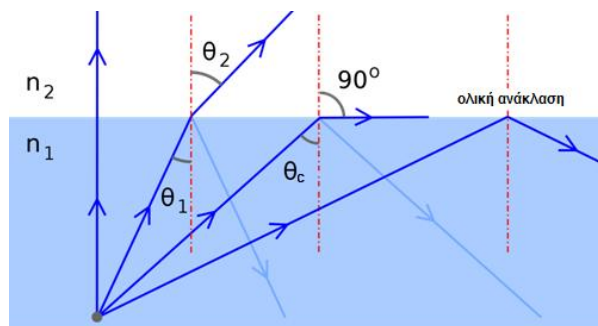
απορρόφηση ή τη διαπερατότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το δείγμα. Για δείγματα όμως μεγάλου πάχους ή υψηλής απορροφητικότητας και αδιαφάνειας, που η φασματοσκοπία υπέρυθρου διαπερατότητας δεν μπορεί να ανταποκριθεί, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές ανάκλασης IR, όπως η μέθοδος ATR που θα περιγράψουμε.

Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Συγκεκριμένα, όταν μονοχρωματική ακτινοβολία που διαδίδεται σε οπτικό μέσο 1, δείκτη διάθλασης  $n_1$ , προσπίπτει υπό γωνία  $\theta_1$  στην επιφάνεια οπτικού μέσου 2, δείκτη διάθλασης  $n_2 < n_1$ , εισέρχεται στο μέσο 2 διαθλώμενη με γωνία  $\theta_2$ . Σύμφωνα με τον νόμο του Snell:

$$n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2$$

η διαθλώμενη ακτίνα απομακρύνεται από την κάθετη στο σημείο πρόσπτωσης ( $\theta_2 > \theta_1$ ) (εικ. 4.11). Αν αυξηθεί περαιτέρω η γωνία πρόσπτωσης, για μια τιμή της που ονομάζεται κρίσιμη γωνία  $\theta_c$  η γωνία διάθλασης θα γίνει  $90^\circ$  και τότε η διαθλώμενη ακτίνα θα εξέλθει σε κατεύθυνση παράλληλη στις δύο επιφάνειες. Με γωνίες πρόσπτωσης μεγαλύτερες από την κρίσιμη γωνία ( $\theta_1 > \theta_c$ ), η προσπίπτουσα ακτίνα υφίσταται ολική ανάκλαση και επιστρέφει στο ίδιο μέσο. Η κρίσιμη γωνία ισούται με:

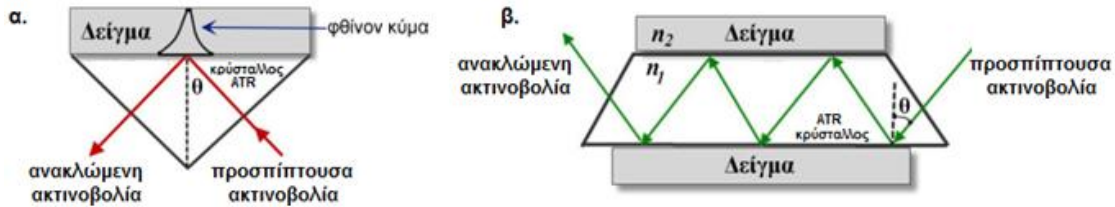
$$n_1 \cdot \sin\theta_c = n_2 \cdot \sin 90^\circ \rightarrow \sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$



Εικ. 4.11. Μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στη διαχωριστική επιφάνεια δύο οπτικών μέσων με δείκτες διάθλασης  $n_1$  και  $n_2$  ( $n_1 > n_2$ ). Αν η γωνία πρόσπτωσης  $\theta_1$  υπερβεί την κρίσιμη γωνία  $\theta_c$ , η ακτίνα υφίσταται ολική ανάκλαση.

Η φασματοσκοπία ATR-IR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Στα εξαρτήματα της ATR φασματοσκοπίας χρησιμοποιείται κρύσταλλος διαφανής στην υπέρυθρη ακτινοβολία με υψηλό δείκτη διάθλασης (π.χ. διαμάντι, ZnSe, Ge κ.ά). Το δείγμα, μικρότερου δείκτη διάθλασης από αυτόν του κρυστάλλου, τοποθετείται πάνω από τον κρύσταλλο ή εκατέρωθεν αυτού (εικ. 4.12-α,β) μέσω μηχανικής

πίεσης. Δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας προσπίπτει στον κρύσταλλο (συνήθως υπό γωνία 45°) και υφίσταται μία ολική ανάκλαση όταν το δείγμα τοποθετείται στη μια πλευρά του κρυστάλλου (εικ. 4.12-α), ή πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στη δεύτερη περίπτωση (εικ. 4.12-β).



Εικ. 4.12. Σχηματική αναπαράσταση της διαδρομής της δέσμης IR (ATR ανάλυσης): α) σε μονή εσωτερική ανάκλαση, β) σε πολλαπλές διαδοχικές εσωτερικές ανακλάσεις.

Κατά την ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας πάνω στη διαχωριστική επιφάνεια του κρυστάλλου και του δείγματος, ένα ποσοστό αυτής μπορεί να διεισδύσει σε μικρή απόσταση στο εσωτερικό του δείγματος και να απορροφηθεί. Η ένταση  $I$  του εισερχόμενου κύματος στο εσωτερικό του δείγματος (εικ. 4.12-α) φθίνει σύμφωνα με την εκθετική εξίσωση:

$$I = I_0 \cdot e^{-z/d}$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση του προσπίπτοντος υπέρυθρου κύματος,  $z$  το μήκος διείσδυσης (κάθετα στη διεπιφάνεια) και  $d$  το βάθος διείσδυσης (απόσταση όπου η ένταση του φθίνοντος κύματος πέφτει στο  $1/e$  της αρχικής τιμής  $I_0$ ). Το βάθος διείσδυσης  $d$  εξαρτάται από τους δείκτες διάθλασης του κρυστάλλου  $n_1$  και του δείγματος  $n_2$ , από τη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , αλλά και από το μήκος κύματος της υπέρυθρης ακτινοβολίας  $\lambda$ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

Τα τυπικά βάθη διείσδυσης της τεχνικής ATR είναι μέχρι  $\sim 2 \mu\text{m}$ , παρέχοντας πληροφορίες σχετικές με την επιφάνεια ενός δείγματος. Για συγκεκριμένο δείγμα, μεταβάλλοντας το μήκος κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας το βάθος διείσδυσης  $d$  του φθίνοντος κύματος αυξομειώνεται αναλόγως, επηρεάζοντας τοιουτοτρόπως και την απορρόφηση της IR ακτινοβολίας. Η απορρόφηση της IR ακτινοβολίας σχετίζεται με το είδος των δεσμών που συναντά κατά τη διείσδυσή της στο δείγμα, επιφέροντας διέγερση αυτών σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες δόνησης. Η μέτρηση και η καταγραφή της έντασης της

αποσβένουσας ανακλώμενης ακτινοβολίας  $I_{av}$  ( $I_{av} = I_o - I$ ), συναρτήσει του μήκους κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας, παράγει ένα φάσμα IR που παρουσιάζει ομοιότητα με ένα συμβατικό φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου.

Πλεονεκτεί δε έναντι του συμβατικού φάσματος απορρόφησης κυρίως ως προς την ένταση που εμφανίζουν οι ταινίες απορρόφησης στις χαμηλές συχνότητες, αφού στα μεγάλα μήκη κύματος το βάθος διείσδυσης και άρα η απορρόφηση αυξάνεται, καθώς και ως προς την καθαρότητα των φασμάτων, εμφανίζοντας αυξημένο λόγο σήματος προς θόρυβο (στην περίπτωση των πολλαπλών διαδοχικών εσωτερικών ανακλάσεων). Επίσης η ATR – IR φασματοσκοπία πλεονεκτεί σε σχέση με τις αντίστοιχες διατάξεις διαπερατότητας και στη φάση της προεργασίας, απαιτώντας μικρή συγκέντρωση δειγμάτων και μηδενικό χρόνο προετοιμασίας. Επιπροσθέτως, μπορεί να εφαρμοστεί όχι μόνο σε δείγματα υπό μορφή κόνεως, απαίτηση των κλασικών τεχνικών IR (αναμειγνυόμενα συνήθως με αλογονούχα άλατα, π.χ. KBr, τα οποία δεν απορροφούν στο υπέρυθρο), αλλά και σε στερεά δείγματα, χωρίς την ανάγκη λειοτρίβησης αυτών, καθώς και σε υγρά. Τα δε δείγματα είναι ανακτήσιμα και μετά το πέρας της μέτρησης με δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης αυτών.

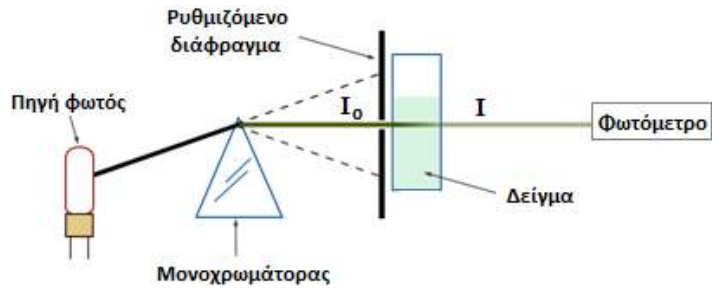
#### **4.8 Φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV– Vis)**

Η φασματοσκοπία υπεριώδους – ορατού (UV–Vis) είναι μία φωτομετρική μέθοδος χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση των δομικών χαρακτηριστικών ενός δείγματος. Βασίζεται στην απορρόφηση που υφίσταται η υπεριώδης ή η ορατή ακτινοβολία όταν προσπίπτει στην ύλη. Οι συγκεκριμένες ακτινοβολίες όταν απορροφώνται από τα μόρια ενός δείγματος, προκαλούν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε συνδυασμό με περιστροφικές και δονητικές διεγέρσεις των μορίων. Η καταγραφή της μεταβολής της έντασης της διερχόμενης ακτινοβολίας, σε συνάρτηση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αποτελεί το φάσμα απορρόφησης του δείγματος (εικ. 4.15).

Οι συσκευές φασματοφωτομετρίας υπεριώδους–ορατού είναι απλές φωτομετρικές διατάξεις (εικ. 4.13) που αποτελούνται από τις επόμενες βασικές μονάδες:

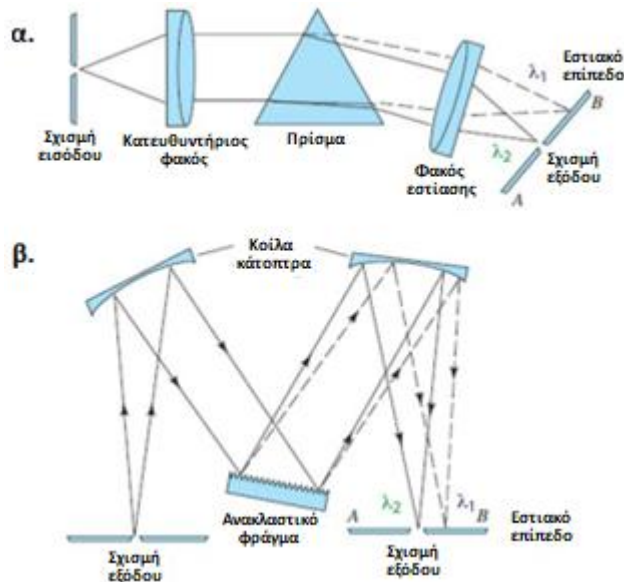
- την πηγή φωτός που παρέχει εκπομπή υπεριώδους (Ultra Violet) και ορατής ακτινοβολίας (Visible). Για την παραγωγή εγγύς υπεριώδους ακτινοβολίας (UV: 190 –

400 nm) χρησιμοποιείται λυχνία δευτερίου (D) ή ξένου (Xe), ενώ η εκπομπή στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκπέμπεται συνήθως από μία κοινή λάμπα πυράκτωσης βολφραμίου (400 – 780 nm).



Εικ. 4.13. Σχηματική απεικόνιση φασματοφωτομέτρου υπεριώδους και ορατού (UV-VIS).

- το σύστημα διαχωρισμού της ακτινοβολίας σε μονοχρωματική, αφού για την καταγραφή της απορρόφησης πρέπει η προσπίπτουσα ακτινοβολία να αποτελείται ει δυνατόν από ένα μήκος κύματος. Ως διαχωριστές του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως μονοχρωμάτορες, οι οποίοι διακρίνονται σε μονοχρωμάτορες πρίσματος, όπου διαχωρίζονται τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας λόγω του φαινομένου του διασκεδασμού (εικ. 4.14-α), και σε ανακλαστικού φράγματος όπου ο διαχωρισμός συντελείται μέσω περίθλασης (εικ. 4.14-β),



Εικ. 4.14. Τύποι μονοχρωμάτορα για την επιλογή μηκών κύματος ακτινοβολίας. Για την ανάλυση του φωτός χρησιμοποιούν: α) πρίσμα, β) ανακλαστικό φράγμα.

- την κυψελίδα, δηλ. ένα διαφανές άχρωμο δοχείο που περιέχει το προς εξέταση δείγμα, μέσα από την οποία διέρχεται η προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η



κυψελίδα είναι από χαλαζία ώστε να μην απορροφά στο υπεριώδες.

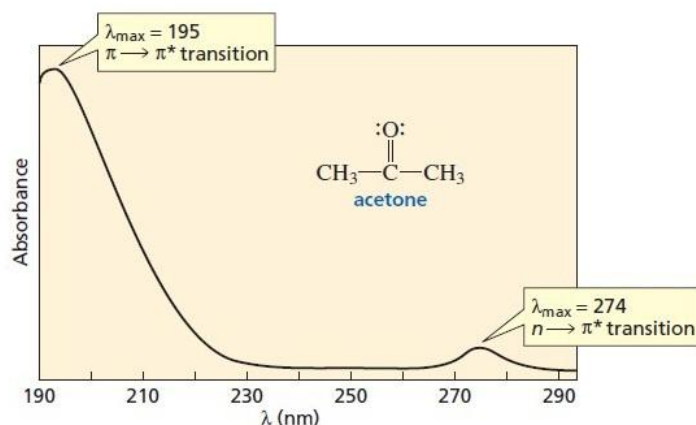
- το φωτόμετρο το οποίο βρίσκεται στην απέναντι πλευρά της κυψελίδας και καταγράφει το εξερχόμενο φως που δεν απορροφάται από το δείγμα.

Τα φάσματα απορρόφησης UV-VIS απεικονίζουν την απορρόφηση  $A$  (absorbance) ή τη διαπερατότητα  $T$  (transmittance) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από μια ουσία, ως προς το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Ως διαπερατότητα ορίζεται η σχέση  $T = I / I_0$ , όπου  $I_0$  είναι η ισχύς της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας και  $I$  η ισχύς της εξερχόμενης, ενώ ως απορρόφηση νοείται η σχέση  $A = -\log T = \log(I_0 / I)$ . Η διαπερατότητα και η απορρόφηση συνδέονται με φυσικά μεγέθη του δείγματος μέσω του νόμου απορρόφησης των Lambert – Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot b \cdot C} \rightarrow A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

όπου  $a$  και  $\varepsilon$  είναι οι συντελεστές απορρόφησης και μοριακής απορροφητικότητας της ουσίας αντίστοιχα ( $\varepsilon = a / 2,303$  με μονάδες  $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ ),  $b$  το μήκος (cm) της διαδρομής της ακτινοβολίας στο δείγμα (εσωτερικό πάχος κυψελίδας) και  $C$  η συγκέντρωση ( $\text{M} = \text{mol} / \text{L}$ ) της εξεταζόμενης ουσίας στην κυψελίδα (ο νόμος Lambert – Beer ισχύει για  $C < 0,01 \text{ mol} / \text{L}$ ).

Στη φασματοφωτομετρία UV-VIS επιτυγχάνεται ποιοτική ανάλυση του δείγματος με βάση το φάσμα απορρόφησης, όπου πιστοποιείται ο βαθμός απορρόφησης  $A$  της ακτινοβολίας σε διάφορα μήκη κύματος  $\lambda$ , ενώ ταυτόχρονα εξάγονται και άλλες πληροφορίες, όπως η ύπαρξη ορισμένων ομάδων του μορίου που απορροφούν εντόνως (χρωμοφόρες ομάδες) και έμμεσα η διευκρίνιση της δομής της ουσίας, καθώς και η ταυτοποίηση της ουσίας μέσω της σύγκρισης του φάσματός της με πρότυπα φάσματα απορρόφησης. Παραδείγματος χάρη στην εικόνα 4.15 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας της ακετόνης (στο ορατό δεν απορροφά γι' αυτό και εμφανίζεται διαφανής). Παρατηρούνται δύο μέγιστα απορρόφησης, μία έντονη κορυφή σε μήκος κύματος 195 nm που αποδίδεται σε διέγερση των  $\pi$  ηλεκτρονίων του δεσμού  $\text{C} = \text{O}$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), και μία ασθενής απορρόφηση σε μήκος κύματος 274 nm που αποδίδεται στη διέγερση των μη δεσμικών  $n$  ηλεκτρονίων του ατόμου του οξυγόνου ( $n \rightarrow \pi^*$ ).



Εικ. 4.15. Φάσμα UV-Vis της ακετόνης όπου παρατηρείται ισχυρή απορρόφηση σε μήκος κύματος 195 nm (αποτέλεσμα της διέγερσης  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) και ασθενής απορρόφηση στα 274 nm (αποτέλεσμα της διέγερσης  $n \rightarrow \pi^*$ ).

Επίσης η φασματοφωτομετρία UV-VIS εξάγει ποσοτικές μετρήσεις οι οποίες βασίζονται στο ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που απορροφά την ακτινοβολία. Έτσι με βάση το νόμο των Lambert-Beer ( $A = \epsilon \cdot b \cdot C$ ) και την τιμή της απορρόφησης της ακτινοβολίας  $A$ , συνήθως στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{\max}$ ), μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας  $\epsilon$  ή η συγκέντρωση  $C$  μιας ουσίας (με δεδομένο το  $C$  ή το  $\epsilon$  αντίστοιχα). Όσο δε πιο μεγάλος είναι ο συντελεστής μοριακής απορροφητικότητας  $\epsilon$  σε ένα μήκος κύματος  $\lambda$ , τόσο πιο ισχυρή θα είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας και η ένταση της φασματικής κορυφής στο μήκος κύματος  $\lambda$ , μιας και η κορυφή της μεγαλύτερης έντασης αντιστοιχεί στην πιθανότερη ηλεκτρονιακή μετάβαση (αρχή Frank-Condon).

Στη Φυσική Στερεάς Κατάστασης που οι εξεταζόμενες ουσίες είναι στερεές, για την εξαγωγή των φασμάτων UV-Vis χρησιμοποιούνται αραιές διασπορές των ουσιών σε κατάλληλους διαλύτες, ώστε να μπορεί η προσπίπτουσα ακτινοβολία να διέρχεται μέσα από τις διασπορές και να μελετάται η απορρόφησης της. Ως διαλύτες επιλέγονται ουσίες που δεν απορροφούν στο ίδιο μήκος κύματος με τη διασπαρμένη ουσία και συνήθως οι πιο κατάλληλοι είναι αυτοί που δεν εμφανίζουν συζυγικούς διπλούς δεσμούς, όπως το νερό, η αιθανόλη και το εξάνιο. Ταυτόχρονα, επειδή η επιρροή του διαλύτη στην απορρόφηση δεν είναι αμελητέα, μετράται ξεχωριστά το φάσμα του, και στη συνέχεια αφαιρείται (μέσω υπολογιστικού προγράμματος του φασματομέτρου) από το φάσμα της διασποράς,

ώστε τελικά να προκύπτει το φάσμα UV-Vis της εξεταζόμενης διασπαρμένης ουσίας που μας ενδιαφέρει.

#### 4.9 Φασματοσκοπία φθορισμού

Ο φθορισμός είναι η αυθόρμητη εκπομπή φωτός λόγω μεταβάσεων ενός μορίου από μία διεγερμένη singlet ηλεκτρονιακή στάθμη (συνήθως την  $S_1$ ) σε μια δονητική κατάσταση της θεμελιώδους ηλεκτρονιακής στάθμης ( $S_0$ ). Οι βασικότεροι παράμετροι που χαρακτηρίζουν τον φθορισμό είναι το φάσμα εκπομπής φθορισμού [εξάρτηση της έντασης εκπομπής από το μήκος κύματος εκπομπής  $I(\lambda)$ ], ο συντελεστής κβαντικής απόδοσης ( $Q$ ) και ο χρόνος ζωής ( $\tau$ ) του φθορισμού. Αυτές οι παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν με δύο μεθόδους της φασματοσκοπίας φθορισμού, τη φασματοσκοπία σταθερής κατάστασης (steady-state) και τη φασματοσκοπία χρονικής ανάλυσης (time-resolved).

Η μέθοδος της σταθερής κατάστασης, η οποία είναι η πιο κοινή, εκτελείται υπό συνθήκες σταθερού φωτός διέγερσης και συνεχούς παρακολούθησης. Το δείγμα φωτίζεται με μια συνεχή δέσμη φωτός και καταγράφεται η ένταση της απορρόφησης ή της εκπομπής. Τα τυπικά όργανα των συσκευών της φασματοσκοπίας φθορισμού (φθορισμόμετρα) αποτελούνται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

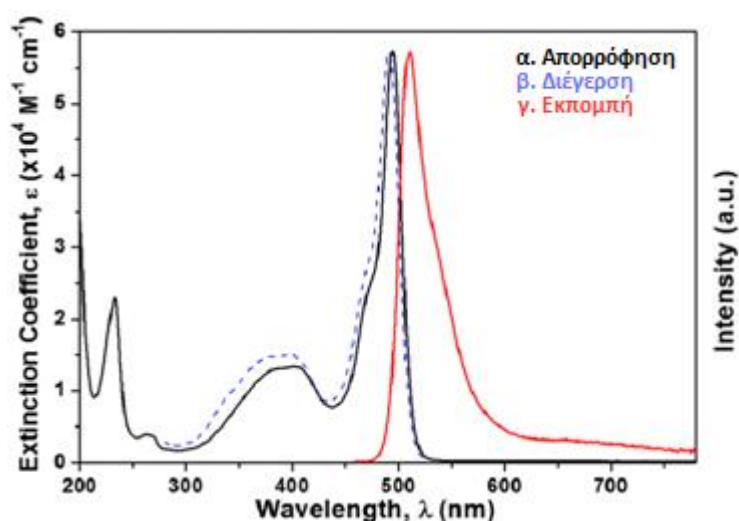
- την πηγή ακτινοβολίας, όπου οι συνηθέστερες πηγές για εκπομπή υπεριώδους (UV) είναι οι λάμπες δευτερίου ( $D_2$ ), και για εκπομπή στην ορατή περιοχή του φάσματος οι λυχνίες νήματος βολφραμίου ή οι λυχνίες τόξου που περιέχουν κάποιο αέριο (Ar, Xe, ατμούς Hg) σε υψηλή πίεση και καλύπτουν την περιοχή εγγύς υπεριώδους – ορατού,

- το οπτικώς διαφανές δοχείο το οποίο περιέχει το δείγμα,

- τη μονάδα η οποία απομονώνει μια περιορισμένη περιοχή της ακτινοβολίας ει δυνατόν μονοχρωματική. Ως επιλογείς μήκους κύματος χρησιμοποιούνται φίλτρα συμβολής, φίλτρα απορρόφησης ή μονοχρωμάτορες, με τους τελευταίους να πλεονεκτούν ως προς αυτή την κατεύθυνση.

- τον ανιχνευτή της ακτινοβολίας που μετατρέπει την ακτινοβολούμενη ενέργεια σε αναλυτικό ηλεκτρικό σήμα (π.χ. φωτοπολλαπλασιαστές, ανιχνευτές ζεύξης φορτίου– CCD),
- και η υπολογιστική μονάδα επεξεργασίας και ανάγνωσης του σήματος.

Τα φάσματα που προκύπτουν με τη μέθοδο της σταθερής κατάστασης είναι τα απορρόφησης, διέγερσης και εκπομπής (εικ. 4.16). Τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης απεικονίζουν τη μεταβολή της έντασης της ακτινοβολίας που απορροφάται από μια ουσία ως προς το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι ενώ στο φάσμα απορρόφησης καταγράφεται η εξασθένηση ολόκληρης της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το δείγμα, για κάθε ένα μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (η μεταβολή γίνεται με βήματα που προσεγγίζουν το μονοχρωματικό φως), στο φάσμα διέγερσης καταγράφεται η ένταση καθορισμένου εξερχόμενου μήκους κύματος, το οποίο αντιστοιχεί συνήθως στη μέγιστη ένταση που παρατηρείται ο φθορισμός ( $\lambda_{\text{emission}}$ ).

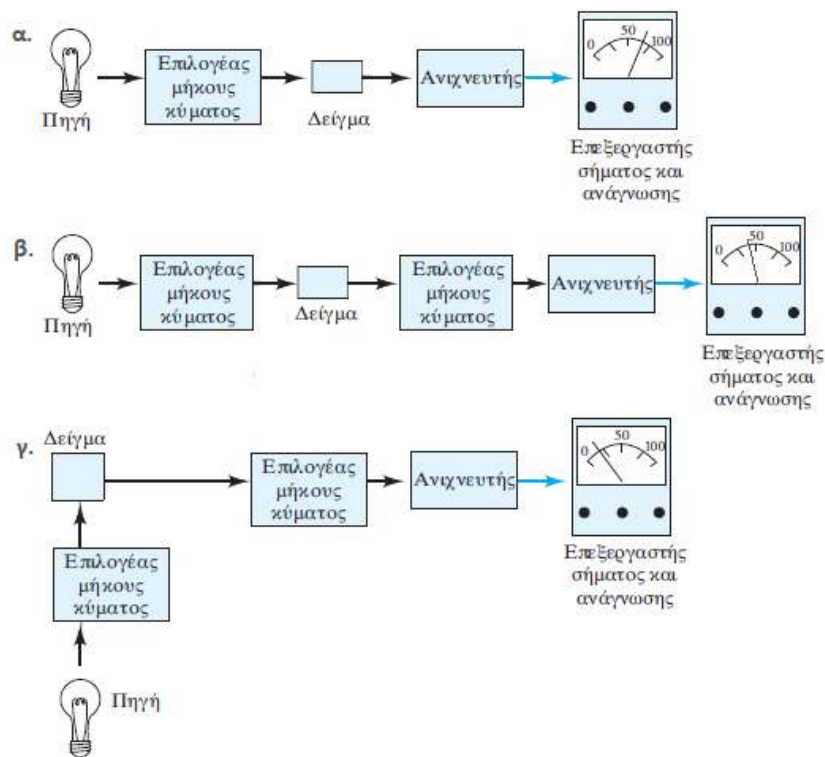


Εικ. 4.16. Φάσματα φθορισμού της φθορίζουσας χρωστικής ουσίας BODIPY – C<sub>10</sub> σε μεθανόλη<sup>[11]</sup>: φάσμα απορρόφησης (μαύρη γραμμή), φάσμα διέγερσης (μπλε διακεκομμένη γραμμή) υπό εκπομπή ακτινοβολίας 550 nm που παρατηρείται η μέγιστη τιμή φθορισμού, φάσμα εκπομπής (κόκκινη γραμμή) που προκύπτει με διέγερση ακτινοβολίας 400 nm που παρατηρείται μία από τις μέγιστες τιμές απορρόφησης. Το φάσμα απορρόφησης και διέγερσης εμφανίζουν σχεδόν την ίδια μορφή.

Γι' αυτό στα φάσματα διέγερσης χρησιμοποιούνται δύο επιλογείς μήκους κύματος (μονοχρωμάτορες), ένας για να επιλέγει το μήκος κύματος της προσπίπτουσας και ένας για το μήκος κύματος της διερχόμενης ακτινοβολίας (εικ. 4.17-β), εν αντιθέσει

με τα φάσματα απορρόφησης που ο επιλογέας επιβάλλεται μόνο για τον διαχωρισμό των μηκών κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (εικ. 4.17-α).

Ουσιαστικά τα φάσματα απορρόφησης και διέγερσης που λαμβάνονται από ενώσεις με ικανότητα φθορισμού εμφανίζουν σχεδόν ίδια μορφή (εικ. 4.16), οι δε μικρές διαφοροποιήσεις που μπορεί να προκύψουν οφείλονται στα μετρητικά συστήματα που χρησιμοποιούνται. Για τη μελέτη του φθορισμού, συνήθως, χρησιμοποιούνται τα φάσματα απορρόφησης τα οποία μπορούν να εξαχθούν ταχύτερα από τα φάσματα διέγερσης, χρησιμοποιώντας ένα συμβατικό φασματομέτρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) χωρίς να επιβάλλεται η χρήση φθορισμόμετρου.



Εικ. 4.17. Τυπικά όργανα οπτικής φασματοσκοπίας για μέτρηση: α) απορρόφησης, β) διέγερσης, γ) φθορισμού.

Τα φάσματα φθορισμού λαμβάνονται με διέγερση σε καθορισμένο μήκος κύματος, συνήθως ίσο με αυτό που αντιστοιχεί σε μέγιστες απορροφήσεις ( $\lambda_{\text{excitation}}$ ), και καταγραφή της έντασης εκπομπής όλων των εκπεμπόμενων μηκών κύματος. Οπότε για τον διαχωρισμό των μηκών κύματος της προσπίπτουσας και της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε μονοχρωματική, χρησιμοποιούνται δύο μονοχρωμάτορες (εικ. 4.17-γ).

Όσον αφορά τη διάταξη των οργάνων που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία φθορισμού, στα φασματοσκόπια απορρόφησης και διέγερσης ο ανιχνευτής της

εξερχόμενης ακτινοβολίας βρίσκεται στη διεύθυνση της πορείας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (εικ. 4.17-α,β), ενώ στα φασματοσκόπια εκπομπής τοποθετείται κάθετα ως προς το δείγμα, ώστε να λαμβάνει ακτινοβολία φθορισμού χωρίς να επηρεάζεται από την εξερχόμενη ακτινοβολία που δεν απορροφήθηκε (εικ. 4.17-γ).

Με τη μέθοδο φθορισμού της σταθερής κατάστασης υπολογίζεται και ο συντελεστής κβαντικής απόδοσης (Q) μιας ουσίας, δηλ. ο λόγος του αριθμού των φωτονίων που εκπέμπονται κατά τον φθορισμό, προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφήθηκαν και δίνεται από τη σχέση:

$$Q = \frac{\text{αριθμός εκπεμπόμενων φωτονίων}}{\text{αριθμός απορροφούμενων φωτονίων}}$$

Ένας εύκολος τρόπος υπολογισμού του συντελεστή κβαντικής απόδοσης (Q) ενός δείγματος είναι ο έμμεσος προσδιορισμός του μέσω της σύγκρισης με μια ένωση αναφοράς (reference) γνωστού συντελεστή κβαντικής απόδοσης ( $Q_{ref}$ ), σύμφωνα με τη σχέση<sup>[12]</sup>:

$$Q = Q_{ref} \cdot \frac{n^2}{n_{ref}^2} \cdot \frac{I}{I_{ref}} \cdot \frac{A_{ref}}{A}$$

όπου  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε,  $I$  η συνολική ένταση του φθορισμού (ολοκλήρωμα του συνολικού φάσματος φθορισμού) και  $A$  η απορρόφηση στο μήκος κύματος διέγερσης του δείγματος [ $A = \log(I_0 / I)$ ]: όπου  $I_0$  και  $I$  είναι οι εντάσεις της προσπίπτουσας και εξερχόμενης ακτινοβολίας] (τα αντίστοιχα μεγέθη με δείκτη  $ref$  αντιστοιχούν στην ουσία αναφοράς). Η χρήση της μεθόδου προϋποθέτει οι απορροφήσεις  $A$  στο μήκος κύματος της διέγερσης να διατηρούνται μεταξύ 0,02 – 0,05, η χαμηλότερη ζώνη απορρόφησης του δείγματος και της ουσίας αναφοράς να επικαλύπτονται όσο το δυνατόν περισσότερο (απορρόφηση  $S_0 \rightarrow S_1$ ) και το  $Q_{ref}$  της ουσίας αναφοράς να ταιριάζει με το αναμενόμενο  $Q$  του δείγματος.

Η φασματοσκοπία χρονικής ανάλυσης (time – resolved) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής ( $\tau$ ) του φθορισμού. Ο χρόνος ζωής του φθορισμού αναφέρεται στον μέσο χρόνο που παραμένουν τα μόρια μιας ουσίας στη διεγερμένη κατάσταση  $S_1$ , έως ότου επιστρέψουν στη θεμελιώδη κατάσταση  $S_0$  με οποιοδήποτε μηχανισμό αποδιέγερσης (ακτινοβολούντα ή μη) και δίνεται από τη σχέση:

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

όπου  $k_r$  και  $k_{nr}$  είναι οι ρυθμοί ακτινοβολουσών και μη ακτινοβολουσών αποδιεγέρσεων αντίστοιχα κατά τη μετάπτωση  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Η μείωση του πληθυσμού της διεγερμένης κατάστασης είναι εκθετική συνάρτηση του χρόνου, δηλ.:

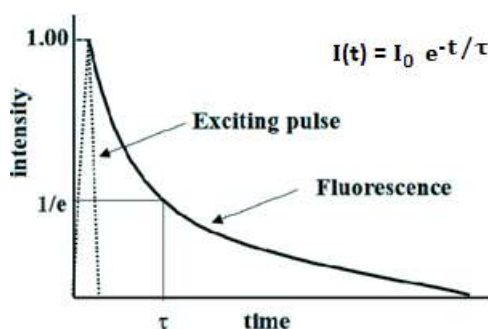
$$N(t) = N_0 \cdot e^{-(k_r+k_{nr}) \cdot t} = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_F}}$$

όπου  $\tau_F$  είναι ο χρόνος ζωής της αποδιέγερσης, δηλ. ο χρόνος που ο πληθυσμός της  $S_1$  κατάστασης μειώνεται στο  $1/e$  της αρχικής του τιμής. Αντιστοίχως για την ένταση της ακτινοβολίας φθορισμού ισχύει:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_F}}$$

Ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau_F$  της διεργασίας αποδιέγερσης [χρόνος που η ένταση φθορισμού μειώνεται στο  $1/e$  της αρχικής τιμής (εικ. 4.18)] λαμβάνεται και σαν χρόνος ζωής του φθορισμού ( $\tau = \tau_F$ ) (μέσος χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης).

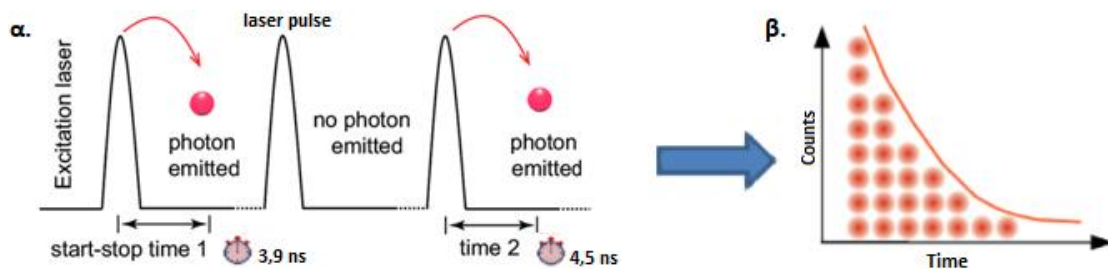
Για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής του φθορισμού πρέπει αρχικά να δημιουργηθεί η καμπύλη της χρονικής εξέλιξης της έντασης του φθορισμού [ $I = f(t)$ ] (εικ. 4.18) και στη συνέχεια να καθοριστεί ο χρόνος ζωής  $\tau$  από την κλίση της γραφικής παράστασης του  $\log I(t)$  με το  $t$  ή να υπολογιστεί με την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων  $I = f(t)$  σε πρότυπες συναρτήσεις αποδιέγερσης (fitting).



Εικ. 4.18. Καμπύλη χρονικής εξέλιξης της έντασης του φθορισμού (η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί σε στενό παλμό διέγερσης).

Η συνηθέστερη τεχνική μέτρησης του χρόνου φθορισμού είναι η μέθοδος καταγραφής του ενός εκπεμπόμενου φωτονίου (time correlated single photon counting – TCSPC). Σε αυτή την περίπτωση το δείγμα δε διεγείρεται με συνεχή ακτινοβολία, αλλά με παλμούς φωτός χρονικής διάρκειας ps, αρκετά μικρότερης από το χρόνο αποδιέγερσης του δείγματος (ns). Σε κάθε παλμό διεγείρονται μερικά μόρια

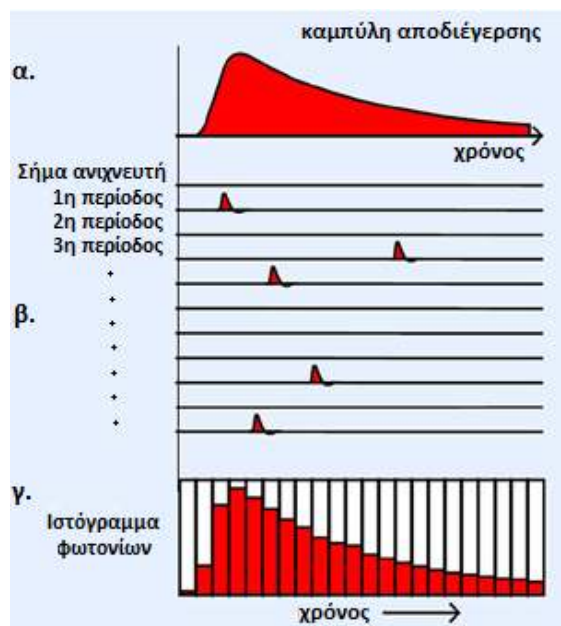
του δείγματος, όπου στη συνέχεια κάποια απ' αυτά αποδιεγείρονται ακτινοβολώντας και καταγράφεται η χρονική καθυστέρηση που παρατηρείται ακτινοβολία φθορισμού μετά τη διέγερση από τον παλμό. Ειδικό σύστημα ανίχνευσης μπορεί να καταγράφει την εκπομπή μόνο του πρώτου φωτονίου φθορισμού (πρώτη καταγραφή) και να αποθηκεύει αντίστοιχα τον χρόνο εκπομπής του μετά τη δράση του παλμού διέγερσης, και όχι των υπολοίπων φωτονίων που εκπέμπονται (εικ. 4.19-α). Το σύστημα ανίχνευσης μπορεί να καταγράψει ξανά ένα φωτόνιο μετά από κατάλληλο χρονικό διάστημα ( $t > ns$ ) όπου η ένταση του φθορισμού που δημιούργησε ο πρώτος παλμός μηδενίζεται (επιτυγχάνεται με τη χρήση ρυθμού καταγραφής ενός φωτονίου ανά 100 παλμούς διέγερσης). Στη συνέχεια ένας νέος (δεύτερος) παλμός διεγείρει ξανά κάποια μόρια του δείγματος, και ο ανιχνευτής καταγράφει το χρονικό διάστημα μετά τον παλμό διέγερσης μέχρι τη στιγμή που εκπέμπεται το πρώτο φθορίζον φωτόνιο της δεύτερης φάσης ακτινοβολίας φωτοφωταύγειας (δεύτερη καταγραφή) (εικ. 4.19-α).



Εικ. 4.19. α) Καταγραφή του χρόνου καθυστέρησης της εκπομπής μεμονωμένων φωτονίων φθορισμού μετά τη διέγερση από παλμό λέιζερ, β) ιστόγραμμα του συνόλου των καταγραφόμενων χρόνων.

Η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι ικανός αριθμός φωτονίων να ανιχνευτεί, ώστε να προκύψει ένα ιστόγραμμα κατανομής των χρόνων εκπομπής των φωτονίων φθορισμού (εικ. 4.19-β, εικ. 4.20-β,γ). Το περίγραμμα της κατανομής αντιστοιχεί στη συνάρτηση μείωσης της έντασης της ακτινοβολίας φθορισμού [ $I = f(t)$ ], απ' την οποία μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος ζωής του φθορισμού (εικ. 4.19-β, εικ. 4.20-α).





Εικ. 4.20. α) Καμπύλη πλήθους εκπεμπόμενων φωτονίων φθορισμού σε σχέση με το χρόνο (αντιστοιχεί στην καμπύλη χρονικής εξέλιξης φθορισμού), β) χρονικές καταγραφές μεμονωμένων φωτονίων φθορισμού, γ) ιστόγραμμα του συνόλου των καταγραφόμενων φωτονίων σε σχέση με τον χρόνο αποδιέγερσης.

Τα βασικά τμήματα των συσκευών χρονικής ανάλυσης φθορισμού με τη μέθοδο της καταγραφής ενός φωτονίου αποτελούνται από τα εξής τμήματα:

- πηγή παλμικού λέιζερ μικρής χρονικής διάρκειας παλμών (ps) και κατάλληλης επαναληψιμότητας (MHz),
- δύο μονοχρωμάτορες ώστε να εξασφαλίζεται η απορρόφηση και η εκπομπή ενός μήκους κύματος,
- ανιχνευτή του σήματος (π.χ. φωτοπολλαπλασιαστής)
- ηλεκτρονική μονάδα που διαχειρίζεται την καταγραφή του ενός φωτονίου (Single Photon Counting Operation) και τη συλλογή και επεξεργασία των συνολικών δεδομένων, ώστε να δημιουργηθεί το ιστόγραμμα της έντασης φθορισμού συναρτήσει του χρόνου.

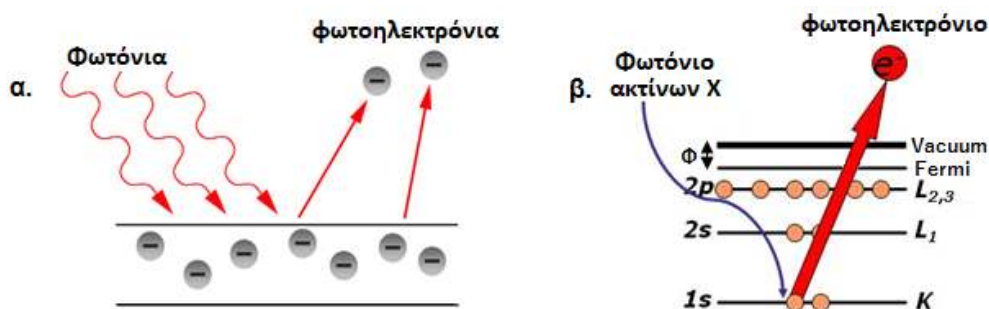
#### 4.10 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) είναι μέθοδος ταυτοποίησης της χημικής σύστασης (ποιοτικής και ποσοτικής) και της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται σε κάποια επιφάνεια (έλεγχος καθαρότητας μιας επιφάνειας). Βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό

φαινόμενο που ανακάλυψε ο Hertz (1887) και εξήγησε αργότερα ο Einstein (1905) (βραβείο Νόμπελ Φυσικής – 1921). Επιγραμματικά, όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας προσπέσει σε μια επιφάνεια, ηλεκτρόνια του υλικού μπορούν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί στη δομή και να εξέλθουν από το υλικό (φωτοηλεκτρόνια) (εικ. 4.21-α). Αναλυτικότερα<sup>[13]</sup>, έστω φωτόνιο ενέργειας  $h \cdot f$  ( $h$  είναι η σταθερά του Planck και  $f$  η συχνότητα του φωτονίου) προσπίπτει σε μια επιφάνεια, όπου στη συνέχεια απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο (εικ. 4.21-β). Αν η ενέργεια του φωτονίου είναι υψηλή μπορεί να ιονίσει το άτομο και το ηλεκτρόνιο να εξέλθει από την επιφάνεια με κινητική ενέργεια  $E_k$ . Η κινητική ενέργεια  $E_k$  του εξαγόμενου φωτοηλεκτρονίου, αν δεν έχει υποστεί ανελαστικές σκεδάσεις στο εσωτερικό του στερεού, ισούται με:

$$E_k = h \cdot f - E_\beta - \Phi$$

όπου  $E_\beta$  είναι η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο άτομο (σε σχέση με το ενεργειακό επίπεδο Fermi που λαμβάνεται ως επίπεδο αναφοράς) και  $\Phi$  το έργο εξόδου του στερεού (ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να έχει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, φωτοηλεκτρόνιο στην προκειμένη περίπτωση, ώστε να εγκαταλείψει οριστικά την επιφάνεια του στερεού, μια και τείνοντας να εξέλθει από την επιφάνεια δέχεται ελκτικές δυνάμεις από τα δημιουργηθέντα ιονισμένα ιόντα).



Εικ. 4.21. α) Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο: ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε επιφάνεια επιφέροντας την έξοδο ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων), β) φωτόνιο ακτίνων Χ απορροφάται από ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας ατόμου με αποτέλεσμα τον ιονισμό του ατόμου.

Αν μετρηθεί η κινητική ενέργεια των φωτοηλεκτρονίων μπορεί να διαπιστωθεί η ενέργεια σύνδεσής τους  $E_\beta$  στο μητρικό άτομο, η οποία χαρακτηρίζει το άτομο και το τροχιακό αυτού από το οποίο προήλθε το φωτοηλεκτρόνιο, οδηγώντας στην ταυτοποίηση του χημικού στοιχείου. Για να μετρηθεί η κινητική ενέργεια  $E_k$  ενός φωτοηλεκτρονίου πρέπει μετά την έξοδό του από την εξεταζόμενη επιφάνεια να

προσπέσει σε έναν ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα μέσω γείωσης, ώστε να ταυτίζονται τα ενεργειακά τους επίπεδα Fermi, και τότε η κινητική ενέργεια που μετρείται για το φωτοηλεκτρόνιο είναι:

$$E_k = h \cdot f - E_\beta - \Phi'$$

όπου  $\Phi'$  είναι το έργο εξόδου ανάμεσα στο δείγμα και τον ανιχνευτή. Αν εφαρμοστεί στον ανιχνευτή αντίθετο δυναμικό  $-\Phi'$ , τότε η κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου που μετράει ο ανιχνευτής ισούται με την απλοποιημένη σχέση:

$$E_k = h \cdot f - E_\beta$$

Η ενέργεια σύνδεσης του φωτοηλεκτρονίου εξάγεται εύκολα από τη σχέση:

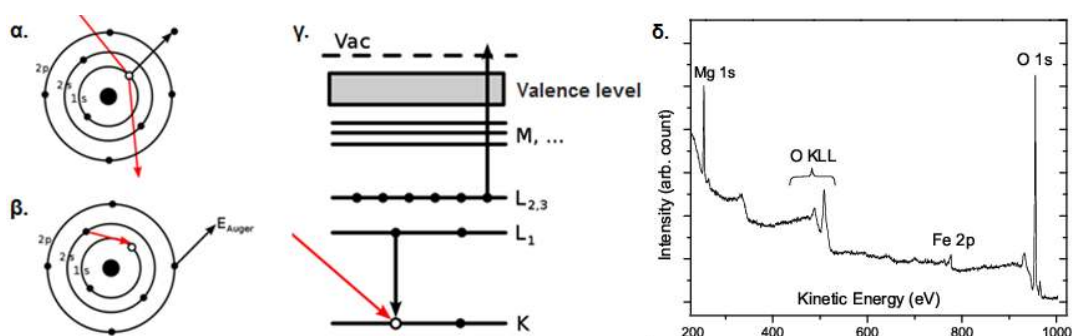
$$E_\beta = h \cdot f - E_k$$

Η φασματοσκοπία XPS χρησιμοποιεί ως προσπίπτουσα ακτινοβολία μαλακές ακτίνες X που προέρχονται κυρίως από τις χαρακτηριστικές γραμμές του γραμμικού φάσματος ακτίνων X του αργιλίου Al [γραμμή Kα (μετάβαση  $L_{2,3} \rightarrow K$ ) ενέργειας  $h \cdot f = 1486,6 \text{ eV}$ ] και του μαγνησίου Mg (γραμμή Kα ενέργειας  $h \cdot f = 1253,6 \text{ eV}$ )<sup>[14]</sup>. Αυτά τα φωτόνια είναι ικανά να εξάγουν από όλα τα άτομα του περιοδικού πίνακα φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από τις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων (εσωτερικά ηλεκτρόνια). Τα φωτοηλεκτρόνια που παράγονται έχουν ενέργειες στις περιοχές  $0 - 1250 \text{ eV}$  ή / και  $0 - 1480 \text{ eV}$ . Με αυτές τις τιμές ενέργειας η μέση ελεύθερη διαδρομή  $\lambda$  των φωτοηλεκτρονίων μέχρι να υποστούν ανελαστική σκέδαση εντός του στερεού είναι  $\lambda \sim 1 - 2 \text{ nm}$ . Η μέγιστη απόσταση  $d$  που μπορούν να διανύσουν τα φωτοηλεκτρόνια μέσα στο στερεό μέχρι πρακτικά να μηδενιστεί η ταχύτητά τους είναι περίπου  $d \approx 5 \lambda$  [η πιθανότητα το φωτοηλεκτρόνιο να διανύσει απόσταση  $d$  έχοντας κινητική ενέργεια  $E$  είναι  $P(d) = e^{-d/\lambda(E)}$ ]. Αυτό σημαίνει ότι στην τεχνική XPS το βάθος απ' το οποίο μπορούν να διαφύγουν τα φωτοηλεκτρόνια είναι περίπου  $10 \text{ nm}$ , όριο που θέτει και το βάθος ανάλυσης της μεθόδου και γι' αυτό η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει μόνο επιφανειακές πληροφορίες των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Η αρχή λειτουργίας του φασματόμετρου XPS είναι η εξής: μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X προσπίπτει σε δείγμα που βρίσκεται σε χώρο που επικρατούν συνθήκες υπερυψηλού κενού. Φωτοηλεκτρόνια εξέρχονται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος αυτών προσλαμβάνεται από τον αναλύτη, διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον

ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής δημιουργεί σήμα ανάλογο του αριθμού των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων σε συνάρτηση με την κινητική τους ενέργεια και αυτό αποτυπώνεται σε γράφημα από υπολογιστική συσκευή.

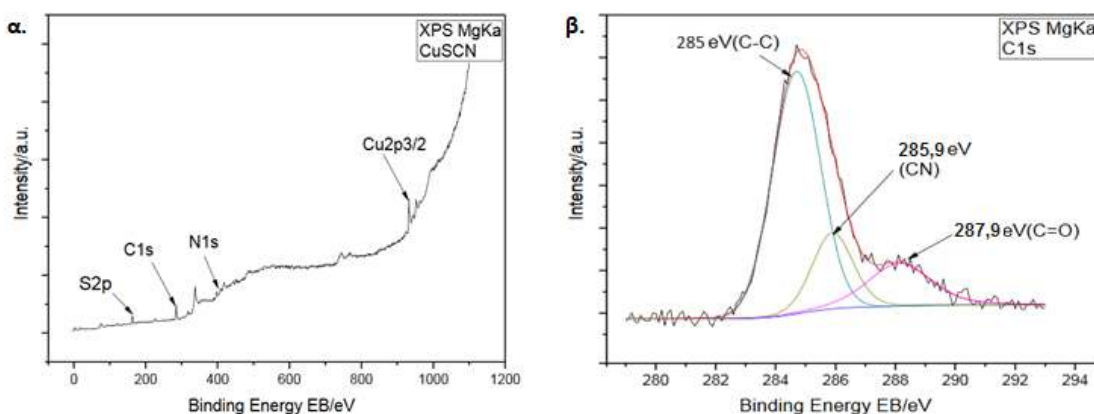
Η μέθοδος XPS εκμεταλλεύεται και τη μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση (ηλεκτρόνια Auger) των ιονισμένων ατόμων που δημιουργήσε η προσπίπτουσα Χ ακτινοβολία. Αναλυτικότερα, κατά τον φωτοϊονισμό ενός ατόμου από φωτόνιο ακτίνων Χ, έστω εκπέμπεται φωτοηλεκτρόνιο από την εσωτερική στιβάδα Κ (εικ. 4.22-α,γ). Στη θέση του αποχωρούντος φωτοηλεκτρονίου εμφανίζεται οπή, η οποία πληρούται άμεσα από ηλεκτρόνιο ανώτερης στιβάδας, έστω της  $L_1$  (εικ. 4.22-β,γ). Η ενέργεια της μετάπτωσης  $L_1 \rightarrow K$  που ισούται με  $E_{L_1} - E_K$  απορροφάται από άλλο ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης, έστω της  $L_2$ , και εκπέμπεται από το στερεό ως ηλεκτρόνιο Auger (εικ. 4.22-β,γ), το οποίο εξέρχεται με κινητική ενέργεια  $E_K = E_{L_2} - (E_{L_1} - E_K)$ . Το συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο Auger χαρακτηρίζεται ως  $KL_1L_2$ , η δε κινητική του ενέργεια δεν εξαρτάται από τη συχνότητα της αρχικής διεγείρουσας ακτινοβολίας Χ ή από την κινητική ενέργεια των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων, παρά μόνο από τις αποστάσεις των ενεργειακών σταθμών του ατόμου προέλευσης και γι' αυτό η μέτρησή της χαρακτηρίζει τα εσωτερικά τροχιακά του ατόμου συντελώντας στην ανίχνευση του χημικού στοιχείου. Ένα τυπικό φάσμα Auger αποτελείται από χαρακτηριστικές κορυφές που αποτυπώνουν τις ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger που προέρχονται από τα χημικά στοιχεία που διεγέρθηκαν (εικ. 4.22-δ).



Εικ. 4.22. α) Φωτοηλεκτρόνιο εξέρχεται από τη στιβάδα Κ δημιουργώντας στην αρχική θέση οπή, β) η οπή καλύπτεται από ηλεκτρόνιο της ανώτερης στιβάδας  $L_1$  και η εκπεμπόμενη ενέργεια ιονίζει ηλεκτρόνιο (Auger) ανώτερης ενεργειακής στάθμης  $L_2$ , γ) ενεργειακό διάγραμμα ατόμου που αναπαρίσταται η δημιουργία ηλεκτρονίου Auger, δ) τμήμα φάσματος XPS ευρείας σάρωσης του ορυκτού ολιβίνη (San Carlos olivine), όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές ηλεκτρονίων Auger KLL που προέρχονται από άτομα οξυγόνου.

Η φασματοσκοπία XPS δίνει πολύ ασθενή σήματα για τα στοιχεία υδρογόνο και ήλιο τα οποία καλύπτονται από το θόρυβο του σήματος (φωτοηλεκτρόνια ή ηλεκτρόνια Auger που έχουν χάσει ενέργεια ανελαστικά, ηλεκτρόνια που έχουν ιονισθεί από μη χαρακτηριστικές ακτίνες του φάσματος X κ.λπ.) και δεν είναι εν τέλει δυνατόν να ανιχνευτούν. Μπορεί όμως να ανιχνεύσει όλα τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό  $Z > 2$  (από το  ${}^3\text{Li}$  έως το  ${}_{103}\text{Lr}$ ).

Το φάσμα XPS περιλαμβάνει συγκεκριμένες κορυφές που αντιστοιχούν στις ενέργειες σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμφθηκαν. Έτσι η παρουσία των κορυφών σε καθορισμένες θέσεις παρέχει πληροφορίες για τους δεσμούς συγκεκριμένου χημικού στοιχείου, παρέχοντας την ποιοτική ανάλυση του δείγματος, η δε ένταση των κορυφών σχετίζεται με τη συγκέντρωση των χημικών στοιχείων στο δείγμα, προσφέροντας την ποσοτική ανάλυση αυτού. Παραδείγματος χάρη, στην εικόνα 4.23-α παρουσιάζεται το φάσμα ευρείας σάρωσης XPS δείγματος υμενίου  $\text{CuSCN}$ , όπου εμφανίζονται οι κορυφές του χαλκού ( $\text{Cu}$ ), του θείου ( $\text{S}$ ), του άνθρακα ( $\text{C}$ ) και του αζώτου ( $\text{N}$ ), δηλώνοντας την παρουσία των συγκεκριμένων ατόμων στο δείγμα.



Εικ. 4.23. α) Φάσμα XPS ευρείας σάρωσης δείγματος υμενίου  $\text{CuSCN}$ , όπου εμφανίζονται κορυφές που αντιστοιχούν σε φωτοηλεκτρόνια που προέρχονται από άτομα χαλκού ( $\text{Cu}2p$ ), θείου ( $\text{S}2p$ ), άνθρακα ( $\text{C}1s$ ) και αζώτου ( $\text{N}1s$ ), β) η ανάλυση της κορυφής  $\text{C}1s$  εξάγει τρεις συνιστώσες λόγω των τριών διαφορετικών δεσμών που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα του δείγματος.

Οι ενέργειες σύνδεσης ενός ατόμου διαφοροποιούνται από την κατάσταση οξειδωσής του, αλλά και από τη γεωμετρία και το είδος των γειτονικών ατόμων με τα οποία συνδέεται (τοπικό φυσικό και χημικό περιβάλλον)<sup>[15]</sup>. Οπότε αναλύοντας ξεχωριστά κάθε κορυφή του φάσματος ευρείας σάρωσης διαφαίνεται το περιβάλλον

των ατόμων. Στην εικόνα 4.23-β φαίνεται η ανάλυση της κορυφής των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από το ατομικό τροχιακό 1s των ατόμων άνθρακα που περιέχει το υμένιο CuSCN του προηγούμενου παραδείγματος. Διαπιστώνεται ότι αυτή είναι σύνθετη και αποτελείται από τρεις συνιστώσες λόγω των τριών διαφορετικών δεσμών που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα στο δείγμα. Εμφανίζεται δεσμός C-C (285 eV) μεταξύ ατόμων άνθρακα, σύνδεση ατόμων άνθρακα με άτομα αζώτου C-N (285,9 eV), αλλά και σύνδεση ατόμων άνθρακα με άτομα οξυγόνου C=O (287,9 eV) που οφείλεται σε οξείδωση του άνθρακα λόγω ρύπανσης του υμενίου από το περιβάλλον.

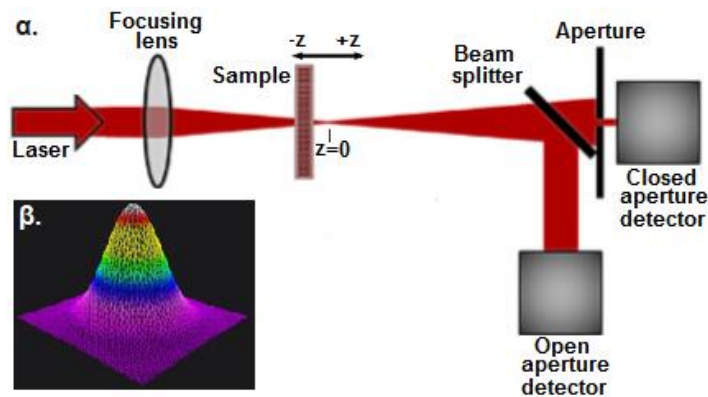
Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου ενώ το χημικό περιβάλλον ενός ατόμου είναι διαφορετικό, τα φωτοηλεκτρόνια που εξέρχονται από το ίδιο ατομικό τροχιακό του ατόμου παρουσιάζουν παραπλήσιες ενέργειες σύνδεσης, διότι πρακτικά δεν μπορούν να διαχωριστούν από τη φασματοσκοπία XPS. Όπως π.χ. η ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων C1s στους δεσμούς C - C και C - H που είναι 285 eV ή στους χημικούς δεσμούς C = N, C ≡ N και C - O που κυμαίνονται μεταξύ 286,2 - 286,7 eV. Οπότε για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της μεθόδου XPS επιβάλλεται τα δεδομένα να συνδυάζονται με αυτά άλλων τεχνικών ανάλυσης, όπως της φασματοσκοπίας υπερύθρου IR (§ 4.7) ή της ανάλυσης των εκλυόμενων αερίων που προέρχονται από τη θερμική επεξεργασία του δείγματος (TGA-EGA, § 4.1 - 4.2).

#### **4.11 Τεχνική z - scan**

Η τεχνική z - scan χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μη γραμμικών οπτικών παραμέτρων τρίτης τάξης που εμφανίζει ένα υλικό. Με χρήση μιας μόνο δέσμης λέιζερ που προσπίπτει σε ένα δείγμα, μπορεί να προσδιορισθεί ταυτόχρονα η μη γραμμική διάθλαση και η μη γραμμική απορρόφησή του. Ο δε προσδιορισμός των μη γραμμικών οπτικών παραμέτρων γίνεται απόλυτα, χωρίς να απαιτείται δείγμα αναφοράς.

Το δείγμα μετακινείται με τη βοήθεια βηματικού μοτέρ κατά μήκος του άξονα διάδοσης (άξονας z) εστιασμένης, μέσω συγκεντρωτικού φακού, γκαουσιανής δέσμης λέιζερ (εικ. 4.24-β), με αποτέλεσμα να συναντά διαφορετικές τιμές έντασης ακτινοβολίας, η οποία μεγιστοποιείται στο εστιακό επίπεδο της δέσμης ( $z = 0$ ) (εικ.

4.24-α). Η τεχνική στηρίζεται στην καταγραφή της μεταβολής της διαπερατότητας της ακτινοβολίας όταν αυτή διέρχεται από το δείγμα, η οποία πραγματοποιείται ταυτόχρονα σε δύο πειραματικούς κλάδους μέσω της ισομερούς διαμοίρασης της εξερχόμενης απ' το δείγμα δέσμης με τη βοήθεια ενός διαιρέτη (beam splitter).



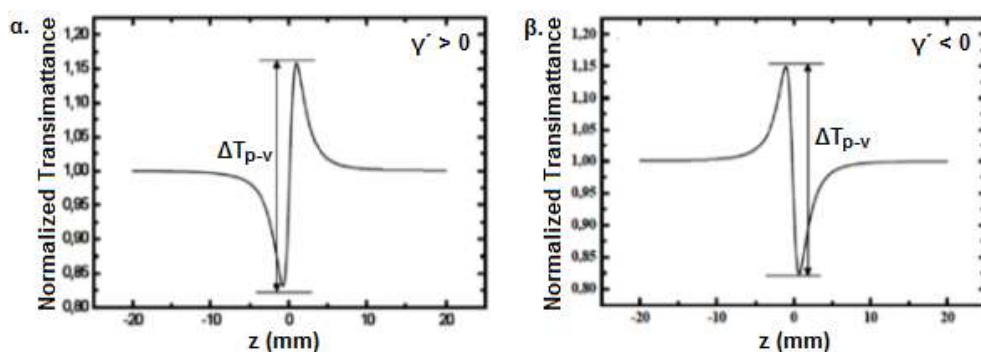
Εικ. 4.24. α) Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής  $z$  – scan, β) αναπαράσταση χωρικής κατανομής της έντασης δέσμης λέιζερ γκαουσιανού προφίλ.

#### 4.11.1 “Closed aperture” $z$ – scan (CA $z$ – scan)

Ο ένας κλάδος της πειραματικής διάταξης  $z$  – scan ονομάζεται “closed aperture”  $z$  – scan (CA). Σε αυτόν τον κλάδο η μία από τις δύο δέσμες προσπίπτει σε στενό διάφραγμα, που βρίσκεται σε μεγάλη απόσταση απ' το δείγμα, και περνώντας μόνο ένα ποσοστό της ακτινοβολίας από την οπή του διαφράγματος, καταγράφεται η έντασή της από έναν ανιχνευτή. Κατά τη μετακίνηση του δείγματος κατά μήκος του άξονα  $z$  της εστιασμένης δέσμης του λέιζερ, η ένταση της ακτινοβολίας αυξομειώνεται γύρω από το εστιακό επίπεδο. Το δείγμα συναντώντας αυξημένη ένταση επιδεικνύει συμπεριφορά αυτο-εστίασης και συμπεριφέρεται σαν συγκεντρωτικός φακός ( $\gamma' > 0$ ) ή παρουσιάζει απο-αυτο-εστίαση και εμφανίζεται σαν αποκεντρωτικός φακός ( $\gamma' < 0$ ). Το αποτέλεσμα είναι το δείγμα, όταν μετακινείται εκατέρωθεν του εστιακού επιπέδου, να αλλάζει τη γεωμετρία της δέσμης λέιζερ, έτσι ώστε αυτή να προσπίπτει στο διάφραγμα με διαφορετική κάθε φορά διάμετρο και διερχόμενο ένα ποσοστό αυτής από την οπή του διαφράγματος να καταγράφεται ακτινοβολία διαφορετικής έντασης.

Το γράφημα που εξάγεται από τον κλάδο “closed aperture” απεικονίζει την κανονικοποιημένη διαπερατότητα της ακτινοβολίας μέσα από το διάφραγμα

συναρτήσει της θέσης του δείγματος γύρω απ' το εστιακό επίπεδο. Οι αναμενόμενες μορφές των καταγραφών είναι δύο (εικ. 4.25-α,β).



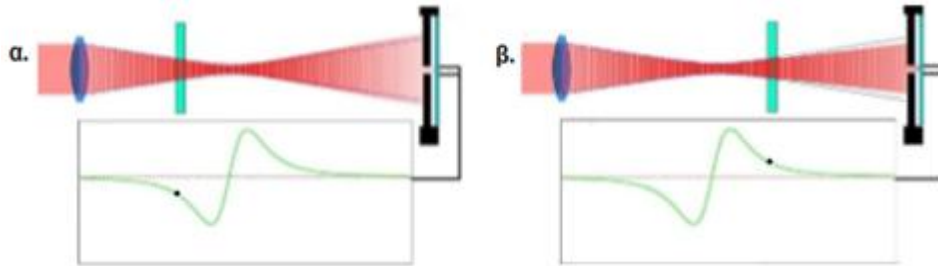
Εικ. 4.25. Θεωρητικά αναμενόμενες "closed aperture"  $z$  – scan αναπαραστάσεις κανονικοποιημένης διαπερατότητας: α) μορφή καμπύλης "valley – peak" ( $\Delta T_{p-v} > 0$ ,  $\gamma' > 0$ ) λόγω συμπεριφοράς αυτοεστίασης του υλικού, β) μορφή "peak – valley" ( $\Delta T_{p-v} < 0$ ,  $\gamma' < 0$ ), αποτέλεσμα συμπεριφοράς απο-αυτοεστίασης.

Στη μία εξ αυτών, όταν το υλικό συμπεριφέρεται σαν συγκεντρωτικός φακός, η καταγραφή εμφανίζει ένα ελάχιστο πριν το εστιακό επίπεδο και ένα μέγιστο μετά απ' αυτό, δηλ. μορφή "valley – peak" (εικ. 4.25-α), δηλώνοντας έμμεσα το θετικό πρόσημο του συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης ( $\gamma' > 0$ ). Η δεύτερη καταγραφή εμφανίζει ένα μέγιστο πριν το εστιακό επίπεδο και ένα ελάχιστο μετά, μορφής "peak – valley" (εικ. 4.25-β) και αντιστοιχεί σε υλικό με συμπεριφορά αποκλίνοντα φακού και άρα αρνητικού συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης ( $\gamma' < 0$ ).

Στο σχήμα της εικόνας 4.26 παρουσιάζεται η διαδικασία της αυτο-εστίασης ( $\gamma' > 0$ ), όπου το δείγμα αναπαρίσταται σε δύο θέσεις εκατέρωθεν του εστιακού επιπέδου. Μετακινώντας το δείγμα από αριστερά προς το εστιακό επίπεδο (η μετακίνηση ακολουθεί την κατεύθυνση διάδοσης της δέσμης), καθώς πλησιάζει σε αυτό συναντά αυξημένη ένταση της δέσμης. Στο δείγμα ενεργοποιείται η μη γραμμική συμπεριφορά του, με αντίκτυπο την εμφάνιση του μηχανισμού σύγκλισης της δέσμης. Έτσι η δέσμη συγκλίνει πρόωρα, διότι το εστιακό επίπεδο μετατοπίζεται αριστερότερα από τη θέση  $z = 0$ , με αποτέλεσμα όταν αυτή φθάνει στο διάφραγμα να προσπίπτει με μεγαλύτερη ακτίνα και έτσι μέσα από την οπή να εισέρχεται ακτινοβολία μικρότερης έντασης. Γι' αυτό και η καταγραφή με το δείγμα πριν το εστιακό επίπεδο εμφανίζει ελάχιστο ("valley") (εικ. 4.26-α). Περνώντας δεξιά απ' το σημείο  $z = 0$ , η σύγκλιση που προκαλεί το υλικό στη δέσμη έχει ως αποτέλεσμα η ακτινοβολία να φθάνει στο διάφραγμα πιο συγκεντρωμένη, σε σχέση με αυτή που



έφθανε απουσία του δείγματος, εμφανίζοντας η καταγραφή μέγιστη διαπερατότητα ("peak") (εικ. 4.26-β). Στην περίπτωση χρήσης δείγματος που εμφανίζει το φαινόμενο της απο-αυτο-εστίασης ( $\gamma' < 0$ ), η καταγραφή της "closed aperture" αντιστρέφεται, παρουσιάζοντας αριστερά του σημείου  $z = 0$  μέγιστο και δεξιά αυτού ελάχιστο (εικ. 4.25-β).



Εικ. 4.26. Σχηματική αναπαράσταση της "closed aperture"  $z$  - scan καταγραφής για δείγμα με συμπεριφορά συγκεντρωτικού φακού ( $\gamma' > 0$ ): α) όταν το δείγμα είναι αριστερά και πλησίον της θέσης  $z = 0$ , η δέσμη φθάνει στο διάφραγμα με μεγαλύτερη ακτίνα (μικρότερη ένταση), β) όταν το δείγμα είναι δεξιότερα του  $z = 0$  η δέσμη φθάνει στο διάφραγμα με μικρότερη ακτίνα (μεγαλύτερη ένταση).

Τα αποτελέσματα της καταγραφής της "closed aperture"  $z$  - scan χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma'$ . Ας θεωρήσουμε αρχικά ότι το δείγμα δεν παρουσιάζει μη γραμμική απορρόφηση ( $\beta = 0$ ). Από τις εξαγόμενες καμπύλες της τεχνικής λαμβάνεται η διαφορά  $\Delta T_{p-v}$  των τιμών του μέγιστου και ελαχίστου των κανονικοποιημένων διαπερατοτήτων. Στην περίπτωση που η καμπύλη παρουσιάζει μορφή "valley - peak" το  $\Delta T_{p-v}$  θεωρείται θετικό ( $\Delta T_{p-v} > 0$ ) (εικ. 4.25-α) και αντιστοιχεί σε συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma' > 0$ , ενώ κατά τη μορφή "peak - valley" η διαφορά  $\Delta T_{p-v}$  είναι αρνητική ( $\Delta T_{p-v} < 0$ ) (εικ. 4.25-β) και σχετίζεται με συντελεστή  $\gamma' < 0$ .

Εάν ισχύουν οι επόμενες προϋποθέσεις<sup>[16]</sup>:

- η απόσταση του διαφράγματος από το δείγμα να είναι πολύ μεγάλη (συνθήκες far field),
- οι παλμοί του λέιζερ να είναι γκαουσιανής μορφής χωρικά και χρονικά, και
- η ακτίνα της δέσμης να παραμένει αμετάβλητη κατά τη διέλευσή της από το δείγμα. Το τελευταίο για να ισχύει πρέπει η ένταση της δέσμης να μην είναι πολύ ισχυρή και το μήκος  $L$  του δείγματος να είναι μικρότερο από το μήκος Rayleigh  $z_0$  ( $L < z_0$ ), όπου  $z_0$  είναι η απόσταση ενός σημείου του άξονα διάδοσης της δέσμης από το

εστιακό επίπεδο, στο οποίο η ακτίνα της δέσμης είναι  $\sqrt{2}$  φορές μεγαλύτερη από την ακτίνα στο  $z = 0$ ,

τότε αποδεικνύεται ότι η μεταβολή της διαπερατότητας  $\Delta T_{p-v}$  ισούται με:

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 \cdot \frac{\Delta \Phi_0}{\sqrt{2}} \cdot (1 - S)^{0,25}$$

εφόσον ο όρος  $\Delta \Phi_0$  πληροί τη σχέση:  $|\Delta \Phi_0| < \pi$ . Ο παράγοντας  $S$  σχετίζεται με το διάφραγμα και ισούται με:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot r_a^2}{w_a^2}\right)$$

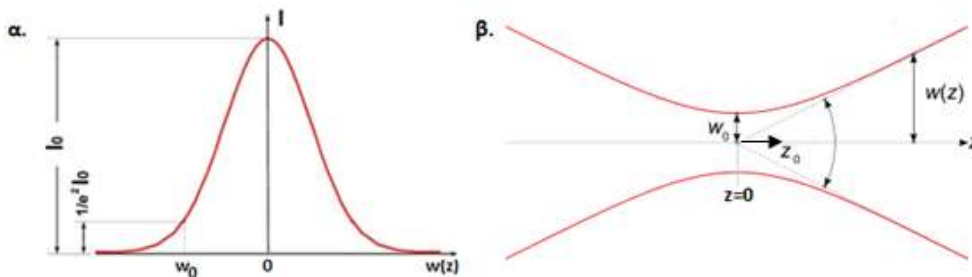
όπου  $r_a$  είναι η ακτίνα του διαφράγματος και  $w_a$  η ακτίνα που επιδεικνύει η δέσμη όταν προσπίπτει σε αυτό. Το μέγεθος  $\Delta \Phi_0$  παριστάνει τη μεταβολή που θα υποστεί η φάση του ηλεκτρικού πεδίου (λόγω του μη γραμμικού δείκτη διάθλασης που εμφανίζει το υλικό) επί του άξονα της δέσμης ( $r = 0$ ) όταν αυτή διέλθει από το δείγμα που βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο ( $z = 0$ ), και δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta \Phi_0 = k \cdot \Delta n_0 \cdot L_{\text{eff}}$$

με το  $k$  να είναι ο κυματάριθμος της προσπίπτουσας ακτινοβολία ( $k = 2\pi / \lambda$ ). Το  $\Delta n_0$  είναι η μεταβολή του μη γραμμικού δείκτη διάθλασης τρίτης τάξης που εμφανίζει το υλικό στον άξονα της δέσμης και στο σημείο  $z = 0$  και ικανοποιεί τη σχέση:

$$\Delta n_0 = \gamma' \cdot I_0$$

όπου  $I_0$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας στο ίδιο σημείο (εικ. 4.27-α,β).



Εικ. 4.27. α) Διάγραμμα της έντασης του μετώπου γκαουσιανής δέσμης στο εστιακό επίπεδο, σε σχέση με την απόσταση από το κέντρο της, β) σχηματική αναπαράσταση της γεωμετρίας γκαουσιανής δέσμης κατά τη σύγκλιση της στο εστιακό επίπεδο.

Η ένταση  $I_0$  ισούται με:

$$I_0 = \frac{2 \cdot E}{\pi \cdot w_0^2 \cdot \tau}$$

Στην προηγούμενη σχέση  $E$  είναι η ενέργεια της δέσμης, η οποία μετράται με βαθμονομημένο joulemeter,  $w_0$  η ακτίνα της γκαουσιανής δέσμης στο εστιακό

επίπεδο (μέχρι το σημείο της περιφέρειας που αντιστοιχεί στο  $1 / e^2$  της έντασης  $I_0$ ) και τ η χρονική διάρκεια των παλμών του λέιζερ. Η ακτίνα  $w_0$  και η χρονική διάρκεια τ των παλμών μπορούν να μετρηθούν με κάμερα συζευγμένου φορτίου CCD (charge coupled device).

Ο όρος  $L_{\text{eff}}$  ισούται με:

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 \cdot L}}{\alpha_0}$$

όπου  $\alpha_0$  είναι ο συντελεστής γραμμικής απορρόφησης του δείγματος και L το μήκος του δείγματος (διάσταση κυψελίδας quartz που τοποθετείται το διάλυμα του δείγματος).

Με αντικατάσταση των προηγούμενων σχέσεων στην αρχική παράσταση του  $\Delta T_{p-v}$  προκύπτει:

$$\Delta T_{p-v} = \frac{1,624 \cdot \gamma' \cdot L_{\text{eff}} \cdot E \cdot (1 - S)^{0,25}}{\lambda \cdot \sqrt{2} \cdot w_0^2 \cdot \tau}$$

Επιλύοντας στη συνέχεια ως προς  $\gamma'$  έχουμε:

$$\gamma' = \frac{\lambda \cdot \sqrt{2} \cdot w_0^2 \cdot \tau \cdot \Delta T_{p-v}}{1,624 \cdot L_{\text{eff}} \cdot E \cdot (1 - S)^{0,25}}$$

Η τελευταία σχέση περιέχει μετρήσιμα πειραματικά μεγέθη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma'$ . Αφού υπολογιστεί ο συντελεστής  $\gamma'$ , στη συνέχεια μπορούμε να υπολογίσουμε το πραγματικό μέρος της μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $\text{Re } \chi^{(3)}$  μέσω της σχέσης:

$$\text{Re } \chi^{(3)} \text{ (esu)} = \frac{c \cdot n_0^2 \cdot \gamma'}{480 \cdot \pi^2} \cdot 10^{-6}$$

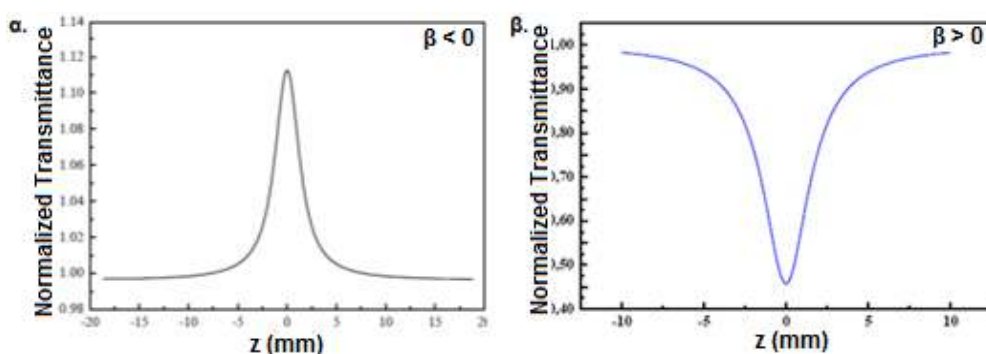
Στην περίπτωση που η μη γραμμική απορρόφηση του δείγματος δε μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ( $\beta \neq 0$ ), ο υπολογισμός του συντελεστή μη γραμμικής διάθλασης γίνεται μέσω της "divided" z - scan, η οποία αναφέρεται μετά την τεχνική "open aperture" που ακολουθεί.

#### 4.11.2 "Open aperture" z – scan (OA z – scan)

Ο δεύτερος μηχανισμός της πειραματικής τεχνικής z – scan ονομάζεται "open aperture" (OA), όπου η μία απ' τις δύο εξερχόμενες δέσμες συλλέγεται εξ' ολοκλήρου προσπίπτοντας προς ανίχνευση σε φωτοπολλαπλασιαστή. Μετρώντας την ένταση της εξερχόμενης δέσμης σε διάφορες θέσεις του δείγματος και συγκρίνοντάς την με την ένταση που εμφάνιζε η εξερχόμενη δέσμη όταν το δείγμα βρισκόταν μακριά απ' το  $z = 0$ , το υπολογιστικό σύστημα εξάγει την κανονικοποιημένη διαπερατότητα της ακτινοβολίας λέιζερ συναρτήσεως των θέσεων του δείγματος, για ένα εύρος αποστάσεων  $[-z, z]$  εκατέρωθεν του εστιακού επιπέδου  $z = 0$ .

Αν το δείγμα εμφανίζει συμπεριφορά κορέσιμου απορροφητή (saturable absorber), το αποτέλεσμα της "open aperture" z – scan θα έχει τη μορφή της εικόνας 4.28-α. Όπως παρατηρούμε, καθώς το δείγμα πλησιάζει στο εστιακό επίπεδο του φακού  $z = 0$  εμφανίζεται μέγιστο της διαπερατότητας, συμπεραίνοντας ότι σε υψηλές τιμές έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας η διαπερατότητα αυξάνεται ( $T > 1$ ,  $\beta < 0$ ).

Αντίθετα, αν το υλικό παρουσιάζει συμπεριφορά ανάστροφα κορέσιμου απορροφητή (reverse saturable absorber), πλησιάζοντας στο εστιακό επίπεδο εμφανίζει αυξημένη μη γραμμική απορροφητικότητα, με αποτέλεσμα η διαπερατότητα να μειώνεται ( $T < 1$ ,  $\beta > 0$ ) παρέχοντας διάγραμμα που εμφανίζει ελάχιστο στη θέση  $z = 0$  (εικ. 4.28-β).



Εικ. 4.28. Θεωρητικά αναμενόμενες μορφές της "open aperture" z – scan για δείγμα: α) με συμπεριφορά κορέσιμου απορροφητή, β) με συμπεριφορά ανάστροφα κορέσιμου απορροφητή.

Η καμπύλη της διαπερατότητας που προκύπτει από την "open aperture" z – scan περιγράφεται από τη σχέση<sup>[16]</sup>:

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left[ 1 + q_0(z, 0) \exp(-\mu^2) \right] d\mu$$

Το  $S = 1$  αναφέρεται στην απουσία διαφράγματος, ενώ ο όρος  $q_0(z, 0)$  συμβολίζει τη μεταβολή της φάσης του ηλεκτρικού πεδίου λόγω της μη γραμμικής απορρόφησης του υλικού και ισούται με:

$$q_0(z, 0) = \frac{\beta \cdot I_0 \cdot L_{eff}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$$

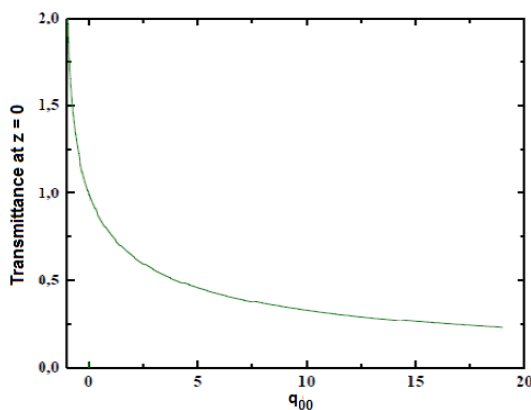
Για  $z = 0$  η προηγούμενη σχέση του  $q_0(z=0, 0)$  μετατρέπεται στην:

$$q_{00} = \beta \cdot I_0 \cdot L_{eff}$$

όπου  $I_0$  και  $L_{eff}$  είναι μεγέθη που αναλύθηκαν στην "closed aperture" τεχνική.

Η προηγούμενη σχέση του μεγέθους  $q_{00}$  περιέχει τον συντελεστή μη γραμμικής απορρόφησης  $\beta$ , ο οποίος μπορεί να μετρηθεί αφού υπολογιστεί η τιμή του  $q_{00}$ . Ο συντελεστής  $q_{00}$  σχετίζεται γραφικά με τη διαπερατότητα της δέσμης από το δείγμα όταν αυτό βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο με το διάγραμμα της εικόνας 4.29, όπου στον άξονα των τεταγμένων βρίσκονται οι τιμές της κανονικοποιημένης διαπερατότητας που αντιστοιχούν στο ελάχιστο ( $T < 1$ ,  $\beta > 0$ ) ή το μέγιστο ( $T > 1$ ,  $\beta < 0$ ) της πειραματικής καταγραφής της "open aperture" z-scan.

Μετρώντας πειραματικά τη διαπερατότητα της ακτινοβολίας  $T(z=0, S=1)$  όταν το δείγμα τοποθετείται στη θέση  $z = 0$  και χρησιμοποιώντας στη συνέχεια αυτή την τιμή, μπορούμε γραφικά μέσω του διαγράμματος της εικόνας 4.29 να υπολογίσουμε την τετμημένη  $q_{00}$  στην οποία αντιστοιχεί. Έτσι με γνωστά πλέον τα μεγέθη  $q_{00}$ ,  $L_{eff}$  και  $I_0$ , μέσω της σχέσης  $q_{00} = \beta \cdot L_{eff} \cdot I_0$  μπορεί να εξαχθεί ο συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης  $\beta$  του δείγματος.



Εικ. 4.29. Τιμές κανονικοποιημένης διαπερατότητας που καταγράφονται από την "open aperture" z - scan για διάφορα δείγματα που τοποθετούνται στο εστιακό επίπεδο ( $z = 0$ ), συναρτήσει του  $q_{00}$ .

Στη συνέχεια μπορεί να προσδιορισθεί και το φανταστικό μέρος της μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης  $\text{Im } \chi^{(3)}$ , μέσω της σχέσης:

$$\text{Im } \chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{10^{-7} \cdot c^2 \cdot n_0^2 \cdot \beta}{96 \cdot \pi^2 \cdot \omega}$$

όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός σε  $\text{cm} / \text{sec}$ ,  $n_0$  ο γραμμικός δείκτης διάθλασης,  $\beta$  ο συντελεστής μη γραμμικής απορρόφησης σε  $\text{cm} / \text{W}$  και  $\omega$  η κυκλική συχνότητα της ακτινοβολίας σε  $\text{sec}^{-1}$ .

Σε περίπτωση που ένα υλικό σε χαμηλές εντάσεις λέιζερ εμφανίζει κορέσιμη συμπεριφορά (SA) και αυξανόμενης της έντασης, λόγω ενεργοποίησης του μηχανισμού της διφωτονικής απορρόφησης (TPA), μεταβαίνει σε ανάστροφα κορέσιμη απορρόφηση (RSA), ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha(I)$  δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta I$$

όπου  $I_s$  είναι η ένταση της ακτινοβολίας για την οποία ο συντελεστής απορρόφησης λόγω κορέσιμης συμπεριφοράς μειώνεται στο μισό και  $\beta$  ο συντελεστής TPA που εκδηλώνεται σε υψηλές εντάσεις λέιζερ.

Η εξίσωση της μεταβολής της έντασης της ακτινοβολίας κατά τη διέλευσή της από το δείγμα είναι:

$$\frac{dI}{dz} = -a(I) \cdot I$$

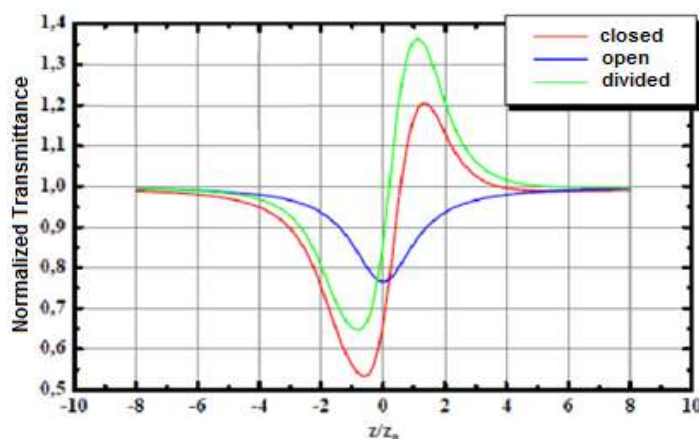
Με χρήση προσέγγισης λεπτού δείγματος και δέσμης Gaussian προφίλ, η προηγούμενη σχέση λύνεται αριθμητικά και η προκύπτουσα εξίσωση διαπερατότητας<sup>[17]</sup>:

$$T(x) = \pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} T(x, t) \cdot \exp(-t^2/\tau^2) dt$$

προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα της "open aperture" z-scan, ώστε να προσδιορισθούν τα μεγέθη  $I_s$  και  $\beta$ .

### 4.11.3 “Divided” z – scan

Στην περίπτωση που η μη γραμμική απορρόφηση δε μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα ( $\beta \neq 0$ ), η καταγραφή της “closed aperture” επηρεάζεται και από τη μη γραμμική απορρόφηση, με αποτέλεσμα ο συντελεστής μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma'$  να υπολογίζεται αλλοιωμένος. Είναι αναγκαίο να αναιρεθεί η επίδραση της μη γραμμικής απορρόφησης και αυτό πραγματοποιείται με διαίρεση της καταγραφής της “closed aperture” z – scan με την “open aperture” z – scan, προκύπτοντας το γράφημα της “divided” z – scan (εικ. 4.30). Η καμπύλη “divided” εμφανίζει την ίδια ακολουθία με την “closed aperture”, δηλ. μορφή “valley – peak” ή “peak – valley”, αλλά δεν περιέχει τη συνεισφορά της μη γραμμικής απορρόφησης.



Εικ. 4.30. “Divided” z – scan, η οποία προκύπτει με διαίρεση της “closed aperture” με την “open aperture”, ώστε να αναιρεθεί η επίδραση της μη γραμμικής απορρόφησης.

Στη συνέχεια ο συντελεστής  $\gamma'$  μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη “divided” με τον ίδιο τρόπο που αναλύθηκε στην παράγραφο της “closed aperture” z – scan, υπό την προϋπόθεση να ισχύουν οι συνθήκες:

$$q_{00} \leq 1 \quad \text{και} \quad \left| \frac{q_{00}}{2 \cdot \Delta\Phi_0} \right| \leq 1$$

Σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε δύο ενδιαφέρουσες λεπτομέρειες σχετικές με τη μεθοδολογία της τεχνικής z – scan.

- Πρώτον, αν μελετάμε ένα διάλυμα (solution) που ο διαλύτης (solvent) παρουσιάζει αμελητέα μη γραμμική απόκριση σε σχέση με τη διαλυμένη ουσία (solute), τότε η μη γραμμική συμπεριφορά του διαλύματος οφείλεται αποκλειστικά στη διαλυμένη ουσία. Διαφορετικά για τον υπολογισμό των NLO παραμέτρων της διαλυμένης ουσίας πρέπει να ληφθεί υπόψη η συνεισφορά του διαλύτη, όπου σε

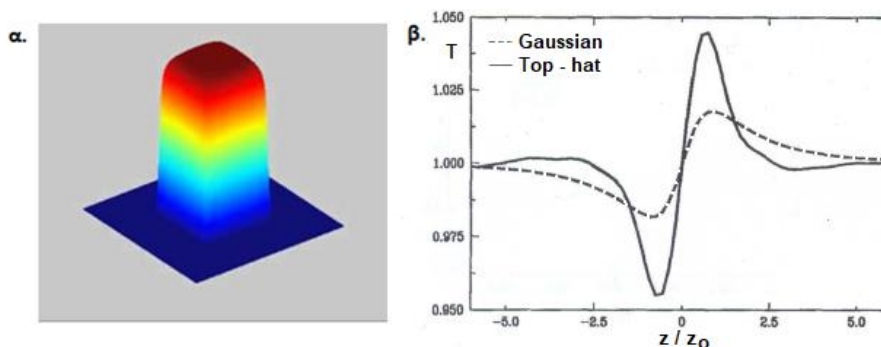
αυτή την περίπτωση θεωρείται ότι για τους συντελεστές  $\gamma'$  και  $\beta$  ισχύουν οι σχέσεις:

$$\gamma'_{solution} = \gamma'_{solvent} + \gamma'_{solute} \quad \text{και} \quad \beta_{solution} = \beta_{solvent} + \beta_{solute}$$

• Δεύτερον, στην πράξη η χρήση της “divided” z – scan (καθώς και των OA και CA) είναι ακριβής όταν η NLO απορρόφηση στο μήκος κύματος διέγερσης του λέιζερ δεν υπερβαίνει το 25 % της γραμμικής απορρόφησης. Ειδάλλως δεν πληρούνται οι παραδοχές και οι προσεγγίσεις που έχουν αναφερθεί (συνθήκη λεπτού δείγματος,  $|\Delta\Phi_0| < \pi$ , κ.λπ.), οπότε σε αυτή την περίπτωση πρέπει να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές μεθοδολογίες<sup>[18]</sup> για την ανάλυση των δεδομένων z – scan. Στην παρούσα εργασία, ως κατευθυντήρια γραμμή για τον ακριβή προσδιορισμό των παραμέτρων NLO μέσω της τεχνικής z – scan, επιλέξαμε χαμηλές εντάσεις λέιζερ όπου οι μεταβολές της διαπερατότητας της OA και CA z – scan να μην υπερβαίνουν το 20% περίπου της γραμμικής διέλευσης.

#### 4.11.4 Η τεχνική z – scan με “top hat” δέσμες

Η τεχνική z – scan μπορεί να πραγματοποιηθεί και με δέσμη λέιζερ που η χωρική κατανομή της έντασης δεν είναι γκαουσιανής μορφής, όπως η περίπτωση δέσμης που επιδεικνύει προφίλ “top – hat” (εικ. 4.31-α). Η κατανομή της ενέργειας σε μια διατομή της δέσμης “top – hat” είναι σταθερή, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σημαντική εξάρτηση της έντασης της ακτινοβολίας με την απόσταση από το κέντρο της δέσμης. Σε αυτή την περίπτωση η πειραματική διαδικασία παραμένει η ίδια, αλλά η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων αλλάζει σημαντικά. Για λόγους συντομίας θα γίνει αναφορά μόνο σε νέες παραμέτρους, που διαφοροποιούνται ή εκλείπουν από τη μέθοδο z – scan με χρήση γκαουσιανών δεσμών.



Εικ. 4.31. α) Προφίλ δέσμης λέιζερ “top - hat”, β) θεωρητικές καμπύλες “closed aperture” z – scan για τις περιπτώσεις γκαουσιανής και “top - hat” δέσμης.



Θεωρώντας ότι το διάφραγμα βρίσκεται σε μακρινή απόσταση από το δείγμα (far field), προκύπτει ότι η κατανομή του πεδίου στη θέση του διαφράγματος είναι ανάλογη του μετασχηματισμού Fourier του ηλεκτρικού πεδίου αμέσως μετά την έξοδό του από το δείγμα. Με αυτά ως δεδομένα υπολογίζεται<sup>[19]</sup> η θεωρητική σχέση της κανονικοποιημένης διαπερατότητας από το διάφραγμα συναρτήσει της θέσης του δείγματος, που έχει τη μορφή του διαγράμματος της εικόνας 4.31-β.

Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και η θεωρητική καμπύλη “closed aperture” με χρήση γκαουσιανής δέσμης (οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν στην ίδια μεταβολή της μη γραμμικής φάσης του ηλεκτρικού πεδίου  $\Delta\Phi_0$  επί του άξονα της δέσμης και με το δείγμα να βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο). Είναι εμφανές το πλεονέκτημα της χρήσης δέσμης “top – hat” έναντι της δέσμης γκαουσιανού προφίλ, όπου η “top – hat” δέσμη αυξάνει αρκετά την ευαισθησία της μεθόδου z – scan (~2,5 φορές).

Εάν η μη γραμμική απορρόφηση είναι αμελητέα ( $\beta = 0$ ), μπορεί να υπολογιστεί άμεσα η μεταβολή της φάσης  $\Delta\Phi_0$  του ηλεκτρικού πεδίου λόγω του μη γραμμικού δείκτη διάθλασης, από τη σχέση:

$$\Delta\Phi_0 = 2,7 \cdot \tanh^{-1} \left[ \frac{\Delta T_{p-v}}{2,8 \cdot (1 - S)^{1,14}} \right]$$

όπου S είναι η σχετιζόμενη με το διάφραγμα παράμετρος (§ 4.11.1) και η ποσότητα  $\Delta T_{p-v}$  η διαφορά διαπερατότητας μεταξύ του μεγίστου και ελαχίστου της “closed-aperture” z - scan που εξάγεται πειραματικά από το γράφημα T – z (εικ. 4.31-β).

Και σε αυτή την περίπτωση, όπως με τη χρήση γκαουσιανής δέσμης, όταν το δείγμα βρίσκεται στο εστιακό επίπεδο ( $z = 0$ ) η μεταβολή της φάσης  $\Delta\Phi_0$  ισούται με:

$$\Delta\Phi_0 = k \cdot \gamma' \cdot I_0 \cdot L_{\text{eff}}$$

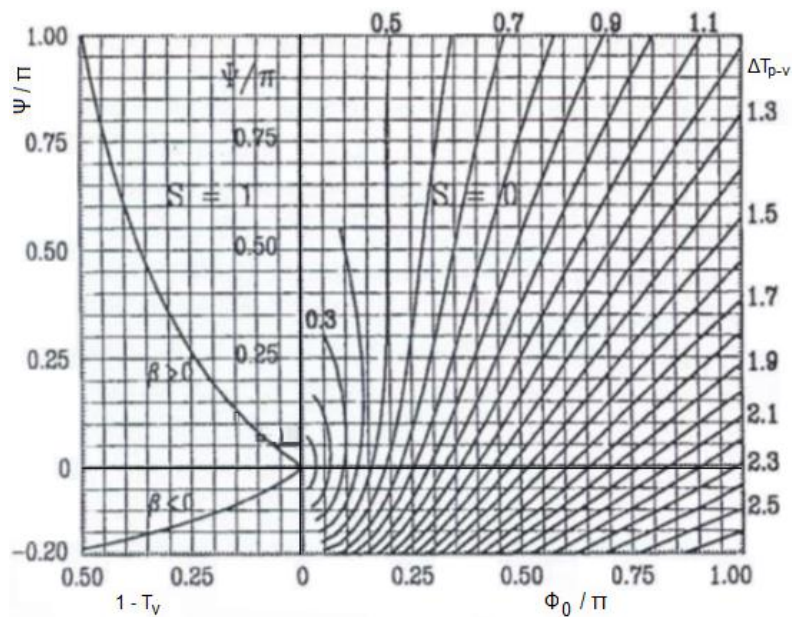
Με γνωστή τη φασική μετατόπιση  $\Delta\Phi_0$  μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής μη γραμμικής διάθλασης  $\gamma'$ , και στη συνέχεια, με χρήση των σχέσεων που αναφέρθηκαν στην παράγραφο της “closed-aperture” (§ 4.11.1) για γκαουσιανή δέσμη, υπολογίζεται το μη γραμμικό μέγεθος  $\text{Re}\chi^{(3)}$ .

Στην περίπτωση που η μη γραμμική απορρόφηση δεν είναι αμελητέα ( $\beta \neq 0$ ), τότε το ηλεκτρικό πεδίο που φθάνει στο διάφραγμα είναι διαφοροποιημένο σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Τώρα το μέτρο της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου περιέχει εκτός απ' τον όρο της φασικής μετατόπισης  $\Delta\Phi_0$  που δημιουργεί η μη

γραμμική διάθλαση και έναν όρο που οφείλεται στην μη γραμμική απορρόφηση και συμβολίζεται ως  $\Delta\Psi$ . Ο όρος  $\Delta\Psi$  (αντίστοιχος του  $q_{00}$  της περίπτωσης γκαουσιανής δέσμης) ισούται με:

$$\Delta\Psi = \beta \cdot I_0 \cdot L_{\text{eff}}$$

Επιπλέον η μη γραμμική φασική μετατόπιση  $\Delta\Phi_0$  σχετίζεται με τη διαφορά της διαπερατότητας  $\Delta T_{p-v}$  μεταξύ του μεγίστου και του ελαχίστου της “closed-aperture” (εικ. 4.31-β), ενώ η  $\Delta\Psi$  με τη διαπερατότητα  $T_v$  στο ελάχιστο του ίδιου διαγράμματος. Η απεικόνιση της σχέσης των μεγεθών  $\Phi_0$ ,  $\Psi$  συναρτήσει των  $\Delta T_{p-v}$ ,  $T_v$  αντίστοιχα παρουσιάζεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.32.

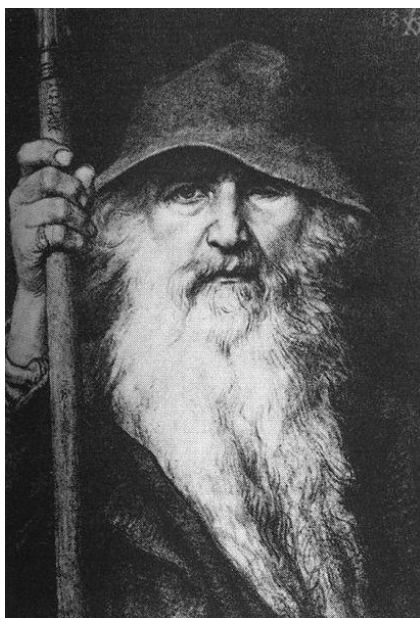


Εικ. 4.32. Διάγραμμα το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό των φασικών μετατοπίσεων  $\Delta\Phi_0$  και  $\Delta\Psi$  στην περίπτωση που συνυπάρχουν μη γραμμική διάθλαση και μη γραμμική απορρόφηση, κατά την τεχνική  $z$ -scan με χρήση δέσμης με προφίλ “top-hat”.

Από αυτό το γράφημα υπολογίζονται γραφικά οι τιμές των  $\Delta\Phi_0$  και  $\Delta\Psi$ . Στη συνέχεια εξάγονται οι μη γραμμικοί συντελεστές  $\gamma'$  και  $\beta$  από τις δύο προαναφερθείσες σχέσεις ( $\Delta\Phi_0 = k \cdot \gamma' \cdot I_0 \cdot L_{\text{eff}}$  και  $\Delta\Psi = \beta \cdot I_0 \cdot L_{\text{eff}}$ ), και ακολούθως οι τιμές της μη γραμμικής επιδεκτικότητας  $\text{Re}\chi^{(3)}$  και  $\text{Im}\chi^{(3)}$  αντίστοιχα, από τις σχέσεις που αναφέρθηκαν στην “closed aperture” (§ 4.11.1) και “open aperture” (§ 4.11.2) για γκαουσιανή δέσμη λέιζερ.

## Βιβλιογραφία

1. Sin, P. and I. Stubna, *Mechanical properties of kaolin during heating*. Vol. 527. 2013. 14-19.
2. Hoffmann, E.d. and V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*, Wiley, 2007. 3rd Edition: p. 502.
3. Williams, et al., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer, 2009: p. 439.
4. Smith, K.C.A. and C.W. Oatley, *The scanning electron microscope and its fields of application*. British Journal of Applied Physics, 1955. 6(11): p. 391.
5. Cappella, B. and G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*. Surface Science Reports, 1999. 34(1): p. 1-104.
6. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. 473(5): p. 51-87.
7. Dresselhaus, M.S., et al., *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2010. 10(3): p. 751-758.
8. Donald L. Pavia, et al., *Introduction to spectroscopy*. Brooks / Cole, 2009.
9. Griffiths, P.R., J.A. De Haseth, and J.D. Winefordner, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2007: Wiley.
10. Greener, J., B. Abbasi, and E. Kumacheva, *Attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy for on-chip monitoring of solute concentrations*. Lab on a Chip, 2010. 10(12): p. 1561-1566.
11. Hosny, N., et al., *Mapping microbubble viscosity using fluorescence lifetime imaging of molecular rotors*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013. 110.
12. Williams, A.T.R., S.A. Winfield, and J.N. Miller, *Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer*. Analyst, 1983. 108(1290): p. 1067-1071.
13. Briggs, D. and M.P. Seah, *Practical surface analysis. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. John Wiley, New York, 1990. 2nd Edition: p. 657.
14. Attwood, D.T., *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2005.
15. Jagst, E., *Surface functional group characterization using chemical derivatization X-ray photoelectron spectroscopy*. Berlin BAM, 2010: p. 117.
16. Sheik-Bahae, M., et al., *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1990. 26(4): p. 760-769.
17. Wang, J., et al., *Z-scan analytical theory for material with saturable absorption and two-photon absorption*. Optics Communications, 2010. 283(18): p. 3525-3528.
18. del Coso, R. and J. Solis, *Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media*. Vol. 21. 2004. 640.
19. Zhao, W. and P. Palffy-Muhoray, *Z-scan technique using top-hat beams*. Applied Physics Letters, 1993. 63(12): p. 1613-1615.



*"Knowledge comes with a price". Ο Όντιν θεωρούνταν ο ανώτατος θεός της Σκανδιναβικής μυθολογίας. Ήταν πολύσημη θεότητα εμφανίζοντας μεταξύ των βασικών χαρακτηριστικών του τη μεγάλη σοφία και τη δυνατότητα προφητείας, ικανότητες που για να τις αποκτήσει δε δίστασε να θυσιάσει το ένα του μάτι.*