



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών

«Χημική και Βιομοριακή Ανάλυση»

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

**«Αναλυτικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων
άνθρακα»**

Σοφία Κυριακάτου

Επιβλέπων καθηγητής: Χρήστος Κοντογιάννης

Πάτρα, Ιανουάριος 2024

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του

συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



**«Αναλυτικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων
άνθρακα»**

Σοφία Κυριακάτου

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Χρήστος Κοντογιάννης

Καθηγητής

Τμήμα Φαρμακευτικής

Πανεπιστήμιο Πατρών

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Γεώργιος Λαγουμιντζής

Επίκουρος Καθηγητής

Τμήμα Φαρμακευτικής

Πανεπιστήμιο Πατρών

«Ευχαριστίες ή Αφιέρωση»

Περίληψη

Οι νανοσωλήνες άνθρακα από τη στιγμή που ανακαλύφθηκαν έγινε κατανοητό ότι έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες φυσικές και χημικές σε σχέση με το γραφίτη ή άλλες δομές άνθρακα όπως το διαμάντι. Η ιδιαίτερη δομή τους, βοηθά στην ανάπτυξη ερευνών στους τομείς της φυσικής, της χημείας και της επιστήμης των υλικών. Οι ιδιότητες τους εξαρτώνται από το τρόπο με τον οποίο είναι τυλιγμένα τα φύλλα γραφενίου τα οποία σχηματίζουν τους νανοσωλήνες. Για τους παραπάνω λόγους είναι επιτακτική ανάγκη να χαρακτηρίζονται σωστά οι νανοσωλήνες που παράγονται, αρχικά για να καθοριστούν οι βέλτιστοι τρόποι παραγωγής και έπειτα να καθοριστούν οι δομές τους αλλά και οι ιδιότητες τους και πως επηρεάζονται από το τρόπο παρασκευής και τις συνθήκες. Σε αυτό συμβάλλουν οι τεχνικές χαρακτηρισμού οι οποίες δίνουν κατάλληλες πληροφορίες είτε για τη δομή είτε για τις βασικές ιδιότητες. Οι τεχνικές δεν αλληλοσυγκρούονται αλλά συμπληρώνουν η μια την άλλη ώστε να είναι πιο ολοκληρωμένη η μελέτη των νανοσωλήνων.

Στη παρούσα εργασία αρχικά περιγράφονται οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού. Στη συνέχεια γίνεται μια καταγραφή της χρήσης των τεχνικών στους νανοσωλήνες μέσα από έρευνες και τα αποτελέσματά τους ώστε να συγκριθούν οι τεχνικές.

Λέξεις – Κλειδιά

Νανοσωλήνες άνθρακα, Χαρακτηρισμός νανοσωλήνων άνθρακα, Αναλυτικές τεχνικές, Φασματοσκοπία Raman , Κυκλικός Διχρωισμός(CD), Περίθλαση ακτίνων-X (XRD), Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS), Μικροσκόπιο Σάρωσης Σύραγγας (STM), Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (TEM), Περίθλαση νετρονίων, Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

« Analytical techniques for the characterization of carbon nanotubes»

«Sofia Kyriakatou»

Abstract

Carbon nanotubes have interesting physical and chemical properties relative to graphite or other carbon structures like diamond. Their particular structure helps in the development of research in the fields of physics, chemistry and materials science. Due to their size and shape, they are candidates for so many applications. For the above reasons it is imperative to properly characterize the initially produced nanotubes to determine the optimal production methods. Characterization techniques contribute to this, which give appropriate information either on the structure or on basic properties. The techniques do not conflict with each other but complement each other so that the study of nanotubes is more complete. In this paper, the basic characterization techniques are first described and then there are uses of those techniques in nanotubes through surveys and their results to compare techniques.

Keywords

Carbon Nanotubes (CNTs), Characterization of carbon nanotubes, Analytical techniques, Circular dichroism (CD), Raman spectroscopy, X-Ray Diffraction(XRD), X-Ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), Scanning Tunnelling Microscopy (STM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Neutron Diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Περιεχόμενα

Abstract	viii
Συντομογραφίες & Ακρωνύμια.....	xi
1. Νανοσωλήνες άνθρακα	1
1.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα	3
1.2 Χρήσεις.....	7
2. Τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό CNTs.....	10
2.1 Κυκλικός Διχρωισμός, Circular Dichroism (CD)	10
2.2 Φασματοσκοπία Raman	14
2.3 Περίθλαση ακτίνων X, X-Ray Diffraction (XRD).....	18
2.4 Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγας Scanning, Tunneling Microscope (STM) ...	20
2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης Transmission Electron Microscope (TEM).....	24
2.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 26	
2.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, Fourier- transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	33
3 Δημοσιεύσεις επιστημόνων για τον χαρακτηρισμό CNTs.....	36
3.1 Δημοσιεύσεις με την χρήση του CD	36
3.2 Δημοσιεύσεις με την χρήση Φασματοσκοπίας φωταύγειας.....	41
3.3 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X (XPS) 44	
3.4 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (STM)	45
3.5 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπίας Περίθλασης ακτίνων X ή νετρονίων	46
3.6 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπίας Περίθλασης ακτίνων X.....	47
3.7 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μετάδοσης (TEM/ Transmission electron microscopy)	50
4 Σύγκριση και αποτελέσματα των φασματοσκοπικών τεχνικών	54
Βιβλιογραφία.....	57

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

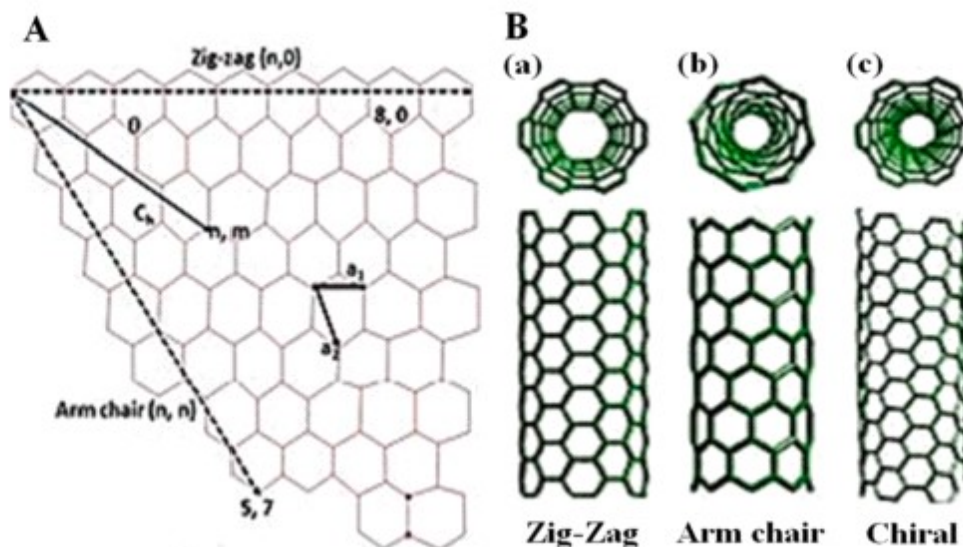
ALG	Alginates (Αλγινίνη)
CD	Circular Dichroism (Κυκλικός Διχρωισμός)
CHI	Chitosan (Χιτοζάνη)
CNTs	Carbon Nanotubes (Νανοσωλήνες άνθρακα)
DDS	Drug Delivery System (Συστήματα μεταφοράς φαρμάκων)
DFT	Density Functional Theory (Θεωρία πυκνότητας)
DMA	Dynamical Mechanical Analysis (Δυναμική μηχανική ανάλυση)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης)
ECD	Electronic Circular Dichroism (Ηλεκτρονιακός κυκλικός διχρωισμός)
FT	Fourier Transform (Μετασχηματισμός Fourier)
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy (Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier)
GO	Graphene oxide (Οξείδιο του γραφενίου)
MDR	Multi Drug Resistance (Ανθεκτικότητα σε πολλά φάρμακα)
MWCNT	Multi Walled Carbon Nanotubes (Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός)
PAN	Polyacrylonitrile (Πολυακρυλονιτρίλιο)
PBT	Polybutylene terephthalate (Τετραφθαλικό Πολυβουτυλένιο)
PEG	Polyethylene glycol (Πολυαιθυλενογλυκόλη)
PEI	Polyethylenimine (Πολυαιθυλαμίνη)
SEM	Scanning Electron Microscope (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης)
STM	Scanning tunnelling microscopy (Μικροσκόπιο Σάρωσης Σύραγγας)
SWCNT	Single Walled Carbon Nanotubes (Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης)
VCD	Vibrational Circular Dichroism (Δονητικός κυκλικός διχρωισμός)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X)
XRD	X-Ray Diffraction (Περίθλαση ακτίνων X)

1. Νανοσωλήνες άνθρακα

Ο άνθρακας (C) είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 6, έχει αρκετές αλλοτροπικές μορφές όπως τον γραφίτη, το γραφένιο, το οξειδίο γραφενίου, το φουλερένιο, το διαμάντι, τις κβαντικές τελείες άνθρακα και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ο γραφίτης είναι μία κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή άνθρακα, με χαμηλό ειδικό βάρος, μαλακό, αδρανές και το πιο σταθερό αλλότροπο. Έχει στοιβαγμένα στρώματα γραφενίου από sp^2 υβριδοποιημένα άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε κυψελοειδές πλέγμα (Ashish Kumar Ghosh, 2023). Το γραφένιο (G) καθώς και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) αποτελούνται από άτομα άνθρακα (C). Είναι βασικό δομικό στοιχείο των γραφικών υλικών είναι ένα δυσδιάστατο υλικό μονής ατομικής στοιβάδας και αποτελείται από έξι συνδεδεμένα sp^2 άτομα, τα οποία είναι σφιχτά συνδεδεμένα δημιουργώντας ένας κυψελωτό πλέγμα με διατομική απόσταση $1,42 \text{ \AA}$. Στοιβαγμένα φύλλα γραφενίου σχηματίζουν γραφίτη (3D). (Maryam Saeed, Yousef Alshammari, Shereen A. Majeed and Eissa Al-Nasrallah, 2020). Το οξειδίο του γραφενίου (GO) είναι ένα υλικό ατομικής στρώσης, κατασκευασμένο από την ισχυρή οξείδωση του γραφίτη. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται, επειδή η παρασκευή του γραφενίου είναι δύσκολη και ακριβή. Το GO είναι μια πολύ οξειδωμένη μορφή χημικά τροποποιημένου γραφενίου που αποτελείται από ένα στρώμα γραφενίου πάχους ενός ατόμου φύλλα με καρβοξυλικό οξύ, εποξειδίο και υδροξυλομάδες στο επίπεδο (Jeonghan Kim, Seonha Park, Mingi Choi, Seokjun Kim, Jeongbeom Heo, Eunseop Yeom, Seokho Kim, Habeom Lee, Songkil Kim, 2023). Όλα τα φουλερενία διαθέτουν κλειστές δομές σε σχήμα κλωβού που μπορεί να αποτελείται από πεντάγωνα, άλλα και εξάγωνα. Το πιο γνωστό φουλερένιο είναι το C_{60} αλλά κυμαίνονται από C_{20} έως και C_{540} (Peng Jin & Xiaojiao Gu, 2022). Μία άλλη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι το διαμάντι το οποίο είναι το πιο σκληρό φυσικό υλικό στον πλανήτη (Yanning Liu, Gaoxian Li, Nan Gao, Hongdong L, 2023). Μία άλλη ενδιαφέρουσα αλλοτροπική μορφή άνθρακα είναι κβαντικές τελείες αυτού. Έχουν υψηλή διατομή, βιοσυμβατότητα και αποτελούν νανοδομές από 1 έως 100 nm (Mohammad Jafar Molae, 2019).

Ως νανοσωλήνας μπορεί να θεωρηθεί ένα φύλλο γραφενίου (είναι ένα εξαγωνικό πλέγμα C) εάν τυλιχθεί ώστε γεωμετρικά να θυμίζει κύλινδρο. Από την άλλη μέσω της αποσυμπίεσης οι CNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικό υλικό για την δημιουργία

γραφενίου. Και το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Ο άνθρακας είναι ένα μη μεταλλικό χημικό στοιχείο, μπορεί να βρεθεί σε πολλές μορφές, η κάθε μορφή με διαφορετικά φυσικά χαρακτηριστικά, όπως το διαμάντι, ο γραφίτης (ο οποίος επειδή έχει διαφορετική διάταξη των ατόμων στην δομή του και έχει διαφορετικές ιδιότητες). Τα κυλινδρικά φουλερένια είναι σφαιρικά εξαγωνικά πλέγματα γραφενίου. Το γραφένιο είναι ένα μονοδιάστατο στρώμα γραφίτη, πιο συγκεκριμένα ένα φύλλο, στη επιφάνεια του οποίου είναι διατεταγμένα εξαγωνικά τα άτομα του άνθρακα. Είναι ένα από τα πιο ισχυρά υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες θερμικές και οπτικές, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, σχετική διαφάνεια, εκπληκτική ηλεκτρική αγωγιμότητα και αδιαπερατότητα στα περισσότερα αέρια και υγρά. Οι CNTs είναι μόρια κυλινδρικού σχήματος κατασκευασμένα από ένα δίκτυο υβριδοποιημένων ατόμων άνθρακα sp^2 . Μπορούν να έχουν διάφορες ιδιότητες και χαρακτηριστικά ανάλογα για την χρήση που τους θέλουμε όπως, δομή, επιφάνεια, μήκος, διάμετρο, περιεχόμενο, επιφανειακό φορτίο, κατανομή μεγέθους, χημεία επιφάνειας και κατάσταση συσσωμάτωσης. Ανάλογα με την σύνθεση των νανοσωλήνων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Οι MWNCTs έχουν καλύτερη διασπορά, διαλυτότητα και ηλεκτροχημική απόκριση και διαθέτουν και διαθέτουν θέσεις πρόσδεσης άλλων λειτουργικών ομάδων. Αυτή η κατηγορία CNT έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως τροποποιητές σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες για την αναλυτική ανίχνευση φαρμακευτικών σκευασμάτων όπως την ντοπαμίνη και τη ακεταμινοφαίνη (Shamima Akhter, Wan Jeffrey Basirun, Md Shalauddin, Mohd Rafie Johan , Samira Bagheri, Omid Akbarzadeh, Nadzirah Sofia Anuar, 2020). Σύμφωνα με την γωνία κύλισης των φύλλων γραφενίου οι SWCNTs κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την μορφή που παίρνουν οι κατηγορίες είναι τρεις, εάν η γωνία κύλισης είναι $\theta=30^\circ$ τότε χαρακτηρίζεται ως πολυθρόνα SWCNT, εάν η γωνία κύλισης $\theta=0^\circ$ είναι χαρακτηρίζεται ως ζιγκ-ζαγκ SWCNT και για γωνία κύλισης $0^\circ < \theta < 30^\circ$ χαρακτηρίζεται ως χειρόμορφο SWCNT, παραθέτεται σχηματική απεικόνιση.



Εικόνα 1: Αναπαράσταση του χειραλικού διανύσματος (Ch) σε ένα πλέγμα γραφενίου 2-D a) ζιγκ-ζαγκ b) πολυθρόνα c) μοτίβο χειρόμορφου νανοσωλήνα κύλισης του φύλλου γραφενίου (Meenakshi Pundir, Parteek Prasher, Katja Vasi, Maja Leitgeb, Ashish Kumar, Rajiv Prakash, Zeljko Knez, Jitendra K. Pandey, Sanjay Kumar, 2021)

1.1 Χημική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

Η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να αυξήσει τη διαλυτότητα τους, να βελτιώσει την επεξεργαστικότητα τους και να προσφέρει νέες ιδιότητες ανάλογα με τα μόρια της τροποποίησης. Ονομάζονται νανοσωλήνες άνθρακα λόγω μακρών κοίλων δομών που είναι τα φύλλα γραφενίου τυλιγμένα σε σωληνοειδές σχήμα. Η χαρακτηριστική συμπεριφορά των νανοσωλήνων καθορίζεται από την γωνία και την ακτίνα κύλισης. Οι CNTs έχουν προσανατολισμό προς μία κατεύθυνση και συγκρατούνται από ασθενείς δυνάμεις van de Waals. Για να τροποποιηθεί η επιφάνεια των CNTs προσκολλούνται συγκεκριμένα μόρια που προσδίδουν συγκεκριμένη εξειδίκευση για την εκάστοτε εφαρμογή. Η τροποποίηση των CNTs μειώνει την τοξικότητα τους στα βιολογικά συστήματα. Οι στρατηγικές περιλαμβάνουν χημική τροποποίηση επιφανειών με λειτουργικότητα πλευρικού τοιχώματος/άκρου, υγρή μηχανική, χημική μέθοδο, επιφανειοδραστικές ουσίες, περιτύλιξη πολυμερών, ακινητοποίηση συμπλεγμάτων μεταβατικών μετάλλων σε πλευρικά τοιχώματα CNT με ομοιοπολική δέσμευση, πρωτονίωση από υπεροξεία και αναγωγή από αλκαλικά μέταλλα, ηλεκτροεμβολιασμό αλάτων αρλυδαζωνίου, ηλεκτροπολυμερισμό των λειτουργικών

πυρολών και πυρινών και άλλες υπερμοριακές δεσμεύσεις. Αξίζει όμως να γίνει διαχωρισμός όσο αφορά την τεχνική τροποποίησης, γιατί μπορεί να είναι είτε ομοιοπολικός, είτε μη ομοιοπολικός. Ο ομοιοπολικός τρόπος βασίζεται στην δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του νανοσωλήνα και του αντιδρώντος μορίου. Μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά μήκος είτε στα άκρα αυτού. Ο sp^2 υβριδισμός των ατόμων άνθρακα με αυτή τη μέθοδο μετατρέπεται σε sp^3 και καταστρέφεται η συζυγία. Από την άλλη η μη-ομοιοπολική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα βασίζεται κυρίως σε υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως αυτές των π-π τροχιακών, είναι εξωεδρικές αλλά και ενδοεδρικές τροποποιήσεις. Οι μη ομοιοπολικές τροποποιήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν και λόγω των ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals, δεσμούς London, αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου και υποκατάσταση υδρόφιλων μορίων. Οι τροποποιήσεις γενικά μειώνουν το μήκος των νανοσωλήνων, όμως οι λειτουργικοί συνεχίζουν να διατηρούν τις εγγενείς τους ιδιότητες. Η αποδέσμευση των νανοσωλήνων εξαρτάται από την διαδικασία και τις παραμέτρους της όπως η ταχύτητα της φυγοκέντρωσης, η ισχύς, η θερμοκρασία υπερήχων και η αναλογία των CNTs προς τροποποίησης του ανάλογου τμήματος. (Syed Tayyab Raza Naqvi, Tahir Rasheed, Dilshad Hussain, Muhammad Najam ul Haq, Saadat Majeed, Sameera shafi, Nisar Ahmed, Rahat Nawaz, 2020).

Μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατεργασία των CNTs είναι η οξείδωση αυτών, ώστε να γίνει ο καθαρισμός των ακατέργαστων CNTs, πολλοί μέθοδοι οξείδωσης χρησιμοποιούνται για την χάραξη, τον καθαρισμό και την απολέπιση των επιφανειών τους. Κατά κύριο λόγο, η οξείδωση των CNTs γίνεται με επαναρροή σε πολύ όξινο περιβάλλον και συνήθως χρησιμοποιούνται τα παρακάτω H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, $KMnO_4$, H_2O_2 , O και Cl . Υπό όξινες συνθήκες οι ενεργές θέσεις των CNTs ανοίγουν και παράγονται καρβοξυλικές, υδροξυλικές, ενώνες, φορμυλ(-CHO), εποξειδικές ομάδες και πιο σπάνια κινοειδείς, εστερικές ομάδες σε μπλοκαρισμένες θέσεις. Επιπλέον ορισμένα σημεία, τα οποία είναι ελαττωματικά εμφανίζονται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων και με χαμηλή συχνότητα. Οι λειτουργικές του ομάδες από την άλλη ελέγχονται από ήπιες συνθήκες σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής. Για να σχηματιστούν νανοςύνθετα πολυμερή οι θέσεις OH δρουν ως, θέσεις δέσμευσης όταν υποβάλλονται στη διαδικασία της σιλιανοποίησης (σύνδεση ομάδων σιλιλίου σε στερεά). Μερικές φορές τα καρβοξυλικά τμήματα σε CNT ακυλιώνονται με $SOCl_2$ και στην συνέχεια αλληλεπιδρούν με τις επιθυμητές ομάδες. Όταν οι CNTs

οξειδώνονται αυξάνεται η διαλυτότητα τους, αφού αυξάνονται οι όξινες ομάδες στους νανοσωλήνες. Όμως υπάρχουν και μειονεκτήματα με την διαδικασία της οξείδωσης, αφού επηρεάζεται η δομή τους και δημιουργούνται ελαττωματικές επιφάνειες με διαφορετικές αλληλεπιδράσεις. Οι τροποποιημένοι και καρβοξυλιωμένοι CNTs που είναι υδατοδιαλυτοί στην εξωτερική του επιφάνεια έχουν πόρους για να διαπερατοί στα υγρά.

Μία άλλη επίσης ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι η εστεροποίηση και αμίδωση οξειδωμένων CNTs και κυρίως για να κατασκευαστούν συζυγή υδατοδιαλυτών οργανικών μορίων συμπεριλαμβανομένων πολυμερών, νουκλεϊκών οξέων και πρωτεϊνών με οξειδωμένα CNT. Οι καρβοξυλικές ομάδες παρέχουν ενεργές θέσεις, οι οποίες τους καθιστούν λειτουργικούς για πολλές εφαρμογές και χάρη σε αυτές συνδέονται οι λειτουργικές ομάδες στους CNTs. Αυτή η διαδικασία βοηθά σε βελτιωμένη διασπορά. Ένας εύκολος και φθηνός τρόπος είναι με την χρήση ακετονιτριλίου. Ένας άλλος τρόπος για την αμίδωση των CNTs είναι η χρήση καταλύτη που μάλιστα είναι και πολύ πιο γρήγορη. Η καταλυόμενη αντίδραση από τον χαλκό οδηγεί στην δημιουργία πολυαμινικών ομάδων στην επιφάνεια τους και έτσι αυξάνεται η υδατική διασπορά, η συμπεριφορά ηλεκτρονικών ημιαγωγών και η υψηλή ικανότητα παγίδευσης CO₂.

Άλλοι τρόποι ομοιοπολικής τροποποίησης, που περιλαμβάνει την αναγωγή και δραστικοποίηση των CNT είναι με την μέθοδο προσθήκης ριζών, την αντίδραση Bingel, το αντιδραστήριο Gringard, και η αναγωγή με αλκαλικά μέταλλα, οργανικά αντιδραστήρια λιθίου. Οι αρυλομάδες των αλάτων αρυλοδιαζωνίου συνδέονται ομοιοπολικά με την μέθοδο προσθήκης ριζών στους νανοσωλήνες. Η ποσότητα, ο τρόπος και η ποιότητα της διαλυτότητας των οργανικών CNT εξαρτάται από την παραγωγή υποκατεστημένης ανιλίνης και τον βαθμό λειτουργικότητας.

Τα πολυμερή, όπως η πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG) και τα παράγωγα του έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την δραστικοποίηση των CNTs σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων (Drug Delivery Systems, DDS). Η επικάλυψη των CNTs γίνεται με μη ομοιοπολικό τρόπο. Οι διακλαδώσεις του PEG έχουν φωσφολιπίδια τα οποία είναι π-π στοιβαγμένα. Ο βαθμός που τροποποιούνται οι CNTs με PEG επηρεάζει το ρυθμό που φορτώνεται ή απελευθερώνεται το φάρμακο. Αν το PEG έχει αυξημένη πυκνότητα τότε μειώνεται η ικανότητα του να δεσμεύσει το φάρμακο λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Εάν όμως η πυκνότητα του PEG είναι χαμηλή υπάρχουν κακές π-π αλληλεπιδράσεις του φαρμάκου με το PEGυλιωμένο CNT και αυτό γιατί υπάρχει αυξημένη υδροφιλικότητα. Επομένως, ο βαθμός λειτουργικότητας επηρεάζει τις

ιδιότητες των συστημάτων μεταφοράς φαρμάκων (Drug Delivery Systems, DDS) που βασίζονται σε CNTs και την ποσότητα του φαρμάκου που απελευθερώνεται (Alireza Yaghoubi, Ali Ramazani, 2020).

Επίσης τα PEGυλιωμένα MWCNTs έχουν χρησιμοποιηθεί ώστε να μειωθούν προβλήματα όπως η συσσώρευση και η συσσωμάτωση στους CNTs καθώς και τα προβλήματα που αφορούν την πολυφαρμακία (Multidrug Resistance, MDR). Τα PEGυλιωμένα MWCNTs διαλύονται εύκολα σε υδατικά διαλύματα και τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι αμετάβλητα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επίσης μπορούν να εισέρχονται στον πυρήνα των κυττάρων των θηλαστικών και να συσσωρεύονται σε multi drug resistant (MDR) κύτταρα. Μάλιστα οι PEGυλιωμένοι MWCNTs δεν επηρεάζουν των κυτταρικό πολλαπλασιασμό και την κατανομή του κυτταρικού κύκλου και δεν καταστρέφει την κυτταρική μεμβράνη (Jinping Cheng, Mohammed J. Meziani, Ya-Ping Sun, Shuk Han Cheng, 2011).

Άλλα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως ώστε να γίνονται λειτουργικοί οι CNTs είναι οι πολυσακχαρίτες χιτοζάνη (CHI) και το αλγινικό νάτριο ή αλγινίνη (ALG). Είναι φυσικά πολυμερή που μπορούν να επικαλυφθούν μη ομοιοπολικά στις επιφάνειες των CNTs για να βελτιωθούν οι δυνατότητες τους. Έχουν ανιονικές και κατιονικές δομές κάτι που επηρεάζει το δυναμικό των CNTs. Αυτό το σύμπλοκο για να λειτουργήσει θα πρέπει οι πολυσακχαρίτες να ενθυλακώσουν τους SWCNTs, για να επιτευχθεί αυτό θα πρέπει να οξειδωθούν και στην συνέχεια σε ένα υδατικό διάλυμα που θα περιέχει είτε ALG είτε CHI να προστεθούν οι CNTs και να εφαρμοστεί υπερήχηση. Οι SWCNTs είναι αρνητικά φορτισμένοι οπότε προσκολλάται καλύτερα το CHI που είναι θετικά φορτισμένο από το ALG που είναι αρνητικά φορτισμένο, όμως η διπλή στρώση από ALG και CHI λόγω της παχύτερης στρώσης που δημιουργείται και της χαμηλότερης κυτταροτοξικότητας αποτελεί την καλύτερη επιλογή. Το CHI με τους SWCNTs γίνεται υδατοδιαλυτό και βιοσυμβατό σε DDS που βασίζεται σε CNTs. Μάλιστα όταν το pH αλλάζει και γίνεται όξινο ($\text{pH} < 7$), τότε το πρωτονιωμένο CHI που είναι τυλιγμένο γύρω από τους SWCNTs, χαλαρώνει και το φάρμακο απελευθερώνεται (γίνεται απόθεση φορτίου μεταξύ CHI και φάρμακο). Όμως υπάρχει πιθανότητα το CHI να ακετυλιωθεί και αυτό να μειώσει την υδρόφοβη αλληλεπίδραση του με τους CNTs και έτσι μειώνονται οι λειτουργικές ομάδες και προσροφάτε λιγότερο CHI στην επιφάνεια του CNT και έτσι η διασπορά των CNTs είναι μικρότερη εξαιτίας του υδρόφιλου χαρακτήρα του CHI που οφείλεται στις πολλές αμινομάδες που έχει. (L. Meng, X. Zhang, Q. Lu, Z. Fei, P.J. Dyson, 2012).

Η πολυαιθυλαμίνη (PEI) είναι ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές που έχει πολλές πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινικές ομάδες και χάρη σε αυτό το χαρακτηριστικό της μπορεί να δεσμεύει ιόντα βαρέων μετάλλων, επειδή το $-NH_2$ αλληλεπιδρά ισχυρά με τα μεταλλικά ιόντα μέσω ηλεκτροστατικού μηχανισμού. Το PEI συνδέεται ομοιοπολικά με τους MWCNTs και μπορεί μάλιστα να συνδεθεί και με νανοϊνες πολυακριλονιτριλίου (PAN) με την μέθοδο της ηλεκτροϊονοποίησης. Το PAN είναι ένα από τα συνηθισμένα υποστρώματα μεμβράνης και χρησιμοποιείται επειδή έχει καλή υδροφιλία, θερμική σταθερότητα και αντοχή σε διαλύτες. (Sheng Deng, Xinhui Liu, Jianbo Liao, Hui Lin, Fang Liu, 2019)

1.2 Χρήσεις

Οι CNTs χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς, επειδή είναι υλικά με πολλά υποσχόμενες δυνατότητες. Είναι τα πιο ταχέως αναπτυσσόμενα νανοϋλικά στον τομέα της νανοτεχνολογίας λόγω των ποικίλων εφαρμογών τους. Για τις εφαρμογές που απαιτούν αγωγιμότητα, υψηλή ικανότητα απορρόφησης και για την δημιουργία σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής, κυψέλων καυσίμου, συσκευών μετατροπής ενέργειας, συσκευών εκπομπών πεδίου, συσκευές αποθήκευσης υδρογόνου και συσκευές ημιαγωγών οι CNTs είναι η πιο καλή επιλογή. Πολύ σημαντική είναι και η συμβολή τους στην επεξεργασία λυμάτων και σε μελέτες προσρόφησης. Τα μόνα μειονεκτήματα των CNTs είναι το υψηλό κόστος και το γεγονός ότι δεν είναι ανανεώσιμα υλικά.

Μία πολύ συνηθισμένη χρήση των CNTs είναι ως πληρωτικά μέσα, δηλαδή ενσωματώνονται σε διαφορετικά πολυμερή και άλλα υλικά για την βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Κατά αυτόν τον τρόπο βελτιώνονται οι μηχανικές, οι ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Παραδείγματος χάρη αν γίνει σύζευξη των CNTs με τετραφθαλικό πολυβουτελένιο (PBT) αυξάνεται ο συντελεστής εφελκυσμού και η αντοχή διαρροής και εν γένει η μηχανικές τους ιδιότητες.

Συνηθίζεται οι CNTs να χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές συσκευές έως πηγές εκπομπής πεδίου. Αυτό γίνεται όταν εφαρμόζεται ένα δυναμικό μεταξύ της επιφάνειας CNT και της ανόδου. Η καμπυλότητα των CNTs επιτρέπει εύκολα στα ηλεκτρόνια να εκπέμπονται στις άκρες τους, γι' αυτό χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολλών ηλεκτρονικών συσκευών, όπως επίπεδων πάνελ, οθόνες, πηγές έντονου φωτός, φωτεινές λάμπες και

πηγές ακτινών X. Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, σταθερή εκπομπή στο πεδίο, χαμηλά δυναμικά κατωφλίου.

Όταν το λίθιο (Li) συνδυάζεται με CNTs δεν χάνει την αποτελεσματικότητά του, οπότε αποτελεί την καλύτερη επιλογή για μπαταρίες λιθίου, αφού περιορίζεται η υψηλή του αντιδραστικότητα λόγω της αλληλεπίδρασης του με τα CNTs.

Επίσης χρησιμοποιούνται και σε πυκνωτές, εξαιτίας της μεγάλης τους επιφάνειας αποτελούν εξαιρετικά υλικά για ηλεκτροχημικές συσκευές. Μάλιστα έχουν πολύ υψηλές δυνατότητες ισχύος και υψηλότερη χωρητικότητα αποθήκευσης γι' αυτό ονομάζονται και υπερπυκνωτές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη παροχή γρήγορης επιτάχυνσης και την αποθήκευση ενέργειας ηλεκτρικής πέδησης για υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα.

Πολύ σημαντική είναι η συμβολή τους στους αισθητήρες αλλά και στους βιοαισθητήρες, σημαντικές συσκευές ανίχνευσης βιολογικών μορίων και ουσιών. Με τεχνικές μικροσκοπίας ανιχνεύονται χημικές λειτουργικές ομάδες στους CNTs και έτσι γίνεται δυνατή η κατασκευή διάφορων τύπων αισθητήρων που περιέχουν σύνθετα σφαιρίδια νανοσωλήνων που είναι πολύ ευαίσθητα στα αέρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρακολουθούνται διαρροών σε χημικά εργαστήρια. Εκτός από την ανίχνευση αερίων οι CNTs και τα σύνθετα υλικά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ευαίσθητοι αισθητήρες περιβαλλοντικής πίεσης, όπως σε βύθιση σε υγρό, διεργασίες ενσωμάτωσης πολυμερών, αφού οι νανοσωλήνες οδηγούνται σε μία ελαφρά παραμόρφωση υπό την παρουσία υγρών μέσων.

Λόγω της κυλινδρικής φύσης των CNTs μπορούν να λειτουργήσουν ως μέσα αποθήκευσης χημικών ουσιών αερίων, αλλά και μετάλλων, πχ. Μέταλλα, καρβίδια μετάλλων και οξειδία. Αυτά τα μόρια μπορούν να εισαχθούν στο εσωτερικό του νανοσωλήνα είτε με χημική επεξεργασία, είτε με ηλεκτροχημικές τεχνικές. Το υδρογόνο (H_2) και το αργό (Ar) συγκεκριμένα μπορούν να ενθυλακωθούν και στους MWCNTs και στους SCNTs χωρίς καμία περαιτέρω επεξεργασία κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία κτλ). Η αποθήκευση χημικών ουσιών βοηθάει στην κατασκευή κυψέλων καυσίμων για την τροφοδοσία ηλεκτρικών οχημάτων. Πλέον έχουν γίνει και πειράματα για την αποθήκευση ηλίου(He), αμμωνίας(NH_3), διοξείδιο του αζώτου (N_2), εξαφθοριούχο θείο (SF_6) .

Ακόμη τα CNTs χρησιμοποιούνται και σε ηλεκτρονικές συσκευές για να βελτιώσουν τις δυνατότητες τους. Συγκεκριμένα ο SWCNT είναι ημιαγώγιμο υλικό, έχει υψηλή απόδοση και σε χαμηλή χωρητικότητα, γι' αυτό θεωρούνται ως χρήσιμα υλικά για κατασκευή

κυκλωμάτων σε νανοκλίμακα, αλλά και άλλων νανοηλεκτρικών υλικών, τρανζίστορ πεδίου (Field-effect Transistors, FET), υπολογιστών. Οι SWCNTs χρησιμοποιούνται για ημιαγωγούς p-n, οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές και κυκλώματα υψηλής απόδοσης.

Οι SWCNTs και οι MWCNTs χρησιμοποιούνται ευρέως και στον τομέα της νανοϊατρικής. Είναι μία από τις πιο ασφαλείς και αποτελεσματικές μεθόδους χορήγησης φαρμάκων σχετικά με διάφορες γονιδιακές και αντικαρκινικές θεραπείες. Αυτό συμβαίνει, επειδή είναι ευέλικτοι και μπορούν να διαπερνούν μεμβράνες κυτταρικές και μη μεταφέροντας θεραπευτικά φάρμακα, εμβόλια, ειδικά αντισώματα, πεπτίδια, φολικό οξύ και νουκλεϊκά οξέα στα κύτταρα στόχους. Κατά κύριο λόγο είναι μη τοξικά σχήματα που ενίοτε αυξάνουν την διαλυτότητα του φαρμάκου, τα σταθεροποιούν, κάνουν επιλεκτική βιοδιάσπαση, έχουν περιορισμένη κυτταροτοξικότητα και συνεχίζει να αποτελεί αντικείμενο έρευνας για τον τομέα της ιατρικής (Khalid Saeed Ibrahim, 2013). Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιοαπεικόνιση πολλαπλών διεργασιών σε κύτταρα και ιστούς, όπως η ανάπτυξη καρκίνου και η υπεροξία.

Τα SWCNTs μπορούν επίσης να περιέχουν και νανομαγνήτες, οι μαγνητικές ιδιότητες αυτών των σύνθετων υλικών είναι ποιοτικά διαφορετικά από αυτά των απλών μαγνητικών υλικών, όπως ο σιδηρομαγνητισμός και ο υπερμαγνητισμός. Αυτός ο συνδυασμός ιδιοτήτων είναι κατάλληλος για συσκευές εγγραφής με μαγνήτες, βασίζονται στην μαγνητική αλληλεπίδραση στην διεπιφάνεια μετάλλου και άνθρακα (Marianna V. Kharlamova, and Christian Kramberger, 2021).

2. Τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό CNTs

2.1 Κυκλικός Διχρωισμός, Circular Dichroism (CD)

Μια οπτικά ενεργή ουσία απορροφά διαφορετικά την δεξιά κυκλικά πολωμένη ακτινοβολία από την αριστερά κυκλικά πολωμένη ακτινοβολία. Η άνιση απορρόφηση των δύο συνιστώντων διανυσμάτων έχει ως αποτέλεσμα το συνιστάμενο διάνυσμα να ιχνογραφεί μία έλλειψη να είναι δηλαδή ελλειπτικά πολωμένο. Το φαινόμενο αυτό καλείται κυκλικός διχρωισμός (CD). Τα φάσματα κυκλικού διχρωισμού καταγράφουν τη διαφορά απορρόφησης της δεξιά και αριστερά πολωμένης ακτινοβολίας ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Πιο αναλυτικά, όταν το φως διέρχεται από ένα χρωμοφόρο διαλύτη μπορεί να αλληλεπιδράσει με το δείγμα με δύο τρόπους. Πρώτον μπορεί να διαθλαστεί κατά την διέλευση του από το διάλυμα ή να απορροφηθεί από αυτό. Ποσοτικοποίηση της διάθλασης γίνεται μέσω του μοριακού συντελεστή ϵ . Το αριστερά πολωμένο φως (AL) από το δεξιά πολωμένο φως (AR) διαφέρουν και αυτή η διαφορά τους εκφράζεται ως $\Delta\epsilon$. Από τον νόμο Beer- Lambert η διαφορά στην απορρόφηση του αριστερού και του δεξιού πολωμένου φωτός εκφράζεται ως ΔA από τον εξής τύπο :

$$\Delta A = A_L - A_R = \Delta \epsilon c l,$$

Όπου η c είναι η συγκέντρωση και l το μήκος της διαδρομής.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το AL και το AR έχουν διαφορετικό βαθμό απορρόφησης γι' αυτό και η ακτινοβολία τους έχει ελλειπτική πόλωση. Αυτή η διαφορά στην απορρόφηση αποτελεί μέτρο προσδιορισμού του CD και εκφράζεται σε μοίρες, γιατί είναι γωνία θ . Οι σχετικές εξισώσεις είναι οι εξής:

$$CD = A_L - A_R$$

$$\Theta = \tan^{-1}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right), \text{ όπου } \alpha \text{ ο πρωτεύων άξονας και } \beta \text{ ο δευτερεύων άξονας}$$

$$\Theta = 33(A_L - A_R)$$

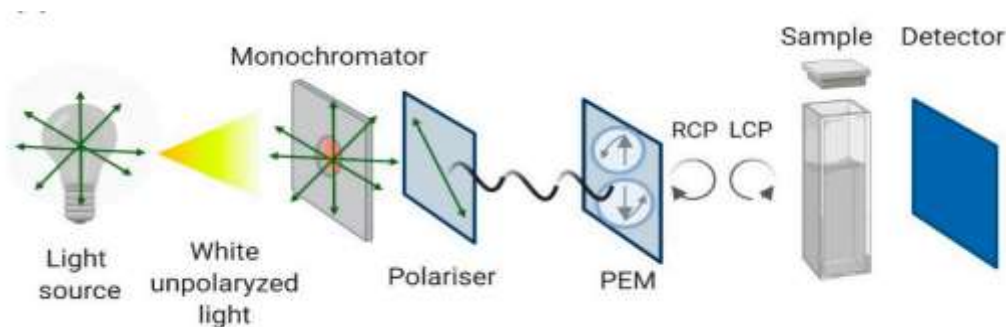
Σε περίπτωση που επιθυμούμε την μέτρηση και σύγκριση δύο διαφορετικών δειγμάτων θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η μοριακή ελλειπτικότητα

$$\Theta_{\text{μορ.ελ.}} = \Theta_M / 100cl = \text{degree}/\text{cm}^2, \text{ όπου } c \text{ η συγκέντρωση και } l \text{ το μήκος της διαδρομής}$$

Γενικά σήματα CD παρατηρούνται στην ίδια φασματική περιοχή ως οι ζώνες απορρόφησης ενός συγκεκριμένου χρωμοφόρου που δείχνει ότι το χρωμοφόρο ή το

μοριακό περιβάλλον δεν είναι συμμετρικά. Αυτή η μέτρηση για να γίνει εκθέτουμε ένα δείγμα εναλλάξ στα αριστερά και δεξιά κυκλικά πολωμένο φως και ανιχνεύει μόνο την διαφορική απορρόφηση. Συνήθως η ελλειπτικότητα είναι πολύ μικρή περίπου 10mdeg που αντιστοιχεί σε διαφορά απορρόφησης της τάξης των 10^{-4} . Για να καταλήξουμε σε ακριβή αποτελέσματα το μόνο που χρειάζεται είναι η διασφάλιση των πειραματικών συνθηκών.

Ο εξοπλισμός του CD μοιάζει αρκετά με αυτό του UV-Vis, αλλά στο CD μεταξύ του δείγματος και του μονοχρωμάτωρα υπάρχει και ένας πολωτής φωτός και ένας φωτοελαστικός διαμορφωτής. Ο φωτοελαστικός διαμορφωτής χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή αριστερόστροφου και δεξιόστροφου κυκλικά πολωμένου φωτός. Το φως που διαπερνά το δείγμα πηγαίνει στον ανιχνευτή, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με έναν διαμορφωτή και εκεί γίνεται η επεξεργασία δεδομένων. Λόγω της παρεμβολής οξυγόνου το πείραμα λαμβάνει χώρο σε ατμόσφαιρα αζώτου. Τέσσερις είναι οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν το ρυθμιστικό διάλυμα, η κυψελίδα, η συγκέντρωση της ουσίας που χρησιμοποιείται και το ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να είναι συμβατό με την υπό μελέτη ουσία και να απορροφά όσο το δυνατόν λιγότερη ποσότητα στην περιοχή όπου θα γίνει η μέτρηση. Συνήθως οι καλύτερες επιλογές για το CD είναι τα ανόργανα ρυθμιστικά διαλύματα, π.χ. τα φωσφορικά με χαμηλές συγκεντρώσεις αλάτων και χλωρίου. Να σημειωθεί ότι όταν το δείγμα έχει υψηλή συγκέντρωση ή τάση συσσωμάτωσης παρατηρείται κορεσμός στο σήμα. Ακολουθεί η σχηματική απεικόνιση ενός κλασσικού CD.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του οργάνου του κυκλικού διχρωισμού (CD) (María Florencia Pignataro, María Georgina Herrera and Verónica Isabel, 2020)

Η φασματοσκοπία κυκλικής διχρωμίας (CD) δεν μας δίνει τις λεπτομέρειες που μπορούμε να έχουμε από άλλες τεχνικές όπως ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR) και η κρυσταλλογραφία ακτίνων X, όμως μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτέλεση μετρήσεων και για μικρές ποσότητες υλικού σε φυσιολογικά ρυθμιστικά διαλύματα και είναι μία από τις καλύτερες μεθόδους για την παρακολούθηση δομικών αλλαγών που μπορούν να γίνουν λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών όπως pH, θερμοκρασία και ιοντική ισχύ (Veronica Isabel Dodero, Zulma Beatriz Quirolo, Maria Alejandra Sequeira, 2011).

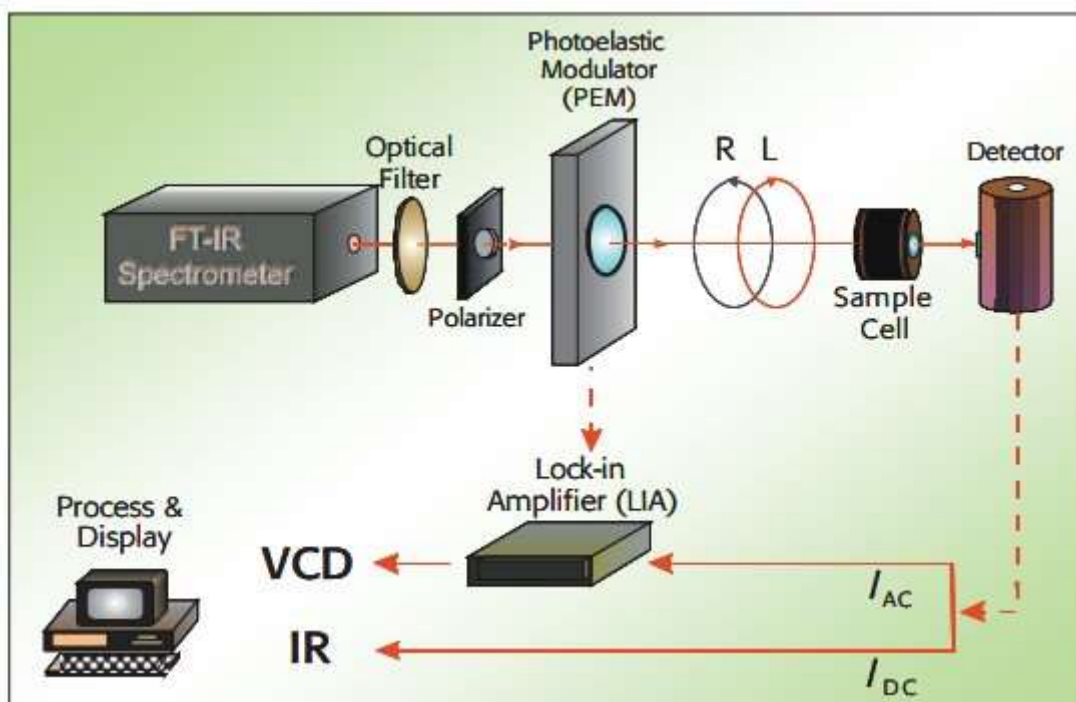
Ένας άλλος τύπος κυκλικού διχρωισμού είναι ο δονητικός (VCD). Γενικά το CD είναι η διαφορά στην απορρόφηση του αριστερού και του δεξιού κυκλικά πολωμένου φωτός. Μόνο τα χειρόμορφα μόρια και τα εναντιομερή μελετούνται με CD και έχουν ίδιο φάσμα με αντίθετο πρόσημο. Το VCD προέρχεται από δονητικές μεταπτώσεις και έτσι ακόμα και τα μόρια που δεν έχουν χρωμοφόρο μπορούν να μελετηθούν σε αντίθεση με τεχνικές υπέρυθρου. Μάλιστα τα δονητικά φάσματα είναι πλουσιότερα και από τα ηλεκτρονιακά φάσματα CD (ECD). Τα φάσματα του VCD μελετώνται με την θεωρία πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT).

Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδανική για την ανίχνευση της στερεοδομής των χειρόμορφων μορίων, όπως τα πεπτίδια και οι πρωτεΐνες, έχει εξαιρετική ευαισθησία σε μεμονωμένες διαμορφώσεις στην συμπυκνωμένη φάση. Αν και το NMR έχει χρησιμοποιηθεί για αναλύσεις ορμιτιδίων (μικρά κυκλικά πεπτίδια με ποικίλες θεραπευτικές βιοδραστικότητες. Παράγονται από πολλά φυτικά είδη και στερούνται δυσουλφιδικών δεσμών, orbitides), στην περίπτωση των ευκίνητων μορίων σε διάλυμα, αυτή η τεχνική μπορεί να μην καταφέρει μία αξιόπιστη μέτρηση λόγω των συνεχόμενων δονήσεων που οδηγούν στον συνεχή αλλαγή των σχηματισμών των μορίων, αφού όσο γίνονται οι δονήσεις παίρνουμε τις μετρήσεις, γι' αυτό δεν είναι πάντα αξιόπιστο. Το NMR δεν μπορεί να μας δώσει πληροφορίες για το μόριο αν δεν έχει λειτουργικές ομάδες, σε αντίθεση με την φασματοσκοπία VCD. Τα φάσματά του όμως περιέχουν πλούσιες δομικές πληροφορίες. (Maria A. S. Yokomichi, Hanyeny R. L. Silva, Lorenza E. V. N. Brandao, Eduardo F. Vicente and Joao M. Batista Jr, 2022).

Το VCD είναι χρήσιμο για αναλύσεις της δομής και της διαμόρφωσης των χειρόμορφων και των απόλυτων διαμορφώσεων (absolute configurations AC) σε διαλύματα που με άλλες τεχνικές θα ήταν δύσκολο έως αδύνατο. Το VCD έχει μεγάλη συμβολή στη λύση των στερεοχημικών προβλημάτων και τον προσδιορισμό της διαμόρφωσης, της διαμορφωτικής κατανομής και του μορίου του δείγματος στο εκάστοτε διάλυμα (De Lie

An, Qiang Chen, Jingkun Fang, Hong Yan, Akihiro Orita , Nobuaki Miura, Atsufumi Nakahashi, Kenji Monde, Junzo Otera, 2009).

Σε ένα φασματοφωτόμετρο VCD το υπέρυθρο φως διέρχεται μέσω ενός γραμμικού πολωτή για να παραχθεί γραμμικά πολωμένο φως, αυτό μετατρέπεται σε αριστερά και δεξιά κυκλικά πολωμένο φως από ένα φωτοελαστικό διαμορφωτή (PEM). Το φως διέρχεται του δείγματος και στη συνέχεια του ανιχνευτή. Το σήμα VCD αποκωδικοποιείται από έναν ενισχυτή ρυθμισμένο στη συχνότητα διαμόρφωσης PEM και τα δύο φάσματα λαμβάνονται ταυτόχρονα και οδηγούνται στον υπολογιστή.



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση του δονητικού κυκλικού διχρωισμού (VCD) (Edwin R. Kellenbach, Rina K. Dukor and Laurence A. Nafie, 2007)

Ο ηλεκτρονικός κυκλικός διχρωισμός (ECD) είναι μία τεχνική για τον χαρακτηρισμό της δομικής συμπεριφοράς μίας ένωσης. Είναι πολύ χρήσιμος όσον αφορά τις δευτεροταγείς δομές όπως των νουκλεϊκών οξέων, την μελέτη της συμπεριφοράς στατικών και δυναμικών συμπεριφορών των μορίων. (Haritha Asha, James A. Green, Luciana Esposito, Fabrizio Santoro, Roberto Improta, 2023). Το σήμα ECD κάθε χειρόμορφου εναντιομερούς είναι ίσο σε μέγεθος με το άλλο, άλλα έχει αντίθετο πρόσημο. (Lixia Chen, Mingxia Liu, Sen Yang, Hong Zhao, Xin Yao, Xiangjun Li, Jinghua Meng, 2021)

Το μέγιστο μοριακό μέγεθος και η πολυπλοκότητα που μπορούν να χαρακτηριστούν με φασματοσκοπία VCD καθορίζεται από την υπολογιστική ικανότητα. Έχει αποδειχθεί με

βάση το IR ότι τα φάσματα VCD είναι πολύ ευαίσθητα στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Η VCD είναι καλύτερη μέθοδος για χαρακτηρισμό των AC διαμορφώσεων. Σε αντίθεση με την φασματοσκοπία ECD, όπου χρησιμοποιούνται ειδικά χρωμοφόρα για την δημιουργία ή την ενίσχυση της χειρόμορφης απόκρισης, όλα τα χειρόμορφα μόρια είναι ενεργά στο υπέρυθρο γι' αυτό και εμφανίζουν VCD φάσμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην χρειάζεται χημική τροποποίηση της ένωσης, όπως θα έπρεπε να γίνει αν χρησιμοποιήσουμε NMR. Ακόμη η φασματοσκοπία VCD χαρακτηρίζει ακόμα και τα ACs των ενώσεων που δεν είναι κρυσταλλωμένα, όπως υγρές και ελαιώδεις ουσίες. (Christian Merten, Tino P. Golub, Nora M. Kreienborg, 2019).

2.2 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση του φωτός όταν τα προσπίπτοντα φωτόνια αλληλεπιδρούν με ένα μόριο. Όσο αναφορά του CNTs αυτό μετατοπίζει την συχνότητα του φωτός με τρόπο που αντιστοιχεί στους δονητικούς και περιστροφικούς τρόπους των ατόμων άνθρακα. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιείται κυρίως στην επιστήμη των υλικών, αλλά και στις επιστήμες της αρχαιολογίας, της ιατροδικαστικής και την βιοϊατρική και παρέχει χημικούς και δομικούς χαρακτηρισμούς δειγμάτων. Έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως το γεγονός ότι δε απαιτεί υγρή χημεία, δεν είναι καταστροφική μέθοδος και το λέιζερ μπορεί να στοχεύσει σε συγκεκριμένες περιοχές για την χαρτογράφηση των CNTs (Jack R. Howarth, Alvin Orbaek White, Ali Hedayati, Yubiao Niu, Richard E. Palmer, Kam W. Tang, 2022).

Όσο αναφορά την τεχνική, πρέπει να τονίσουμε ότι το μόριο διεγείρεται κατά την αλληλεπίδραση του με το προσπίπτον φως και έτσι παραμορφώνεται το νέφος ηλεκτρονίων. Εάν το παραμορφωμένο νέφος επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση, τότε η σκέδαση χαρακτηρίζεται ως ελαστική ή Rayleigh. Εάν όμως προκληθεί πυρηνική κίνηση, τότε η ενέργεια μεταφέρεται μεταξύ μορίου και φωτονίου και χαρακτηρίζεται ως ανελαστική σκέδαση ή Raman. Αυτή η διαδικασία είναι πολύ αδύναμη, αφού το κάθε φωτόνιο σκεδάζεται από κάθε $10^6 - 10^8$ προσπίπτοντα φωτόνια σε ανελαστική σκέδαση. Γι' αυτό είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν τα σκεδασμένα φωτόνια, επομένως η διαδικασία είναι χρονοβόρα. Η θεωρία της σκέδασης Raman εξηγείται και μέσω της κλασσικής, αλλά και μέσω της κβαντικής μηχανικής.

Η κλασσική θεωρία βασίζεται στο επαγόμενο ηλεκτρικό δίπολο που βασίζεται στην συχνότητα δόνησης και στο ηλεκτρικό δίπολο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία διέρχεται από το υλικό τότε εμφανίζεται η σκέδαση του φωτός. Το προσπίπτον φως του ηλεκτρικού πεδίου αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρικά δίπολα των μορίων. Το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο (p) παρουσία προσπίπτουσα ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση:

$p = aE$, όπου a είναι ο τανυστής πόλωσης και εξαρτάται από την δόνηση των ατόμων των μορίων και E είναι το ηλεκτρικό πεδίο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας την στιγμή t με συχνότητα ν και εκφράζεται ως $E = E_0 \cos(2\pi \nu t)$.

Επιπλέον η θέση των πυρήνων αλλάζει κατά την διάρκεια της δόνησης του μορίου και εκφράζεται μέσω της σειράς Taylor: $\alpha = \alpha_0 + \sum_i \frac{\partial \alpha}{\partial Q_i} Q_i + \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\partial \alpha)^2}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots$

Το α_0 ερμηνεύεται ως η πολικότητα στη θέση ισορροπίας, ενώ Q_i συνδέεται με κανονικές συντεταγμένες και εξαρτάται από τις συχνότητες δόνησης των μορίων. Η αλλαγή της πολωσιμότητας μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 Q_1, \text{ όπου } \alpha_1 = \frac{\partial \alpha}{\partial Q_1}$$

Σε ιδανικές καταστάσεις η δόνηση των μορίων μπορεί να θεωρηθεί ως αρμονικές ταλαντώσεις και εκφράζεται ως:

$Q_i = Q_0 \cos 2\pi \nu_i t$, όπου Q_0 είναι το πλάτος Q_i , αντικαθιστώντας το στην εξίσωση της πολωσιμότητας έχουμε: $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 Q_0 \cos(2\pi \nu_i t)$ και συνεχίζοντας στην εξίσωση

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu t) + \alpha_1 Q_0 E_0 \cos(2\pi \nu_i t) \cos(2\pi \nu t),$$

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu t) + \frac{1}{2} \alpha_1 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_i) t + \cos 2\pi(\nu + \nu_i) t]$$

Από την εξίσωση αυτή, συμπεραίνουμε ότι ο πρώτος όρος αφορά την σκέδαση Rayleigh που προκύπτει από την ταλάντωση του ηλεκτρικού πεδίου με συχνότητα ν , όμως στον δεύτερο όρο τα επαγμένα ηλεκτρικά δίπολα των μορίων ταλαντώνονται με διαφορετική συχνότητα. Αυτό το φαινόμενο ορίζεται ως η σκέδαση Raman και δίνει την ποιοτική εικόνα του μηχανισμού σκέδασης της Raman από την κλασσική θεωρία. Αν η συχνότητα ταλάντωσης των μορίων είναι μικρότερη από αυτή της προσπίπτουσας ($\nu - \nu_i$), τότε η σκέδαση είναι γνωστή ως σκέδαση Stokes, ενώ η ($\nu + \nu_i$) είναι η αντί-Stokes. Η σκέδαση Rayleigh σε κάθε μόριο υπάρχει, αφού το α_0 δεν είναι μηδέν. Από την άλλη η σκέδαση Raman υπάρχει αν το α_1 είναι μη μηδενικό. Για να έχουμε σκέδαση Raman πρέπει η μεταβολή της πόλωσης να είναι διάφορη του μηδενός. Η κλασσική θεωρία εξηγεί καλά

την σκέδαση Rayleigh καθώς και εξάρτηση της από την συχνότητα της και από τον τανυστή της πόλωσης. Όμως χρειάζεται και η κβαντική φυσική για την εξήγηση των παραγόντων για την ένταση Raman.

Η κβαντομηχανική ασχολείται με τα διακριτά ενεργειακά επίπεδα, όπου η μετάβαση από το ένα επίπεδο στο άλλο έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ή την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Με την κβαντική φυσική το φαινόμενο Raman εξηγείται ως η σύγκρουση μεταξύ των μορίων και των φωτονίων της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Εάν το προσπίπτον φωτόνιο έχει ν συχνότητα και ενέργεια $h\nu$ και προσπίπτουν στο μόριο που έχει ενέργεια E .

Τότε από την αρχή διατήρησης ενέργειας έχω:

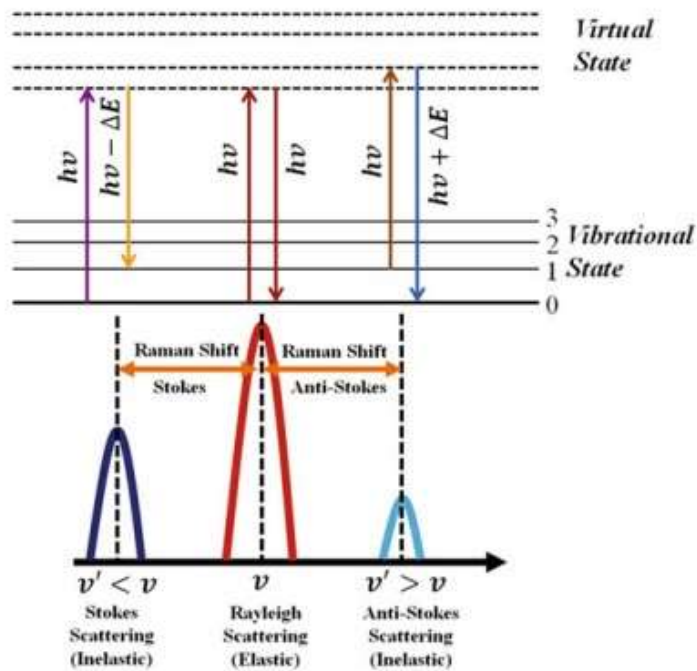
$$E + h\nu = E' + h\nu',$$

Το πρώτο μέρος της εξίσωσης απεικονίζει την συνολική ενέργεια του συστήματος και η δεξιά πλευρά αποκαλύπτει την ενέργεια του συστήματος μετά την σύγκρουση. Λύνω ως προς ν' και έχω:

$$\nu' = \frac{h\nu + (E - E')}{h},$$

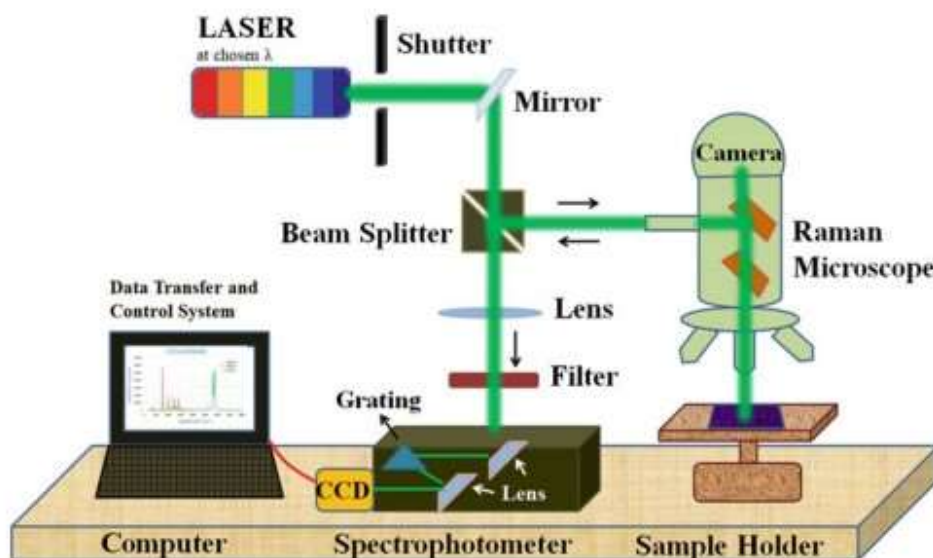
Υπάρχουν τρεις περιπτώσεις ή η ενέργεια του μορίου θα είναι ίση πριν και μετά την σύγκρουση, που υποδηλώνει ότι η ενέργεια του φωτονίου δεν αλλάζει μετά την σύγκρουση γεγονός που δίνει η σκέδαση Rayleigh του μορίου ή ενέργεια πριν την σύγκρουση να είναι μεγαλύτερη μετά από αυτή τότε έχουμε το φαινόμενο αντί-Stokes Raman, ή το μόριο να απορροφά την ενέργεια από ένα προσπίπτον φωτόνιο και η τελική ενέργεια του μορίου να αυξάνεται μετά την σύγκρουση, αυτό το φαινόμενο ονομάζεται διασπορά Stokes Raman. Ακόμη, σε θερμοκρασία δωματίου τα περισσότερα μόρια είναι σε θεμελιώδη κατάσταση και γι' αυτό η γραμμή Stokes Raman είναι πιο έντονη. Ενώ η αύξηση θερμοκρασίας κάνει πιο έντονες τις γραμμές αντί-Stokes σε σχέση με τις γραμμές Stokes. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός στην σκέδαση Raman δίνεται από την εξίσωση την εικόνα παρακάτω καθώς και η σχηματική απεικόνιση της κβαντικής περιγραφής των Rayleigh, Stokes και αντί-Stokes.

$$I_{ji} = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (v \pm \Delta v)^4 K_0 \sum_{\rho, \sigma} [\alpha_{\rho\sigma}]_{ji} [\alpha_{\rho\sigma}]_{ji}^*$$



Εικόνα 4: Εξίσωση έντασης σκεδαζόμενου φωτός Raman και σχηματική απεικόνιση κβαντικής περιγραφής των Rayleigh, Stokes και αντί- Stokes.

Ως πηγή προσπίπτουσας ακτινοβολίας χρησιμοποιείται το λέιζερ. Τα πλεονεκτήματά τους, όπως το εύρος των μήκων κυμάτων και η σταθερή και έντονη ακτινοβολία κάνουν κατάλληλα τα λέιζερ για να χρησιμοποιούνται σε πειράματα σκέδασης Raman. Στη συνέχεια η δέσμη περνάει από το σύστημα ακτινοβολήσης και το κατάλληλο φασματόμετρο όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 5: Οργανολογία Raman (Dheeraj Kumar Singh Manik Pradhan Arnulf Materny Editors, 2021)

2.3 Περίθλαση ακτίνων X, X-Ray Diffraction (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD) είναι μία από τις μη καταστροφικές αναλυτικές τεχνικές που αποδίδουν το μοναδικό αποτύπωμα της κρυσταλλικής δομής του υλικού όταν συνδέονται με τον νόμο Bragg και την εξίσωση Scherrer. Οι ακτίνες X παράγουν παρεμβολές σε συγκεκριμένες γωνίες όταν οι ακτίνες διαθλώνται στα άτομα ενός κρυστάλλου που αντιστοιχεί στην διάταξη των ατόμων του κρυστάλλου. Έτσι το XRD προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τον βαθμό κρυσταλλικότητας, την χημική σύσταση, την φάση, το μέγεθος του κρυσταλλίτη και την απόσταση μεταξύ των μορίων. Αυτές οι τιμές υπολογίζονται με τον νόμο του Bragg:

$2d \sin \theta = n\lambda$, όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, d είναι η απόσταση των κρυσταλλικών επιπέδων, θ είναι η γωνία πρόσπτωσης και n η σειρά της εξίσωσης (ακέραιος αριθμός) (R.G.C. Jaliya, P.G.R. Dharmaratne, K.B. Wijesekara, 2020).

Όταν ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι μικρός δεν εμφανίζεται κορυφή, ενώ όσο αυξάνεται η κρυσταλλικότητα αυξάνονται και οι κορυφές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίζεται από το εμβαδόν της κορυφής της περίθλασης A_c και τις περιοχές των άμορφων κορυφών της περίθλασης A_a στο περιθλασιόγραμμα.

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

(M. Doumeng, L. Makhlouf, F. Berthet, O. Marsan, K. Delbe , J. Denape, F. Chabert, 2021)

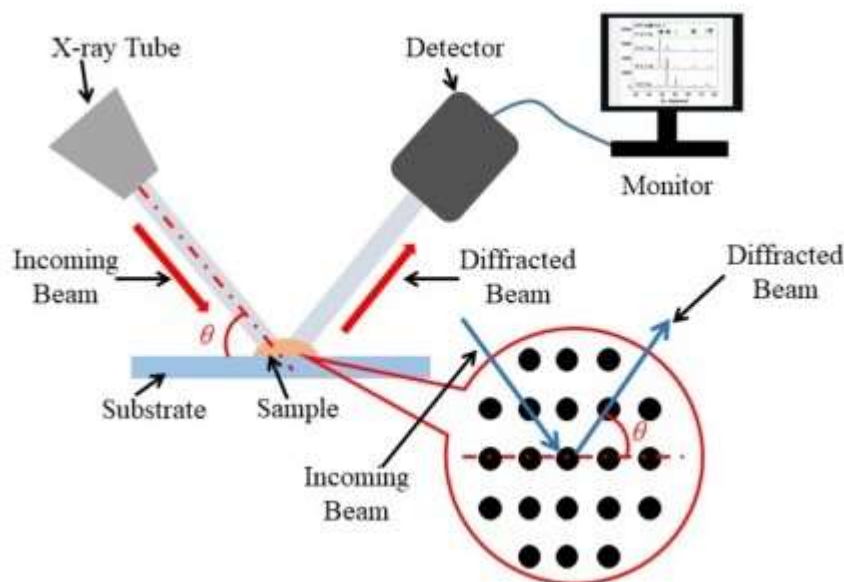
Όταν το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνεται οι κορυφές διευρύνονται, το μέγεθος του κρυσταλλικού τομέα (D) περιγράφεται ποσοτικά από την εξίσωση Scherrer:

$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta}$, όπου θ είναι η γωνία περίθλασης σε ακτίνια, β το μισό ύψος της κορυφής, κ η σταθερά Scherrer, λ το μήκος κύματος των ακτινών X που εξαρτάται σχετικά με τον τύπο των ακτινών X που χρησιμοποιούνται.

Κάθε κορυφή μπορεί να αξιολογηθεί ανεξάρτητα και θα πρέπει να παράγει ένα σταθερό μέγεθος κρυσταλλικής περιοχής, εφόσον το δείγμα μπορεί να προσεγγιστεί κατά προσέγγιση ως ομοιόμορφα, σφαιρικά σωματίδια. Το μέγεθος της κρυσταλλικής περιοχής δεν αντιστοιχεί απαραίτητα στο μέγεθος των σωματιδίων καθώς και τα σωματίδια μπορεί να είναι πολυκρυσταλλικά και να περιέχουν πολλές κρυσταλλικές περιοχές. Όταν το μέγεθος της κρυσταλλικής περιοχής μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Scherrer ταιριάζει με την μέση διάμετρο των σωματιδίων που προσδιορίζεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) ή άλλες μεθόδους προσδιορισμού μεγέθους των σωματιδίων. Είναι δύσκολος ο υπολογισμός κρυσταλλικών περιοχών χρησιμοποιώντας την εξίσωση Scherrer για σωματίδια πολύ μικρού μεγέθους (50nm), διότι το μεγαλύτερο μέρος της διεύρυνσης κορυφής οφείλεται σε οργανικές επιδράσεις και όχι σε επιδράσεις μεγέθους σωματιδίων, διότι το μεγαλύτερο μέρος της διερεύνησης οφείλεται σε οργανικές επιδράσεις και όχι σε επιδράσεις μεγέθους σωματιδίων (Cameron F. Holder, Raymond E. Schaak Nano 2019).

Ένα τυπικό μηχάνημα XRD αποτελείται από τρία βασικά τμήματα, έναν σωλήνα ακτινών X, την θέση του δείγματος και έναν ανιχνευτή ακτινών X. Οι ακτίνες X δημιουργούνται σε ένα καθοδικό σωλήνα με θέρμανση ενός νήματος για την παραγωγή ηλεκτρονίων, επιταχύνοντας τα ηλεκτρόνια προς έναν στόχο με την εφαρμογή τάσης και πρόσκρουσης των ηλεκτρονίων με το υλικό στόχο. Όταν τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια για να απομακρύνουν τα ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του κελύφους του υλικού στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτινών X. Παράγονται φάσματα που τα μήκη κύματος τους είναι συγκεκριμένα και χαρακτηριστικά του υλικού στόχου. Στην συνέχεια γίνεται φιλτράρισμα με μονοχρωμάτωρα, έτσι ώστε να παραχθούν μονοχρωματικές ακτίνες X που απαιτούνται για την διάθλαση. Αυτές οι ακτίνες κατευθύνονται στο δείγμα και αν η γεωμετρία είναι σε συμφωνία με την εξίσωση Bragg εμφανίζεται εποικοδομητική

παρεμβολή. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται αυτό το σήμα ακτίνων X και μετατρέπει το σήμα σε ρυθμό μέτρησης ο οποίος στη συνέχεια εξάγεται σε μία συσκευή. Τα περιθλασίμετρα μονοκρυστάλλου χρησιμοποιούν γωνιόμετρα 3 ή 4 κύκλων. Αυτοί οι κύκλοι να αναφέρονται στις τέσσερις γωνίες 3 ή 4 κύκλων. Αυτοί οι κύκλοι αναφέρονται στις τέσσερις γωνίες (2θ , χ , ϕ , ω) και ορίζουν την σχέση του κρυσταλλικού πλέγματος, της προσπίπτουσας ακτίνας και του ανιχνευτή. Τα δείγματα τοποθετούνται σε κεφαλές γωνιόμετρου και η προσαρμογή των κατευθύνσεων χ , y , z βοηθά στο κεντράρισμα του κρυστάλλου εντός της δέσμης των ακτίνων X. οι ακτίνες είτε μεταδίδονται μέσω του κρυστάλλου, είτε ανακλώνται από την επιφάνεια είτε διαθλώνται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Από τον ανιχνευτή συλλέγονται οι διαθλασμένες ακτίνες. Στην συνέχεια ακολουθεί η εικόνα μίας συσκευής XRD.



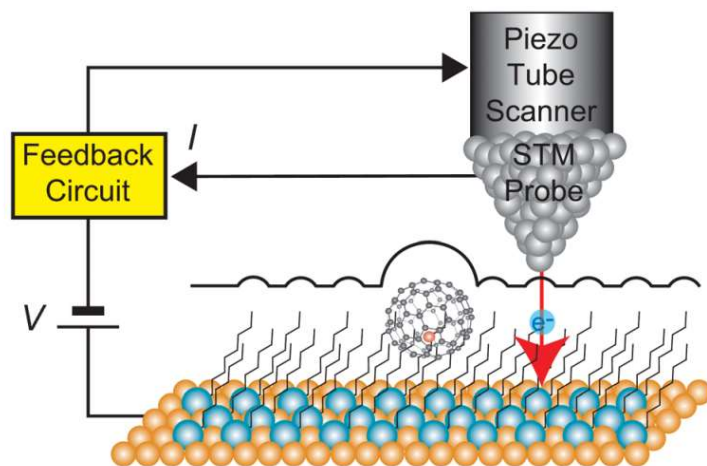
Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση XRD

(Chenmin Zhao, Bing Wang, Shuncong Zhong, Md. Akhtaruzzaman, Wei Liang, Hui Chen, 2023)

2.4 Μικροσκοπία Σάρωσης Σήραγγας Scanning, Tunneling Microscope (STM)

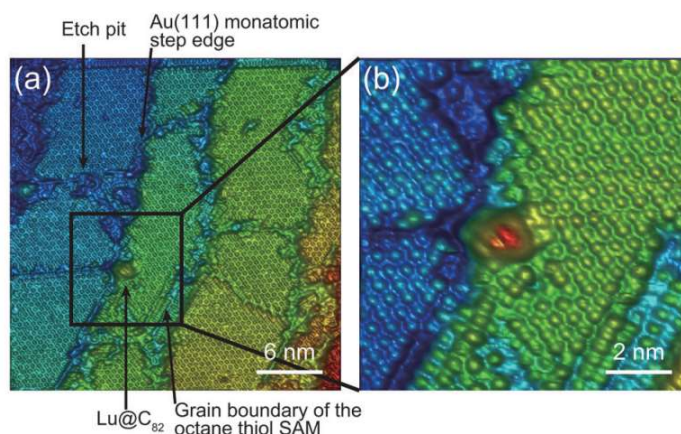
Η ατομική ανάλυση του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας (STM) περιγράφεται από τον μηχανισμό του φαινομένου κβαντικής σήραγγας. Το STM μετρά το ρεύμα σήραγγας I που παράγεται από τάση πόλωσης V μεταξύ του αιχμηρού άκρου και της επιφάνειας του

υλικού. Το ρεύμα της σήραγγας αυξάνεται κατά μια τάξη για μείωση κατά 1 \AA της απόστασης. (G. Binnig and H. Rohrer, 1986), (Y. Yasutake, Z. Shi, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Majima, 2005) Η απόσταση σε όλες τις κατευθύνσεις x, y, z ελέγχονται από έναν πιεζοηλεκτρικό σαρωτή, που παρέχει αλλαγές στην απόσταση κατά τάξη μεγέθους \AA , ενώ ένας βρόχος ανάδρασης ελέγχει στην κατεύθυνση z , το ρεύμα να διατηρείται σταθερό. Παρατηρώντας το ρεύμα σήραγγας καθώς η άκρη σαρώνει την επιφάνεια, εντοπίζεται και καθορίζεται η μορφολογία της επιφάνειας με σχετική ακρίβεια. Οι μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου καθώς και σε χαμηλή θερμοκρασία υπό συνθήκες υπερύψηλου κενού (UHV). (P. A. Christensen, 1995) Μπορούμε να καθορίσουμε διάφορες ηλεκτρικές ιδιότητες ενός δείγματος αναλύοντας το ρεύμα της σήραγγας, όπως η τοπική πυκνότητα καταστάσεων (LDOS) από τη κλίση dI/dV και το ύψος του τοπικού φραγμού από τη κλίση dI/dz . Η εικόνα δείχνει μια σχηματική όψη της σάρωσης ενός μέταλλο φουλλερενίου και αλκανοθειόλης αυτοσυναρμολογούμενης μιας στοιβάδας (SAM) σε επιφάνεια Au(111). Η αλκανοθειόλη SAM αποσυναρμολογείται σε επιφάνεια Au(111) για να σχηματιστεί μια δομή $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R^\circ$. (C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, 2010)



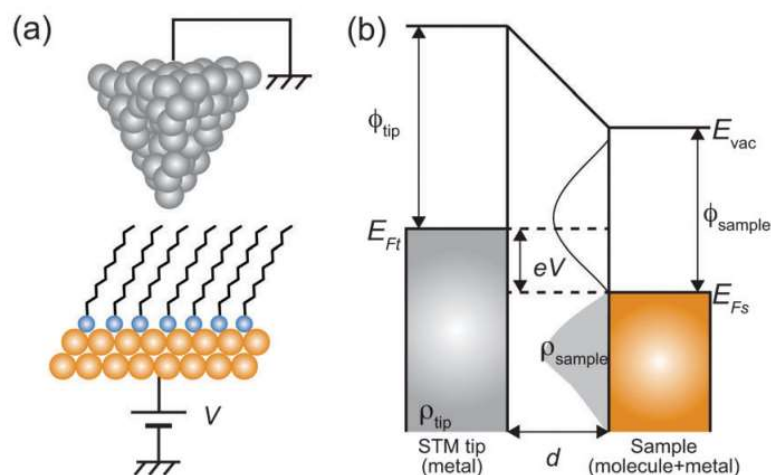
Εικόνα 7: Κυκλώμα STM σε λειτουργία σταθερού ρεύματος.

Η παρακάτω εικόνα είναι η εικόνα STM ενός ενδοεδρικού Lu μεταλλοφουλλερενίου ($\text{Lu}@C_{82}$) σε επιφάνεια οκτανοθειόλης SAM/Au(111). (M. Iwamoto, D. Ogawa, Y. Yasutake, Y. Azuma, H. Umemoto, K. Ohashi, N. Izumi, H. Shinohara and Y. Majima, 2010) Τα μόρια της οκτανοθειόλης σχηματίζουν SAMs στην επιφάνεια του Au(111) σε απόσταση $0,50 \text{ nm}$. Σημειώνεται ότι η κυματοειδής επιφάνεια επηρεάζει την LDOS του μεταλλοφουλλερενίου.



Εικόνα 8: (α) και (β) τρισδιάστατες εικόνες STM μοριακής ανάλυσης ενός Lu@C82 προσροφημένο σε επιφάνεια οκτανοθειόλης SAM/Au(111) στους 65 (K. G. E. Poirier and E. D. Pylant, 1996)

Παρακάτω, περιγράφονται οι βασικές φυσικές αρχές των μετρήσεων του STM. Η παρακάτω εικόνα δείχνει ένα τυπικό κόμβο σήραγγας STM που περιλαμβάνει μόρια αλκανοθειόλης σε επιφάνεια Au(111). Για να διευκρινιστούν οι βασικές αρχές των μετρήσεων STM όσο το δυνατόν απλά, έχουμε εισαγάγει μια προσέγγιση που το ηλεκτρικό δυναμικό μιας μονοστιβάδας αλκανοθειόλης είναι σχεδόν πανομοιότυπο με αυτό του μεταλλικού ηλεκτροδίου (Au). Υποθέτοντας αυτή την απλή προσέγγιση, η διασταύρωση μπορεί να απεικονιστεί με ένα σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα STM.



Εικόνα 9:α) Σχηματική απεικόνιση κόμβου διάνοιξης σήραγγας STM που αποτελείται από ένα SAM αλκανοθειόλης σε μια επιφάνεια Au(111). (β) Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα του κόμβου διάνοιξης σήραγγας STM. Εδώ, E_{vac} είναι το επίπεδο ενέργειας κενού, E_{Ft} (E_{Fs}) είναι η ενέργεια Fermi της κορυφής (δείγμα), ρ_{tip} (ρ_{sample}) είναι η πυκνότητα των καταστάσεων του δείγματος και του άκρου, το ϕ_{tip} (ϕ_{sample}) είναι η συνάρτηση εργασίας του άκρου(δείγμα) μέταλλο, V είναι η εφαρμοζόμενη τάση πόλωσης δείγματος και d είναι η απόσταση από το δείγμα μέχρι την άκρη.

Σε αυτό το απλό μοντέλο, όταν εφαρμόζεται τάση πόλωσης V μεταξύ του άκρου και του μεταλλικού ηλεκτροδίου, ο συντελεστής μετάδοσης T των ηλεκτρονίων μέσω του φράγματος δυναμικού υπολογίζεται με την προσέγγιση WKB ως (J. G. Simmons, 1966)

$$T \propto \exp \left[\frac{-2d}{\hbar} \sqrt{2m_e \left(\bar{\varphi} + \frac{eV}{2} - E \right)} \right]$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ της άκρης και του δείγματος, m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, E είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου, $\bar{\varphi} = (\varphi_{tip} + \varphi_{sample})/2$ είναι το μέσο ύψος του φράγματος δυναμικού μεταξύ του άκρου και του δείγματος, \hbar είναι η σταθερά Dirac και e είναι το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου.

Εάν ένα φράγμα δυναμικού άπειρου δυναμικού $\bar{\varphi}$ υπάρχει στην κατεύθυνση του κύματος, το ηλεκτρόνιο ανακλάται πλήρως από τον τοίχο ($T = 0$). Ωστόσο, εάν υπάρχει ένα πεπερασμένο φράγμα δυναμικού ($\bar{\varphi} \neq \infty$), υπάρχει πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διέλθει από το φράγμα δυναμικού παρόλο που το ηλεκτρόνιο δεν έχει αρκετή ενέργεια για να ξεπεράσει το φράγμα. Το ρεύμα σήραγγας μπορεί να υπολογιστεί με την ενσωμάτωση της πυκνότητας ηλεκτρονίων ρ και του συντελεστή μετάδοσης

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_{tip}(E - eV) \rho_{sample}(E) T(E, eV, d) dE$$

όπου ρ_{tip} και ρ_{sample} είναι η πυκνότητα των καταστάσεων για το άκρο και το δείγμα, για ενέργεια ηλεκτρονίου E από την ενέργεια Fermi (E_F) του δείγματος, V είναι η τάση πόλωσης, και $T(E, eV, d)$ είναι η πιθανότητα μετάδοσης για ηλεκτρόνια με ενέργεια E και εφαρμοζόμενη τάση V . Αυτή η σχέση δείχνει ότι προσδιορίζεται το ρεύμα σήραγγας μεταξύ δύο μεταλλικών επιφανειών από την απόσταση και την τοπική πυκνότητα των καταστάσεων του υποστρώματος. Επομένως, οι εικόνες STM ενός μόνο μορίου ή του ίδιου του υποστρώματος αντικατοπτρίζουν και τις πληροφορίες LDOS όπως και του ύψους του φράγματος. (T, R. Wiesendanger, 1996) (Iwamoto, D. Ogawa, Y. Yasutake, Y. Azuma, H. Umemoto, K. Ohashi, N. Izumi, H. Shinohara, Y. Majima, 2010)

Λαμβάνοντας υπόψη την εξάρτηση από την απόσταση της σήραγγας, η διαγωγιμότητα G του υλικού μπορεί να αναπαρασταθεί ως:

$$G \propto A \exp(-\alpha z)$$

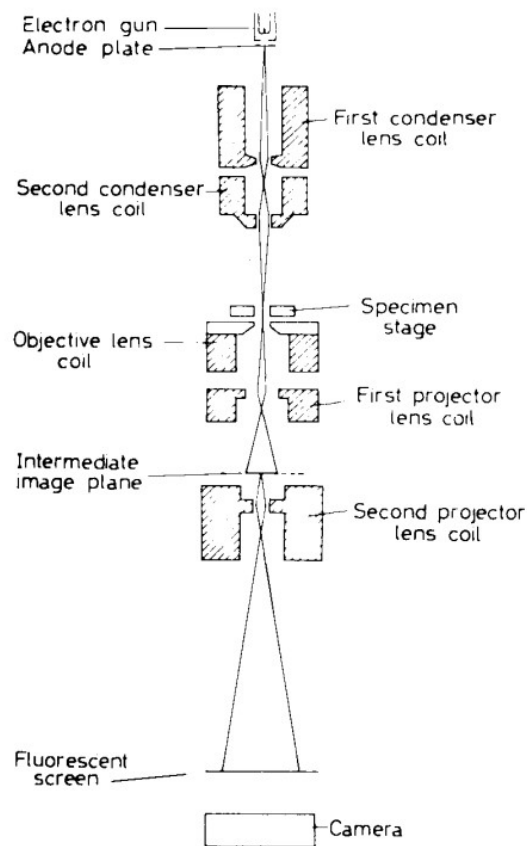
όπου α η σταθερά διάσπασης του υλικού, z η κορυφή διαχωρισμού του δείγματος και A σταθερά. Αυτή η εξίσωση οδηγεί στην αλλαγή του ρεύματος της σήραγγας κατά μια τάξη

μεγέθους όταν η τιμή του z μεταβάλλεται κατά 1 \AA . Μετρώντας τη κλίση dI/dz υπολογίζεται η αγωγιμότητα του παρατηρούμενου υλικού. (N. J. Tao, 2006)

Η αγωγιμότητα ενός μόνο σωματιδίου νανοϋλικού μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας STM με δύο μεθόδους. Το ένα είναι μια τεχνική κόμβου διακοπής, η οποία μετρά την αγωγιμότητα μεταξύ του άκρου και τον υποστρώματος ενώ ανυψώνεται το άκρο (X. Xiao, L. A. Nagahara, A. M. Rawlett and N. Tao, 2005). Η μέγιστη αγωγιμότητα στο στατιστικό ιστόγραμμα αντιπροσωπεύει την αγωγιμότητα ενός μόνο μορίου. Η άλλη μέθοδος είναι η τεχνική STS για την άμεση μέτρηση των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης ($I-V$) ενός μόνο μορίου. Κατά τη μελέτη ενός μεμονωμένου νανοσωματιδίου, συνήθως χρησιμοποιείται STS επειδή τα φαινόμενα σήραγγας ενός ηλεκτρονίου μπορούν να χαρακτηριστούν ταυτόχρονα στο ρεύμα ως συνάρτηση της τάσης. (M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura and K. Murakoshi, 2006)

2.5 Ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης Transmission Electron Microscope (TEM)

Είναι γνωστό ότι για να αυξηθεί η ισχύς ενός μικροσκοπίου είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν μικρότερα μήκη κύματος. Για το λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM) για να επιτρέπει την παρατήρηση δομών που έχουν διαστάσεις μικρότερες από 1 nm . Με αυτή την τεχνική μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα, την σύνθεση ενός δείγματος, την κρυσταλλικότητα και ηλεκτρονική κατάσταση με απίστευτη υψηλή χωρική ανάλυση (Jack R. Howarth, Alvin Orbaek White, Ali Hedayati, Yubiao Niu, Richard E. Palmer, Kam W. Tang, 2022). Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό πιστόλι και ένα σύνολο φακών που περικλείονται όλοι σε μια εκκενωμένη στήλη (Askeland, D. R. 1990). Ένα πολύ βασικό σύστημα για ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 10: Σχηματική διάταξη βασικού συστήματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Η οπτική διάταξη είναι παρόμοια με αυτή των γυάλινων φακών σε οπτικό μικροσκόπιο τύπου προβολής, αν και συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται πολλά στάδια μεγέθυνσης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι φακοί είναι συνήθως μαγνητικού τύπου, δηλαδή τα πηνία που μεταφέρουν ρεύμα περιβάλλονται από στρώμα μαλακού σιδηρού εκτός από ένα στενό άνοιγμα, και ενεργοποιούνται με συνεχές ρεύμα (d.c./direct current) ρεύμα και, σε αντίθεση με τους φακούς σε ένα μικροσκόπιο φωτός, που έχουν σταθερές εστιακές αποστάσεις, η εστιακή απόσταση μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας το ρεύμα μέσω των πηνίων του φακού. Αυτή η διευκόλυνση αντισταθμίζει το γεγονός ότι είναι δύσκολη η μετακίνηση των μεγάλων μαγνητικών φακών στην εκκενωμένη στήλη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε ανάλογο τρόπο με τους γυάλινους φακούς σε ένα μικροσκόπιο φωτός. (Hirsch, P. B. and Howie, A. et al. ,1965).

Οι φακοί του συμπυκνωτή ευθυγραμμίζουν τη δέσμη των ηλεκτρονίων και φωτίζουν το δείγμα το οποίο τοποθετείται στην οπή του αντικειμενικού φακού. Η λειτουργία του αντικειμενικού φακού είναι να σχηματίσει μια μεγεθυμένη εικόνα περίπου 40x στο επίπεδο του μεσαίου φακού, ή στον αρχικό φακό του προβολέα. Ένα μικρό μέρος αυτής

της εικόνας λοιπόν σχηματίζει το αντικείμενο για τον πρώτο φακό του προβολέα, ο οποίος δίνει μια δεύτερη εικόνα, η οποία μεγεθύνεται ξανά. Ο δεύτερος φακός του προβολέα είναι σε θέση να μεγεθύνει περαιτέρω αυτή την εικόνα για να σχηματίσει μια τελική εικόνα στη φθορίζουσα οθόνη προβολής. Αυτή η τελική εικόνα, μεγεθυμένη έως 100000x μπορεί να απεικονιστεί σε ένα φωτογραφικό φιλμ κάτω από την οθόνη προβολής. Σε μια δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να αποδοθεί ένα μήκος κύματος το οποίο δίνεται από την εξίσωση $\lambda = h/mv$, όπου h είναι η σταθερά Planck και η σχέση mv είναι η ορμή η οποία καθορίζεται από τη τάση στο οπτοηλεκτρονίων, όπου τελικά

$$\lambda = \sqrt{(1,5/V)} \text{ nm}$$

και, δεδομένου ότι οι συνηθισμένες τάσεις λειτουργίας είναι μεταξύ 50 και 100kV, η τιμή του μήκους κύματος των ηλεκτρονίων κυμαίνεται από 0,0054nm έως 0,0035nm. Με μήκος κύματος 0,005nm αν ένα μπορούσε να λάβει τιμή ($\mu \sin \alpha$) τότε ένας φακός ηλεκτρονίων θα ήταν δυνατόν να παρατηρηθούν τα τροχιακά ηλεκτρόνια. Τελικά όμως, η ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκόπιο περιορίζεται σε περίπου 0,2 nm. Είναι αξιόλογου το γεγονός ότι, μια μεταβλητή μεγέθυνση είναι δυνατή στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χωρίς σχετική κίνηση των φακών, όπως σε ένα μικροσκόπιο φωτός, και επειδή το βάθος εστίασης κάθε εικόνας, είναι αντιστρόφως ανάλογο του τετραγώνου του διαφράγματος, μπορεί να βελτιωθεί η εικόνα με εύκολο τρόπο. (Vale, R. and Smallman, R. E. 1977)

2.6 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων- X, X-ray

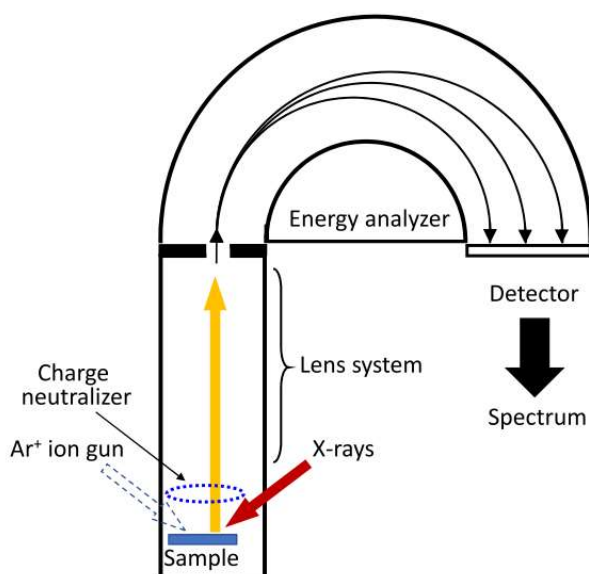
Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Το φυσικό φαινόμενο πίσω από την φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) και άλλα είδη φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων από επιφάνειες οι οποίες διεγείρονται με ακτινοβολία. Είναι το λεγόμενο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, που ανακαλύφθηκε από τον Hertz στα τέλη του XIX αιώνα. Μελέτες που ακολούθησαν αποκάλυψαν μια σειρά από αινιγματικές παρατηρήσεις που ήταν σε σύγκρουση με την κλασική θεωρία της ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, η θεωρία του Maxwell προέβλεψε ότι η ενέργεια των ηλεκτρονίων θα αυξανόταν με την αύξηση της έντασης του φωτός, κάτι που δεν παρατηρήθηκε πειραματικά. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι η ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων αυξάνεται με τη συχνότητα του προσπίπτοντος φωτός. Η τελευταία παρατήρηση ήταν ότι κάθε επιφάνεια υπάρχει μια

οριακή συχνότητα φωτός κάτω από την οποία δεν λαμβάνει χώρα το φαινόμενο όσο μεγάλη κι αν είναι η ένταση του φωτός.

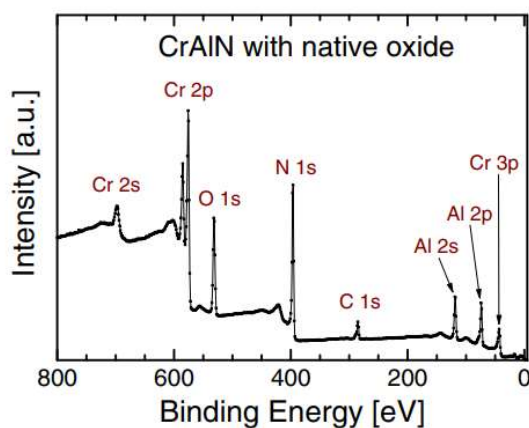
Το φαινόμενο που φαινόταν περίεργο εξηγήθηκε από τον Αϊνστάιν σε μια από τις εργασίες του, όπου προτάθηκε ότι «η ενέργεια του φωτός είναι διακριτή και όχι συνεχής. Περιέγραψε ότι το φως αποτελείται από ενεργειακά κβάντα (αργότερα ονομάστηκαν φωτόνια), το καθένα από τα οποία έχει $h\nu$, όπου h είναι η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα του φωτός. Η διαδικασία εκπομπής ηλεκτρονίων από το στερεό οφείλεται στην απορρόφηση των φωτονίων. Σε αυτό το πλαίσιο, η εκπομπή λαμβάνει χώρα μόνο και εάν η ενέργεια που μεταφέρεται στο ηλεκτρόνιο στο στερεό υπερβαίνει την ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να φύγει από την επιφάνεια, η οποία ονομάζεται έργο εξόδου (Φ). Αν $h\nu < \Phi$ το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να διαφύγει και οποιαδήποτε αύξηση στη ροή των φωτονίων πολλαπλασιάζει μόνο τον αριθμό των ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας μέσα στο στερεό, αλλά δεν μπορεί να δημιουργήσει ούτε ένα ηλεκτρόνιο με ενέργεια αρκετά υψηλή ώστε να απελευθερωθεί από την επιφάνεια. Έτσι, η ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων διέπεται από την προσπίπτουσα ενέργεια φωτονίων και είναι ανεξάρτητη από την ένταση του εισερχόμενου φωτός. Καθώς τα ηλεκτρόνια απορροφούν ολόκληρη την ενέργεια των φωτονίων, η διατήρηση της ενέργειας απαιτεί η κινητική τους ενέργεια να είναι ίση με $h\nu - W$, όπου W είναι το έργο που απαιτείται για να ξεφύγει το ηλεκτρόνιο από το στερεό το οποίο εκτός από το έργο εξόδου περιλαμβάνει και την ενέργεια δέσμευσης ηλεκτρονίων E_B . Το 1914 ο Ράδερφορντ καθιέρωσε ότι η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων θα είναι ίση $h\nu - E_B$, και εκείνη τη στιγμή, έγινε σαφές ότι η ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου περιέχει πληροφορίες σχετικά με το στερεό από το οποίο εκπέμπονταν, αν και χρειάστηκε άλλος μισός αιώνας μέχρι να παρουσιαστούν τα πρώτα φασματομέτρα XPS. (Rutherford E, Robinson H, Rawlinson WF, 1914)

Η σχηματική ρύθμιση για τα πειράματα XPS φαίνεται στην εικόνα 11. Κατά την ανάλυση το δείγμα ακτινοβολείται από φωτόνια γνωστής ενέργειας, τα οποία προκαλούν το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Ένας αριθμός ηλεκτρονίων που δημιουργείται κοντά στην επιφάνεια αφήνει το δείγμα και εισέρχεται στη σχισμή του αναλυτή του φασματομέτρου, ο οποίος είναι ικανός να μετρήσει το ρεύμα ηλεκτρονίων (που αντιστοιχεί στον αριθμό των ηλεκτρονίων ανά μονάδα χρόνου) ως συνάρτηση της ενέργειάς τους.



Εικόνα 11: Φασματομέτρο φωτοηλεκτρονίων με ημισφαιρικό αναλυτή ενέργειας ηλεκτρονίων.

Τέτοια διαγράμματα έντασης ρεύματος συναρτήσει της ενέργειας αναφέρονται ως φάσματα XPS. Παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στην παρακάτω εικόνα, όπου φαίνεται το φάσμα ενέργειας που καταγράφηκε από ένα δείγμα λεπτής μεμβράνης CrAlN με ένα φυσικό στρώμα οξειδίου.

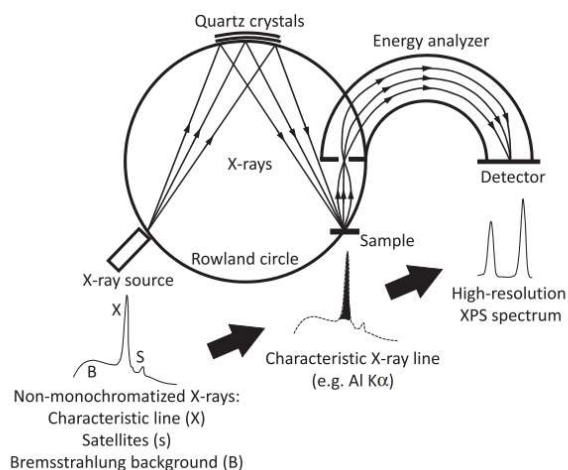


Εικόνα 12: Ευρύ φάσμα ενέργειας XPS που καταγράφηκε από ένα δείγμα λεπτής μεμβράνης CrAlN με στρώμα φυσικού οξειδίου.

Οι πιο κοινές πηγές ακτίνων X χρησιμοποιούν χαρακτηριστικές γραμμές Kα από ανόδους Al και Mg, οι οποίες υπερτίθενται σε συνεχής ακτινοβολία υποβάθρου Bremsstrahlung που εκτείνεται από 0eV έως την ενέργεια του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου (συνήθως στην περιοχή 10–15 keV). Οι πρωτεύουσες γραμμές έχουν ενέργειες 1253,6 και 1486,6eV, αντίστοιχα, και είναι αρκετά υψηλές ώστε να έχουν πρόσβαση σε ηλεκτρόνια στο επίπεδο

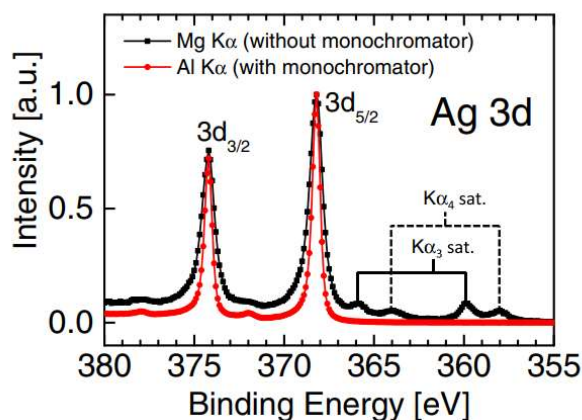
του πυρήνα από τη συντριπτική πλειοψηφία των στοιχείων. Και στις δύο περιπτώσεις, οι γραμμές $K\alpha$ είναι στην πραγματικότητα διπλές $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ με αναλογία έντασης 1:2 οι οποίες διαχωρίζονται από μερικά δέκατα του eV, και έχουν επιζήμια επίδραση στην ενεργειακή ανάλυση. Για παράδειγμα, στην περίπτωση μιας ανόδου Al, και οι δύο γραμμές έχουν φυσικό πλάτος 0,5 eV και εμφανίζονται στα 1486,70 ($K\alpha_1$) και 1486,27 ($K\alpha_2$) eV, με αποτέλεσμα ένα πλάτος γραμμής ως σύνθεση των προηγούμενων περίπου 0,85 eV. Μια επιπλέον δυσκολία είναι η παρουσία άλλων χαρακτηριστικών γραμμών ($K\alpha_3$ έως $K\alpha_6$, καθώς και $K\beta$), ασθενέστερων από την πρωτεύουσα γραμμή $K\alpha$ (<10% της έντασης) και σχετικά κοντινές από άποψη ενέργειας (8–70 eV υψηλότερη ενέργεια) [35,36]. Οι λεγόμενες γραμμές φάντασμα μπορεί επίσης να εμφανιστούν σε φάσμα XPS μη μονοχρωματικών ακτίνων X.

Μια εξαιρετική λύση για τα ζητήματα που αναφέρονται παραπάνω είναι η χρήση μονοχρωματικών πηγών ακτίνων X, και αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους Siegbahn et al. Στη παρακάτω εικόνα απεικονίζεται μια πηγή ακτίνων X, ένας μονοχρωματικός κρύσταλλος και ένα δείγμα τοποθετούνται στην περιφέρεια του κύκλου Rowland. Οι ακτίνες -X εστιάζονται στο δείγμα χρησιμοποιώντας έναν λυγισμένο κρύσταλλο χαλαζία ή μια ολόκληρη σειρά κρυστάλλων. Η διασπορά ενέργειας του μονοχρώματος είναι τότε αντιστρόφως ανάλογη από τη διάμετρο του κύκλου Rowland (συνήθως στην περιοχή 0,5–1,0 m). Σε μια τέτοια περίπτωση, η πρώτης τάξης περίθλαση Bragg των ακτίνων X του Al, $K\alpha$ από το σύνολο των 10^{10} επιπέδων του κρυστάλλου (ή κρυστάλλων) χαλαζία χρησιμοποιείται για τη μείωση της εξάπλωσης ενέργειας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μόνο σε 0,26 eV.



Εικόνα 13: Σχηματική απεικόνιση της αρχής της μονοχρωμίας ακτίνων X: Η πηγή ακτίνων X, ένας κρύσταλλος μονόχρωματικός και δείγμα τοποθετούνται στην περιφέρεια του κύκλου Rowland. (Hofmann S,2013)

Στην επομένη εικόνα καταγράφονται φάσματα σε επίπεδο πυρήνα με και χωρίς μονοχρωμάτορα για τις γραμμές Ag 3d μετρούμενη με (α) μη μονοχρωματικό Mg- K α και (β) μονοχρωματική ακτινοβολία Al- K α . Σαφώς, στην τελευταία περίπτωση τα σήματα των K α_3 και K α_4 εξαφανίζονται και το υπόβαθρο μειώνεται (χωρίς ακτινοβολία Bremsstrahlung), με αποτέλεσμα υψηλότερα σήματα. Επιπλέον, το μέγιστο πλήρους πλάτους στο μισό (FWHM) της κορυφής Ag 3d $_{5/2}$ μειώνεται από 0,9 σε 0,5eV, το οποίο επιτρέπει το διαχωρισμό διπλών γραμμών σε κοντινή απόσταση, όπως Si - 2p (ενέργεια διαίρεση ΔE 0,57eV) ή Al - 2p ($\Delta E = 0,40$ eV).



Εικόνα 14: Φάσματα Ag - 3d σε επίπεδο πυρήνα που καταγράφηκαν με (α) μη μονοχρωματικό Mg K α και (β) μονοχρωματική ακτινοβολία Al K α

Το μειονέκτημα μιας μονοχρωματικής πηγής είναι η πιθανότητα να εμφανιστεί περίσσιο φορτίο στην επιφάνεια του δείγματος, ειδικά στους κακούς αγωγούς, λόγω υψηλής ροής ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας.

Δύο διαφορετικοί τρόποι χρησιμοποιούνται για τον φωτισμό του δείγματος με ακτίνες X στα σύγχρονα όργανα XPS με μονοχρωματικές πηγές. Στην πρώτη περίπτωση, η δέσμη ακτινών X εστιάζεται σε ένα μικρό σημείο διαμέτρου λίγων μm που επιτρέπει χωρικές αναλύσεις και σε περιπτώσεις που αυτό δεν είναι απαραίτητο, η δέσμη τοποθετείται στην περιοχή του δείγματος που πρόκειται να αναλυθεί. Ωστόσο, η αναγκαιότητα εστίασης των ακτινών X σε ένα μικρό σημείο σημαίνει μικρότερη ακτίνα για τον κύκλο Rowland, η οποία όμως έχει αρνητικό αντίκτυπο στη διασπορά των ακτινών X και ως εκ τούτου, στην ανάλυση. Εναλλακτικά υπάρχει μια δεύτερη περίπτωση όπου χρησιμοποιείται μια σχετικά ευρεία δέσμη ακτινών X 1–2 mm (στο επίπεδο δείγματος), έτσι ώστε το δείγμα να πλημμυρίζεται από ακτίνες X και η προς ανάλυση περιοχή ορίζεται από ένα ζεύγος ανοιγμάτων στα οπτικά στοιχεία του αναλυτή.

Η καρδιά του φασματομέτρου είναι ο αναλυτής ενέργειας ηλεκτρονίων. Ο πιο κοινός τύπος είναι ο ηλεκτροστατικός ημισφαιρικός αναλυτής που αποτελείται από δύο ομόκεντρα ημισφαίρια (Siegbahn K, Hammond D, Fellner-Feldegg H, Barnett EF, 1972). Για να βελτιωθεί η ενεργειακή ανάλυση, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από το δείγμα τα οποία καθυστερούν πριν εισέλθουν στον ημισφαιρικό αναλυτή. Για ένα ηλεκτρόνιο που φτάνει με ενέργεια E_i , η σχισμή εισόδου έχει αρνητικό δυναμικό V_i , ώστε η ενέργεια $E_o = E_i - eV_i$ να διατηρείται σταθερή. Το E_o , αναφέρεται ως ενέργεια διέλευσης, και είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου που ταξιδεύει από την είσοδο του αναλυτή έως τη σχισμή εξόδου κατά μήκος του ισοδυναμικού επιπέδου που ορίζεται από

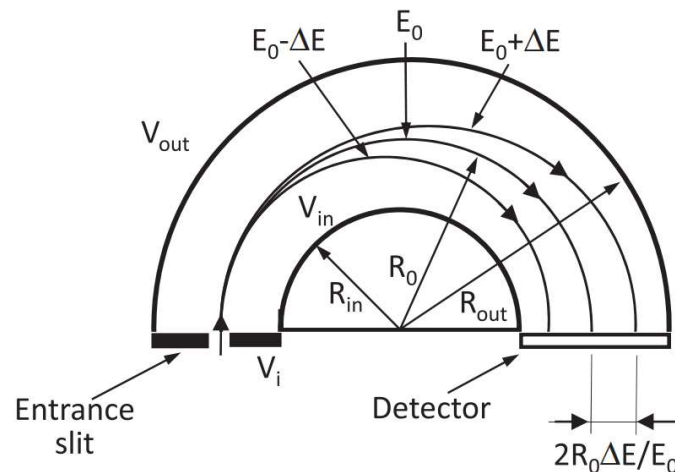
$$R_o = (R_{in} + R_{out})/2$$

Όπου R_{in} και R_{out} είναι η εσωτερική και εξωτερική ακτίνα του, αντίστοιχα. Οι τάσεις στο εσωτερικό και το εξωτερικό ημισφαίριο, V_{in} και V_{out} , συνδέονται με τις ακτίνες μέσω της σχέσης (Tompkins HG, 1991)

$$e(V_{out} - V_{in}) = E_o \left(\frac{R_{out}}{R_{in}} - \frac{R_{in}}{R_{out}} \right)$$

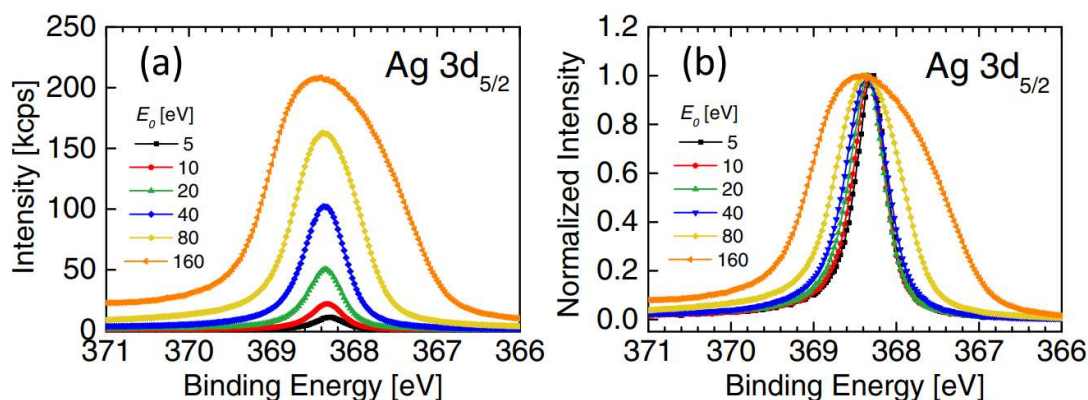
Κατά την διαδικασία απόκτησης του φάσματος, τα V_i , V_{out} και V_{in} σαρώνονται για να ανιχνευτούν τα ηλεκτρόνια εντός ενός εύρους κινητικής ενέργειας που επιλέγεται από τον χρήστη, ο οποίος επιλέγει και την τιμή E_o , η οποία καθορίζει την απόλυτη ενεργειακή

ανάλυση ΔE . Αν το πηλίκο $\frac{\Delta E}{E_0}$ είναι σταθερό είναι εμφανές ότι όσο χαμηλότερη ενέργεια διέλευσης υπάρχει τόσο καλύτερη είναι η ενεργειακή ανάλυση. Η ισχύς της ενεργειακής ανάλυσης του αναλυτή απεικονίζεται στην επομένη εικόνα.



Εικόνα 15: Σχηματική απεικόνιση της αρχής πίσω από την ισχύ ενεργειακής ανάλυσης του ημισφαιρικού αναλυτή. (Briggs D, Grant JT, editors, 2003)

Τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται με ενέργειες υψηλότερες (χαμηλότερες) από την E_0 χτυπούν το επίπεδο ανιχνευτή πιο κοντά στο εξωτερικό (εσωτερικό) ημισφαίριο, όπου συλλέγονται σε διαφορετικά τμήματα του παράλληλου πολυκαναλικού ανιχνευτή, που επιτρέπει την ανακατασκευή του προφίλ έντασης έναντι ενέργειας. Το πλεονέκτημα της υψηλότερης ενεργειακής ανάλυσης σε ενέργεια χαμηλότερης διέλευσης είναι πολύ σαφές. Η βελτίωση έρχεται, ωστόσο, στην απότομη τιμή της μειωμένης έντασης σήματος, η οποία μειώνεται περισσότερο από 20 φορές στο ίδιο εύρος ενέργειας διέλευσης. (Hofmann S., 2013)



Εικόνα 16: Φάσματα στενού εύρους Ag 3d_{5/2} που καταγράφηκαν από φύλλο Ag με διαφορετικές τιμές ενέργειας διέλευσης E_0 που κυμαίνονται από 5 έως 160 eV: (α) μετρήθηκαν και (β) κανονικοποιήθηκαν στην υψηλότερη ένταση

2.7 Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier, Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος κυμαίνεται μεταξύ 10 και 10000 cm^{-1} , η οποία αντιπροσωπεύει συχνότητα 1012–1014 Hz. Αυτή η συχνότητα επικαλύπτεται από τη συχνότητα των μοριακών δονήσεων. Όταν η υπέρυθρη ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με μια μοριακή δόνηση, μπορεί να προκαλέσει μετάβαση σε μια υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Αυτή η μετάβαση συμβαίνει μόνο εάν επάγεται ένα δίπολο. Μια αληθινή μοριακή δόνηση ορίζεται ως η κίνηση των ατόμων ενός μορίου που δεν αλλάζει το κέντρο μάζας και δεν περιστρέφονται. Δονήσεις που υπακούουν σε αυτό τον ορισμό είναι γνωστές ως «κανονικοί τρόποι δόνησης». Για μη γραμμικό μόριο, οι κανονικοί τρόποι μπορεί να οφείλονται σε συμμετρικό ή ασύμμετρο τέντωμα (stretch), και σε κάμψη (bend) εντός ή εκτός επίπεδου (Nakamoto K, 1986).

Τα φάσματα IR είναι φάσματα απορρόφησης και χρησιμοποιείται ο κυματάρηθος σε αντίθεση με τη συχνότητα ή το μήκος κύματος που χρησιμοποιούνται σε άλλες φασματοσκοπίες. Τα άτομα στα μόρια δεν είναι ακίνητα ποτέ και έχουν πάντα περιστροφική και δονητική κίνηση. Ένα μόριο για να δώσει φάσμα υπέρυθρου πρέπει να είναι πολικό ώστε όταν δονείται να δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αλληλεπιδρά με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Αν η συχνότητα στις ακτινοβολίας είναι ίση με τη δονητική συχνότητα τότε εμφανίζεται απορρόφηση η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της δονητικής ενέργειας άρα και της ενέργειας περιστροφής. Η ενέργεια περιστροφής είναι

αρκετά μικρή και δεν χρησιμοποιείται ιδιαίτερα. Οι τρόποι δόνησης ενός μορίου δεν είναι όλοι ενεργοί όταν υποβάλλονται σε ακτινοβολία υπέρυθρου. Οι κανονικοί τρόποι δόνησης εξαρτώνται από τη μάζα των ατόμων, τους δεσμούς και το σχήμα του μορίου. Η συμμετρία ενός μορίου επηρεάζει τη θέση και τον αριθμό υπέρυθρων ενεργών κορυφών.

Δεν απαιτείται πάντα λεπτομερής ανάλυση του θεωρητικού φάσματος υπέρυθρων, όμως είναι δυνατόν να συγκριθούν φάσματα άγνωστων δειγμάτων με φάσματα γνωστών μοριακών διαμορφώσεων ώστε να προσδιοριστεί η δομή του άγνωστου δείγματος, αυτό αναφέρεται ως φασματικό δακτυλικό αποτύπωμα. Αυτή η τεχνική βασίζεται στην ικανότητα σύνθεσης αξιόπιστων ενώσεων αναφοράς, γνωστής χημικής δομής ή την χρήση βιβλιοθηκών με γνωστά φάσματα. Αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά απλή στην περίπτωση των βιολογικών μορίων, καθώς είναι διαθέσιμα λογισμικά με μεγάλες βιβλιοθήκες φασμάτων. Στην περίπτωση άγνωστων ανόργανων υλικών η φασματική ταυτοποίηση, είναι αρκετά δύσκολη μιας και δεν είναι εύκολη η σύνθεση δειγμάτων αναφοράς (Noggle J 1998).

Κάθε μόριο ανήκει σε μια μοναδική ομάδα σημείου, η οποία βασίζεται στη κατανομή το ατόμων της στο χώρο. Ένα παράδειγμα αυτής της συμπεριφοράς είναι τα υπέρυθρα φάσματα των θεικών αλάτων. Η φασματοσκοπία FTIR έχει χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για να μελετηθούν οι δεσμοί των άγνωστων δειγμάτων και να χαρακτηριστούν. Οι κυματάρητοι (ή συχνότητες) είναι χαρακτηριστικοί για κάθε ομάδα και δεσμό και ένα φάσμα είναι ικανό να βοηθήσει στην αναγνώριση του άγνωστου δείγματος. Επίσης, η φασματοσκοπία IR μπορεί να βοηθήσει στη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων μέσω της απορρόφησης και του νόμου του Beer.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Όπου A είναι η απορρόφηση, ε ο συντελεστής απόσβεσης, c η συγκέντρωση του υλικού και l το πάχος του δείγματος.

Some Characteristic Infrared Absorption Peaks			
	Functional Group	Absorption Peaks	
		Wavenumber, cm^{-1}	Wavelength, μm
O—H	Aliphatic and aromatic	3600–3000	2.8–3.3
NH ₂	Also secondary and tertiary	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromatic	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Aliphatic	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrile	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alkyne	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Ester	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Carboxylic acid	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehydes and ketones	1740–1660	5.7–6.0
CONH ₂	Amides	1720–1640	5.8–6.1
C=C—	Alkene	1670–1610	6.0–6.2
ϕ —O—R	Aromatic	1300–1180	7.7–8.5
R—O—R	Aliphatic	1160–1060	8.6–9.4

Εικόνα 17: Χαρακτηριστικές απορροφήσεις ομάδων

3 Δημοσιεύσεις επιστημόνων για τον χαρακτηρισμό CNTs

3.1 Δημοσιεύσεις με την χρήση του CD

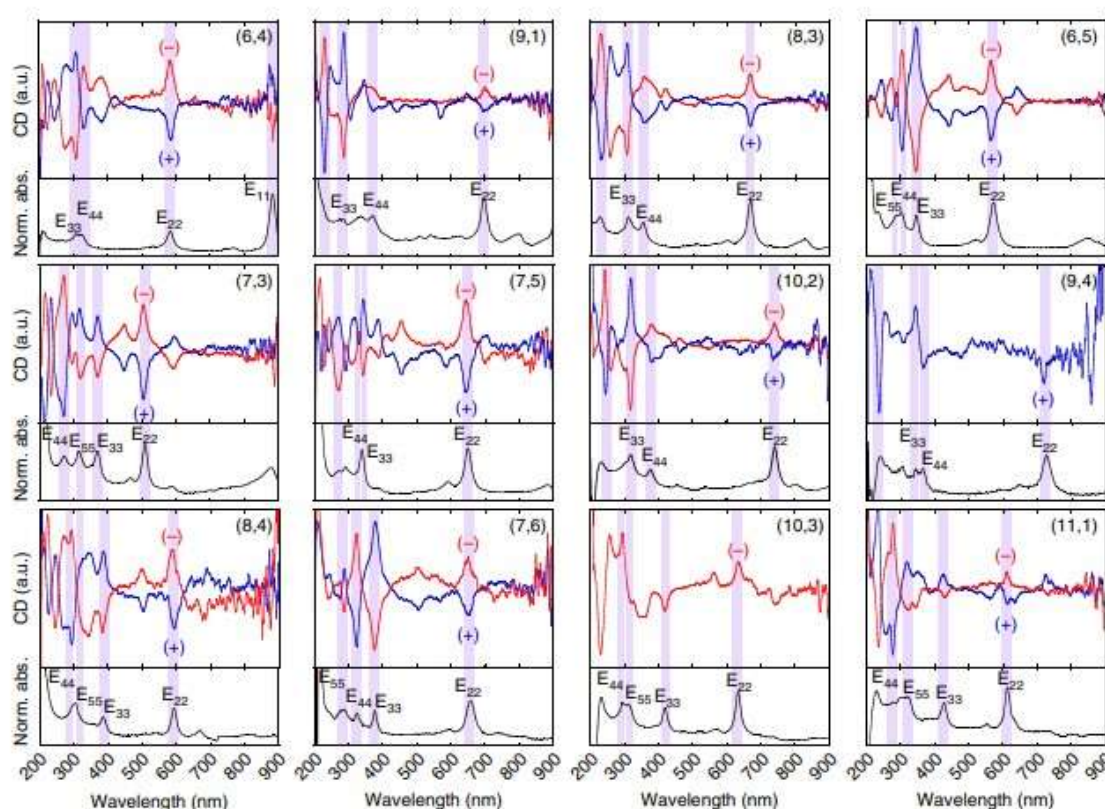
Οι SWCNTs είναι ημιαγωγοί με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, επομένως μειώνεται η δύναμη Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργειών δέσμευσης εξιτονίων. Τα εξιτόνια ορίζονται ως η στοιχειώδη διέγερση που μπορεί να μεταφέρει ενέργεια χωρίς όμως να μεταφέρει καθαρό ηλεκτρικό φορτίο. Σχηματίζεται όταν ένα ηλεκτρόνιο από την ζώνη σθένους (ΖΣ) ενός κρυστάλλου μεταπηδά στην ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ). Μέσω του CD προσδιορίζονται οι δομές των εξιτονικών ζωνών των SWCNTs. Η ανάλυση αυτών των δομών γίνεται παρατηρώντας τις ενεργειακές μεταπτώσεις E_{ii} , E_{ij} στα φάσματα κυκλικής διχρωμίας. Τα αποτελέσματα αυτά αποτυπώνουν τις ασυμμετρίες που υπάρχουν στις δομές των ζωνών σθένους και των δομών στις ζώνες αγωγιμότητας. Οι SWCNTs έχουν επιτρεπόμενες δομές (n,m) , στις οποίες έχουν πολλές διακυμάνσεις γι' αυτό δεν γνωρίζουμε με ακριβείς τις οπτικές και φυσικές τους ιδιότητες. Οι οπτικές μεταβάσεις E_{ii} επιτρέπονται για την πόλωση του ηλεκτρικού πεδίου του φωτός παράλληλα με τον άξονα των νανοσωλήνων, ενώ οι E_{ij} μεταβάσεις επιτρέπονται για διασταυρούμενη πόλωση, οι μεταβάσεις E_{ii} παρατηρούνται με οπτική απορρόφηση και φάσματα φωταύγειας, λόγω του ισχυρού τοπικού πεδίου. Όμως χρειάζονται και οι πληροφορίες από τις ενέργειες E_{ij} για να μπορέσουμε να κατασκευάσουμε τις ΖΣ και τις ΖΑ. Αν και τα SWCNTs έχουν μονοδιάστατα ηλεκτρικά συστήματα η αλληλεπίδραση μεταξύ δεξιών και αριστερών SWCNTs και κυκλικά πολωμένου φωτός υπάρχει και επομένως από τις τιμές των ενεργειακών μεταβάσεων E_{ii} και E_{ij} δίνεται η δυνατότητα λεπτομερείς ανάλυσης της δομής των ζωνών των SWCNTs με μεγαλύτερη ακρίβεια από άλλες οπτικές μετρήσεις.

Αξίζει να σημειωθεί ότι εάν το δείγμα έχει μεικτή χειραλικότητα είναι ακατάλληλο για την δομή της ζώνης, επειδή οι κορυφές στα φάσματα του CD θα είναι πολλές. Για να είναι ακριβής και σωστή αυτή η ανάλυση θα πρέπει να γίνει προετοιμασία υψηλής καθαρότητας απλής χειρομορφίας αλλά και εξαιρετικά επιλεγμένα εναντιομερή, επειδή η ένταση του CD είναι ανάλογη μεταξύ δεξιόστροφων και αριστερόχειρων SWCNTs. Αυτές οι προϋποθέσεις επιτυγχάνονται με χρωματογραφία στήλης γέλης (Liu, H., Tanaka,

T. & Kataura, H. Optical isomer separation of single-chirality carbon nanotubes using gel column chromatography. Nano Lett. 14, 6237–6243 (2014).

Με απλή ανάλυση του φάσματος CD λαμβάνονται τα αποτελέσματα, τα οποία προκύπτουν από την αλληλεπίδραση ενός κυκλικά πολωμένου φωτονίου με την χειρόμορφη δομή του δικτύου άνθρακα. Όσο μεγαλύτερης είναι η καθαρότητα των SWCNTs τόσο πιο σημαντική είναι η χρήση τους για βιοχημικές και ιατρικές εφαρμογές.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα φάσματα CD και τα φάσματα οπτικής απορρόφησης για δώδεκα διαφορετικά εναντιομερή (n,m). Τα SWCNTs που εμφανίζουν θετική κορυφή E_{22} συμβολίζονται (-) και τα SWCNTs που εμφανίζουν αρνητική κορυφή E_{22} συμβολίζονται με (+). Οι κορυφές (9,4) και (10,3) λείπουν επειδή τα εναντιομερή τους έχουν αναμειχθεί με άλλες χειραλικές μορφές και δεν μπόρεσαν να έχουν κορυφή σαν ενιαία χειραλικότητα.



Εικόνα 18: CD φάσμα διαχωρισμένων μονής χειραλικότητας εναντιομερών και οπτική απορρόφηση αυτών των 12 διαφορετικών (n,m) δειγμάτων. (Xiaojun Wei, Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Naomichi Sato, Riichiro Saito & Hi

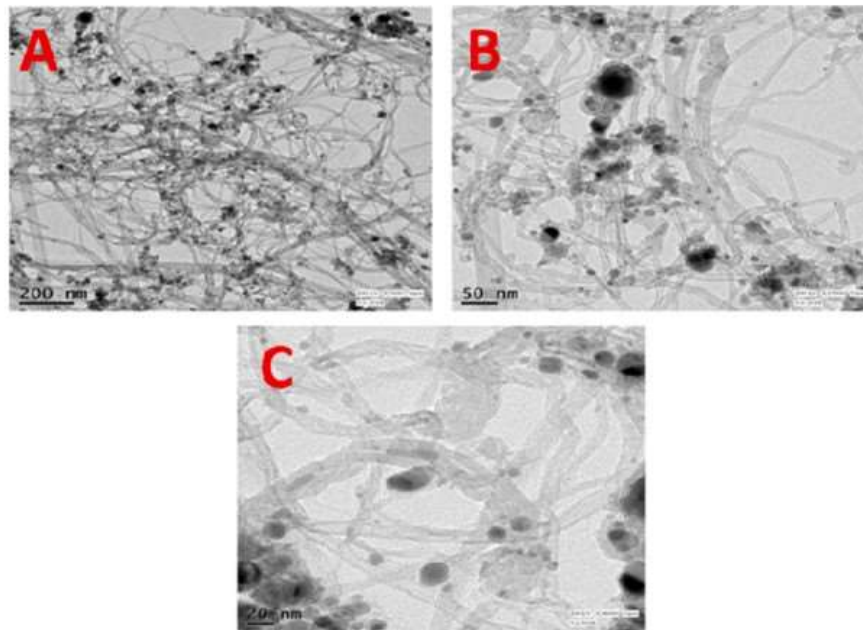
Εφόσον τα SWCNTs είναι τυχαία προσανατολισμένα, οι κατευθύνσεις διάδοσης τους φωτός είναι είτε κάθετα είτε παράλληλα με τον άξονα των νανοσωλήνων. Επίσης, η κυματοσυνάρτηση ενός εξιτονίου δίνεται με γραμμικό τρόπο, οπότε εκφράζεται με την εξίσωση Bloch

$\psi(r)=e^{ikr}$, $u(r)$, r = θέση, ψ = κυματοσυνάρτηση, u = περιοδική συνάρτηση κρυστάλλου, k = διάνυσμα κύματος κρυστάλλου, e = ο αριθμός Euler, i = μιγαδικός.

Η πρώτη ζώνη ονομάζεται Brillouin και κάθε τιμή αυτής διαφέρει επομένως έχει και διαφορετικό διάνυσμα (κατεύθυνση και διεύθυνση) (S.O.KASAP, 2004).

Έτσι συμπεραίνουμε ότι οι συμπεριφορές του CD δεν αλλάζουν και είναι διαφορετικές. (Jiang, J.,2007). Συνήθως οι οπτικές μεταβάσεις που μπορούν να παρατηρηθούν καθαρά είναι των E_{ii} , γιατί η ένταση τους είναι μεγαλύτερη των E_{ij} . Βέβαια διαβάζονται συμπληρωματικά, αφού τα σήματα των εναντιομερών είναι εναλλασσόμενα θετικά και αρνητικά. Η δομή ζώνης ενός SWCNT καθορίζεται από την προβολή της ζώνης του δισδιάστατου γραφενίου προς την μονοδιάστατη ζώνη των SWCNTs. Η χειραλικότητα των SWCNTs επηρεάζει την δομή ζώνης αυτών (Xiaojun Wei,2016).

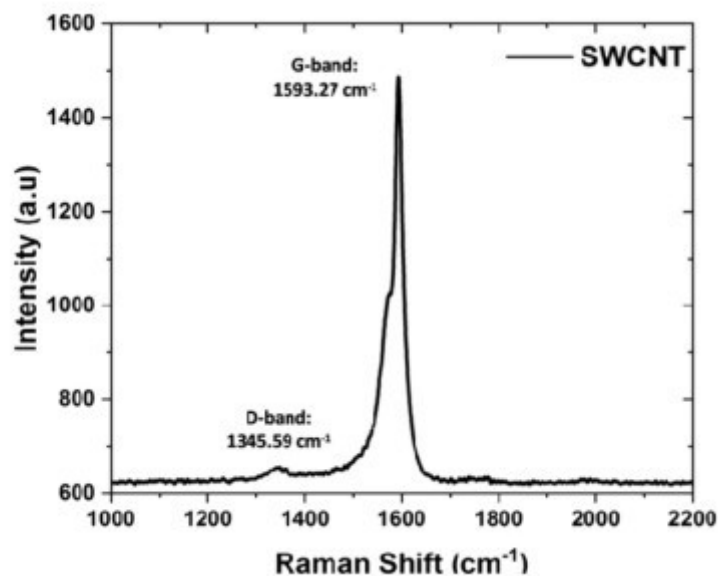
Οι Subhashis Sit, Goutam Chakraborty, Narayan Chandra Das σε πειράματα που πραγματοποίησαν χρησιμοποίησαν SEM, TEM, Raman, X-ray, DSC, DMA για το νανοςύνθετο SWCNT/EMA. Για την σύνδεση των SWCNTs με το πολυμερές EMA (Ethylen Methylen Acrylate) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των υπερήχων γι' αυτό και δεν υπάρχει συσσωμάτωση στους SWCNTs και έχουν καλύτερη διασπορά. Κάνοντας TEM σε τρεις διαφορετικές κλίμακες 200nm, 50nm, 20nm παρατηρούμε την φυσική και χημική κατάσταση των SWCNTs και τα μαύρα στίγματα που παρατηρούμε από τις μικρογραφίες είναι τα ξένα σωματίδια που έχουν εναποτεθεί κατά την σύνθεση τους.



Ενεργοποιήστε
Μετάβαση στη

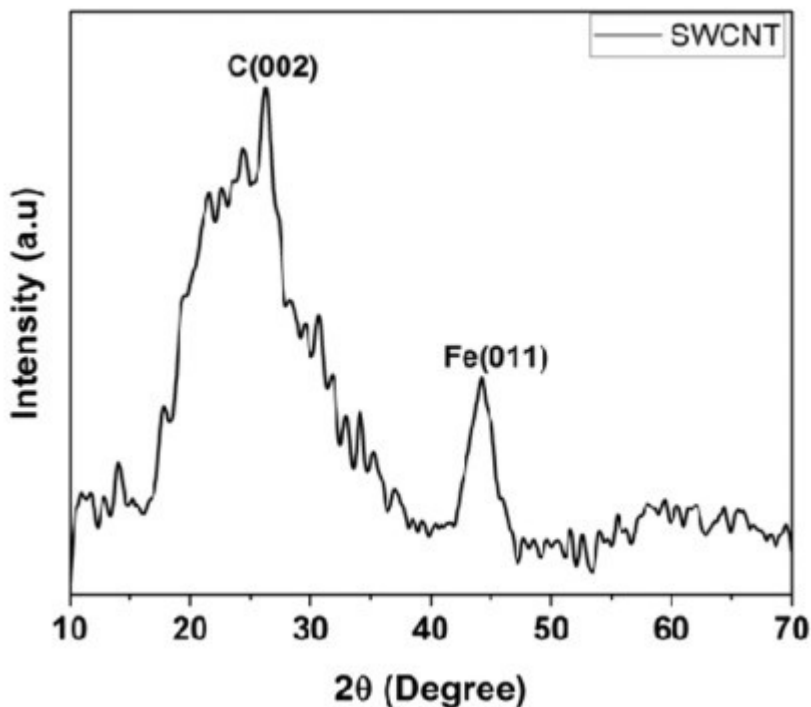
Εικόνα 19: TEM σε SWCNTs στα 200nm, 50nm, 20nm

Τα φάσματα Raman παρουσιάζουν δύο κορυφές στα $1345,59\text{cm}^{-1}$ και $1593,27\text{cm}^{-1}$ για τα D-band και τα G-band αντίστοιχα. Πρώτη κορυφή υπάρχει λόγω ελαττώματος στην επιφάνεια του υλικού όπως ακαθαρσίες, πορώδες, ετεροάτομα και όρια κόκκων ενώ η δεύτερη υπάρχει λόγω του bending των C-C δεσμών.



Εικόνα 20: Φάσμα Raman για τους SWCNTs

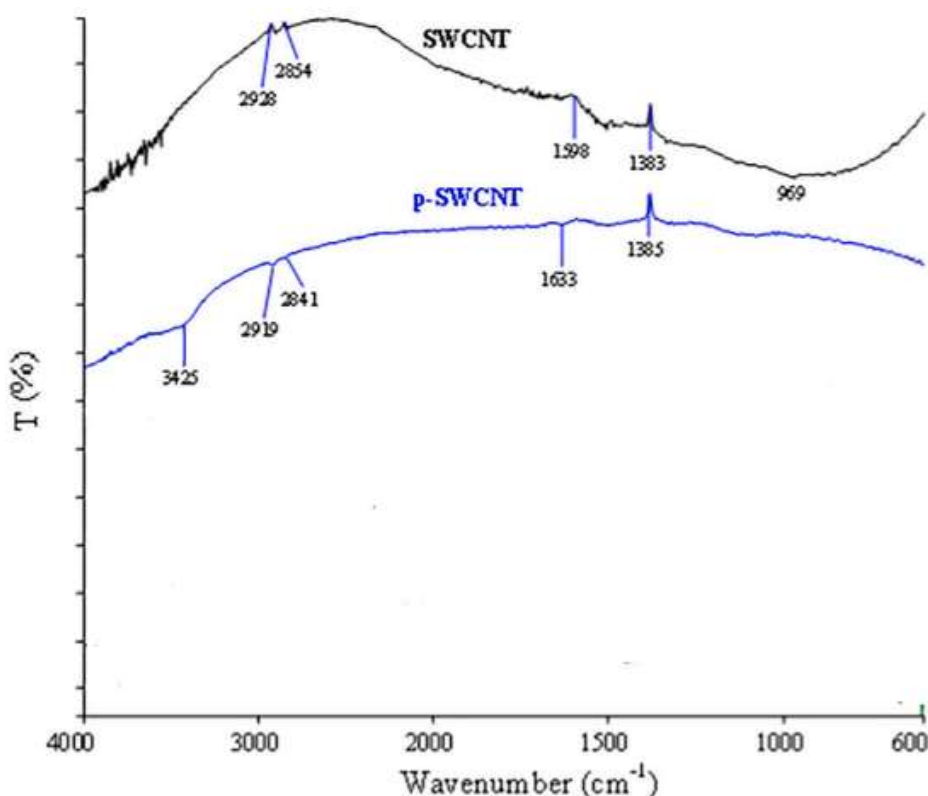
Με την μέθοδο XRD οι κορυφές περιθλάσεις στις $2\theta=26^\circ$ και $2\theta=44^\circ$ αντιστοιχούν στον C και στον Fe.



Εικόνα 21: XRD διάγραμμα για τους SWCNTs.(Subhashis Sit, Goutam Chakraborty, Narayan Chandra Das, 2023)

Οι Ersin Yanmaz, Mehmet Dogan , Yasemin Turhan για τον χαρακτηρισμό των SWCNTs χρησιμοποίησαν FTIR-ATR για την περιοχή $4000-600\text{ cm}^{-1}$. Παρατήρησαν ζώνες στα 1257 , 1453 και 1167 cm^{-1} οι οποίες οφείλονται στις λειτουργικές ομάδες C-O-C,

C-OH και C-O αντίστοιχα και οι κορυφές στα $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ οφείλονται στους διπλούς δεσμούς άνθρακα C=C των SWCNTs. Οι δεσμοί C=O εμφανίζονται 1730 cm^{-1} και υποδηλώνουν την ύπαρξη καρβοξυλικών και εστερικών ομάδων.



Εικόνα 22: FTIR-ATR φάσμα των SWCNTS (Ersin Yanmaz, Mehmet Dogan , Yasemin Turhan, 2021)

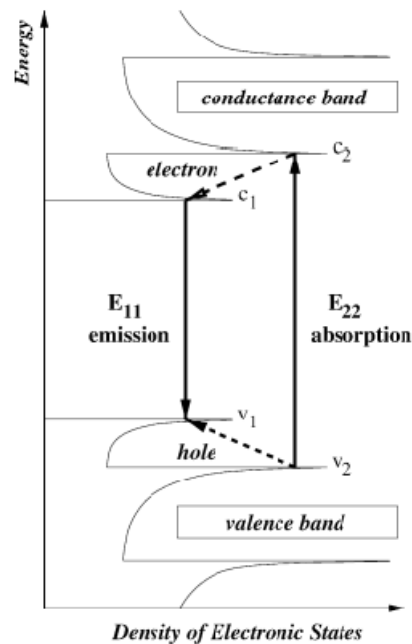
3.2 Δημοσιεύσεις με την χρήση Φασματοσκοπίας φωταύγειας

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNT) μπορούν να χαρακτηριστούν είτε ως μεταλλικοί (αγώγιμοι) είτε ως ημιαγώγιμοι τύποι. Η ενέργεια του ενεργειακού χάσματος στους ημιαγώγιμους σωλήνες σχετίζεται με τη χειρομορφία και είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη διάμετρο του σωλήνα, επίσης φωτοφωταύγεια από την επανασύνδεση ζεύγων ηλεκτρονίων-οπών είναι αναμενόμενη. Ωστόσο, όπως παρατηρήθηκε από τους Obraztsova et al., ότι οι SWCNT είναι γενικά ομαδοποιημένοι σε δέσμες στις οποίες, οι νανοσωλήνες αλληλεπιδρούν με δυνάμεις Van der Waals. Ένα μικρό κομμάτι αυτών δεσμών είναι μεταλλικό και δεν ακτινοβολεί, ενώ η φωταύγεια των ημιαγώγιμων σωλήνων σε αυτές τις δέσμες μειώνεται οπότε συχνά, λόγω αυτού και της αλληλεπίδρασης μεταξύ ημιαγώγιμων και μεταλλικών νανοσωλήνων, δεν λαμβάνεται

σήμα φωτοφωταύγειας. (E. Obraztsova, V. Yurov, V. Shevluga, R. Baranovsky, V. Nalimova, V. Kuznetsov, V. Zaikovskii, 1999)

Για να παρατηρήσουμε το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας, οι δέσμες πρέπει να χωριστούν σε μεμονωμένους σωλήνες, ο διαχωρισμός μπορεί να επιτευχτεί με διάφορες τεχνικές. Μια από τις πιο δημοφιλείς τεχνικές είναι η επεξεργασία των νανοσωλήνων με υπερήχους και με επιφανειοδραστικές ουσίες σε εναιώρημα νερού όπως το SDS (Λαουρυλοθειικό νάτριο) (J.S. Lauret, C. Voisin, G. Cassaboiss, P. Roussignol, C. Delalande, A. Filoramo, L. Capes, E. Valentin ,2004). Αυτή διαδικασία είναι εφικτή να γίνει χρησιμοποιώντας διάφορα δείγματα CNT. Η φωτοφωταύγεια παρατηρείται επίσης χρησιμοποιώντας μεμονωμένους νανοσωλήνες καλλιεργείται σε περιβάλλον ζεόλιθου. (M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, 2003)

Οι SWCNTs έχουν κάποιες ηλεκτρονικές ιδιότητες που περιγράφονται από τη θεωρία. Τα άτομα άνθρακα στους νανοσωλήνες έχουν p ηλεκτρόνια που δημιουργούν ένα σύστημα p -ηλεκτρονίων. Οι ιδιομορφίες Van Hove παρατηρούνται στα συστήματα των p -ηλεκτρονίων, οι Weisman et al. αποδίδουν όλη την οπτική φασματοσκοπία των ημιαγωγικών σωλήνων σε μεταβάσεις μεταξύ των αντίστοιχων ιδιομορφιών Van Hove στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτές οι μεταβάσεις ονομάζονται E11, E22,... στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 23: Διέγερση φωτοφωταύγειας για ημιαγωγίμο SWCNT. Οι μοναδικότητες σθένους και αγωγιμότητας Van Hove επισημαίνονται με τον δείκτη υποζώνης. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν μη ακτινοβολούμενες μεταβάσεις για ηλεκτρόνια και οπές.

Η πυκνότητα καταστάσεων των SWCNT έχει μόνο ένα πραγματικό κενό (E11) και ακολουθείται από μια σειρά από μεταβάσεις μεταξύ ζωνών (όπως η E22) λόγω μέγιστων ιδιομορφιών Van Hove[6]. Αυτές οι μεταβάσεις μεταξύ ζωνών ονομάζονται επίσης "ψευδό"-κενά λόγω της πολύ μικρής, αλλά μη μηδενικής πυκνότητας καταστάσεων, μεταξύ των ιδιομορφιών Van Hove. Η φωτοφωταύγεια τότε είναι δυνατή μόνο με E11μετάβαση ενώ ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος είναι χρήσιμο για τη διέγερση φωτοφωταύγειας. Η ενέργεια των ιδιομορφιών Van Hove maxima εξαρτάται κυρίως από τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Έτσι, διαφορετικά SWCNT σε ένα δείγμα θα εμφανιστούν διαφορετικές υπερθέσεις διακριτών μεταβάσεων E_{xx} που θα εμφανιστούν με διαφορετικά μήκη κύματος. Κατά συνέπεια, η φύση, η γεωμετρία και η διάμετρος θα μπορούσε να είναι προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας την τεχνική της φωτοφωταύγειας. Επιπλέον, τα φάσματα φωταύγειας φαίνεται να είναι πολύ ευαίσθητα στην παρουσία χημικών ατελειών και στην καθαρότητα των δειγμάτων (R.B. Weisman, S.M. Bachilo, D. Tsyboulski, 2004)

3.3 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών- X (XPS)

Η τεχνική XPS μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη χημική δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Αλλά τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα δεδομένα αναφέρονται στην τροποποίηση της δομής των τοιχωμάτων CNT λόγω της χημικής αλληλεπίδρασης με οργανικές ενώσεις ή αέρια προσρόφηση. Οι Droppa et al. μελέτησαν με τη βοήθεια της XPS την ενσωμάτωση αζώτου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Οι N_1 και C_1 κορυφές ερευνώνται και σε σύγκριση με τα μη αζωτούχα δείγματα, η κορυφή C_1 παρουσιάζει μετατόπιση και ασύμμετρη διεύρυνση σε υψηλότερες ενέργειες σύνδεσης. Η μετατόπιση αυτής της κορυφής, λόγω του πολικού χαρακτήρα του ανθρακικού αζώτου bond, αποτελεί απόδειξη της ενσωμάτωσης αζώτου στη δομή των νανοσωλήνων. Η ανάλυση XPS που πραγματοποιήθηκε από τους Pham-Huu et al. σε νανοσωλήνες άνθρακα η κορυφή C_1 συγκρίθηκε με αυτή που ελήφθη από μια καθαρή επιφάνεια πυρολυτικού γραφίτη υψηλής τάξης. Η συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ίδια με του γραφίτη, γι' αυτό και η μέγιστη ενέργεια δέσμευσης και η κορυφή του επιφανειακού πλασμονίου στα 291 eV είναι ίδια. Ωστόσο, η διεύρυνση της κορυφής αποδίδεται σε ατέλειες και στις C-H εξωτερικές επιφάνειες. Στα 286,5 eV περίπου, μια μικρή διεύρυνση μπορεί να αποδοθεί σε επιφανειακές ομάδες οξυγόνου με μονούς δεσμούς. Επίσης μια κορυφή στα 289,5 eV οφείλονται σε επιφανειακές ομάδες δεσμών άνθρακα-οξυγόνου με πολλαπλό δεσμό. Τέλος κατάληξαν στο συμπέρασμα ότι το υλικό νανοσωλήνων είναι πιθανότερο να αποτελούνται από οξείδια άνθρακα παρά από γραφίτη.

Μελετώντας τη λειτουργικότητα πλευρικών τοιχωμάτων των SWCNT μέσω φθορίωσης, οι Lee et al. έδειξαν ότι το C_{1s} των SWCNT χωρίς προσμίξεις αποτελείται από τρεις κορυφές: δεσμούς άνθρακα sp^2 (κορυφή σε περίπου 284,3 eV), άνθρακα sp^3 (285 eV) και δεσμούς σχετιζόμενους με οξυγόνο (καρβοξύλια) στα περίπου 288,5 eV (παρόμοια με αυτά που παρατηρούνται στις νανοϊνες). Παράλληλα, οι Chen et al. πραγματοποίησαν πειράματα σε νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) (διάμετρος 15–20 nm) αποκαλύπτοντας τις σχετικές διαφορές μεταξύ γραφίτη και νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίες αναφέρονται: (i) στην κορυφή ενεργειακής θέσης C_1 , (ii) το πλάτος στη μέση του μέγιστου και (iii) στην απώλεια ενέργειας των λεπτών δομών. Ενώ η C_1 κορυφή του γραφίτη παρατηρήθηκε στα 284,6 eV, εμφανίζεται μια αρνητική μετατόπιση κατά 0,3 eV στην ενέργεια δέσμευσης των MWCNT η οποία εξηγήθηκε από τους ασθενέστερους

δεσμούς C-C. Λόγω της καμπύλωσης των φύλλων γραφενίου και της μεγαλύτερης απόστασης μεταξύ των στρωμάτων. Με MWCNT ευθυγραμμισμένα κατά μήκος του άξονα τους και χρησιμοποιώντας XPS οι Suzuki et al. έδειξαν ότι η μετατόπιση της ενέργειας δέσμευσης C_1 είναι μόνο περίπου 50 meV μεταξύ των άκρων και των πλευρικών τοιχωμάτων. Η μεγάλη επιρροή των ατελειών στην ηλεκτρονική δομή των MWCNT είναι η αιτία της παραπάνω μετατόπισης. (Droppa, P. Hammer, A. Carvalho, M. Dos Santos, F. Alvarez, 2002)

3.4 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Μικροσκοπίας σάρωσης σήραγγας (STM)

Για να χρησιμοποιηθεί αυτή η τεχνική, πρέπει να εναποτεθούν νανοσωλήνες άνθρακα σε επίπεδο αγωγίμο υπόστρωμα όπως ο πυρολιτικός γραφίτης υψηλού επιπέδου (highly oriented pyrolytic graphite HOPG) ή Au. Οι εικόνες STM δίνουν άμεσα τη τρισδιάστατη μορφολογία των σωλήνων η οποία είναι συνεπής την εικόνα που λαμβάνεται από το ηλεκτρονικό μικροσκοπία σάρωσης. Εξάλλου, το STM μπορεί να δώσει πληροφορίες ταυτόχρονα για την ατομική δομή και την ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεως. Έτσι, αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για τον χαρακτηρισμό νανοσωλήνων. Πειράματα για το προσδιορισμό της ατομικής δομής των SWCNT πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία από τους Wildoer et al. ($T = 4.2$ K), Odom et al. ($T = 77$ K), Kim et al. ($T = 77$ K) και Ichimura et al. [17] ($T = 77$ K). Η ατομική δομή των SWCNTs καθορίστηκε από πληθώρα ερευνητών. Οι μελέτες επιβεβαίωσαν τη προβλεπόμενη συμπεριφορά των SWCNT και αποκάλυψαν την εξάρτηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων από την ελικότητα και τη διάμετρο του σωλήνα. (T. Odom, J. Huang, P. Kim, C. Lieber, 1998) (J. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, C. Dekker, 1998)

Χρησιμοποιώντας εικόνες STM, η χειρόμορφη γωνία θ_{exp} των νανοσωλήνων μπορεί να προσδιοριστεί μετρώντας τη γωνία μεταξύ του άξονα του σωλήνα και της κατεύθυνσης (n, n) για $\theta_{exp} < 15^\circ$. Όταν η $\theta_{exp} > 15^\circ$, η γωνία θ_{ind} είναι η γωνία του άξονα του σωλήνα και της κατεύθυνσης (n, 0), έτσι η χειρόμορφη γωνία θ_{exp} προσδιορίζεται από τη σχέση $\theta_{exp} = 30^\circ - \theta_{ind}$.

Αυτή η προσέγγιση όπως περιγράφεται από τους Kim et al. περιορίζει τη συνεισφορά των πλευρών των CNT, η οποία επηρεάζεται από το πεπερασμένο μέγεθος των σωλήνων και την ασυμμετρία των άκρων. Επίσης παρατήρησαν ότι υπάρχει διάφορα μεταξύ της μετρούμενης χειρόμορφης γωνίας θ_{exp} (και της διαμέτρου του σωλήνα) και της

πραγματικής χειρόμορφης γωνίας θ λόγω του γεγονότος ότι στις εικόνες STM παίζει ρόλο το γεγονός ότι οι σωλήνες δεν είναι άπειροι αλλά πεπερασμένοι και τα άκρα τους τείνουν να παραμορφώνονται. Στη συνέχεια οι (n, m) δείκτες λαμβάνονται από τη χειρόμορφη γωνία θ και τη διάμετρο του σωλήνα. Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις υπολογιστή, ο Krashenninnikov προέβλεψε τις εικόνες STM τόσο των μεταλλικών όσο και των ημιαγωγών SWCNT με ατομικές κενές θέσεις. (P. Kim, T. Odom, J. Huang, C. Lieber, 2000)

3.5 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπίας Περίθλασης ακτινών X ή νετρονίων

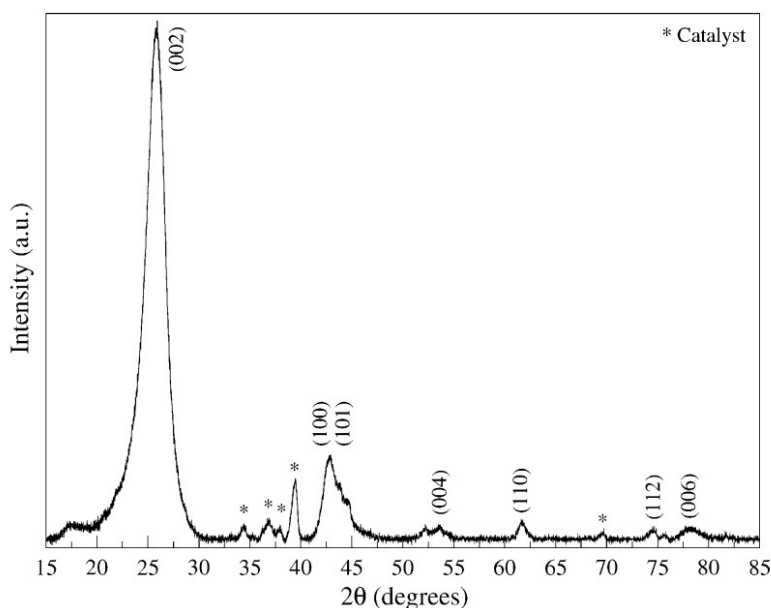
Πληροφορίες για το μέγεθος, και την διάμετρο μπορούν να ληφθούν με φασματοσκοπία Raman ή περίθλαση ηλεκτρονίων, αλλά για πιο λεπτομερή διερεύνηση των CNT χρειάζεται φασματοσκοπία περίθλασης ακτινών X ή περίθλασης νετρονίων. Η περίθλαση νετρονίων χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό δομικών χαρακτηριστικών όπως το μήκος του δεσμού και η πιθανή παραμόρφωση του εξαγωνικού δικτύου. Επιπλέον, σε αντίθεση με την περίθλαση ακτινών X, η περίθλαση νετρονίων μπορεί να διερευνήσει ένα ευρύ φάσμα διανυσμάτων σκέδασης Q λόγω στην ασθενή μείωση του ατομικού παράγοντα σκέδασης με το Q . Με πολλαπλές ανακλάσεις Bragg και χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής επιτρέπουν την μελέτη πολύ περισσότερων δομικών χαρακτηριστικών. Για νανοσωλήνες με μικρότερες διαμέτρους, μπορεί να επιτευχτεί μια διάκριση μεταξύ της δομής ζιγκ-ζαγκ και της δομής «πολυθρόνας» με τους χειρόμορφους νανοσωλήνες.

Μελετώντας το μήκος δεσμού άνθρακα σε CNT με περίθλαση νετρονίων, οι Burian et al. έχουν δείξει την ίδια τιμή ως το μήκος του δεσμού του γραφίτη (περίπου 0,141nm). Ωστόσο, οι Dore et al. Παρατήρησαν δύο τύπους μήκους δεσμού (αντίστοιχα, $0,1395 \pm 0,0002$ και $0,153 \pm 0,001$ nm) με αποτέλεσμα μια μέση τιμή κοντά στην τιμή από γραφίτη (0,142nm). Αυτή η διαφορά στο μήκος των δεσμών έχει σαν αποτέλεσμα τη παραμόρφωση του εξαγώνου των ανθράκων και σχετίζεται με την κατανομή του μονού και διπλού δεσμού μέσα στο δίκτυο. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων στους νανοσωλήνες είναι μεγαλύτερη από την απόσταση στο κανονικό γραφίτη (0,3354 nm) όπως έδειξαν οι Burian et al. με δείγματα MWCNT, μετρώντας 0,345nm. Μία σύγκριση μεταξύ της περίθλασης νετρονίων και των θεωρητικών δεδομένων έγινε από τους Giannasi et al. οι οποίοι παρατήρησαν διάφορες οι οποίες οφείλονται σε παραμέτρους

όπως το πεπερασμένο μέγεθος των δεσμών, τον αριθμό των νανοσωλήνων, στις δέσμες και στις διαμέτρους των νανοσωλήνων πολυδιασποράς. Σύμφωνα με τους ερευνητές, το μοτίβο περίθλασης μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές Q: οι δέσμες περιγράφονται για $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ και τα χαρακτηριστικά SWNT για $Q > 2 \text{ \AA}^{-1}$. Οι Koloczek et al. χρησιμοποίησαν την εξίσωση Debye–Waller για να υπολογίσει το διάγραμμα περίθλασης διαφόρων CNT μονού τοιχώματος και πολλαπλών τοιχωμάτων. Ο παράγοντας Debye-Waller χρησιμοποιείται για να ληφθούν υπόψη οι θερμικές δονήσεις του άνθρακα άτομα. Τα πειράματα νετρονίων συγκρίθηκαν με τα θεωρητικά αποτελέσματα με τα εξής αποτελέσματα: τα πρότυπα περίθλασης των CNTs εξαρτώνται από την διάμετρο, το μέγεθος, τη πλησιέστερη γειτονική διατομική απόσταση και την τιμή του παράγοντα Debye–Waller. Ωστόσο, για τις μικρότερες διαμέτρους, παραμένει δυνατή η διάκριση μεταξύ των τριών θεμελιωδών μορφών των νανοσωλήνων.

3.6 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Φασματοσκοπίας Περίθλασης ακτινών X

Η περίθλαση ακτινών X είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού μη καταστροφική για το δείγμα και χρησιμοποιείται για τη λήψη ορισμένων πληροφοριών σχετικά με την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, τη δομική καταπόνηση και την μειωμένη καθαρότητα του υλικού. Ωστόσο, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολλαπλούς προσανατολισμούς σε σύγκριση με τους προσπίπτουσα δέσμη ακτινών X. Καταγράφεται πλήθος διαμέτρων και χειρομορφιών καθώς και διαφορετικά στρώματα των MWCNT και οδηγεί σε χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων. Λόγω της φύσης τους, τα κύρια χαρακτηριστικά της εικόνας των CNT έχουν ομοιότητες με αυτά του γραφίτη (Εικόνα): (i) είναι παρούσα η κορυφή που μοιάζει με του γραφίτη (0 0 2 l) και οι αποστάσεις των στρωμάτων μπορούν να υπολογιστούν από το νόμο του Bragg, (ii) ένα σύνολο κορυφών (h k 0) λόγω της μορφής κηρήθρας ενός μονού φύλλου γραφενίου.



Εικόνα 24: Διάγραμμα XRD των MWCNTs. Καταγράφονται με τους αντίστοιχους δείκτες Miller οι πιο έντονες σκεδάσεις Bragg ενώ με αστερίσκο οι καταλύτες

Συνεπώς, το προφίλ περίθλασης ακτίνων X δεν είναι χρήσιμο για τη διαφοροποίηση λεπτομερειών των μικροδομών μεταξύ των CNT και του γραφίτη, αλλά μπορεί να βοηθήσει στον προσδιορισμό της καθαρότητας του δείγματος. Χρησιμοποιώντας τη θέση κορυφών (0 0 2 1), υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων η οποία βρέθηκε ότι είναι μεγαλύτερη από το HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) αλλά κοντά στην τιμή του γραφίτη. Η θέση κορυφής μετατοπίστηκε από $26,5^\circ$ για το γραφίτη σε 26° για SWCNT. Επιπλέον, το σχήμα των κορυφών (0 0 2 1) εξασθενεί και διευρύνεται στο τμήμα της χαμηλής γωνίας περίθλασης σε σύγκριση με τα γραφίτη. Η ασυμμετρία προκαλείται από τη παρουσία διαφορετικών κρυσταλλικών ειδών. Πράγματι, τουλάχιστον δύο δομές είναι γενικά παρούσες οι οποίες είναι δύσκολο να διαχωριστούν: τα σωματίδια γραφίτη που αποτελούνται από φύλλα γραφενίου και αυτά από φύλλα γραφενίου «τυλιγμένα» σε νανοσωλήνα. Από την άλλη, η μείωση της απόστασης των στρωμάτων με την αύξηση της διαμέτρου των σωλήνων και την κατανομή της εσωτερικής διαμέτρου τροποποιείται το σχήμα των κορυφών (0 0 2 1). Η ένταση και το πλάτος των κορυφών (0 0 2 1) σχετίζονται με τον αριθμό των στρωμάτων, με τις διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους, με τις παραμορφώσεις του πλέγματος και τον προσανατολισμό των νανοσωλήνων άνθρακα σε σύγκριση με τις προσπίπτουσες ακτίνες X. Οι κορυφές (h k 0) παρουσιάζουν ασύμμετρο σχήμα λόγω του γεγονότος ότι μόνο η καμπυλότητα του νανοσωλήνα και οι ανακλάσεις (hkl) εμφανίζονται σε διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X με κανονική στοίβαξη των

στρωμάτων (όπως με τα επίπεδα γραφικά στρώματα σε πολυγωνικούς σωλήνες και με υπολειμματικά σωματίδια άνθρακα)

Μελέτες για την ευθυγράμμιση των CNTs έχουν γίνει χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτινών X. Οι Cao et al. έχουν δείξει ότι η κορυφή (0 0 2) μπορεί να μετρηθεί με περίθλαση ακτινών X σε καλά ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στη περίπτωση νανοσωλήνων άνθρακα με άξονα κάθετο στην επιφάνεια υποστρώματος, η προσπίπτουσα δέσμη ακτινών X είναι διάσπαρτη στο εσωτερικό του δείγματος και δεν συλλέγεται, έτσι η ένταση του στη κορυφή (0 0 2) μειώνεται καθώς οι CNT είναι καλύτερα ευθυγραμμισμένοι. Μια μέση διάμετρος CNT μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης Debye–Scherrer στην κορυφή (0 0 2). Εκεί οι συνεισφορές είναι τόσο από τους νανοσωλήνες όσο και από τον υπολειπόμενο γραφίτη στην κορυφή (0 0 2), οπότε οι τιμές υπολογίζονται από την αποσύνθεση της κορυφής με χρήση προφίλ ψευδό-Voigt.

Η προσομοίωση μοτίβων περίθλασης ακτινών X έγινε δυνατή με τη χρήση μεθόδων υπολογιστή όπως η Cochran –Crick –Vand (CCV). Αυτή η μέθοδος εφαρμόζοταν προηγουμένως στην περίθλαση ακτινών X για ελικοειδή βιολογικά μόρια έχουν χρησιμοποιηθεί από πολλούς ερευνητές για τον υπολογισμό του διαγράμματος περίθλασης ακτινών X ή ηλεκτρονίων των CNT. Το πλάτος που σκεδιάζεται από πολλαπλά άτομα άνθρακα δίνεται από την πολύ γνωστή σχέση:

$$A(k) = f_c(k) \sum_j i q \cdot r_j$$

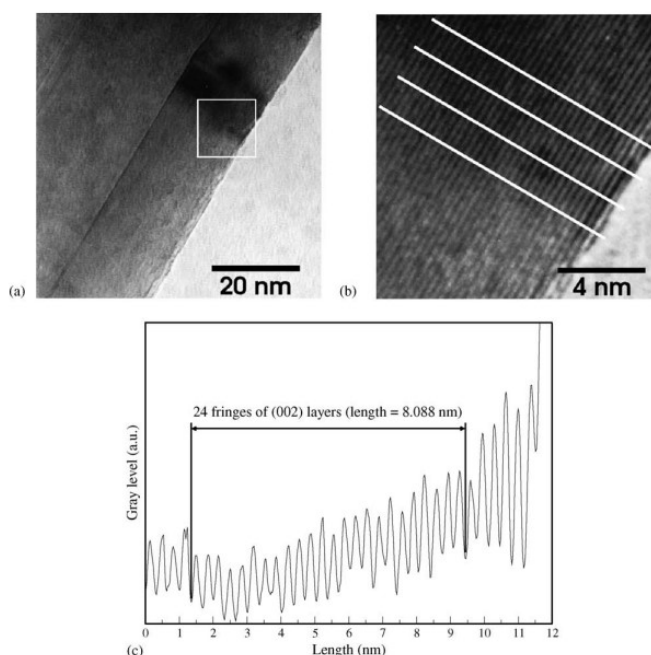
Όπου ο $f_c(k)$ είναι ο ατομικός παραγοντας σκεδασης, q το διανυσμα περίθλασης και r_j η ατομική θέση. Χρησιμοποιώντας τη παραπάνω σχέση προσαρμοσμένη στην έλικα του άνθρακα το διάγραμμα περίθλασης των SWCNT περιγράφεται ως το άθροισμα διαδοχικών ελίκων άνθρακα. (A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, 2001)

Ο υπολογισμός των φασμάτων περίθλασης σκόνης SWNT ελήφθησαν από τους Rols et al. και Kuzmany et al. Χρησιμοποιώντας τους γενικούς τύπους περίθλασης ακτινών X. Μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως π.χ. η μέση διάμετρος του σωλήνα, το πεπερασμένο μέγεθος των δεσμίδων και η διασπορά της διαμέτρου των σωλήνων. Όλες αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη θέση και το πλάτος της κορυφής (1 0). Οι επιστήμονες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι αυτές οι παράμετροι οδηγούν στη συστηματική υπερεκτίμηση της διαμέτρου του σωλήνα όσον αφορά την

ανάλυση TEM. (S. Rols, R. Almairac, L. Henrard, E. Anglaret, J. Sauvajol, 1999) (H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, Ch. Kramberger, A. Gruneis, Th. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura, Y. Achiba, 2001)

3.7 Δημοσιεύσεις με την χρήση της Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας μετάδοσης (TEM/ Transmission electron microscopy)

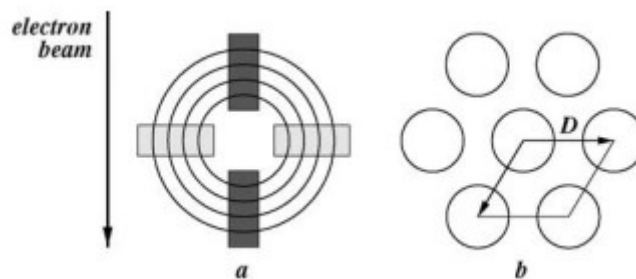
Για να είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων με TEM, αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία ανάλυσης εικόνας από τους Gommès et al. . Έπειτα από πολλαπλές προσπάθειες κατάληξαν στο ότι η ένταση κατά μήκος ενός τμήματος νανοσωλήνα υπολογίζεται από ένα μοντέλο βασισμένο στο νόμο του Lambert. Έτσι, η μέτρηση της εξωτερικής και εσωτερικής ακτίνας όπως και του γραμμικού συντελεστή απορρόφησης ηλεκτρονίων είναι εφικτή. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν το συγκεκριμένο μοντέλο για να μελετήσουν τα MWCNT πριν και μετά την ανόπτηση και παρατήρησαν σημαντική αύξηση του συντελεστή απορρόφησης ηλεκτρονίων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εξήγηση της συγκεκριμένης συμπεριφοράς οφείλεται στη πιο δομημένη διάταξη του υλικού στα τοιχώματα. Η απόσταση μεταξύ των φλοιών των MWCNTs μελετήθηκε από τον Kiang et al. χρησιμοποιώντας εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης. Η απόσταση μεταξύ των στρωμάτων βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,34 έως 0,39nm που ποικίλλει ανάλογα με τη διάμετρο των νεροσωλήνων (Εικόνα). Ωστόσο, αυτές οι τιμές είναι μεγαλύτερες από τη απόσταση μεταξύ επίπεδων του γραφίτη (0,336nm).



Εικόνα 25: α) Εικόνα TEM ενός νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων (διαμέτρου περίπου 65 nm) που συντέθηκε από το εργαστήριο CSIC. Αυτά τα MWCNT παράγονται από CVD και στη συνέχεια με διάφορες διαδικασίες οξείδωσης. Η αντίθεση των τοιχωμάτων είναι ορατή. (β) Διεύρυνση των τοιχωμάτων του νανοσωλήνα. Οι λευκές γραμμές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απόστασης μεταξύ των φλοιών. (γ) Μέση κατατομή των επιπέδων έντασης των τοιχωμάτων που δείχνει τα κρόσσια των (0 0 2) στρωμάτων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της απόστασης μεταξύ του κελύφους. Εδώ, η τιμή της απόστασης μεταξύ του κελύφους είναι $0,337 \pm 0,023$ nm και είναι πολύ κοντά στην απόσταση από γραφίτη

Αυτή η αύξηση της απόστασης οφείλεται πιθανώς στην καμπυλότητα των φύλλων γραφενίου που εξαρτάται από την ακτίνα του σωλήνα. Αυτή η καμπυλότητα οδηγεί σε αύξηση της απωστικής δύναμης και το φαινόμενο του μεγέθους είναι πιο έντονο σε μικρή διάμετρο (κάτω από 10nm). Οι ερευνητές παρατήρησαν επίσης ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες μεταβάλλονται με την μεταβολή της απόστασης μεταξύ στρωμάτων. Αυτό μπορεί να είναι χρήσιμο για την αύξηση της αντιδραστικότητας ή για την ανάπτυξη χρήσιμων λειτουργιών όσο αφορά τα μέσα αποθήκευσης. (C. Kiang, et.al.,1998) (C. Gommès, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, C. Bossuot, E. McRae, A. Fonseca, J.B. Nagy, J.P. Pirard ,2003)Μια θεωρητική προσέγγιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων σε νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος έχει γίνει από τον Tanaka et.al.. Τα συμπεράσματά είναι ότι μια αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα δίνει μια ασθενέστερη αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων. Άρα είναι αναμενόμενη μια μείωση της διαφοράς ενέργειας μεταξύ των δύο γειτονικών κατειλημμένων και μη κατειλημμένων

τροχιακών. Ωστόσο, η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιπέδων παραμένει η ίδια. Στον γραφίτη, τα επίπεδα γραφενίου συνδέονται με μια ασθενή δύναμη Van der Waals. Η διάταξη των σωλήνων σε MWCNTs είναι παρόμοια με τα στρώματα γραφενίου που παρατηρήθηκαν στον γραφίτη. Τα διάφορα φύλλα σε μορφή κηρήθρας διαφόρων διαμέτρων που σχηματίζονται δεν είναι συσχετισμένα. Σε MWCNTs άτομα ή μόρια προσμίξεων θα μπορούσαν να εισαχθούν μεταξύ γειτονικών νανοσωλήνων όπως έχει ήδη παρατηρηθεί με ενώσεις παρεμβολής σε γραφίτη. Αυτό οδηγεί και σε αύξηση της απόστασης των επιπέδων. Δύο ή περισσότερα στρώματα διασχίζονται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων όταν ο νανοσωλήνας είναι κάθετος σε αυτή (Εικόνα).



Εικόνα 26: (α) Διατομή νανοσωλήνα πολλαπλών τοιχωμάτων. Ο άξονας των νανοσωλήνων είναι κάθετος ως προς τη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Η αντίθεση που παρατηρείται στις εικόνες TEM λαμβάνεται από τα τμήματα των στρωμάτων που είναι χρωματισμένα σε λευκό γκρι. Τα στρώματα που είναι χρωματισμένα σε σκούρο γκρι εμπλέκονται στη μέτρηση της ελικοειδούς των νανοσωλήνων. Η κακή ευθυγράμμιση αυτών των στιβάδων οδηγεί στην ύπαρξη μιας ελικοειδούς γωνίας. (β) Ορισμός του διασπαστικού εξαγωνικού πλέγματος του SWCNT μέσα σε μια δέσμη. Η σταθερά του πλέγματος D δίνεται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και την απόσταση μεταξύ των σωλήνων (K. Tanaka, H. Aoki, H. Ago, T. Yamabe, K. Okahara, 2003)

Αυτά τα στρώματα δεν είναι ευθυγραμμισμένα όταν ο σωλήνας είναι ελικοειδής επομένως, η γωνία αυτής της κακής ευθυγράμμισης είναι διπλάσια της ελικοειδούς γωνίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι το διάγραμμα περίθλασης ηλεκτρονίων στη συνέχεια χωρίζεται σε δύο μέρη. Σε πρώτη προσέγγιση η καμπυλότητα του νανοσωλήνα μπορεί να παραληφτεί και να χρησιμοποιηθεί το μισό της γωνίας κακής ευθυγράμμισης ως η αληθινή ελικοειδής γωνία. Οι Qin et al. έχουν αποδείξει ότι η πραγματική ελικότητα των CNT μπορεί να εξαχθεί από τα διαγράμματα περίθλασης ηλεκτρονίων. Ένας συντελεστής διόρθωσης καμπυλότητας μπορεί να προσδιοριστεί από μια συνάρτηση Bessel που υπολογίζεται εύκολα από τους δείκτες (n, m) . Οι χειρόμορφοι δείκτες των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να υπολογιστούν μέσω της τεχνικής περίθλασης ηλεκτρονίων

επιλεγμένης περιοχής (SAED). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην ημιποσοτική ανάλυση του διαγράμματος περίθλασης των νανοσωλήνων το οποίο συγκρίνεται με προσομοιώσεις κινητικής θεωρίας.

Όπως έχει παρατηρηθεί, οι νανοσωλήνες εμφανίζονται μερικές φορές μεμονωμένοι, αλλά τις περισσότερες φορές στοιβάζονται λόγω των δυνάμεων Van der Waals σχηματίζουν δέσμες. Οι νανοσωλήνες μέσα σε μια δέσμη συσκευάζονται σε μια εξαγωνική κλειστή, συστοιχία. Αυτή η δομή μπορεί να περιγραφεί ως ένα δισδιάστατο εξαγωνικό πλέγμα. Ο προσδιορισμός των δομών των CNT εντός των δεσμών καθορίζεται χρησιμοποιώντας TEM σε συνδυασμό με περίθλαση ηλεκτρονίων. Έχουν διεξαχθεί διάφορες έρευνες για τον προσδιορισμό της ελικότητας των SWCNTs εντός των δεσμίδων (L. Qin, 1998). Οι Colomer et al. συνέκριναν τις δέσμες SWCNT που προέκυψαν από τρεις διαφορετικές μεθόδους: την τομή με λέιζερ, την εκκένωση ηλεκτρικού τόξου και την CCVD. Προηγούμενες εργασίες έχουν επιβεβαιώσει τα δεδομένα σχετικά με τη κατανομή των ελικοειδών εντός των δεσμών. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ελικότητα κατανέμεται τυχαία μεταξύ του "ζιγκ-ζαγκ" (ελικοειδές περίπου 0° και δείκτης $n = 0$) και της "πολυθρόνας" (ελικότητα περίπου 30° και δείκτης $n = m$). Σε δείγματα που συντέθηκαν με εκτομή λέιζερ, οι Colomer et al. βρήκαν πολλές και καλά καθορισμένες ελικότητες για SWCNT μέσα σε δέσμες μικρών διαμέτρων. Ωστόσο, η κατανομή των ελικοειδών αποδίδεται στην ένωση μικρών δεσμίδων για να σχηματίσουν μεγαλύτερες δέσμες. Ένα ευρύ φάσμα ελικοειδών παρατηρείται επίσης χρησιμοποιώντας SAED. Με χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής, μελετώνται τα SWCNTs που παράγονται με ηλεκτρικό τόξο και καταλήγουν σε ύπαρξη ομοιόμορφης κατανομής ελικότητας στις δέσμες. Σύμφωνα με τον Colomer et al., αυτή η κατανομή μπορεί να εξηγηθεί από το εύρος των διαφορετικών διαμέτρων των σωλήνων μέσα στις δέσμες. Για δείγματα SWCNT που παράγονται με τη μέθοδο CCVD, δεν υπάρχει προτιμώμενη ελικότητα, ωστόσο, λόγω του μικρού αριθμού νανοσωλήνων μέσα στα πακέτα, παρατηρούνται μία ή δύο καλά καθορισμένες ελικότητες. (J. Colomer, L. Henrard, P. Lambin, G. Van Tendeloo, 2002)

4 Σύγκριση και αποτελέσματα των φασματοσκοπικών τεχνικών

Η CD φασματοσκοπία είναι μία γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδος, π.χ. στην περίπτωση μικρών πεπτιδίων, όπου η μελέτη τους μέσω NMR δεν είναι εφικτή. Όσο αναφορά το VCD λαμβάνονται δείγματα πολλών δισεκατομμυρίων στιγμιότυπων από τις μοριακές διαμορφώσεις λόγω των δονητικών μεταπτώσεων που γίνονται σε μικρό χρονικό διάστημα της κλίμακας των femtosecond. Από την άλλη πλευρά το NMR για να εντοπίσει μία δευτερογενή δομή πρέπει τα μόρια να είναι μακριά μεταξύ τους και πολύ καλά διαμορφωμένα κατά τον καθορισμένο τρόπο, γι' αυτό και είναι πιο βέβαιη η ακρίβεια των αποτελεσμάτων σε μεγαλύτερα μόρια σε αντίθεση με το VCD (N. Purdie, H.G. Brittain, 19940).

Το VCD βασίζεται σε πολλές ζώνες απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή, μόνο όταν το αναλυόμενο δείγμα έχει περίσσεια ενός εναντιομερούς ή ενός χειρόμορφου είδους. Είναι μία χρήσιμη τεχνική για τον προσδιορισμό της απόλυτης διαμόρφωσης, για την μελέτη της επίδρασης διαλυτών, για την συσσωμάτωση, για την διαμοριακή αλληλεπίδραση και για τη ανάλυση συμπλεγμάτων συντονισμού. Χρησιμοποιείται κυρίως για την διαμόρφωση (K. Dobsíková, T. Tausova, P. Fagan, N. Paskanova, M. Kuchar, J. Cejka, V. Setnicka, 2024)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X (XPS) επιτρέπει να καθοριστεί η λειτουργικότητα των νανοσωλήνων, όπως και να προσδιοριστεί η ύπαρξη των προσμίξεων. Νέες κορυφές εμφανίζονται σύμφωνα με τους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα και των προσμίξεων. Η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγας (STM) είναι μια ισχυρή τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη τρισδιάστατων εικόνων και υπολογισμό των ηλεκτρονικών καταστάσεων των νανοσωλήνων. Η ελίκωση των νανοσωλήνων θα μπορούσε να προσδιοριστεί με εικόνες υψηλής ανάλυσης. Τα χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων διερευνώνται σε μεγάλη κλίμακα μέσω της περίθλασης νετρονίων. Αυτή η τεχνική περίθλασης επιτρέπει τη διερεύνηση ενός μεγάλου εύρους διανυσμάτων σκέδασης Q σε σύγκριση με την περίθλαση ακτινών X. Έτσι, με μια στατιστική προσέγγιση, το XRD χρησιμοποιείται για να ληφθούν κάποιες πληροφορίες σχετικά με την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων, τη δομική καταπόνηση και τις ακαθαρσίες. Πολυάριθμα χαρακτηριστικά, όπως η απόσταση μεταξύ των φλοιών, οι χειρόμορφοι δείκτες και η λιτότητα λαμβάνονται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

μετάδοσης (TEM). Η υπέρυθη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό των ακαθαρσιών που απομένουν από τη σύνθεση ή των μορίων που καλύπτονται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Αλλά η πιο ισχυρή τεχνική για τον χαρακτηρισμό νανοσωλήνων παραμένει η φασματοσκοπία Raman χωρίς προετοιμασία δείγματος, είναι δυνατή μια γρήγορη και μη καταστροφική ανάλυση. Επιπλέον, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις φασμάτων Raman σε διάφορες γεωμετρίες νανοσωλήνων. Για τον σωστό χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων, όλες αυτές οι τεχνικές που περιγράφονται εδώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν όχι χωριστά αλλά συμπληρωματικά για μια πλήρη εικόνα. Σε σύγκριση με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές η CD είναι γρήγορη και αξιόπιστη. Λαμβάνονται δείγματα πολλών δισεκατομμυρίων στιγμιότυπων από τις μοριακές διαμορφώσεις που γίνονται λόγω των δονητικών μεταπτώσεων σε μικρό χρονικό διάστημα (femtosecond). Σε μεγάλα μόρια δεν είναι αξιόπιστη ειδικά αν είναι μακριά μεταξύ τους. Η VCD βασίζεται σε πολλές ζώνες απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μόνο όταν το αναλυόμενο δείγμα έχει περίσσεια ενός χειρόμορφου είδους. Είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της απόλυτης διαμόρφωσης. Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τεχνικές χαρακτηρισμού με κάποια από τα αποτελέσματα που περιμένουμε.

Πίνακας 1: Τεχνικές χαρακτηρισμού και αναμενόμενα αποτελέσματα

Τεχνικές	Αποτελέσματα
XRD	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Απόσταση μεταξύ στρωμάτων ✓ Δομική καταπόνηση ✓ Μήκος νανοσωλήνα ✓ Κρυσταλλική δομή ✓ Χημικοί δεσμοί ✓ Αταξία ✓ Εικόνες μεγάλης κλίμακας ✓ Πληθώρα διαφορετικών διανυσμάτων σκέδασης
TEM	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Απόσταση στρωμάτων ✓ Χειρόμορφοι δείκτες ✓ Εικόνες ανίχνευσης νανοσωλήνων ✓ 2-D εικόνες ✓ Κρυσταλλογραφικά και ατομικά δεδομένα
CD	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Διαμορφώσεις ✓ Μελέτη επίδρασης διαλυτών ✓ Συσσωμάτωση ✓ Διαμοριακή αλληλεπίδραση ✓ Γεωμετρία δευτεροταγών, τριτοταγών δομών (cis,trans)
XPS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Λειτουργικότητα νανοσωλήνων

	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Προσμίξεις/Ακαθαρσίες (αναγνώριση στοιχείων και της χημικής τους κατάστασης εντός και εκτός του υλικού) ✓ Διαμοριακή αλληλεπίδραση
STM	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 3-D εικόνες ✓ Προσδιορισμός ηλεκτρονικών καταστάσεων ✓ Ελίκωση
FT-IR	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Φάσματα εκπομπής/ απορρόφησης στερεού, υγρού ή αέριου ✓ Αναγνώριση άγνωστων υλικών ✓ Χημικοί δεσμοί ✓ Σύνθεση ✓ Οργανικές και ανόργανες ενώσεις
Raman	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Μήκος νανοσωλήνων και σχέση διαμέτρου με μήκος ✓ Ενεργειακές Ζώνες ✓ Δομή μορίων, ιόντων, κρυστάλλων

Δυστυχώς δεν μπορούμε να απαντήσουμε στη ερώτηση ποια είναι η καλύτερη τεχνική για τον χαρακτηρισμό CNTs, γιατί οι τεχνικές πρέπει να χρησιμοποιούνται συνδυαστικά, για την επιβεβαίωση των πληροφοριών και την συμπλήρωση τους. Σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνουμε υπ' όψιν είναι η χρήση των CNTs, δεν χρειάζεται το ίδιο βάθος ανάλυσης ένας CNTs που θα χρησιμοποιηθεί σε μία συσκευή αποθήκευσης από τον CNTs που θα χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση ενός προβλήματος υγείας του ανθρώπου. Αν όμως είχαμε δείγματα για να χαρακτηριστούν ίσως να βοηθούσαν οι μικροσκοπίες STM, TEM και XPS ώστε να παρθούν εικόνες των νανοσωλήνων και συγκεκριμένες πληροφορίες για αυτούς. Στη συνέχεια η XRD, η Raman και η VCD μπορούν να συμπληρώσουν την εικόνα προσδιορίζοντας ιδιότητες όπως η διάμετρος, το μήκος, οι αλληλεπιδράσεις, διαμορφώσεις, κ.α. Μία άλλη εξαιρετική μέθοδος θα ήταν η η FT-IR, γιατί θα μπορούσαμε να δούμε αν υπάρχουν προσμίξεις στους νανοσωλήνες, του χημικούς δεσμούς και την σύνθεση τους.

Βιβλιογραφία

- Shamima Akhter, Wan Jeffrey Basirun, Md Shalauddin, Mohd Rafie Johav, Samira Bagheri, Omid Akbarzadeh, Nadzirah Sofia Anuar, Hybrid nanocomposite of functionalized multiwall carbon nanotube, nitrogen doped graphene and chitosan with electrodeposited copper for the detection of anticancer drug nilutamide in tablet and biological samples (2020)
- Rula M. Allaf, Iris V. Riveroa, Shayla S. Spearmana, Louisa J. Hope-Weeks, 2011, On the preparation of as-produced and purified single-walled carbon nanotube samples for standardized X-ray diffraction characterization, MATERIALS CHARACTERIZATION 62 - 857 – 864, doi:10.1016/j.matchar.2011.06.005
- Haritha Asha, James A. Green, Luciana Esposito, Fabrizio Santoro, Roberto Improtà, 2023, Computing the electronic circular dichroism spectrum of DNA quadruple helices of different topology: A critical test for a generalized excitonic model based on a fragment diabaticization, Chirality. 2023;35:298–310, DOI: 10.1002/chir.23540
- A. Cao, C. Xu, J. Liang, D. Wu, B. Wei, 2001, X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, Chem. Phys. Lett. 344 (2001) 13
- Lixia Chen, Mingxia Liu, Sen Yang, Hong Zhao, Xin Yao, Xiangjun Li, Jinghua Meng, 2021, Theoretical electronic circular dichroism investigations of chiral amino acids and development of separation and identification methods independent of standards, Journal of Chromatography A 1654 (2021) 462446
- Jinping Cheng, Mohammed J. Meziani, Ya-Ping Sun, Shuk Han Cheng, 2011 Poly(ethylene glycol)-conjugated multi-walled carbon nanotubes as an efficient drug carrier for overcoming multidrug resistance, Toxicology and Applied Pharmacology, Volume 250, Issue 2, 15 January 2011, Pages 184-193
- J. Colomer, L. Henrard, P. Lambin, G. Van Tendeloo, 2002, «Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods» Eur. Phys. J. B 27 (2002) 111
- Sheng Deng, Xinhui Liu, Jianbo Liao, Hui Lin, Fang Liu, 2019, PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions, Chemical Engineering Journal, Volume 375, 1 November 2019, 122086

- K. Dobsíková, T. Tausova, P. Fagan, N. Paskanova, M. Kuchar, J. Cejka , V. Setnicka, 2024, Solid-state vibrational circular dichroism: Methodology and application for amphetamine derivatives, *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 305 (2024) 123486
- Veronica Isabel Dodero, Zulma Beatriz Quirolo, Maria Alejandra Sequeira, 2011, Biomolecular studies by circular dichroism, *Frontiers in Bioscience* 16, 61-73
- M. Doumeng, L. Makhlouf, F. Berthet, O. Marsan, K. Delb'e , J. Denape, F. Chabert, 2021, A comparative study of the crystallinity of polyetheretherketone by using density, DSC, XRD, and Raman spectroscopy techniques, *Polymer Testing* 93 (2021) 106878
- R. Droppa, P. Hammer, A. Carvalho, M. Dos Santos, F. Alvarez, 2002, «Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes» *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 (2002) 874
- Ashish Kumar Ghosh, 2023, Literature quest and survey on graphite beneficiation through flotation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 189 (2024) 113980
- C. Gommès, S. Blacher, K. Masenelli-Varlot, C. Bossuot, E. McRae, A. Fonseca, J.B. Nagy, J.P. Pirard, 2003, Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 41 (2003) 2561
- Cameron F. Holder, Raymond E. Schaak Nano, 2019, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials,13, 7359–7365, , DOI: 10.1021/acsnano.9b05157 ACS
- Khalid Saeed Ibrahim,2013, Carbon nanotubes–properties and applications: a review, *Carbon Letters* Vol. 14, No. 3, 131-144, DOI: <http://dx.doi.org/DOI:10.5714/CL.2013.14.3.131>
- R.G.C. Jaliya, P.G.R. Dharmaratne, K.B. Wijesekara, 2020, Characterization of heat treated geuda gemstones for different furnace conditions using FTIR, XRD and UV-Visible spectroscopy methods, *Solid Earth Sciences* 5 (2020) 282-289
- Jiang, J. et al. Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant Raman intensity of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 75, 035405 (2007).
- Peng Jin & Xiaojiao Gu, 2002, Home Handbook of Fullerene Science and Technology Living reference work entry, (2022),SpringerLINK, Handbook of Fullerene Science and Technology pp 1–30
- S.O.KASAP, 2004, Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων, Αθήνα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου

- Edwin R. Kellenbach, Rina K. Dukor and Laurence A. Nafie, 2007, Absolute configuration determination of chiral molecules without crystallisation by vibrational circular dichroism (VCD), Published in Spectroscopy Europe/World Vol.19 Issue 4
- Marianna V. Kharlamova, and Christian Kramberger, 2021, Applications of Filled Single-Walled Carbon Nanotubes: Progress, Challenges, and Perspectives, Nanomaterials 2021, 11, 2863. <https://doi.org/10.3390/nano11112863>
- JP. Kim, T. Odom, J. Huang, C. Lieber, STM study of single-walled carbon nanotubes Carbon 38 (2000) 1741
- Jeonghan Kim, Seonha Park, Mingi Choi, Seokjun Kim, Jeongbeom Heo, Eunseop Yeom, Seokho Kim, Habeom Lee, Songkil Kim, 2023, Simply controlling the surface structure of graphene oxide films using multiple drop-casting, (2023), Diamond & Related Materials 139 (2023) 110327
- Dheeraj Kumar, Singh Manik, Pradhan Arnulf, Materny Editors, 2021, Modern Techniques of Spectroscopy Basics, Instrumentation, and Applications, Progress in Optical Science and Photonics Volume 13, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021
- H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, Ch. Kramberger, A. Gruneis, Th. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura, Y. Achiba, 2001, Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode, Eur. Phys. J. B 22 (2001) 307
- J.S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, P. Roussignol, C. Delalande, A. Filoramo, L. Capes, E. Valentin, 2004, Bandgap photoluminescence of semiconducting single-wall carbon nanotubes, O. Jost, Physica E 21 (2004) 1057
- De Lie An, Qiang Chen, Jingkun Fang, Hong Yan, Akihiro Orita, Nobuaki Miura, Atsufumi Nakahashi, Kenji Monde, Junzo Otera, 2009, Vibrational CD spectroscopy as a powerful tool for stereochemical study of cyclophynes in solution, D. L. An et al. / Tetrahedron Letters 50 (2009) 1689-1692, doi:10.1016/j.tetlet.2009.01.095
- Yaning Liu, Gaoxian Li, Nan Gao, Hongdong L, (2023), n-type doping of diamond surface by potassium, Diamond & Related Materials 140 (2023) 110465, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110465>
- Lingjie Meng, Xiaoke Zhang, Qinghua Lu, Zhaofu Fei, Paul J Dyson, 2012, Single walled carbon nanotubes as drug delivery vehicles: targeting doxorubicin to tumors, Biomaterials 33 (2012) 1689–1698

- Christian Merten, Tino P. Golub, Nora M. Kreienborg, 2019, Absolute Configurations of Synthetic Molecular Scaffolds from Vibrational CD Spectroscopy, Cite This: J. Org. Chem., 84, 8797–881, DOI: 10.1021/acs.joc.9b0046
- Mohammad Jafar Molaei, A review on nanostructured carbon quantum dots and their applications in biotechnology, sensors, and chemiluminescence, (2019), Talanta 196 (2019) 456–478
- E. Obraztsova, V. Yurov, V. Shevluga, R. Baranovsky, V. Nalimova, V. Kuznetsov, V. Zaikovskii, 1999, Structural investigations of close-packed single-wall carbon nanotube material, Nanostruct. Mater. 11 (1999) 295
- T. Odom, J. Huang, P. Kim, C. Lieber, 1998, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, Nature 391 (1998) 62
- M.J. O’Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley, 2003, Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes, Science 297 (2003) 503
- María Florencia Pignataro, María Georgina Herrera and Verónica Isabel Dodero Evaluation of Peptide/Protein Self-Assembly and Aggregation by Spectroscopic Methods, *Molecules* 2020, 25(20), 4854
- Meenakshi Pundir, Parteek Prasher, Katja Vasi, Maja Leitgeb, Ashish Kumar, Rajiv Prakash, Zeljko Knez, Jitendra K. Pandey, Sanjay Kumar, 2021, Enzyme modified CNTs for biosensing application: Opportunities and challenges, (2021), Colloid and Interface Science Communications Volume 44, September 2021, 100506
- N. Purdie, H.G. Brittain, 1994, Application of infrared CD to the analysis of the solution conformation of Chapter 4 Application of infrared CD to the analysis of the solution conformation of biological molecules, Analytical Applications of Circular Dichroism, Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Volume 14, 1994, Pages 91-130
- Maryam Saeed, Yousef Alshammaril, Shereen A. Majeed and Eissa Al-Nasrallah, 2020, Chemical Vapour Deposition of Graphene Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review, *Molecules* 2020, 25, 3856; doi:10.3390/molecules25173856
- Subhashis Sit, Goutam Chakraborty, Narayan Chandra Das, 2023, Development, characterization, and modeling of the dynamic mechanical properties of a highly flexible novel SWCNT/EMA nanocomposite, *Materials Today Communications* 34, 105172

- K. Tanaka, H. Aoki, H. Ago, T. Yamabe, K. Okahara, 1997, Interlayer interaction of two graphene sheets as a model of double-layer carbon nanotubes, *Carbon* 35 (1997) 125
- Kam W. Tang, 2022, Interactions between multi-walled carbon nanotubes and plankton as detected by Raman spectroscopy, *Chemosphere* 295 (2022) 133889
- Syed Tayyab, Raza Naqvi, Tahir Rasheed, Dilshad Hussain, Muhammad Najam ul Haq, Saadat Majeed, Sameera shafi, Nisar Ahmed, Rahat Nawaz, (2020), Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes, S.T.R. Naqvi et al. / *Journal of Molecular Liquids* 297 (2020) 111919
- Xiaojun Wei, Takeshi Tanaka, Yohei Yomogida, Naomichi Sato, Riichiro Saito & Hiromichi Kataura, 2016, Experimental determination of excitonic band structures of single-walled carbon nanotubes using circular dichroism spectra, *NATURE COMMUNICATIONS* | 7:12899 | DOI: 10.1038/ncomms12899
- R.B. Weisman, S.M. Bachilo, D. Tsyboulski, Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension *Appl. Phys. A* 78 (2004) 1111
- J. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotube, *Nature* 391 (1998) 59
- Alireza Yaghoubi, Ali Ramazani, (2020), Anticancer DOX delivery system based on CNTs: Functionalization, targeting and novel technologies, *Journal of Controlled Release*
- Ersin Yanmaz, Mehmet Dogan , Yasemin Turhan, 2021, Effect of sodium dodecyl sulfate on thermal properties of polyvinyl alcohol (PVA)/modified single-walled carbon nanotube (SWCNT) nanocomposites, *Diamond & Related Materials* 115 , 108359
- Maria A. S. Yokomichi, Hanyeny R. L. Silva, Lorenza E. V. N. Brandao, Eduardo F. Vicente and Joao M. Batista Jr, 2022, Conformational preferences induced by cyclization in orbitides: a vibrational CD study, *Org. Biomol. Chem.*, 2022, 20, 1306, DOI: 10.1039/d1ob02170b
- Chenmin Zhao, Bing Wang, Shuncong Zhong, Md. Akhtaruzzaman, Wei Liang, Hui Chen ,2023, Chapter 12 - NDT studies of nanoscale polymeric coatings, *Polymer-Based Nanoscale Materials for Surface Coatings*, 2023, Pages 235-257

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.