



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Φυσικής

### **Αλληλεπίδραση χρωμοφόρων με δισδιάστατα υλικά** **Γεώργιος Λουκέρης**

#### **Επιβλέπων Καθηγητής**

*Επικ. Καθηγητής Ιωάννης Κομίνης*

#### **Επιστημονικός Υπεύθυνος**

*Δρ. Εμμανουήλ Στρατάκης*

#### **Εξεταστική Επιτροπή**

*Επικ. Καθηγητής Ιωάννης Κομίνης*

*Δρ. Εμμανουήλ Στρατάκης*

*Αναπλ. Καθηγητής Γεώργιος Κιοσέογλου*

Κρήτη Οκτώβριος 2017

---



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	Error! Bookmark not defined.
<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....</b>	<b>6</b>
1.1 Εισαγωγή .....	6
1.2 Ιστορική αναδρομή .....	5
1.3 Συνοπτική θεωρία μεταβατικών μετάλλων .....	6
1.4 Χρήση και θεωρία της Ροδαμίνης 6G .....	7
1.5 Χρήση νανο-σωματιδίων Χρυσού.....	9
<b>2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ .....</b>	<b>11</b>
2.1 Σύσταση .....	11
2.2 Γενικές ιδιότητες των ενώσεων που μελετήθηκαν .....	12
<b>3 Φασματοσκοπικές Τεχνικές.....</b>	<b>19</b>
3.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας (UV-VIS spectroscopy). .....	19
3.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Επαγόμενου από Laser (LIF) .....	23
3.3 Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν .....	25
3.3.1 Πειραματική διάταξη για Ορατή και Υπεριώδη φασματοσκοπία.....	25
3.3.2 Πειραματική διάταξη για Φασματοσκοπία Φθορισμού επαγόμενου από Laser .....	26
<b>4 Πειραματική διαδικασία και ανάλυση δεδομένων. ....</b>	<b>27</b>
4.1: Φασματοσκοπία Ορατής και Υπεριώδους Ακτινοβολίας. ....	27
4.2: Φασματοσκοπία Φθορισμού Επαγόμενου από Laser.....	29
4.3: Γραφικές παραστάσεις Stern-Volmer και συντελεστές απόσβεσης. ....	32
<b>5 Μελλοντικές Βλέψεις .....</b>	<b>39</b>
5.1 Επιπλέον φασματοσκοπική ανάλυση.....	38
5.1.1 Φασματοσκοπία Μεταβατικής Απορρόφησης ( Transient Absorption Spectroscopy, TAS).....	38
5.1.2 Πειραματική διάταξη για Φασματοσκοπία Μεταβατικής Απορρόφησης.....	40
5.2: Διαφοροποίηση Χρωμοφόρου και δισδιάστατων υλικών.....	42

**6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 45**

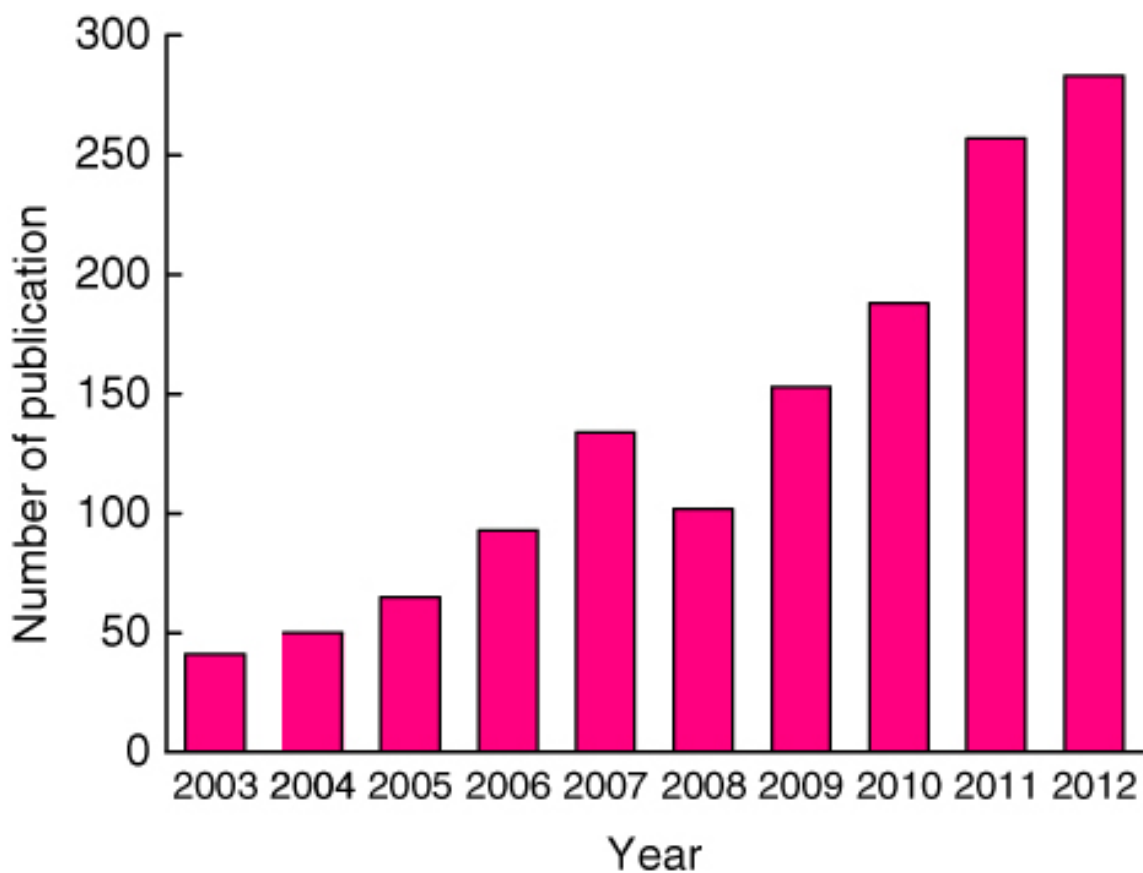
## Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη, μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών, της απόσβεσης του φθορισμού διαλυμάτων αποτελούμενων από ένα χρωμοφόρο και ένα δισδιάστατο υλικό. Αρχικά, στο Κεφάλαιο 1, γίνεται μία σύντομη εισαγωγή στα δισδιάστατα υλικά και στους λόγους που τα οδήγησαν στο επίκεντρο της επιστημονικής κοινότητας. Επίσης, παρατίθεται μια σύντομη θεωρητική περιγραφή των μεταβατικών μετάλλων και του χρωμοφόρου που μελετήθηκαν. Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 2, εισάγεται ο όρος Διχαλκογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων, και παρουσιάζονται οι φυσικές ιδιότητες αλλά και οι εφαρμογές των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι το Οξειδίο του Γραφενίου (GO), το Διθειούχο Μολυβδένιο ( $\text{MoS}_2$ ), το Διθειούχο Βολφράμιο ( $\text{WS}_2$ ) καθώς και το Νιτρίδιο του Βορίου (BN), καθώς και μίξη τους με νανο-σωματίδια χρυσού. Στο Κεφάλαιο 3, αναλύονται οι φυσικές διεργασίες των φασματοσκοπικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν η φασματοσκοπία ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-VIS spectroscopy), η φασματοσκοπία φθορισμού επαγόμενου από laser (LIF). Ακολούθως, στο Κεφάλαιο 4, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η ανάλυση των δεδομένων που καταγράφηκαν. Έπειτα, ερμηνεύονται και αιτιολογούνται τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, στο Κεφάλαιο 5, συζητούνται μελλοντικές βλέψεις που αφορούν την επιπλέον ανάλυση πειραματικών δεδομένων μέσω νέων φασματοσκοπικών τεχνικών όπως η φασματοσκοπία μεταβατικής απορρόφησης (Transient Absorption spectroscopy, TAS) αλλά και την γενίκευση των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν .

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, δισδιάστατα υλικά όπως το Γραφένιο (G) αλλά και το Οξειδίο του Γραφενίου (GO), οδηγήθηκαν στο επίκεντρο έρευνας λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζουν, όπως αυξημένη αντοχή, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα (της τάξης των  $5000Wm^{-1}K^{-1}$  και  $15000cm^2V^{-1}s^{-1}$  αντιστοίχως) (1) και χαμηλή διατμητική τάση. Προσφάτως, υλικά αποτελούμενα από ένα μεταβατικό μέταλλο, όπως Βολφράμιο και Μολυβδένιο, και ένα χαλκογόνο, όπως το Θείο(S) και Σελήνιο(Se), αναγνωρίστηκαν ως δισδιάστατα υλικά. Οι ενώσεις αυτές, γνωστές ως Διχαλκογενίδες Μεταβατικών Μετάλλων με γενικότερο συντακτικό τύπο  $MX_2$ , παρουσιάζουν ημι-μεταλλικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μοναδικές ηλεκτρονικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες που οδηγούν στην εφαρμογή τους σε ηλεκτρονικές συσκευές (2), οπτικές συσκευές (3) (4), καθώς και σε διατάξεις αίσθησης αερίων (5) (6) αλλά και αποθήκευσης ενέργειας (7) (8). Πιο συγκεκριμένα, ο ρυθμός σύμφωνα με τον οποίο εκδίδονται δημοσιεύσεις για τις ιδιότητες και τις χρήσεις αυτών των υλικών έχει αυξηθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1 (9). Οι ιδιότητες, όμως, αυτών των υλικών εξαρτώνται από τις περιεκτικότητες του εκάστοτε μίγματος, επομένως μια λεπτομερής ανάλυση διαφορετικών περιεκτικοτήτων είναι αναγκαία. Για την κατανόηση αλλά και την εφαρμογή των νεόφερτων ιδιοτήτων τους, είναι αναγκαία η χρήση διαγνωστικών φασματοσκοπικών τεχνικών. Στην εργασία αυτή θα δοθεί έμφαση στα Νιτρίδο του Βορίου (BN), Διθειούχο Βολφράμιο ( $WS_2$ ), Διθειούχο Μολυβδαίνιο ( $MoS_2$ ) αλλά και στο οξειδίο του γραφενίου (GO), χρησιμοποιώντας τεχνικές φασματοσκοπίας όπως η απορρόφηση ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-VIS absorption) και ο φθορισμός επαγόμενος από laser (Laser Induced Fluorescence).



Εικόνα 1. Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ο αριθμός των δημοσιεύσεων σε σχέση με τα χρόνια (9).

## 1.2 Ιστορική αναδρομή

Το Γραφένιο πήρε την ονομασία του από τον Hanns-Peter Boehm, ο οποίος ανακάλυψε τα μονοεπίπεδα φύλλα άνθρακα το 1962. Το Γραφένιο θεωρητικά περιγράφηκε από τον P. R. Wallace το 1947, με σκοπό την κατανόηση της τρισδιάστατης δομής του Γραφίτη, όμως η ανακάλυψη του Γραφενίου έγινε το 2004 από τον A.K. Geim, στον οποίο απονεμήθηκε το νόμπελ Φυσικής το 2010 για την πειραματική του εργασία (10). Όμως το γραφένιο, έχοντας μικρό ενεργειακό χάσμα, προσφέρει μεγάλη απόσβεση ισχύος σε κατάσταση αναμονής με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι in vivo εφαρμογές του (1). Έχοντας σαν κύριο χαρακτηριστικό την δισδιάστατη δομή του, και πιο συγκεκριμένα το κυψελοειδές του πλέγμα, η επιστημονική κοινότητα αναζήτησε στοιχεία με παρόμοια δομή. Για αυτό τον λόγο τα Διχακλογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων (TMDs) συγκέντρωσαν το ενδιαφέρον.

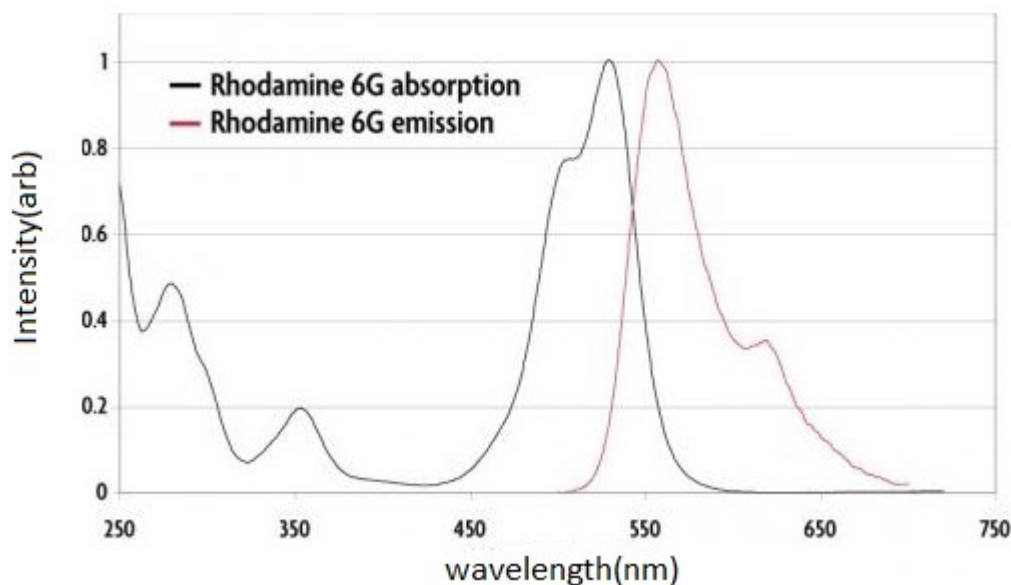
## 1.3 Συνοπτική θεωρία μεταβατικών μετάλλων

Για να χαρακτηριστεί ένα στοιχείο ως μεταβατικό μέταλλο πρέπει η d στοιβάδα των σταθερών ιόντων του να μην είναι γεμάτη. Γενικότερα, τα μεταβατικά μέταλλα βρίσκονται από την τρίτη έως την δωδέκατη στήλη του περιοδικού πίνακα, με κάποιες εξαιρέσεις όπως ο Ψευδάργυρος (Zn) και το Σκάνδιο (Sc). Χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες (blocks), αναλόγως με την τελευταία κατειλημμένη στοιβάδα τους. Έτσι, έχουμε τα s-block, d-block και

p-block μεταβατικά μέταλλα. Σε αυτή την εργασία θα δοθεί έμφαση στα d-block μεταβατικά μέταλλα. Όταν αυτά σχηματίζουν ιόντα, πρώτα χάνουν τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν την s στοιβάδα και έπειτα αυτά της d στοιβάδας. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως το ενεργειακό χάσμα των s και d καταστάσεων είναι πολύ μικρό (11).

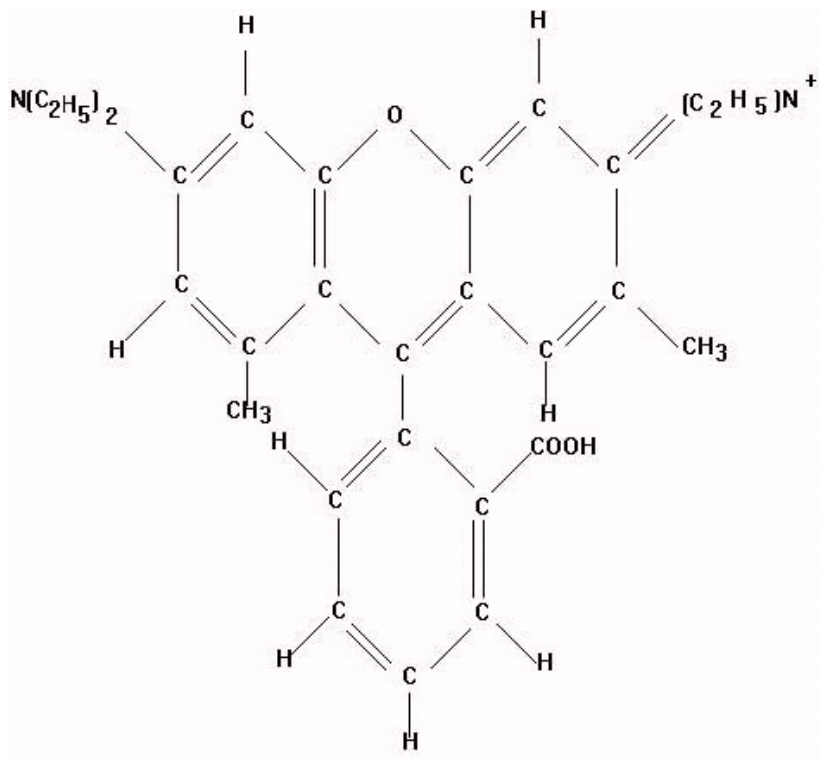
#### 1.4 Χρήση και Θεωρία της Ροδαμίνης 6G

Η Ροδαμίνη 6G, γνωστή και ως Rd6G, είναι μία φθορίζουσα ουσία που ανήκει στην οικογένεια των Ροδαμινών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες. Χαρακτηρίζονται σαν φυσικές βαφές, αφού τέτοιου είδους μόρια παρουσιάζονται σε διάφορα χρώματα. Η Rd6G σε αυτή την εργασία παίζει τον ρόλο της βάσης των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, αφού σε κάθε δείγμα περιέχεται η ίδια ποσότητα Ροδαμίνης. Ακολουθεί ένα τυπικό φάσμα απορρόφησης και εκπομπής, δηλαδή φθορισμού της Rd6G καθώς και η δομή της (12).



Εικόνα 2 : Φάσμα απορρόφησης (μαύρη γραμμή) και εκπομπής (κόκκινη γραμμή). Από το διάγραμμα γίνεται κατανοητό ότι το μήκος κύματος εκπομπής είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της απορρόφησης. Έτσι εξηγείται η κατηγοριοποίηση της ως χρωμοφόρο.





Εικόνα 3. Δομή της Ροδαμίνης Rd6G, γνωστή ως και Ροδαμίνη 500 (13).

Παρατηρείται από την Εικόνα 2 πως το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης της Ροδαμίνης βρίσκεται στα 530nm ενώ το μέγιστο μήκος κύματος εκπομπής στα 560nm. Πρόκειται για ένα μόριο με σχετικά μικρή μετατόπιση Stokes, της οποίας τα αποτελέσματα θα συζητηθούν στο Κεφάλαιο 4. Από την Εικόνα 3 γίνεται κατανοητό πως η Ροδαμίνη (Rd6G) βρίσκεται σε κατάσταση υβριδισμού  $sp^2$ , δηλαδή σχηματίζει ένα επίπεδο μόριο το οποίο διαθέτει αρκετά π- ηλεκτρόνια, μια ιδιότητα αρκετά σημαντική και ένας από τους λόγους που επιλέχθηκε.

### 1.5 Χρήση νανο-σωματιδίων Χρυσού

Υλικά τα οποία εμφανίζουν μεταβολή στον δείκτη διάθλασής τους, όπως ο Χρυσός, μπορούν να υποστηρίξουν την δημιουργία και ταλάντωση επιφανειακών πλασμονίων. Για να δημιουργηθεί αυτή η ταλάντωση πρέπει να διεγερθούν τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας. Παρατηρούνται δύο είδη επιφανειακών πλασμονίων, τα εντοπισμένα (LSPR, localized surface Plasmon resonance) και τα διαδιδόμενα (surface Plasmon resonance). Όσον αφορά στα εντοπισμένα πλασμόνια, τα οποία παρατηρούνται σε αυτή την εργασία, δημιουργούνται επειδή το μήκος κύματος που χρησιμοποιείται για την διέγερση του χρυσού είναι πολύ μεγαλύτερο από το μέγεθος των νανο-σωματιδίων. Αυτό φέρει σαν αποτέλεσμα τη

δημιουργία πλασμονίων και την ταλάντωσή τους γύρω από τα νανο-σωματίδια. Πρέπει να σημειωθεί πως τα πλασμόνια είναι επιρρεπή στις αλλαγές του περιβάλλοντος (14).

Έτσι, κατά την ακτινοβολήση του εκάστοτε δείγματος, παρουσία νανο-σωματιδίων χρυσού, δημιουργούνται εντοπισμένα πλασμόνια στην επιφάνεια των νανο-σωματιδίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ενεργειακό επίπεδο Fermi του χρυσού, που οδηγεί στην ευνοϊκή μεταφορά ηλεκτρονίων από τον χρυσό στην ζώνη αγωγιμότητας της φθορίζουσας ουσίας. Έπειτα, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, που πλέον βρίσκονται στο φθορίζον υλικό αποδιεγείρονται ακτινοβολώντας (15).

## 2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1 Σύσταση

Τα Διχαλκογενίδια Μεταβατικών Μετάλλων αποτελούνται από δύο στοιχεία, ένα μεταβατικό μέταλλο (M) από τις ομάδες του περιοδικού πίνακα 4-7 και 9-10, καθώς και ένα χαλκογόνο (X) της 16<sup>ης</sup> στήλης του περιοδικού πίνακα (Εικόνα 4).

The image shows a periodic table with several elements highlighted. A box labeled 'M = Transition Metal' points to the d-block elements (groups 4-10). A box labeled 'X = Chalcogen' points to the elements in group 16 (S, Se, Te). The chemical formula  $MX_2$  is shown at the top with a dashed line connecting it to the 'X = Chalcogen' box.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	F1	Uup	Lv	Uus	Uuo

Εικόνα 4. Περιοδικός Πίνακας. Με M απεικονίζεται το εκάστοτε μεταβατικό μέταλλο, ενώ με X το αντίστοιχο χαλκογόνο.

Για την ένωση των δύο στοιχείων και την δημιουργία δέσμων καταστάσεων των Διχαλκογενιδίων Μεταβατικών Μετάλλων, το μέταλλο προσφέρει 4 ηλεκτρόνια ενώ το χαλκογόνο χρειάζεται 2 ηλεκτρόνια για να γεμίσει η στοιβάδα του. Με αυτό τον τρόπο εξάγεται ο συντακτικός τύπος  $MX_2$ . Έτσι, κάθε άτομο μετάλλου σύνδεεται με δύο άτομα χαλκογόνου· πιο συγκεκριμένα τα δυο άτομα χαλκογόνου συνδέονται εκατέρωθεν με το άτομο του μετάλλου. Τέλος το μήκος του δεσμού που σχηματίζεται είναι της τάξης  $3\text{\AA}\sim 4\text{\AA}$ , εξαρτώμενο κάθε φορά από το μήκος της ακτίνας των εκάστοτε εμπλεκόμενων ιόντων (7).

## 2.2 Γενικές ιδιότητες ενώσεων που μελετήθηκαν

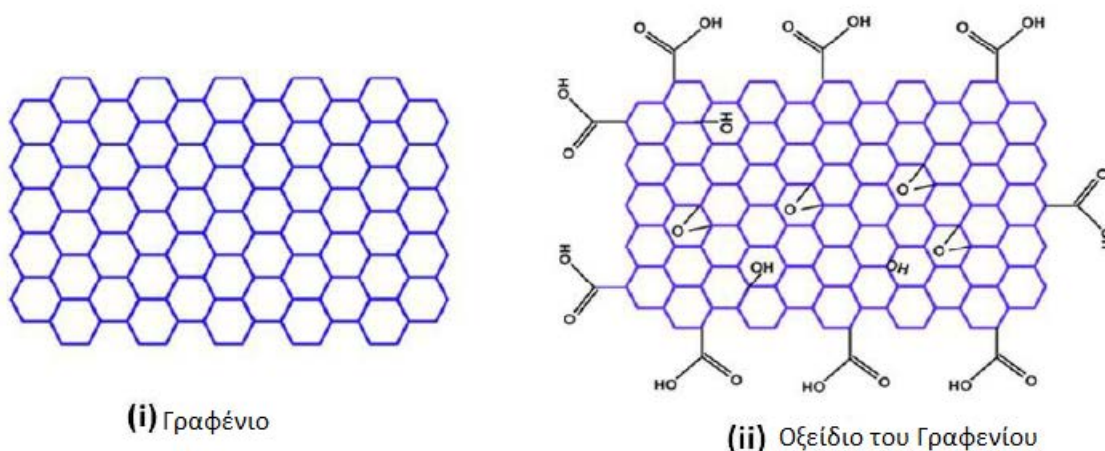
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες, όπως η δομή του πλέγματος, το ενεργειακό χάσμα και η διαπλεγματική σταθερά, εφαρμογές των ενώσεων που μελετήθηκαν καθώς και κάποια γενικότερα χαρακτηριστικά των στοιχείων που τις απαρτίζουν.

**GO :** Το Οξείδιο του Γραφενίου είναι μια οργανική ένωση. Το Γραφένιο παρουσιάζει μια ευρεία γκάμα από καταπληκτικές ιδιότητες. Οι βασικότερες είναι η αξιοθαύμαστη κινητικότητα των ηλεκτρονίων του ( $15000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  σε θερμοκρασία δωματίου ενώ θεωρητικά προβλέπεται κινητικότητα της τάξης των  $200000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (16), η θερμική αγωγιμότητά του ( $\sim 5000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  σε θερμοκρασία δωματίου) και η διαφάνειά του (1). Τέλος, παρά την απίστευτη σκληρότητά του (διατμητική τάση της τάξης των 120GPa) (1) (17), είναι ένα από τα πιο ελαφρά υλικά. Το Γραφένιο λόγω αυτών των ιδιοτήτων του έχει πάρα πολλές χρήσεις, όπως η κατασκευή των OLED οθονών αλλά και νέων μπαταριών (8). Βρίσκει εφαρμογές σε αισθητήρες αερίων αλλά και σε κατασκευή μεμβρανών για τον διαχωρισμό αυτών (18) (5). Τέλος, το Γραφένιο χρησιμοποιείται στην αφαλάτωση νερού αλλά και σε διατάξεις αποθήκευσης υδρογόνου για την τροφοδότηση ενέργειας ηλεκτρονικών αυτοκινήτων (19).

Μπορεί το Γραφένιο να έχει καταπληκτικές ιδιότητες και ευρεία χρήση, όμως το χαρακτηρίζουν και κάποιες αρνητικές ιδιότητες. Όπως αναφέρθηκε, το Γραφένιο είναι ένας από τους καλύτερους αγωγούς της θερμότητας και του ηλεκτρισμού όμως έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ελεγχθεί η αγωγιμότητα του (16). Επίσης το χαρακτηρίζουν κάποιες τοξικές ιδιότητες και, σε συνδυασμό με την αιχμηρή δομή του, μπορεί να εισέλθει σε κύτταρα και να κλονίσει τις λειτουργίες τους. Τέλος, ίσως το βασικότερο μειονέκτημα του είναι η λειτουργία του σαν καταλύτης, αφού έχει ευαισθησία σε περιβάλλον με περίσσεια οξυγόνου με αποτέλεσμα την οξείδωση ή αναγωγή άλλων στοιχείων (18) (20) (17) (21).

Το Οξείδιο του Γραφενίου παρασκευάζεται άμεσα από το Οξείδιο του Γραφίτη. Ο Γραφίτης είναι ένα τρισδιάστατο υλικό, που αποτελείται από στρώματα Γραφενίου. Κατά την οξείδωση του Γραφίτη τα στρώματα Γραφενίου διαστέλλονται και το υλικό γίνεται υδροφιλικό. Με την βύθιση σε νερό και την βοήθεια κάποιων μεθόδων (sonication), τα στρώματα διαχωρίζονται (ξεδιπλώνονται) με αποτέλεσμα την παραγωγή Οξειδίου του Γραφενίου. Η δομή του είναι παρόμοια με την δομή του Γραφενίου, δηλαδή εξαγωνική δομή (22) (23) (24) (25) (18). Τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους, των οποίων

το μήκος είναι της τάξης των 1,42 Å. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται το κυψελοειδές πλέγμα, με τις ιδιότητες που επιφέρει. Το Γραφένιο και το Οξείδιο του Γραφενίου έχουν παρόμοιες εφαρμογές, σαν πρόσθετα σε υποστρώματα με σκοπό την αύξηση της αγωγιμότητας, ελαστικότητας αλλά και αντοχής των υλικών για παρασκευή οθονών και μπαταριών. Επίσης χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρόδιο σε πυκνωτές αλλά και σε φωτοβολταϊκά (23) (20) (18). Η διαφορά με το Γραφένιο έγκειται στο ότι το Οξείδιο του Γραφενίου είναι επιφορτωμένο με ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, με αποτέλεσμα την διαφοροποίηση των ιδιοτήτων του από το Γραφένιο. Έτσι, το Οξείδιο του Γραφενίου μπορεί να διαλύεται σε νερό και γενικότερα σε οργανικά διαλύματα, λόγω των οξυγονούχων ομάδων που επιφέρει. Παρόλο που διαθέτει την ιδιότητα να διαλύεται σε νερό, για να εμφανιστούν οι αγωγικές ιδιότητες του πρέπει να ανηχθεί. Η αναγωγή του είναι μία δύσκολη διαδικασία (26), παρόλα αυτά βλέπουμε ότι αναλόγως την κατάστασή του, εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να είναι μια πολύπλευρη ένωση που εν γένει μπορεί να επιφέρει μια πληθώρα εφαρμογών, οι οποίες αναφέρθηκαν νωρίτερα.



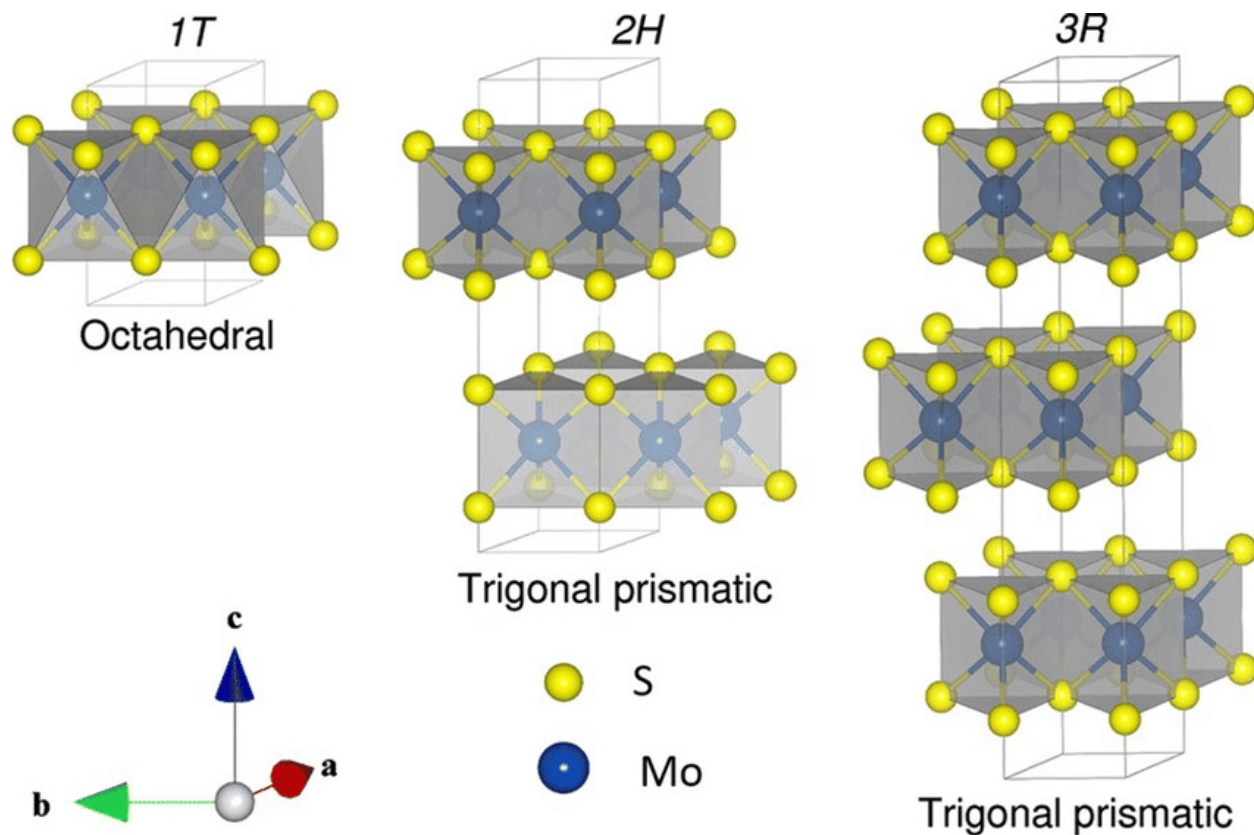
Εικόνα 5. (i) Δομή του Γραφενίου. Στην κορυφή κάθε εξαέδρου υπάρχει ένα άτομο άνθρακα, το οποίο δένεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με τα διπλανά του. Το μήκος του δεσμού είναι της τάξης των 1,5Å. (ii) Δομή του Οξειδίου του Γραφενίου. Οι διαφορές με την δομή του Γραφενίου βρίσκονται στις επιπλέον οξυγονούχες ομάδες επικολημένες στο κύριο κυψελοειδές πλέγμα (27) (18).

**MoS<sub>2</sub>** : Το Διθειούχο Μολυβδαίνιο είναι μία ανόργανη ένωση. Η διδιάστατη αυτή ένωση αποτελείται από επίπεδα άτομα Μολυβδένιου περιβαλλόμενα από ιόντα Θείου. Σαν στοιχείο το Μολυβδαίνιο είναι μέταλλο, όμως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή στην φύση. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκεται σε διάφορες οξειδοαναγωγικές καταστάσεις, δηλαδή καταστάσεις με έλλειψη ηλεκτρονίων. Γενικότερα το Μολυβδαίνιο έχει το έκτο υψηλότερο σημείο τήξης ανάμεσα σε όλα τα στοιχεία, όμως η κύρια χρήση του, κατά 80% της παραγωγής του, είναι η συμμετοχή σε κράματα μετάλλων λόγω της σκληρότητας του, αλλά και της ιδιότητάς του να

σχηματίζει ευσταθή καρβίδια (28) (29). Εν γένει το νερό δεν είναι καλός διαλύτης πολλών ενώσεων του Μολυβδαινίου, όταν όμως αυτές αντιδράσουν με οξυγόνο τότε γίνονται ευδιάλυτες στο νερό (28). Το Μολυβδαίνιο βρίσκεται στην έκτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, έχει Ατομικό Αριθμό 42, ενώ Μαζικό Αριθμό 96. Η δομή του είναι Κυβική χωροκεντρωμένη, και η ηλεκτρονιακή δομή του είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$  που δηλώνει ότι τα ηλεκτρόνια σθένους είναι τα  $4d^5 5s^1$  (30).

Το Θείο είναι ένα μη-μεταλλικό στοιχείο και βρίσκεται σε αφθονία στην φύση. Υπό φυσιολογικές συνθήκες το μόριο του Θείου αποτελείται από οκτώ άτομα σε κυκλικό σχήμα με συντακτικό τύπο  $S_8$ . Στις μέρες μας, η κύρια μέθοδος παραγωγής καθαρού Θείου είναι μέσω καθαρισμού ενώσεων φυσικού αερίου αλλά και πετρελαίου. Το Θείο βρίσκει πολλές εφαρμογές στην καταπολέμηση βακτηρίων και εντόμων, στην συντήρηση τροφίμων και στην παραγωγή φαρμάκων (31). Το Θείο σαν στοιχείο βρίσκεται στην 16<sup>η</sup> στήλη του περιοδικού πίνακα, έχει Ατομικό Αριθμό 16 και Μαζικό Αριθμό 32. Η δομή του είναι Ορθορομβική και η ηλεκτρονιακή δομή του αναγράφεται  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , από όπου φαίνεται ότι τα ηλεκτρόνια σθένους είναι τα  $3s^2 3p^4$  (32).

Τα τρία στρώματα, δηλαδή ένα στρώμα από άτομα Μολυβδαινίου περιβαλλόμενα από δύο στρώματα ατόμων Θείου, ορίζουν ένα επίπεδο Διθειούχου Μολυβδαινίου. Επιπρόσθετα στρώματα συγκρατούνται μέσω Van der Waals αλληλεπίδρασης. Λόγω της μερικής μη-δραστικότητάς του, δεν επηρεάζεται από οξυγόνο ούτε από αραιωμένα οξέα, εκτός από περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν. Είναι διαμαγνητικό υλικό και παρουσιάζει ημιαγωγικές ιδιότητες, με έμμεσο ενεργειακό χάσμα της τάξης των 1,23 eV. Το  $MoS_2$  συναντάται στην φύση σε τρεις διαφορετικές φάσεις, τις 2H- $MoS_2$ , την 3R- $MoS_2$ , με Εξαγωνική και Ρομβοεδρική συμμετρία αντιστοίχως, και την μετασταθή φάση 1T- $MoS_2$ , η οποία χαρακτηρίζεται από Τετραγωνική δομή. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις το άτομο του Μολυβδαινίου βρίσκεται στο κέντρο της εκάστοτε συμμετρίας και συνδέεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με έξι άτομα Θείου, τα οποία συνδέονται με τρία άτομα Μολυβδαινίου και παρουσιάζει ημιαγωγικές ιδιότητες. Η τρίτη δομή για να σταθεροποιηθεί πρέπει να υποστεί έγχυση με δότες ηλεκτρονίων, και σε σταθερή μορφή παρουσιάζει μεταλλικές ιδιότητες. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται οι 3 δομές του Διθειούχου Μολυβδαινίου που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η ένωση αυτή έχει χαρακτηριστικά μικρό συντελεστή τριβής (~ 0.1) και σε συνδυασμό με την δομή του, η οποία αποτελείται από εναποθετημένα στρώματα, διαπρέπει σαν λειαντικό (33) (9). Έχει παρατηρηθεί όμως ότι η διατμητική τάση της ένωσης αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο συντελεστής τριβής, με αποτέλεσμα το  $MoS_2$  να εμφανίζει υπέρ-λειαντικές ιδιότητες (34) (35).

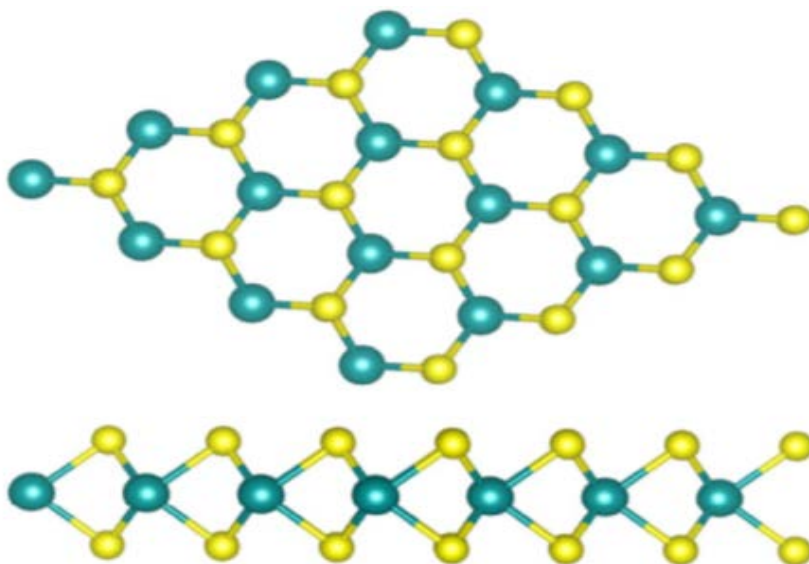


Εικόνα 6. Απεικόνιση των τριών διαφορετικών δομών της ένωσης MoS<sub>2</sub>. Η δομή 2H-MoS<sub>2</sub> θα εστιαστεί σε αυτή την εργασία. Κάθε άτομο Μολυβδένιου περικλύεται από έξι άτομα Θείου. Η απόσταση των στρωμάτων είναι της τάξης των 6.5Å και συγκρατούνται μαζί μέσω ανίσχυρων Van der Waals δυνάμεων. (36)

**WS<sub>2</sub>**: Το Διθειούχο Βολφράμιο είναι μία ανόργανη ένωση. Η επίπεδη αυτή ένωση αποτελείται από άτομα Βολφραμίου περιβαλλόμενα από ιόντα Θείου. Το Βολφράμιο είναι ένα μεταβατικό μέταλλο, γνωστό για τις πολλαπλές εφαρμογές που βρίσκει, από χρήση σε λάμπες μέχρι έξυπνα παράθυρα. Ενώσεις Βολφραμίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν καταλύτες (37), οι οποίες βοηθούν στην αύξηση της απόδοσης της βενζίνης και άλλων υδρογονανθράκων, κατά την διαδικασία επεξεργασίας πετρελαίου, με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον (38) (39). Κράματά του έχουν χρησιμοποιηθεί ως νήματα λαμπών, σε διατάξεις ακτίνων Χ αλλά και για προστασία από ιονίζουσα ακτινοβολία (40). Επίσης, λόγω της φυσικής του σκληρότητας αλλά και της μεγάλης πυκνότητάς του, χρησιμοποιείται και σε στρατιωτικές μελέτες καθώς μπορεί να αντικαταστήσει τον Μόλυβδο, αφού έχουν παρόμοιες ιδιότητες, με την διαφορά ότι το Βολφράμιο είναι πιο βαρύ και πιο σκληρό (41) (42). Το Βολφράμιο βρίσκεται στην έκτη ομάδα του περιοδικού πίνακα και αποτελείται από 74 πρωτόνια και 110 νετρόνια, με ηλεκτρονιακή δομή  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$  και ηλεκτρόνια σθένους τα  $5d^4 6s^2$  (43).



Η δομή του Διθειούχου Βολφραμίου (Εικόν 7) είναι παρόμοια με αυτή του Διθειούχου Μολυβδαινίου, αφού αποτελείται από τρία υποεπίπεδα. Ένα άτομο Βολφραμίου περικλείεται από τρία άτομα Θείου από την πάνω μεριά και από αλλά τρία από την κάτω. Τα τρία αυτά στρώματα ορίζουν ένα μονο-επίπεδο Διθειούχου Βολφραμίου. Όπως και στις προηγούμενες ενώσεις επιπλέον στρώματα  $WS_2$  συγκρατούνται με δυνάμεις Van der Waals. Το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο της τάξης των 1,8eV για ένα μόνο στρώμα, ενώ με προσθήκη επιπλέον στρωμάτων το χάσμα φτάνει περίπου το 1,4eV και μετατρέπεται σε έμμεσο, καθώς και το υλικό παρουσιάζει ημιαγωγικές ιδιότητες, τύπου n (9).



Εικόνα 7. Παρατηρείται η δομή του Διθειούχου Βολφραμίου. Όπως και στην περίπτωση του Διθειούχου Μολυβδένιου, το κάθε άτομο Βολφραμίου περικλύεται από έξι άτομα Θείου. Επιπλέον στρώματα της ένωσης συγκρατούνται με ανίσχυρες Van der Waals δυνάμεις (44).

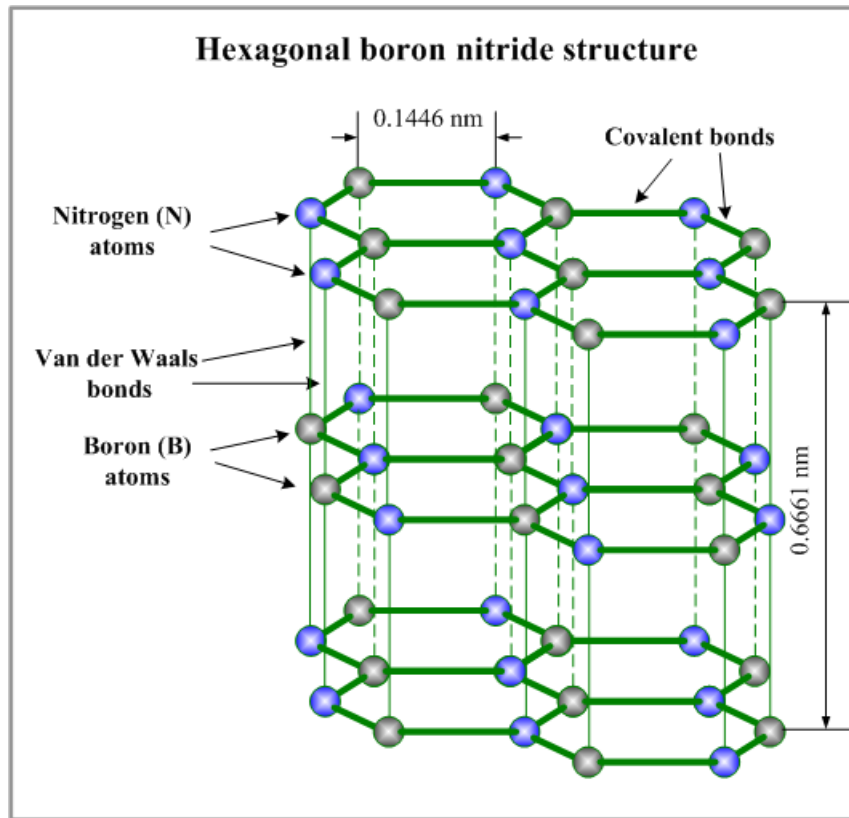
**BN :** Το Νιτρίδιο του Βορίου είναι μία ανόργανη ένωση. Αποτελείται από ένα άτομο Βορίου ενωμένο με δύο άτομα Αζώτου. Το Βόριο υπάρχει σε μικρή αφθονία στην επιφάνεια της Γης. Για την ακρίβεια, συντίθεται μέσω διάλυσης άλλων πιο κοινών στοιχείων (τα Βορικά ορυκτά) από νερό. Συναντάται σε μορφή σκόνης, αλλά και με κρυσταλλική δομή την οποία χαρακτηρίζουν η απίστευτη σκληρότητα αλλά και η κακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου (45). Η κύρια χρήση του καθαρού Βορίου είναι η κατασκευή νημάτων που βρίσκουν εφαρμογές σε υλικά υψηλής αντοχής (46). Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται σε ενώσεις, με κύρια χρήση την εναπόθεσή τους σε ίνες υαλών fiberglass για λόγους μόνωσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε πολυμερή και κεραμικά υλικά με σκοπό την αύξηση αντοχής και της ανακλαστικότητας (47). Επίσης, το Βόριο χρησιμοποιείται σαν πρόσμειξη σε ημιαγωγούς καθώς και σαν καταλύτης οργανικών χημικών. Τέλος, εφαρμόζεται και στην



φαρμακοβιομηχανία, αφού το ισότοπο του, Βόριο-10, έχει βρεθεί να λειτουργεί ως ουσία φυλάκισης νετρονίων (48) (45). Σαν στοιχείο, βρίσκεται στην δέκατη τρίτη ομάδα του περιοδικού πίνακα, δηλαδή είναι ένα μη-μεταλλικό στοιχείο. Η δομή του είναι Ρομβοκεντρική και έχει Ατομικό Αριθμό 5, ενώ Μαζικό Αριθμό 11, με αποτέλεσμα να προκύπτει η ηλεκτρονιακή δομή  $1s^2 2s^2 2p^1$  με ηλεκτρόνια σθένους τα  $2p^1$  (49).

Το δεύτερο στοιχείο της ένωσης, το Άζωτο, από την ανακάλυψή του, το 1772, μέχρι σήμερα, έχει γίνει κέντρο έρευνας λόγω των υβριδισμών που σχηματίζει. Γενικότερα, είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία στο σύμπαν. Πιο συγκεκριμένα, το διατομικό μόριο του Αζώτου που δημιουργείται σε θερμοκρασία δωματίου καλύπτει το 78% της ατμόσφαιρας, με αποτέλεσμα να είναι το στοιχείο με την μεγαλύτερη αφθονία. Πολλές ενώσεις όπως η αμμωνία, το νιτρικό οξύ αλλά και οι κυανίδες, απαρτίζονται από Άζωτο. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι ο τριπλός δεσμός που σχηματίζει το μοριακό Άζωτο ( $N \equiv N$ ), αφού είναι ο δεύτερος πιο δυνατός δεσμός διατομικού μορίου (50). Το Άζωτο εμφανίζεται σε εξαγωνική δομή με Ατομικό Αριθμό 7 και μαζικό αριθμό 14 με αποτέλεσμα η ηλεκτρονιακή του δομή να είναι  $1s^2 2s^2 2p^3$  (51).

Το Νιτρίδιο του Βορίου εμφανίζεται με πολλές δομές στην φύση, όμως σε αυτή την εργασία έμφαση θα δοθεί στην εξαγωνική δομή που σχηματίζει καθώς είναι η πιο σταθερή (h-BN). Ένα άτομο Βορίου συνδέεται με δύο άτομα Αζώτου σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς σε σχήμα κυψελίδας. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται ένα επίπεδο της ένωσης BN. Επιπρόσθετα επίπεδα συγκρατούνται ενωμένα με δυνάμεις Van der Waals. Το ενεργειακό χάσμα των δέσμιων καταστάσεων που σχηματίζονται είναι της τάξης των 5,2 eV και το μήκος του δεσμού Βορίου-Αζώτου είναι της τάξης των 1,44 Å (Εικόνα 8). Το Νιτρίδιο του Βορίου παρουσιάζει πολλές ενδιαφέρουσες εφαρμογές και για αυτό τον λόγο έχει ευρεία χρήση. Κύριες ιδιότητες του είναι η μεγάλη θερμική του αγωγιμότητα ( $71 \frac{W \cdot K}{m}$ ) με μικρή θερμική διαστολή ( $0,6 * \frac{10^{-6}}{^{\circ}C}$ ) (52), καθώς και η μεγάλη ηλεκτρική ειδική αντίσταση ( $\sim 10^{14} ohm \cdot cm$ ) που οδηγεί σε μεγάλη θερμική μόνωση λόγω ρεύματος (53) (54). Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων η ένωση αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές σε ηλεκτρονικές συσκευές, είτε σε μορφή υποστρώματος, είτε πηνίου ή αντιθερμικού, όπως επίσης σε κλίβανους κατασκευής μιγμάτων αλλά και για σφράγισμα και συγκόλληση αυτών. Επίσης, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, του χρησιμοποιείται σε σωλήνες μικροκυμάτων (55) (56). Τέλος, νανομετρικά φύλλα αυτής της ένωσης διαπρέπουν σαν προμότερες πρωτονίων, που σε συνδυασμό με την μεγάλη ηλεκτρική τους αντίσταση μελετάται η χρήση τους στην ηλεκτρόλυση νερού αλλά και σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (57) (58).



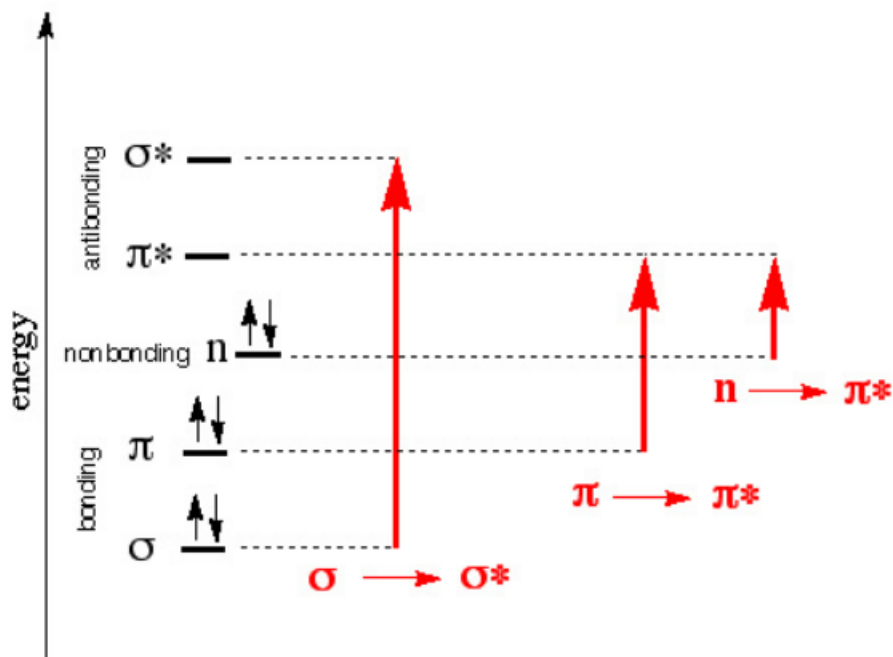
Εικόνα 8. Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε την εξαγωνική δομή του Νιτρίδιου του Βορίου. Τα άτομα του Βορίου συνδέονται με αυτά του Αζώτου με ομοιοπολικούς δεσμούς, σχηματίζοντας δεσμούς μήκους της τάξης των 1,44 Å. Βλέπουμε ότι τα επιμέρους στρώματα του υλικού συγκρατούνται με Van der Waals, ανίσχυρες δυνάμεις καθώς και ότι η επιμέρους απόσταση των στρωμάτων είναι της τάξης των 6,66 Å (59).

### 3 Φασματοσκοπικές Τεχνικές

Σε αυτήν την ενότητα θα γίνει αναφορά στις φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και ανάλυση των ιδιοτήτων τους.

#### 3.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας (UV-VIS spectroscopy)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας είναι η βασική τεχνική για την κατανόηση της σύζευξης των ηλεκτρονίων σε σχέση με το χρώμα των μορίων. Εν αντιθέσει με τα ατομικά τροχιακά, στα οποία η κάθε ενεργειακή στάθμη είναι κατοικήσιμη, στα μοριακά τροχιακά η εικόνα είναι διαφορετική. Κατά την ένωση δύο ατόμων και τον σχηματισμό ενός μορίου, από τις ενεργειακές στάθμες που σχηματίζονται δεν είναι όλες βιώσιμες, όταν το μόριο βρίσκεται στην βασική του κατάσταση. Έτσι, οι μοριακές στάθμες χωρίζονται σε δεσμικές (βιώσιμες) και αντι-δεσμικές (μη-βιώσιμες). Επομένως, οι δεσμικές στάθμες έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τις αντι-δεσμικές και τα ηλεκτρόνια του μορίου μπορούν να κατοικούν μόνο στις δεσμικές του καταστάσεις (60). Επίσης, τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στον δεσμό χωρίζονται σε  $\sigma$  και  $\pi$  ηλεκτρόνια, αναλόγως την ενεργειακή στάθμη από την οποία προέρχονται,  $s$  και  $p$  αντιστοίχως. Επιπροσθέτως, σε μεγάλα μόρια υπάρχουν ζεύγη ηλεκτρονίων που δεν συμμετέχουν στον δεσμό, για αυτό ονομάζονται μη-δεσμικά και συμβολίζονται με το γράμμα  $n$  (non-bonding). Εν γένει, όταν στο μόριο προσπέσει κατάλληλη ενέργεια, το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην ενεργειακά υψηλότερη κατειλημμένη μοριακή στάθμη (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital), μπορεί να μεταβεί στην πρώτη μη-κατειλημμένη μοριακή στάθμη(LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (61) (62). Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται ένα ενεργειακό διάγραμμα με τις πιθανές μεταβάσεις και στην συνέχεια κολουθεί ο σχολιασμός τους.



Εικόνα 9. Στην εικόνα αυτή παρατηρούνται οι  $\sigma$  και  $\pi$  δεσμικές καταστάσεις, καθώς και οι  $n$ ,  $\pi^*$  και  $\sigma^*$  αντιδεσμικές. Επίσης, ποιοτικά παρατηρούνται οι ενεργειακές διαφορές αυτών των σταθμών. Από την θεωρία είναι γνωστό ότι οι επιτρεπόμενες διεγέρσεις είναι οι  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  και  $n \rightarrow \pi^*$  (61).

Έχουν γίνει μελέτες σε πολλά μόρια για την ενεργειακή διαφορά αυτών των σταθμών. Κάθε μετάβαση έχει τα δικά της χαρακτηριστικά.

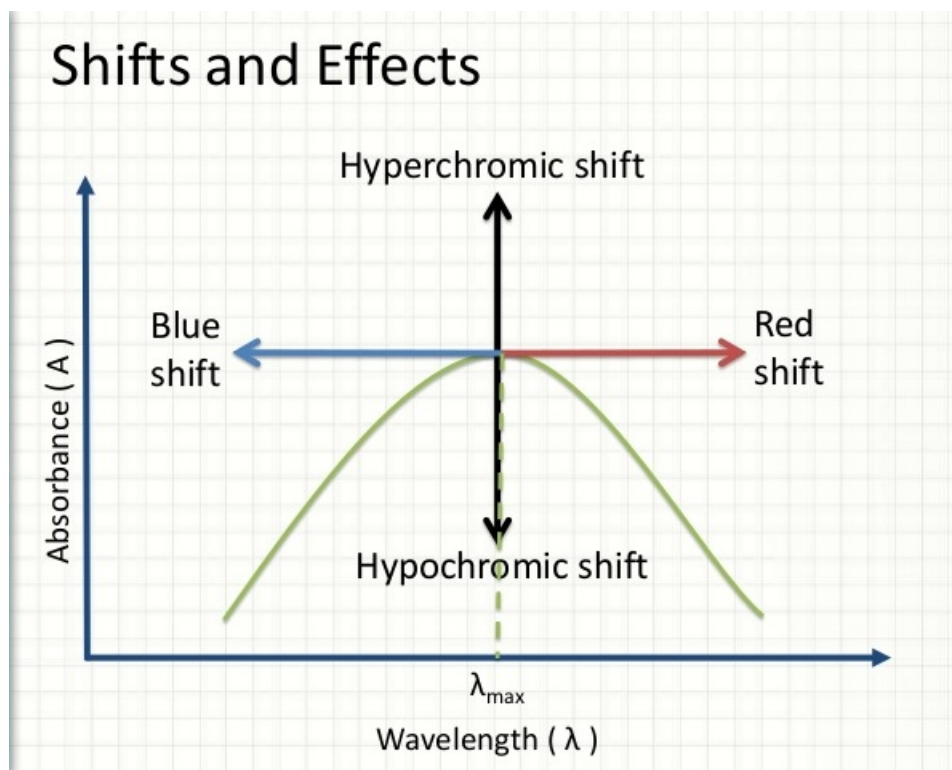
- Μετάβαση  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Αυτή η μετάβαση έχει μεγάλο φασματικό εύρος, από την περιοχή των 200 nm έως των 700 nm. Όμως στα περισσότερα μόρια η μετάβαση αυτή χρειάζεται πολύ ενέργεια, της τάξης των 8 eV αφού οι  $\sigma$  δεσμοί είναι οι πιο δυνατοί ομοιοπολικοί δεσμοί, με αποτέλεσμα να απορροφά σε μικρό μήκος κύματος, συνήθως περίπου στα 150 nm. Για αυτόν το λόγο δεν θα πρέπει να αναμένονται μέγιστα απορρόφησης αυτής της μετάβασης σε τυπικά φάσματα ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας (61).
- Μετάβαση  $n \rightarrow \sigma^*$ . Συμβαίνει σε ενώσεις που έχουν άτομα με αντιδεσμικά ηλεκτρόνια. Παρόλο που οι μεταβάσεις αυτές χρειάζονται λιγότερη ενέργεια από τις  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  μεταβάσεις, το φάσμα τους ξεκινάει από τα 150 nm έως τα 250 nm (60).

- Μετάβαση  $n \rightarrow \pi^*$  και  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Αυτές οι μεταβάσεις είναι οι κύριες που παρατηρούνται σε φασματοσκοπία απορρόφησης ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας, αφού συμβαίνουν σε "βολικό" μέρος του φάσματος, δηλαδή στα 200-700nm. Πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο παίζει το διάλυμα στο οποίο βρίσκονται οι ενώσεις, καθώς έχει την ικανότητα να μετατοπίζει το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης ή να μειώνει την μέγιστη απορρόφηση (63).

Οι μετατοπίσεις που προαναφέρθηκαν αλλά και οι αυξομειώσεις στην μέγιστη ένταση απορρόφησης αναφέρονται αμέσως μετά.

- Red shift, δηλαδή μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αποτέλεσμα της ερυθρής μετατόπισης, γνωστή ως και βαθυχρωματική μετατόπιση, είναι η εκπομπή φωτονίων μικρότερης ενέργειας σε σχέση με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την αρχική διέγερση (64).
- Blue shift, δηλαδή μετατόπιση προς μικρότερα μήκη κύματος. Αποτέλεσμα της κυανής μετατόπισης, γνωστής και ως υποχρωματική μετατόπιση, είναι η εκπομπή φωτονίων μεγαλύτερης ενέργειας σε σχέση με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την αρχική διέγερση (65).
- Το Υπερχρωμικό φαινόμενο, που σημαίνει αύξηση της έντασης της απορρόφησης μιας ουσίας σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος.
- Το Υποχρωμικό φαινόμενο, που αντιστοίχως δηλώνει μείωση της έντασης της απορρόφησης ακτινοβολίας, σε ένα δεδομένο μήκος κύματος.

Συνοψίζοντας σε μια γραφική παράσταση τα τέσσερα αυτά ήδη μετατοπίσεων παράγεται η εξής Εικόνα 10.



Εικόνα 10. Γραφική απεικόνιση της έντασης απορρόφησης σε σχέση με το μήκος κύματος. Μπορούν να παρατηρηθούν όλα τα ήδη μετατοπίσεων. Φαίνεται ότι οι ερυθρές και κυανές μετατοπίσεις σχετίζονται με την αλλαγή στο μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης, ενώ οι υπερχρωμικές και υποχρωμικές με την μεταβολή της μέγιστης έντασης σε ένα δεδομένο μήκος κύματος (66).

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας βρίσκει πολλαπλές εφαρμογές, τόσο σαν τεχνική ανάλυσης, όσο και σαν διαγνωστική τεχνική. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της τεχνικής αυτής μπορούν να ανιχνευτούν ακαθαρσίες ή προσμείξεις, μέσα σε κάποιο δείγμα. Κατά την ακτινοβολήση ενός μίγματος, ειδικά αν είναι μια οργανική ένωση, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των προσμείξεων παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης, στα μήκη κύματος όπου αυτές απορροφούν (67) (68). Επίσης, μέσω της διαδικασίας αυτής γίνεται διευκρίνηση του πλέγματος οργανικών μορίων, η παρουσία ή απουσία κορεσμού και η ύπαρξη ετερο-ατόμων (69). Όσον αφορά στην ανάλυση μιγμάτων, μέσω αυτής της φασματοσκοπικής τεχνικής και του νόμου των Beer-Lambert μπορεί να γίνει μια ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητάς τους, έχοντας σαν δεδομένα τον συντελεστή απορρόφησης του υλικού για το εκάστοτε μήκος κύματος, το μήκος του κελιού που χρησιμοποιήθηκε (βλ. Ενότητα 3.4.1) και τον λόγο της έντασης. Ο νόμος των Beer-Lambert έχει ως εξής :

$$A = a(\lambda) * l * c \text{ (70).}$$

όπου,  $a(\lambda)$  ο συντελεστής απορρόφησης συναρτήσσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας,  $l$  το μήκος του κελιού και  $c$  η περιεκτικότητα. Είναι λογικό ότι μέσα από αυτή την

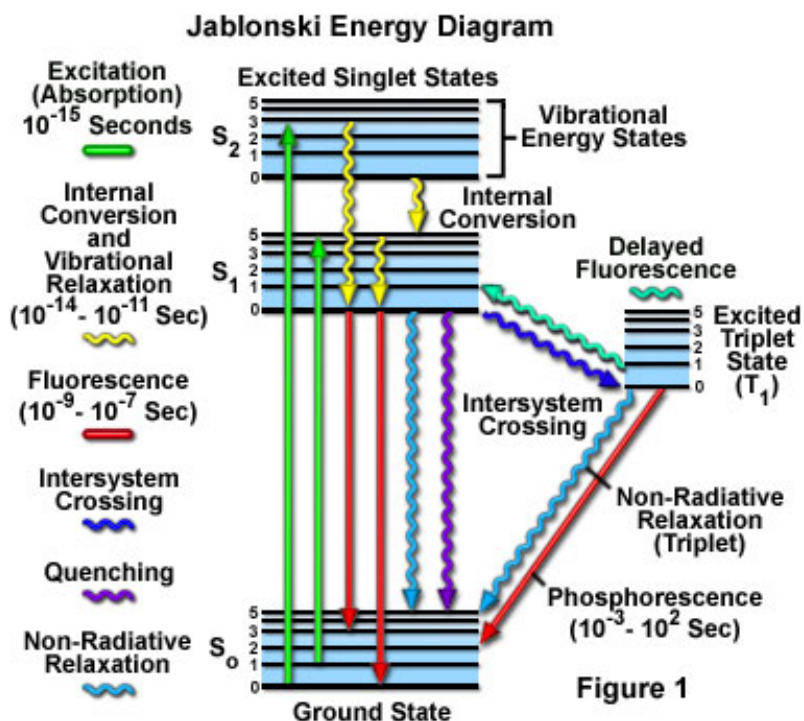
εξίσωση, δεδομένου τριών ποσοτήτων, η τέταρτη μπορεί να βρεθεί. Δεν λειτουργεί μόνο για τον σκοπό εύρεσης μιας ποσότητας. Τέλος, η φασματοσκοπική τεχνική ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται και σαν μέθοδος ποιοτικής ανάλυσης, αφού μέσω αυτής μπορεί να αποδειχθεί αν υπάρχει μια ουσία μέσα στο δείγμα από την απορρόφηση ή όχι ακτινοβολίας σε κάποιο μήκος κύματος (το χαρακτηριστικό της εν λόγω ουσίας). Αυτό γίνεται μέσω σύγκρισης του φάσματος της υπό μελέτη ουσίας με μια της οποίας το φάσμα είναι ήδη γνωστό (71).

### 3.2 Φασματοσκοπία Φθορισμού Επαγόμενου από Laser

Η φασματοσκοπία φθορισμού είναι ένα κλασικό είδος φασματοσκοπίας και στοχεύει στην ανάλυση του φθορισμού του δείγματος. Συνήθως η πηγή φωτός που χρησιμοποιείται εκπέμπει ακτινοβολία υπεριώδους μήκους κύματος, ώστε η δέσμη που προσπίπτει στο δείγμα να έχει αρκετή ενέργεια για να το διεγείρει. Κατά την αποδιέγερσή του, η ακτινοβολία που εκπέμπεται βρίσκεται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο μήκος κύματος (ερυθρά ή κυανή μετατόπιση) από αυτή που χρησιμοποιήθηκε για την διέγερση. Πιο συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις μορίων που φθορίζουν η διαδικασία φθορισμού ακολουθεί τα εξής βήματα :

1. Απορρόφηση φωτονίου με αποτέλεσμα την διέγερση ηλεκτρονίου, από την βασική κατάσταση του μορίου σε μια διεγερμένη ηλεκτρονιακή και δονητική στάθμη ( $e_1, v_1 \rightarrow e_2', v_2'$ ). Όπου  $e_1, v_1=0$  για την θεμελιώδη στάθμη και  $e_2, v_2>0$  για μια διεγερμένη όπως  $e_2', v_2'$ .
2. Αποδιέγερση του ηλεκτρονίου από την διεγερμένη δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης στην βασική δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης ( $e_2', v_2' \rightarrow e_2'', v_2''$ ). Με  $v_2''$  συμβολίζεται η βασική δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης. ( $v_2''=0$ )
3. Αποδιέγερση από την διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση σε κάποια διεγερμένη δονητική στάθμη της θεμελιώδης ηλεκτρονιακής κατάστασης ( $e_2'', v_2'' \rightarrow e_1, v_1'$ ). Όπου  $v_1'$  κάποια διεγερμένη δονητική στάθμη της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης.
4. Αποδιέγερση από την διεγερμένη δονητική στάθμη της βασικής ηλεκτρονιακής κατάστασης, στην βασική κατάσταση του συστήματος ( $e_1, v_1' \rightarrow e_1, v_1$ ).

Είναι κρίσιμο να σημειωθεί ότι τα παραπάνω βήματα δεν είναι σίγουρο ότι συμβαίνουν σε κάθε διαδικασία απορρόφησης και εκπομπής φθορισμού, όμως πιθανολογικά είναι τα πιο συνήθη και για αυτό και αναφέρονται. Τα παραπάνω 4 βήματα παρουσιάζονται πιο αναλυτικά σε ένα διάγραμμα Jablonski όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11. Στο διάγραμμα Jablonski παρατηρούνται όλοι οι πιθανοί μηχανισμοί κατά την αποδιέγερση ενός μορίου (72). Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο φθορισμός είναι χρονικά μια πιο γρήγορη διαδικασία από τον φωσφορισμό, αφού στην περίπτωση που το μόριο φωσφορίζει πρέπει να γίνει μετάβαση από Triplet κατάσταση στην βασική, που είναι απαγορευμένη λόγω κανόνων επιλογής.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως κάθε μια από τις παραπάνω τέσσερις διαδικασίες αντιστοιχεί σε μία διαδικασία που παρουσιάζεται στο παραπάνω διάγραμμα. Κατά αυτόν τον τρόπο φαίνεται πως η διαδικασία 1, δηλαδή η διέγερση σε μια δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης, αντιστοιχεί στην *πράσινη* γραμμή. Έπειτα, σύμφωνα με την διαδικασία 2, παρατηρείται αποδιέγερση από την διεγερμένη δονητική στάθμη σε μια χαμηλότερη δονητική στάθμη, που αντιστοιχεί στην *κίτρινη* γραμμή. Στην συνέχεια, σύμφωνα με την διαδικασία 3, παρατηρείται αποδιέγερση από την δονητική στάθμη της διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης σε μία διεγερμένη δονητική στάθμη της βασικής κατάστασης που αντιστοιχεί στην *κόκκινη* γραμμή. Τέλος, κατά την διαδικασία 4, το ηλεκτρόνιο επιστρέφει στην βασική κατάσταση του συστήματος (73) (74).

Είναι γνωστό πως κατά την δονητική αποδιέγερση (διαδικασίες 2 και 4) δεν υπάρχει εκπομπή φωτονίου, αφού ο κύριος τρόπος αποδιέγερσης είναι μεταξύ κρούσεων, με αποτέλεσμα να αποσβένεται θερμικά η ενέργεια (75). Εν αντιθέσει, η 3<sup>η</sup> διαδικασία είναι γνωστή ως φθορισμός και είναι μια ακτινοβολούσα διαδικασία. Μπορεί όμως να παρατηρηθεί από την Εικόνα 11 ότι κατά την διαδικασία του φθορισμού το αποδιεγειρόμενο ηλεκτρόνιο αρχικά δεν προσπίπτει στην θεμελιώδη του κατάσταση, αλλά σε μια διεγερμένη δονητική στάθμη της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το φωτόνιο που θα εκπεμφθεί να είναι μικρότερης



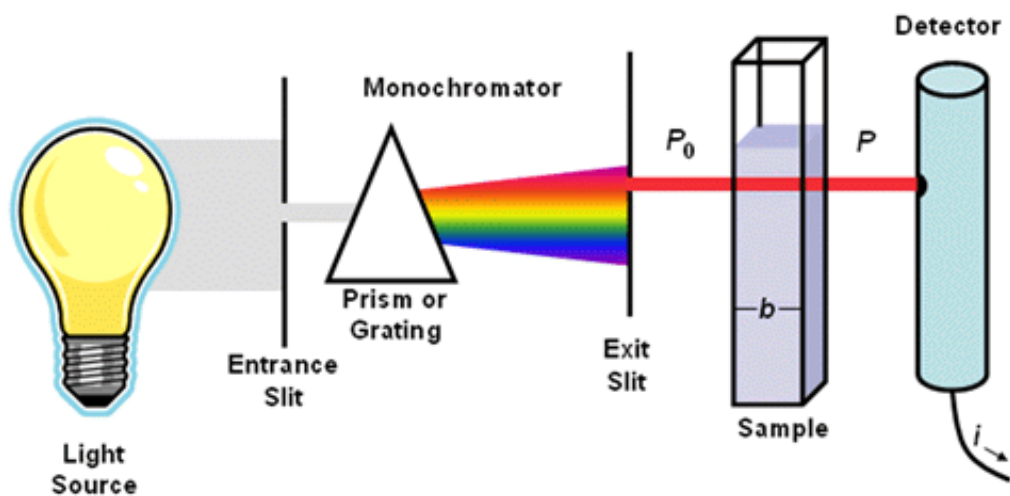
ενέργειας από αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την διέγερση. Επομένως, κατά την διαδικασία του φθορισμού παρατηρείται ερυθρή ή κυανή μετατόπιση. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί πως στην Εικόνα 11 παρατηρείται και η διαδικασία του φωσφορισμού, η οποία έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του φθορισμού. Κύρια διαφορά των δύο διαδικασιών είναι ο χρόνος παρατήρησής τους, όπου για τον φωσφορισμό είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος. Ο φθορισμός παρατηρείται σε περίπου  $10^{-9}$  δευτερόλεπτα μετά από την διέγερση ενώ ο φωσφορισμός μετά από  $10^{-3}$  με  $10^2$  δευτερόλεπτα, αναλόγως το σύστημα (74).

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1, η Ροδαμίνη είναι ένα φθορίζον μόριο (Εικόνα 2). Συγκεκριμένα, παρατηρείται ερυθρή μετατόπιση στο φάσμα εκπομπής του. Αυτό σημαίνει πως τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια είναι μικρότερης ενέργειας από αυτά που ήταν αναγκαία για την διέγερση του μορίου. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί πως η φασματοσκοπία φθορισμού επαγόμενου από laser παρέχει μια πληθώρα εφαρμογών, όπως την ανάφλεξη διαλυμάτων (76), τη διάγνωση καρκινικού και υγιούς ιστού (77), αλλά και την ανίχνευση υδρογονανθράκων σε νερό ή χώμα (78).

### 3.3 Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν

#### 3.3.1 Πειραματική διάταξη για Ορατή και Υπεριώδη φασματοσκοπία

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης που γενικά χρησιμοποιείται σε φασματοσκοπία ορατής και υπεριώδης ακτινοβολίας απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα (Εικόνα 12).

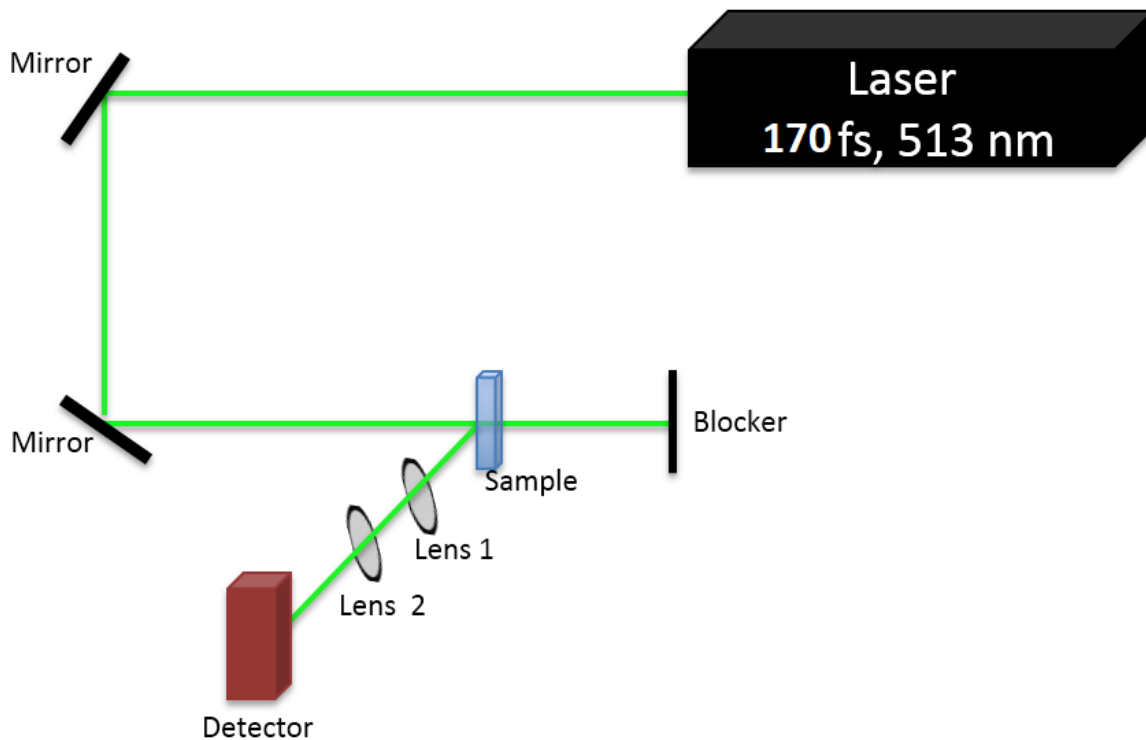


Εικόνα 12. Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η αρχή λειτουργίας ενός φασματοφωτόμετρου. Με  $P_0$  συμβολίζεται η τιμή της έντασης της ακτινοβολίας ενώ με  $P$  η έντασή της αφού αλληλοεπιδράσει με το δείγμα το οποίο βρίσκεται σε κυβέττα μήκους  $b$  (79).

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε πως από την πηγή φωτός, που συνήθως είναι μια λάμπα, ένα κομμάτι της έντασης οδηγείται στον μονοχρωμάτορα. Ο μονοχρωμάτορας αποτελείται από ένα πρίσμα ή κάποιου είδους φράγμα (grating), ώστε η δέσμη φωτός να αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος. Κατά την έξοδο από τον μονοχρωμάτορα, επιλέγεται ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος το οποίο οδηγείται στο δείγμα. Αφού η ακτινοβολία αλληλεπιδράσει με αυτό, η εξερχόμενη ένταση συλλέγεται και το φάσμα απεικονίζεται στην οθόνη του υπολογιστή.

### 3.3.2 Πειραματική διάταξη για Φασματοσκοπία Φθορισμούεπαγόμενου από Laser

Η βασική αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας φθορισμού επαγόμενου από laser είναι η διέγερση των μορίων λόγω της ενέργειας του laser, και έπειτα η ανίχνευση των εκπεμπόμενων φωτονίων λόγω της αποδιέγερσης των ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο τρόποι για να διεγερθεί το προς μελέτη μόριο. Είτε με ένα φωτόνιο, είτε με δύο φωτόνια. Η χρήση ενός ή δύο φωτονίων φέρει διαφορές, ειδικά στην μετρούμενη ένταση, αφού στην περίπτωση της διέγερσης μέσω δύο φωτονίων η τελική ένταση είναι ανάλογη του τετραγώνου της αρχικής και αντιστρόφως ανάλογη της εστίασης που έγινε. Από την άλλη μεριά η διέγερση μέσω ενός φωτονίου δίνει τελική ένταση ανάλογη της αρχικής, χωρίς να μας ενδιαφέρει η εστίαση (80). Στην Εικόνα 13 παρατίθεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.

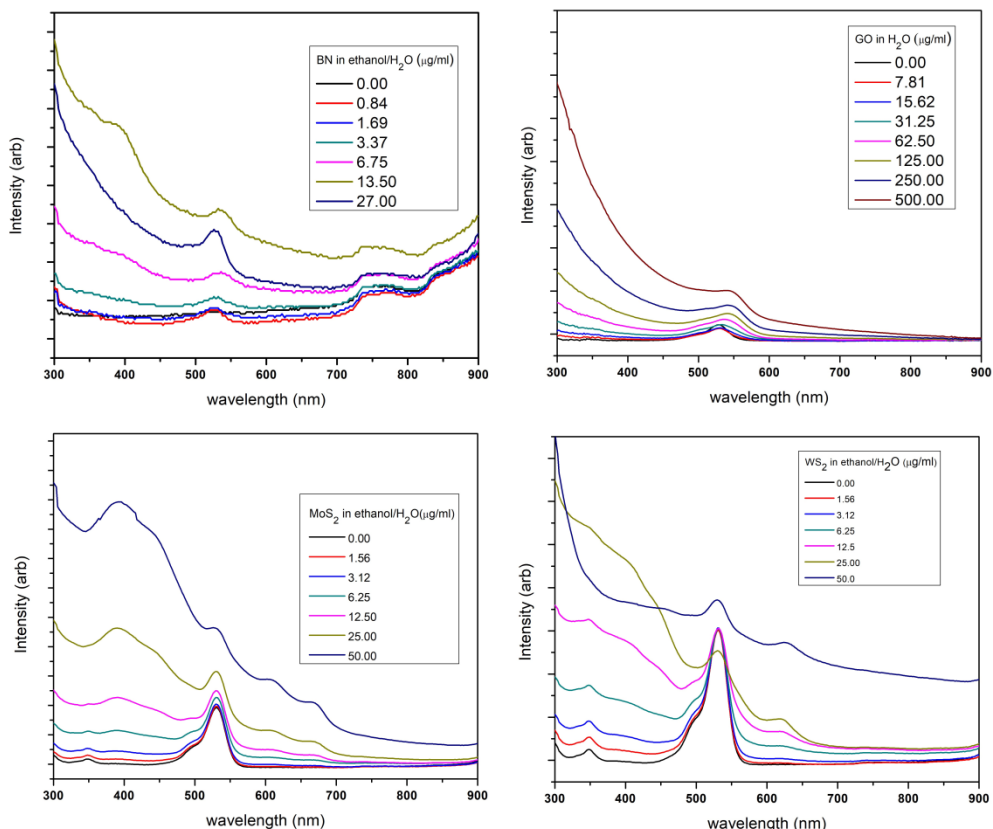


Εικόνα 13. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των μετρήσεων φθορισμού των δειγμάτων.

## 4 Πειραματική διαδικασία και ανάλυση δεδομένων

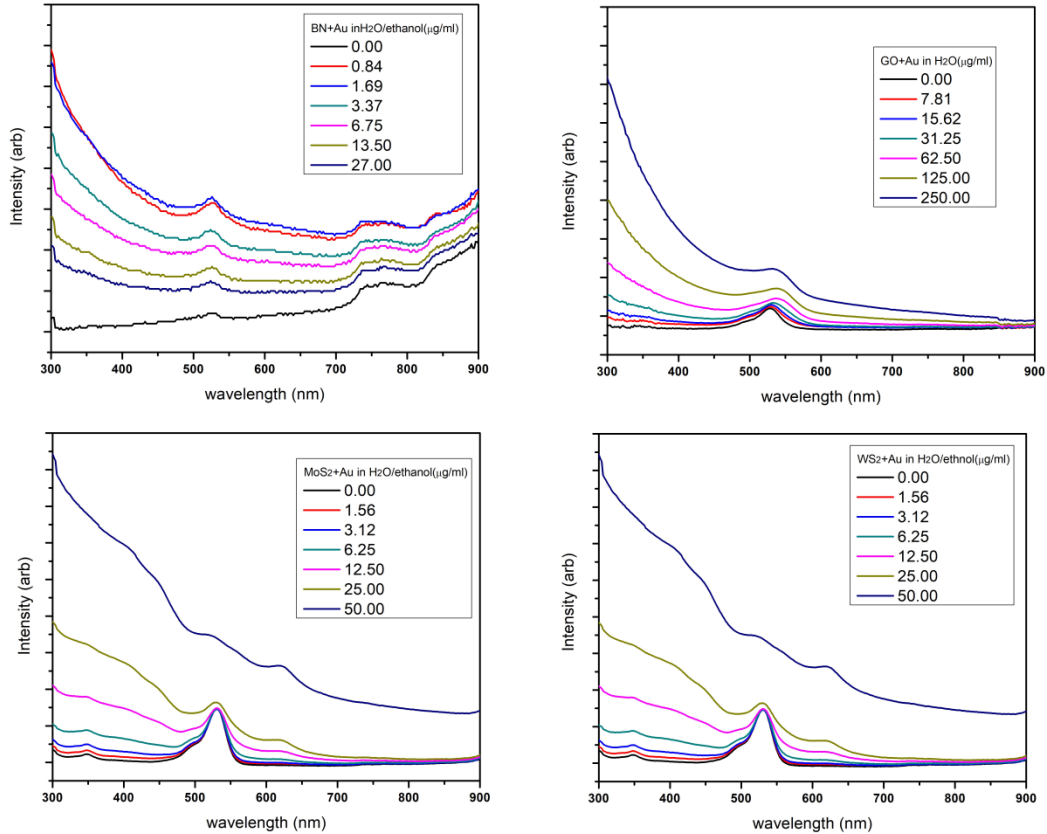
### 4.1 Φασματοσκοπία Ορατής και Υπεριώδους Ακτινοβολίας

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μια μονάδα LAMBDA 950 UV/NIR/VIS SPECTROPHOTOMETER, με φασματικό εύρος από τα 250 nm έως τα 2500 nm. Τα μίγματα αποτελούνταν από μια σταθερή ποσότητα Ροδαμίνης Rd6G 150 μl η οποία είχε υποστεί διαφορετική αραιώση για το κάθε υλικό, και ποσότητα δισδιάστατου υλικού η οποία ήταν διαλυμένη σε νερό ή αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, για το Οξείδιο του Γραφενίου η Ροδαμίνη είχε αραιωθεί σε νερό όπως και το πρώτο. Το Νιτρίδιο του Βορίου είχε αραιωθεί με νερό και αιθανόλη όπως και η Ροδαμίνη. Το Διθειούχο Μολυβδένιο και Διθειούχο Βολφράμιο αραιώθηκαν σε νερό και αιθανόλη, όπως και η αντίστοιχη Ροδαμίνη 6G που χρησιμοποιήθηκε. Η ποσότητα του δισδιάστατου υλικού ξεκινούσε από τα 500 μg/ml, 27 μg/ml και 50 μg/ml αντιστοίχως και υποδιπλασιαζόταν σε κάθε μέτρηση. Πρέπει να σημειωθεί πως η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δείγματα που περιείχαν νανο-σωματίδια χρυσού. Τέλος, τα διαλύματα ακτινοβολήθηκαν σε κυβέττες από κουάρτς, πάχους 2mm. Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων καθώς και ένας ποιοτικός χαρακτηρισμός τους (Εικόνα 14 και Εικόνα 15).



Εικόνα 14. Φάσματα απορρόφησης Ορατής και Υπεριώδους ακτινοβολίας για το κάθε υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Από αριστερά προς τα δεξιά έχουμε το Νιτρίδιο του Βορίου, Οξείδιο του Γραφενίου, Διθειούχο Μολυβδαίνιο και Διθειούχο Βολφράμιο.

Από τα παραπάνω διαγράμματα το βασικό που παρατηρείται είναι πως κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος υλικού αυξάνεται και η μέγιστη ένταση απορρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του Διθειούχου Μολυβδινίου παρατηρείται ότι κατά την αύξηση της περιεκτικότητάς του εμφανίζονται και οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του, στα 610 nm και στα 655 nm. Την ίδια εικόνα παρατηρούμε και για το Διθειούχο Βολφράμιο με την διαφορά ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης του είναι στα 520 nm και στα 626 nm. Όσον αφορά στο Οξείδιο του Γραφενίου, παρατηρείται αύξηση στο φάσμα απορρόφησης ειδικά στην περιοχή των 700 nm και κάτω. Τέλος, για το Νιτρίδιο του Βορίου παρατηρείται αύξηση στην μέγιστη ένταση απορρόφησης του μίγματος καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητά του, μέχρι τα 13,50 µg/ml. Θα ήταν αναμενόμενο καθώς διπλασιάζεται η ποσότητα της ουσίας, και φτάνει τα 27 µg/ml, να αυξηθεί η μέγιστη ένταση απορρόφησης, ενώ παρατηρείται ότι μειώνεται. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να οφείλεται στον κορεσμό του μίγματος Rd6G+BN.



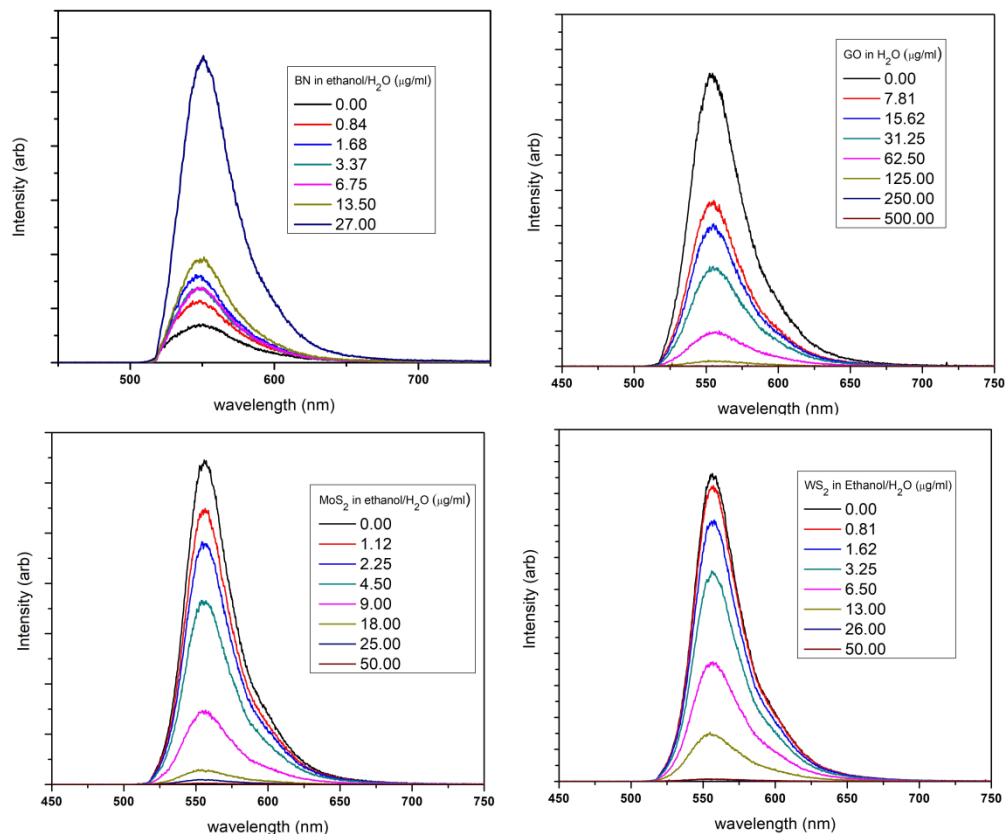
Εικόνα 15. Φάσματα απορρόφησης Ορατής και Υπεριώδους ακτινοβολίας για το κάθε υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Από αριστερά προς τα δεξιά έχουμε το Νιτρίδιο του Βορίου, Οξύδιο του Γραφένιου, Διθειούχο Μολυβδαίνιο και Διθειούχο Βολφράμιο. Κάθε μείγμα ήταν επιβαρυσμένο με νανο-σωματίδια χρυσού.

Όπως ήταν αναμενόμενο, και σε αυτή την περίπτωση, με την αύξηση της περιεκτικότητας του εκάστοτε δισδιάστατου υλικού, αυξάνεται το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης. Επίσης, με την αύξηση της περιεκτικότητας του MoS<sub>2</sub> και του WS<sub>2</sub> παρατηρούνται τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος απορρόφησης των υλικών αυτών, όπως και απουσία νανοσωματιδίων χρυσού. Μια διαφορά με τα προηγούμενα φάσματα απορρόφησης έγκειται στο γεγονός ότι με την ύπαρξη των νανοσωματιδίων η αύξηση της μέγιστης έντασης απορρόφησης διατηρεί μια πιο σταθερή εικόνα, αφού και ο χρυσός απορροφά στα 515-520 nm (81).

#### 4.2: Φασματοσκοπία Φθορισμού Επαγόμενου από Laser

Για την διεξαγωγή των μετρήσεων του φθορισμού χρησιμοποιήθηκε Yb:KGW fs laser το οποίο είχε την ικανότητα να αλλάζει διάφορες παραμέτρους. Έτσι η διάρκεια του παλμού ήταν από 170 fs. Ο ρυθμός επαναληψιμότητας έφτανε τα 1kHz και η ενέργεια του παλμού έφτανε

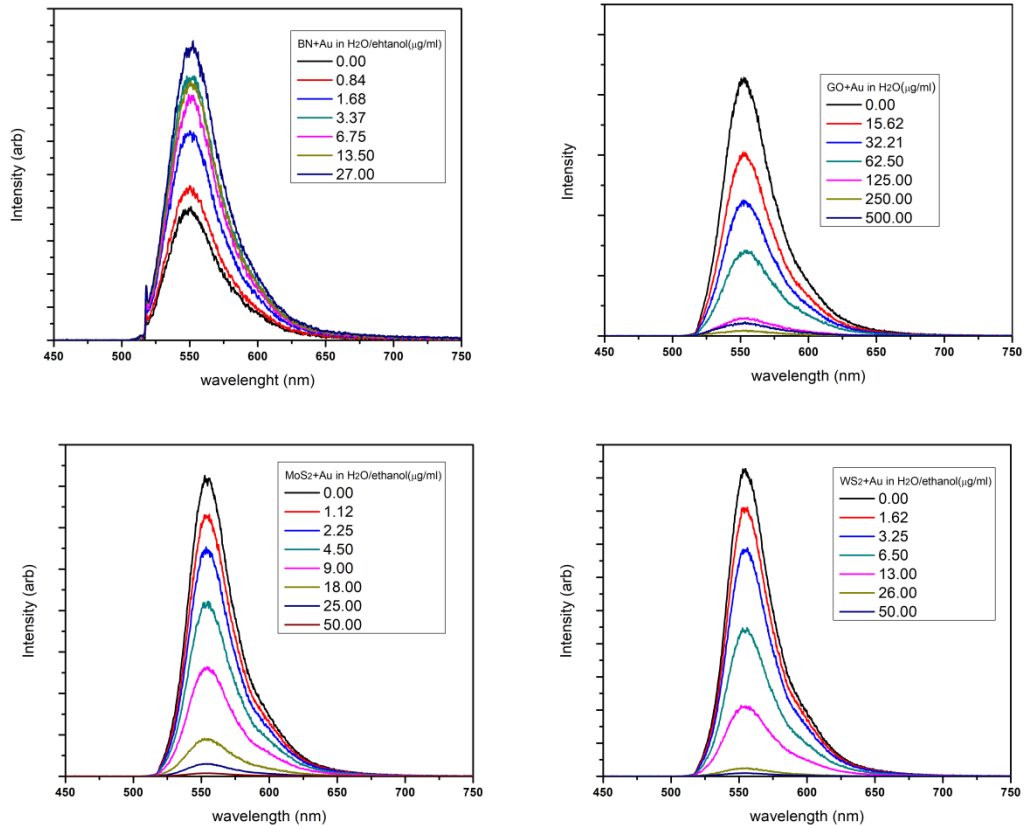
τα 2 mJ με μέγιστη ισχύ τα 6 W. Επίσης, το μήκος κύματος διέγερσης ήταν 513 nm, δημιουργημένο από 2<sup>η</sup> αρμονική, αφού η πηγή laser βρίσκεται στα 1026 nm. Η δέση του laser είχε διάμετρο περίπου 1.5 mm και η πυκνότητα ενέργειάς του ήταν 9 mW/cm<sup>2</sup>. Όπως και στην πειραματική διαδικασία απορρόφησης Ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας, τα μείγματα αποτελούνταν από μια σταθερή ποσότητα Ροδαμίνης 6G, 150μl, και ποσότητα διαλύστατου υλικού η οποία υποδιπλασιαζόταν για την κάθε μέτρηση. Κατά αυτόν τον τρόπο το Οξείδιο του Γραφενίου είχε διαλυθεί σε νερό, όπως και η Ροδαμίνη που χρησιμοποιήθηκε στο μείγμα. Το Διθειούχο Μολυβδαίνιο, το Διθειούχο Βολφράμιο και το Νιτρίδιο του Βορίου είχαν αραιωθεί σε μείγμα νερού και αιθανόλης, όπως και η αντίστοιχη Ροδαμίνη που χρησιμοποιήθηκε. Η αρχική περιεκτικότητα των διαλύστατων υλικών που μελετούνται ήταν 27μg/ml για το Νιτρίδιο του Βορίου, 500μg/ml για το Οξείδιο του Γραφενίου και 50μg/ml για τα Διθειούχο Μολυβδαίνιο και Διθειούχο Βολφράμιο. Πρέπει να σημειωθεί πως η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα δείγματα που περιείχαν νανο-σωματίδια χρυσού. Τέλος, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυβέττες πάχους 2 mm. Ακολουθεί το φάσμα φθορισμού (εκπομπής) των υλικών καθώς και ο σχολιασμός τους (Εικόνα 16 και Εικόνα 17).



Εικόνα 16. Παρατηρείται το φάσμα φθορισμού για κάθε υλικό που χρησιμοποιήθηκε. Από αριστερά προς τα δεξιά έχουμε το Νιτρίδιο του Βορίου, Οξείδιο του Γραφενίου, Διθειούχο Μολυβδίνιο και Διθειούχο Βολφράμιο.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα σε όλες τις περιπτώσεις, εκτός από αυτή του Νιτρίδιου του Βορίου, με την αύξηση της ποσότητας του δισδιάστατου υλικού μειώνεται η μέγιστη ένταση εκπομπής. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως το έργο ιονισμού της Ροδαμίνης 6G είναι στα  $-1,76$  eV, ενώ η LUMO κατάσταση του Οξειδίου του Γραφενίου, Διθειούχου Μολυβδαινίου και Διθειούχου Βολφραμίου είναι στα  $-3,60$  eV,  $-4,21$  eV και  $-4,80$  eV αντιστοίχως (Εικόνα 18). Φαίνεται ότι και τα τρία αυτά υλικά έχουν μικρότερη ενεργειακή απόσταση στις HOMO και LUMO καταστάσεις τους από την ενέργεια που απαιτείται για τον ιονισμό της Ροδαμίνης, επομένως, αφού τα ηλεκτρόνια της Ροδαμίνης διεγερθούν, μπορούν να μεταφερθούν στις ζώνες αγωγιμότητας των υλικών αυτών. Αυτή η μεταφορά ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της μέγιστης έντασης εκπομπής της Ροδαμίνης κατά την αύξηση της περιεκτικότητας των υλικών αυτών.

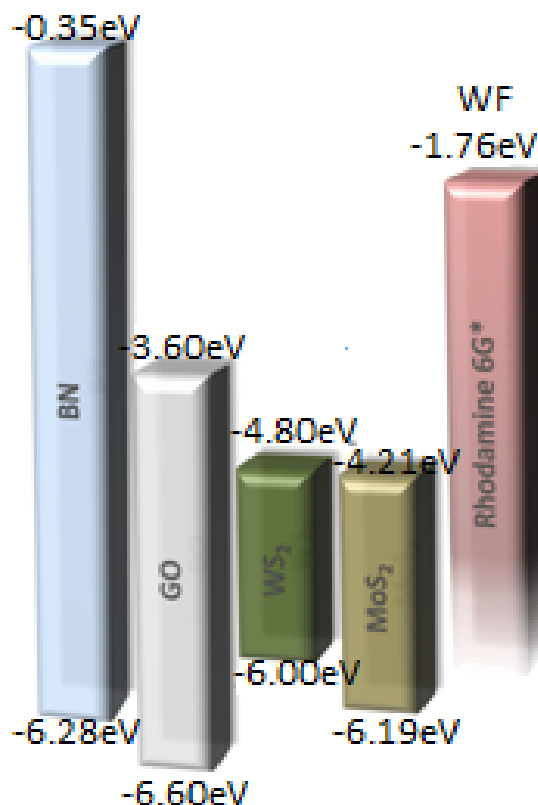
Όσον αφορά στο Νιτρίδιο του Βορίου παρατηρείται η αντίθετη εικόνα, δηλαδή με την αύξηση της περιεκτικότητάς του στο μίγμα  $Rd6G+BN$  αυξάνεται και η μέγιστη ένταση εκπομπής. Το Νιτρίδιο του Βορίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, χρησιμοποιείται σαν μονωτικό υλικό (57) λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος του,  $\sim 5,2$  eV, το οποίο είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια που απαιτείται για την διέγερση της Ροδαμίνης. Κατά αυτόν τον τρόπο ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μεταφερθούν από την Ροδαμίνη στο BN. Όμως, λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος, είναι ασφαλές να υποθεθεί πως ο κύριος μηχανισμός που παρατηρείται δεν είναι η μεταφορά φορτίου από το BN στην Ροδαμίνη αλλά κάποιες αλληλεπιδράσεις κατά την επαφή των μορίων. Πιο συγκεκριμένα, το Νιτρίδιο του Βορίου λειτουργεί σαν σκεδαστής όταν αυτά τα δύο μόρια έρχονται σε επαφή, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της έντασης του φθορισμού.



Εικόνα 17. Παρατηρείται το φάσμα φθορισμού για κάθε υλικό που χρησιμοποιήθηκε στο οποίο έγινε έκχυση νανοσωματιδίων χρυσού. Από αριστερά προς τα δεξιά έχουμε το Νιτρίδιο του Βορίου, Οξείδιο του Γραφενίου, Διθειούχο Μολυβδίνιο και Διθειούχο Βολφράμιο.

Στην περίπτωση φθορισμού μείγματος Ροδαμίνης και δισδιάστατου υλικού παρουσία νανο-σωματιδίων χρυσού παρατηρείται μια τάση απόσβεσης του φθορισμού, παρόμοια με αυτήν κατά την απουσία των νανοσωματιδίων. Παρατηρείται επίσης, πως παρουσία των νανο-σωματιδίων χρυσού η μέγιστη ενταση φθορισμού δεν φθίνει τόσο απότομα με την αύξηση της περιεκτικότητας του δισδιάστατου υλικού, όσο φθίνει απουσία του (Εικόνες 16 και 17).





Εικόνα 18. Ενεργειακό διάγραμμα των υλικών που μελετήθηκαν. Γίνεται κατανοητό πως το Νιτρίδιο του Βορίου έχει το χαρακτηριστικά μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να γίνεται αδύνατη η μεταφορά ηλεκτρονίων από την Ροδαμίνη 6G σε αυτό (15).

#### 4.3: Γραφικές παραστάσεις Stern-Volmer και συντελεστές απόσβεσης

Από τα παραπάνω είναι εμφανές πως τα υλικά GO, MoS<sub>2</sub> και WS<sub>2</sub>, βοηθούν στο να μειωθεί το σήμα, δηλαδή λειτουργούν σαν αποσβέστες της διέγερσης. Αντιθέτως, το BN λειτουργεί σαν ενισχυτής του σήματος, αφού με την αύξηση της περιεκτικότητάς του στο μείγμα αυξάνεται και η ένταση φθορισμού. Σύμφωνα με τα παραπάνω, με την βοήθεια των γραφικών παραστάσεων Stern-Volmer θα βρεθεί ο συντελεστής απόσβεσης K.

Από την θεωρία είναι γνωστό πως ο συντελεστής απόσβεσης K, προέρχεται είτε από τις συγκρούσεις του αποσβέστη με την φθορίζουσα ουσία (dynamic quenching), δηλαδή του εκάστοτε δισδιάστατου υλικού με την Ροδαμίνη, είτε από την δημιουργία συμπλεγμάτων της φθορίζουσας ουσίας με το δισδιάστατο υλικό πριν την διέγερση της (static quenching). Στην περίπτωση που μελετάται dynamic απόσβεση μέσω της εξίσωσης Stern-Volmer ισχύει:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_d * Q,$$

όπου  $K_d = t_0 * K_f$ , με  $K_f$  να δηλώνει τον συντελεστή μοριακής απόσβεσης και  $t_0$  τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης της φθορίζουσας ουσίας απουσία του αποσβέστη.

Από την άλλη, όταν κύριο φαινόμενο είναι η static απόσβεση η εξίσωση Stern-Volmer γίνεται:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s * Q.$$

Είναι εμφανές ότι και στις δύο περιπτώσεις η εξίσωση Stern-Volmer έχει την ίδια μορφή, επομένως γίνεται δύσκολο να αντιστοιχηθεί η σωστή διαδικασία απόσβεσης σε σωστό συντελεστή απόσβεσης. Όμως, εάν εμφανίζεται dynamic απόσβεση, ο χρόνος ζωής των διεγερμένων χρωμοφόρων μειώνεται σύμφωνα με την σχέση

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau},$$

όπου  $\tau_0$  είναι ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του χρωμοφόρου απουσία αποσβέστη, ενώ  $\tau$  είναι ο χρόνος ζωής του, παρουσία του. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι κατά την αύξηση της θερμοκρασία η διάχυση του αποσβέστη γίνεται ταχύτερα, με αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή dynamic απόσβεσης, ενώ δρά αντίθετα στην περίπτωση που έχουμε static απόσβεση (82). Τέλος, σε περιπτώσεις όπου η περιεκτικότητα του αποσβέστη γίνεται πολύ μεγάλη εμφανίζονται και τα δύο είδη απόσβεσης με αποτέλεσμα η εξίσωση Stern-Volmer να παίρνει την εξής μορφή :

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_d * Q)(1 + K_s * Q) = 1 + (K_d + K_s) * Q + K_d * K_s * Q^2$$

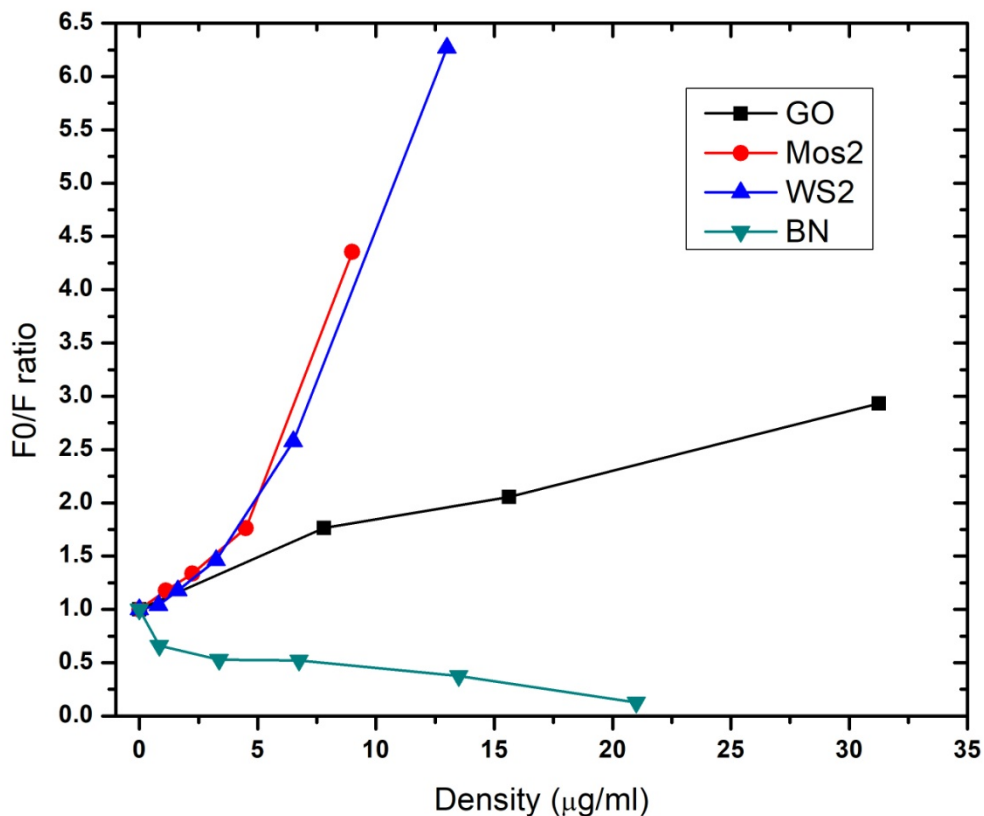
Παρατηρείται ότι σε αυτή την περίπτωση ο τετραγωνικός όρος στην πυκνότητα θα φέρει ως αποτέλεσμα την μη-γραμμική εξάρτηση και επομένως η κλίση δεν αντιστοιχεί στον συντελεστή απόσβεσης. Όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, σε περίπτωση dynamic απόσβεσης ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης του χρωμοφόρου εξαρτάται γραμμικά από την πυκνότητα, επομένως μπορούμε να διαχωρίσουμε τι είδους απόσβεση ενδιαφέρει σε κάθε περίπτωση (83) (84) (85) (86).

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η dynamic απόσβεση, η οποία ακολουθεί την γραμμική εξίσωση Stern-Volmer, δίνοντας

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_d * Q,$$

Όπου  $F_0$  είναι η μέγιστη ένταση απορρόφησης της Ροδαμίνης,  $F$  αντιστοίχως η μέγιστη ένταση απορρόφησης παρουσία του δισδιάστατου υλικού για την εκάστοτε περιεκτικότητα,  $K_d$  η σταθερά απόσβεσης και  $Q$  η περιεκτικότητα του δισδιάστατου υλικού.

Σύμφωνα με τα παραπάνω σχεδιάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις Stern-Volmer, όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 19 για το κάθε υλικό δίνοντας τα εξής αποτελέσματα :



Εικόνα 19. Παρατίθεται η γραφική παράσταση του λόγου των μέγιστων εντάσεων προς την πυκνότητα των δισδιάστατων υλικών στο δείγμα.

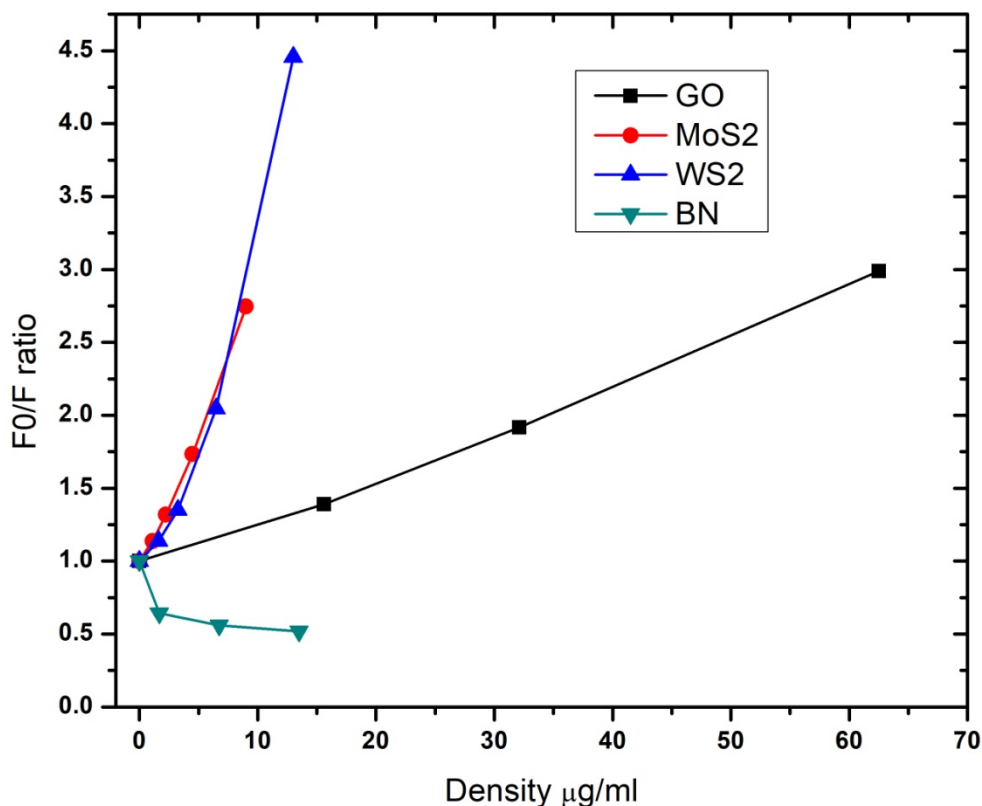
Παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των δισδιάστατων υλικών στο δείγμα αυξάνεται και ο λόγος  $F_0/F$ , αφού σε όλες τις περιπτώσεις η μέγιστη ένταση εκπομπής της Ροδαμίνης μειώνεται με την αύξηση της δισδιάστατης ουσίας. Βέβαια, τελείως διαφορετική εικόνα εμφανίζεται για το BN, όπως και ήταν αναμενόμενο. Οι παραπάνω καμπύλες έγιναν προσαρμογή σαν πολυώνυμα πρώτου βαθμού ( $y = A + Bx$ ), ώστε να βρεθεί μια γραμμική σχέση μέσω της οποίας να υπολογιστεί ο συντελεστής απόσβεσης  $K$ . Πρέπει να σημειωθεί πως θεωρήθηκε  $A=1$ , ώστε η προσαρμογή να είναι της μορφής της σχέσης Stern-Volmer. Τα αποτελέσματα ήταν τα εξής :

Διοδιάστατο Υλικό	K(μg/ml) <sup>-1</sup>
GO	0,064
MoS <sub>2</sub>	0,321
WS <sub>2</sub>	0,358
BN	-0,019

Είναι λογικό ότι όσο μεγαλύτερος ο συντελεστής K, τόσο μεγαλύτερη και η απόσβεση, δηλαδή η μεταφορά ηλεκτρονίων, από την Ροδαμίνη στο εκάστοτε διοδιάστο υλικό. Όμως, από το θεωρητικό υπόβαθρο είναι γνωστό το ενεργειακό χάσμα του κάθε υλικού. Έτσι είναι λογικό το υλικό του οποίου η LUMO στάθμη είναι μακρύτερα (ενεργειακά) στην HOMO κατάσταση της Ροδαμίνης να παρουσιάζει τον μεγαλύτερο συντελεστή απόσβεσης, αφού σε αυτό το υλικό μεταφέρονται ηλεκτρόνια από την Ροδαμίνη ευκολότερα από τα υπόλοιπα. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με την θεωρητική πρόβλεψη, αφού  $E_{lum0}^{GO} > E_{lum0}^{MoS_2} > E_{lum0}^{WS_2}$  και  $K_d^{GO} < K_d^{MoS_2} < K_d^{WS_2}$ .

Εν αντιθέσει με τα υπόλοιπα διοδιάστατα υλικά, ο συντελεστής απόσβεσης του BN είναι αρνητικός. Επομένως παρατηρείται πως το BN αντί να αποσβένει τον φθορισμό της Ροδαμίνης, τον ενισχύει. Πιο συγκεκριμένα, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φωτονίων και του BN οδηγούν στην αύξηση της έντασης φθορισμού της Ροδαμίνης 6G (87).

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα Stern-Volmer για το κάθε διάλυμα παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού (Εικόνα 20) καθώς και ένας σχολιασμός αυτού.



Εικόνα 20. Παρατίθεται η γραφική παράσταση του λόγου των μέγιστων εντάσεων προς την πυκνότητα των δισδιάστατων υλικών, εμπλουτισμένα με χρυσό, στο δείγμα.

Όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω διάγραμμα, το κάθε δισδιάστατο υλικό συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο, ασχέτως της παρουσίας των νανο-σωματιδίων. Βέβαια, όπως φάνηκε και από τις Εικόνες 18 και 19, το φαινόμενο του φθορισμού είναι πιο έντονο παρουσία των νανο-σωματιδίων. Αυτό θα αποφέρει κάποιες διαφοροποιήσεις στους συντελεστές Stern-Volmer. Οι παραπάνω καμπύλες προσαρμόστηκαν σαν πολυώνυμα πρώτου βαθμού ( $y = A + Bx$ ), και τέθηκε η διατομή  $A=1$  για να έρθει η εξίσωση στην μορφή των Stern-Volmer. Υπολογίστηκε ο συντελεστής απόσβεσης  $K$ . Κατά αυτόν τον τρόπο κατασκευάστηκε ο ακόλουθος πίνακας.

Δισδιάστατο υλικό +νανο-σωματίδια Χρυσού	$K(\mu\text{g/ml})^{-1}$
GO	0.03
MoS <sub>2</sub>	0.18
WS <sub>2</sub>	0.23
BN	-0.04

Από τον παραπάνω πίνακα, και όπως ήταν αναμενόμενο, κάθε δισδιάστατο υλικό λειτουργεί σαν αποσβέστης του φθορισμού, εκτός του BN το οποίο θα σχολιαστεί τελευταίο. Στην περίπτωση όμως ύπαρξης νανο-σωματιδίων χρυσού ο ρυθμός με τον οποίο αποσβένεται ο φθορισμός μειώνεται, ένα αποτέλεσμα το οποίο ήταν αναμενόμενο, αφού με την ύπαρξη των νανοδομών μειώνεται η ελάττωση της μέγιστη ένταση φθορισμού. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται πως το  $WS_2$  έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή απόσβεσης,  $K$ . Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού όπως προαναφέρθηκε το υλικό αυτό έχει την μεγαλύτερη ενεργειακή απόσταση μεταξύ της LUMO στάθμης του με την HOMO στάθμη της Ροδαμίνης, με αποτέλεσμα αυτή να μπορεί ευκολότερα να μεταφέρει ηλεκτρόνια σε αυτό.

Όσον αφορά το BN, και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αρνητικός συντελεστής απόσβεσης  $K$ , που σημαίνει πως το BN δεν αποσβένει τον φθορισμό, αλλά τον ενισχύει. Επίσης, ο συντελεστής  $K$ , λόγω της ύπαρξης των νανο-δομών είναι μεγαλύτερος που δηλώνει μικρότερη μείωση της έντασης του φθορισμού κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του δισδιάστατου υλικού, όπως φαίνεται στις Εικόνες 16 και 17.

## 5 Μελλοντικές Βλέψεις

### 5.1 Επιπλέον Φασματοσκοπική Ανάλυση

#### 5.1.1 Φασματοσκοπία Μεταβατικής Απορρόφησης ( Transient Absorption Spectroscopy, TAS)

Η φασματοσκοπία μεταβατικής απορρόφησης είναι μια σχετικά νέα φασματοσκοπική τεχνική, αφού χρειάζεται υπερταχείς παλμούς laser της τάξης των femto δευτερολέπτων ( $10^{-15}$  δευτερόλεπτα). Επίσης, ακόμα ένα χαρακτηριστικό αυτής της φασματοσκοπικής τεχνικής είναι το γεγονός ότι τα φαινόμενα που μελετούνται είναι μη-γραμμικά. Με τον όρο μη-γραμμικά φαινόμενα εννοείται πως οι παρατηρούμενες διεργασίες δεν εξαρτώνται γραμμικά από την ένταση της ακτινοβολίας, αλλά από όρους μεγαλύτερης τάξης (από το τετράγωνο της έντασης, την τρίτη δύναμή της, κοκ). Μια κεντρικής σημασίας διαφορά με την απλή φασματοσκοπία απορρόφησης είναι ότι σε αυτή την περίπτωση δεν μελετάται απλά η απορρόφηση σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος, αλλά η απορρόφηση σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος σαν συνάρτηση του χρόνου, δηλαδή δίνεται η ικανότητα να μελετηθούν φαινόμενα και η εξέλιξή τους. Πιο συγκεκριμένα, για να μελετηθεί με ακρίβεια μία διαδικασία, πρέπει η χρονική διακριτική ικανότητα της διάταξης που χρησιμοποιείται να είναι μικρότερη από τον χρόνο στον οποίο πραγματοποιείται η διαδικασία. Μια επιπλέον διαφορά με τις περισσότερες φασματοσκοπικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, είναι ότι σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται δύο δέσμες laser, η rump δέσμη, της οποίας η ενέργεια είναι τέτοια ώστε να μπορεί να διεγείρει το δείγμα από την βασική του κατάσταση, και η probe δέσμη, η οποία ανιχνεύει οποιαδήποτε μεταβολή στην απορρόφηση έχει υποστεί το υλικό λόγω της διέγερσης από την rump.

Ακόμη ένα κομβικό σημείο είναι το γεγονός ότι οι δέσμες μπορούν να προσπίπτουν ταυτόχρονα στο δείγμα, αλλά και με χρονική καθυστέρηση μεταξύ τους. Οι δύο δέσμες οδηγούνται στο δείγμα από διαφορετικούς οπτικούς δρόμους. Εν γένει, η ένταση που συλλέγεται δεν είναι αυτούσια η ένταση της probe, παρόλο που η rump μετά την διέγερση του δείγματος δεν καταγράφεται, αλλά μια διαφορά εντάσεων. Πιο συγκεκριμένα, η μετρούμενη ένταση είναι η ένταση που διαπερνά το δείγμα αφού αυτό διεγερθεί μείον την

ένταση που προσμετράτε όταν αυτό βρίσκεται στην βασική του κατάσταση. Σε μορφή τύπου έχουμε :

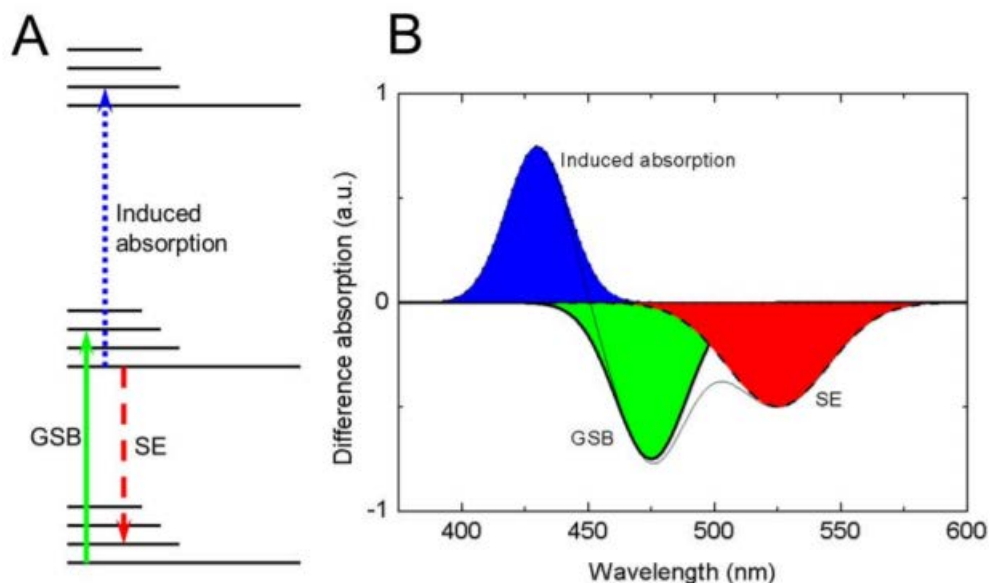
$$\Delta A = A(ex) - A(gs),$$

όπου  $A(ex)$  είναι η ένταση που καταγράφεται λόγω της διέγερσης που έχει προκληθεί από την  $rpmr$  ενώ  $A(gs)$  η ένταση που λαμβάνεται όταν το δείγμα ακτινοβολείται μόνο από την  $probe$  και δεν διεγείρεται (88) (89) (90). Σύμφωνα με τα παραπάνω, η τιμή της έντασης  $\Delta A$  εξαρτάται και από το μήκος κύματος στο οποίο απορροφά το υλικό, αλλά και από την χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο δεσμών. Έτσι, η τελική ένταση  $\Delta A$  που συλλέγεται περιέχει συνεισφορές από τέσσερις διεργασίες, οι οποίες συμβαίνουν μέσα στο δείγμα (Εικόνα 21).

1. Η πρώτη συνεισφορά και μάλιστα αρνητική ( $-\Delta A$ ) είναι λόγω της διέγερσης από την βασική κατάσταση (ground-state bleaching). Καθώς το δείγμα ακτινοβολείται από την  $rpmr$ , ένα κομμάτι της απορροφάται επομένως κάποια μόρια του δείγματος διεγείρονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί ο πληθυσμός της βασικής κατάστασης και έτσι λιγότερα ηλεκτρόνια διεγείρονται από ότι αν το δείγμα βρισκόταν στην βασική του κατάσταση. Εφόσον το τελικό σήμα είναι η ένταση που λαμβάνουμε μετά την διέγερση μείον την ένταση πριν την διέγερση αυτή, η συνιστώσα της τελικής έντασης είναι αρνητική. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως μέσω του νόμου των Beer-Lambert μπορεί να γίνει κατανοητό ότι αυτή η διαδικασία προσφέρει αρνητικό σήμα. Ο νόμος αυτός αναφέρει πως  $A = a_{\lambda} * d * c$ , όπου  $A$  είναι η μετρούμενη ένταση,  $a_{\lambda}$  ο συντελεστής απορρόφησης για το εκάστοτε μήκος κύματος,  $d$  το πάχος του δείγματος και  $c$  η συγκέντρωση (91). Καθώς η  $rpmr$  διεγείρει το δείγμα, η συγκέντρωση  $c$  των ηλεκτρονίων που μπορούν να διεγερθούν μειώνεται με αποτέλεσμα την τελική μείωση της έντασης.
2. Η δεύτερη συνεισφορά, η οποία είναι και αυτή αρνητική, προέρχεται από την εξαναγκασμένη εκπομπή του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, αφού το δείγμα διεγερθεί με την βοήθεια της  $rpmr$ , πρέπει να αποδιεγερθεί μετά από κάποιο χρόνο. Όταν η  $probe$  δέσμη αλληλεπιδρά με το δείγμα προκαλεί εξαναγκασμένη εκπομπή ενός φωτονίου το οποίο προέρχεται από κάποιο ηλεκτρόνιο διεγερμένο από την  $rpmr$ . Σύμφωνα με τις αρχές που διέπουν την εξαναγκασμένη εκπομπή, το εκπεμπόμενο φωτόνιο θα έχει ίδια χαρακτηριστικά (φάση, συχνότητα, πόλωση και κατεύθυνση) με αυτό που προκάλεσε την εξαναγκασμένη εκπομπή (92) (93). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και αυτό το φωτόνιο να ανιχνεύεται, αυξάνοντας έτσι την μετρούμενη ένταση και, εν τέλει, δίνοντας αρνητικό σήμα. Επίσης, η μορφή της εξαναγκασμένης εκπομπής έχει την μορφή μετατόπισης Stokes, προς τα μήκη κύματος που χρειάζονται για την διέγερση από την βασική κατάσταση (94).



3. Η τρίτη συνεισφορά, η οποία επιφέρει θετικό σήμα, είναι η περαιτέρω διέγερση των ήδη διεγερμένων ηλεκτρονίων. Καθώς η pump δέσμη αλληλεπιδρά με το δείγμα, το διεγείρει με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να μεταβαίνουν σε ανώτερες ενεργειακά στάθμες. Έπειτα, η probe αλληλεπιδρά με το δείγμα, και, παρόλο που η ενέργεια που φέρει η probe δέσμη είναι τέτοια ώστε να μην αλληλεπιδρά με το δείγμα όταν αυτό βρίσκεται στην βασική του κατάσταση, σε αυτή την περίπτωση, που το δείγμα είναι διεγερμένο ήδη από την pump, υπάρχει πιθανότητα η ενέργεια της να είναι κατάλληλη για κάποια περαιτέρω διέγερση των ήδη διεγερμένων ηλεκτρονίων. Με αυτό τον τρόπο μέρος της probe ακτινοβολίας μπορεί να απορροφηθεί με αποτέλεσμα η συνολική της ένταση να μειωθεί, που θα έχει ως απόκριση αύξηση του τελικού σήματος.
4. Η τέταρτη συνεισφορά έρχεται από την απορρόφηση φωτοπροϊόντων. Κατά την διέγερση του δείγματος από την Pump δέσμη μπορούν να συμβούν κάποιες εσωτερικές αλληλεπιδράσεις οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν στην δημιουργία φωτοπροϊόντων, όπως triplet states ή καταστάσεις διαχωρισμού φορτίου, οι οποίες έχουν κάποιο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ζωής. Τέτοιου είδους καταστάσεις μπορεί να απορροφούν μέρος της probe με αποτέλεσμα αύξηση του τελικού σήματος (90) (95).

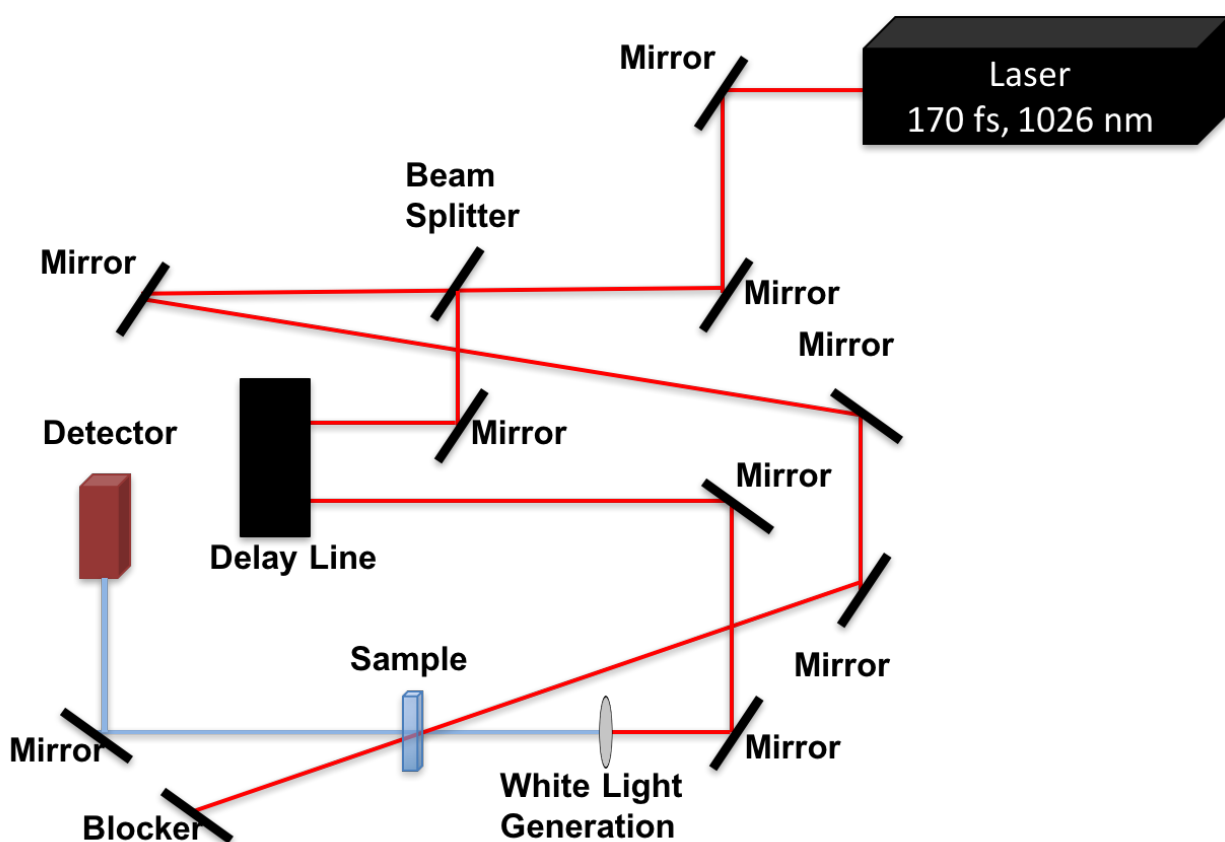


Εικόνα 11. Στις δύο εικόνες, με τον όρο Induced absorption εννοείται η διέγερση των ήδη διεγερμένων ηλεκτρονίων αλλά και η απορρόφηση φωτοπροϊόντων. Στην A εικόνα απεικονίζονται σε ενεργειακό διάγραμμα για τυχαίο μόριο οι διεργασίες από τις οποίες εξαρτάται η τελική λαμβάνουσα ένταση. Στην B εικόνα φαίνονται τα αποτελέσματα στην λαμβάνουσα ένταση των διαδικασιών αυτών. Φαίνεται ότι η διέγερση από την βασική κατάσταση αλλά και η επαγόμενη απορρόφηση, ενώ απορροφούν ακτινοβολία αποφέρουν διαφορετικό αποτέλεσμα στην ένταση, διότι απορροφούν από την pump και την probe σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Όσο για το μέγεθος της κορυφής της

εξαναγκασμένης εκπομπής και της απορρόφησης από την βασική κατάσταση είναι λογικό η δεύτερη να είναι μεγαλύτερη, αφού υπάρχουν περισσότερα ηλεκτρόνια στην βασική κατάσταση σε σχέση με μια αποδιγειρόμενη στάθμη.

### 5.1.2 Πειραματική διάταξη για Φασματοσκοπία Μεταβατικής Απορρόφησης

Η πειραματική διάταξη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την διεξαγωγή των μετρήσεων της φασματοσκοπίας μεταβατικής απορρόφησης αποτελείται από ένα Yb:KGW laser που παράγει παλμούς της τάξης των 170 fs με μήκος κύματος της τάξης των 1026nm ή με δημιουργία δεύτερης αρμονικής στα 513 nm με ρυθμό επαναληψιμότητας 1kHz. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιούνται δύο δέσμες οι οποίες οδηγούνται στο δείγμα από διαφορετικούς δρόμους. Παρακάτω απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί (Εικόνα 22).



Εικόνα 22. Στην παραπάνω εικόνα φαίνεται η πειραματική διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί (Helios) για την διεξαγωγή των μετρήσεων φασματοσκοπίας μεταβατικής απορρόφησης (96).

Κατά την είσοδο της δέσμης μέσα στην διάταξη διέρχεται από οπτικά (beamsplitter) με αποτέλεσμα να διαχωρίζεται στις επιμέρους συνιστώσες της pump και probe. Η pump δέσμη διέρχεται πρώτα από το chopper, το οποίο περιστρέφεται με μια συγκεκριμένη γωνιακή ταχύτητα, ρυθμισμένη στο μισό του ρυθμού επαναληψιμότητας της πηγής, δηλαδή στα 500Hz.

Έπειτα διέρχεται υπό γωνία στο δείγμα, έτσι ώστε αφού εξέλθει από αυτό να μην συλληχθεί. Η εναπομείνουσα ένταση της αρχικής δέσμης, που είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με την ένταση της *pump*, γίνεται η *probe*. Αρχικά, η *probe* εισέρχεται σε ένα δρόμο καθυστέρησης με μέγιστο όριο χρονικής καθυστέρησης άφιξης στο δείγμα 3,2 ns. Έπειτα η *probe* συγκεντρώνεται σε έναν κρύσταλλο ώστε να παραχθεί λευκό φως (δηλαδή να αυξηθεί το φασματικό της εύρος). Αναλόγως το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του λευκού φωτός, το φάσμα της *probe* γίνεται υπεριώδες και ορατό (UV-VIS) ή κοντινό υπέρυθρο (NIR). Σε αυτή την εργασία το φάσμα της *probe* δέσμης διευρύνθηκε από 530-1000 nm. Τέλος, η δέσμη *probe* οδηγείται στο δείγμα και κατά την έξοδο της από αυτό συλλέγεται από τον φασματογράφο (96).

Η δέσμη *pump* δεν εστειάζεται στο δείγμα, αλλά πιο πριν από αυτό, για να μην το καταστρέφει αλλά και για το διεγείρει ομοιόμορφα. Αντιθέτως, η δέσμη *probe* εστειάζεται στο δείγμα κι πρέπει να το πάχος του spot της πρέπει να είναι μικρότερο από αυτό της *pump*, έτσι ώστε κάθε σημείο του υλικού που ανιχνεύει να είναι διεγερμένο.

## 5.2 Διαφοροποίηση Χρωμοφόρου και δισδιάστατων υλικών

Εν γένει, τα πειραματικά αποτελέσματα είναι περιορισμένα, αφού μελετήθηκε ένα μόνο χρωμοφόρο σε συνδιασμό με τέσσερα δισδιάστατα υλικά. Μια πιο αναλυτική διαδικασία θα περιλάμβανε την μελέτη της απόσβεσης του φθορισμού της Ροδαμίνης χρησιμοποιώντας περισσότερα δισδιάστατα υλικά, τέτοια ώστε το ενεργειακό τους χάσμα να είναι αρκετά διαφοροποιημένο, είτε μικρότερο από το έργο ιονισμού της Ροδαμίνης (όπως τα GO, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) είτε με ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο από το έργο ιονισμού της (όπως το BN). Επίσης για να διευρυνθούν, αλλά ίσως και να γενηκευθούν οι πειραματικές μελέτες, είναι αναγκαία η μελέτη της απόσβεσης του φθορισμού και άλλων χρωμοφόρων ουσιών, πέρα της Ροδαμίνης 6G. Διαφορετικά χρωμοφόρα επιφέρουν διαφορετικά έργα ιονισμού, δομή στον χώρο, υβριδισμό, αλλά ίσως και διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με δισδιάστατα υλικά.



## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Graphene. *wikipedia*. [Online] 8 22, 17. <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
2. *Single layer MoS2 transistors*. **B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio<sup>1</sup>, V. Giacometti and A. Kis**. 2011, *nature nanotechnology*, p. 5.
3. *Optical Identifications of single and a few layer MoS2 sheets*. **Hai Li, Gang Lu, Zongyou Yin, Qiyuan He, Hong Li, Qing Zhang, and Hua Zhang**. 2012, *Small*, p. 5.
4. *Synthesis and Optical Properties of Large-Area Single-Crystalline 2D Semiconductor WS<sub>2</sub> Monolayer from Chemical Vapor Deposition*. **Chunxiao Cong, Jingzhi Shang , Xing Wu , Bingchen Cao , Namphung Peimyoo , Caiyu Qiu ,.** 2014, *Advanced optic materials*, p. 6.
5. *Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*. **Xiao Huang, Zongyou Yin , Shixin Wu , Xiaoying Qi , Qiyuan He , Qichun Zhang ,.** 2011, *Small*, p. 27.
6. *Fabrication of Single- and Multilayer MoS2 Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room*. **H Li, ZY Yin, QY He, X Huang, G Lu, DWH Fam, AIY Tok, Q Zhang, H Zhang,.** 2011, *Small*, p. 5.
7. *Synthesis, properties and potential applications of*. **Sang A Han, Ravi Bhatia and Sang-Woo Kim**. 2015, *Nano convergence*, p. 14.
8. *Exfoliated MoS2 Nanocomposite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries*. **Jie Xiao, Daiwon Choi, Lelia Cosimbescu, Phillip Koech,.** 2010, American Chemical Society.
9. *Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications*. **Dan Guo, Guoxin Xie and Jianbin Luo**. 2014, *Journal of Physics D: Applied Physics*, p. 26.
10. WikiGeim. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Andre\\_Geim](https://en.wikipedia.org/wiki/Andre_Geim).
11. **Clark, Jim**. THE GENERAL FEATURES OF TRANSITION METAL CHEMISTRY. *chemguide*. [Online] 2003. <http://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/features.html>.
12. Rhodamine 6G. *wikipedia*. [Online] 8 23, 17. [https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine\\_6G](https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine_6G).
13. earthops.org. [Online] <http://earthops.org/lasers/r6g.htm>.
14. **Duynes, Katherine A. Willets and Richard P. Van**. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *The annual Review of Physical Chemistry*. 2006.

15. *Interactions of fluorescence dyes with 2d nanosheets*. **M.Sygetou, E.Serpetzoglou, E.Kimakis, E.Strakatis**.
16. graphenea. [Online] <https://www.graphenea.com/pages/graphene-properties#.Wc14I2hL9PY>.
17. *Molecular Doping of Graphene*. **T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin,** 2008, nanoletters, p. 5.
18. *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. **Da Chen, Hongbin Feng, and Jinghong Li**. Chemical Reviews, p. 27.
19. *Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage*. **Zhong-Shuai Wua, Guangmin Zhoua, Li-Chang Yina, Wencai Ren Feng Lia and Hui-Ming Cheng**. 2011, Elsevier, p. 25.
20. samaterials. [Online] <https://samaterials.wordpress.com/2014/03/27/advantages-and-disadvantages-of-graphene/>.
21. *Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction*. **Zhi Yang, Zhen Yao, Guifa Li, Guoyong Fang, Huagui Nie, Zheng Liu, Xuemei Zhou, Xi'an Chen, and Shaoming Huang**. 2012, ascnano, p. 7.
22. graphene-info. [Online] <https://www.graphene-info.com/graphene-oxide>.
23. *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, Applications*. **Yanwu Zhu, Shanthi Murali , Weiwei Cai , Xuesong Li , Ji Won Suk , Jeffrey R. Potts , Rodney Ruoff**. 2010, Advanced materials, p. 19.
24. *The chemistry of graphene oxide*. **Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher, W. Bielawski Rodney, S. Ruof**. 2010, The Royal Society of Chemistry, p. 13.
25. *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide*. **Cristina Gomez-Navarro, Jannik C. Meyer, Ravi S. Sundaram, Andrey Chuvilin, Simon Kurasch, Marko Burghard, Klaus Kern, and Ute Kaiser**. 2010, nanoletters, p. 5.
26. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. **Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, Kevin A. Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T. Nguyen, Rodney S. Ruoff**. 2007, Elsevier, p. 8.
27. reaserchagate. [Online] [https://www.researchgate.net/figure/276394214\\_fig2\\_Figure-3-Molecular-structure-of-i-graphene-ii-graphene-oxide-Graphene-exhibits-a](https://www.researchgate.net/figure/276394214_fig2_Figure-3-Molecular-structure-of-i-graphene-ii-graphene-oxide-Graphene-exhibits-a).
28. wikipediaMo. [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum>.
29. *Phase Transformation of Molybdenum Carbide in Carburization of MoS2 Studied by in-situ Environmental TEM* . **Jian Chen, Qiang Wei, Jinwen Chen**. 2015, Microscopy Society of America, p. 2.
30. **Barbalace, Kenneth L.** enviromentalchemistry.com. *enviromentalchemistry*. [Online] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/S.html>.

31. wikipediaS. [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur>.
32. **Barbalace, Kenneth L.** Periodic Table of Elements. *environmentalchemistry*. [Online] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Mo.html>.
33. **Cetnarowski, Greg.** *Structure and properties of Molybdenum Disulfide-based inclusion materials*. s.l. : Simon Fraser University, 200.
34. *Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>*. **Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, and Andras Kis.** 2011, *acsnano*, p. 7.
35. wikipedia. *Molybdenum disulfide*. [Online] 7 14, 2017. [https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum\\_disulfide](https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_disulfide).
36. *MoS<sub>2</sub> as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water*. **Hu, Bing Han Yun Hang.** 2016.
37. **Glisenti, Alessandra Tocchetto and Antonella.** *Study of the Interaction between Simple Molecules and W-Sn-Based Oxide Catalysts. 1. The Case of WO<sub>3</sub> Powders*. Padova, Italy : University of Padova, 2000.
38. international tungsten industry association. [Online] <http://www.itia.info/catalysts.html>.
39. *Detection of liquid petroleum gas using mixed nanosized tungsten oxide-based thick-film semiconductor sensor*. **G.N. Chaudhari, A.M. Bende, A.B. Bodade, S.S. Patil, S.V. Manorama.** 2006, Elsevier, p. 5.
40. *Tungsten alloys as radiation protection materials*. **S. Kobayashi, N. Hosoda, R. Takashimab.** 1997, Elsevier, p. 5.
41. wikipedia. *Tungsten*. [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten>.
42. *Application of Fine Grained Tungsten Carbide Based Cemented Carbides*. **J.Prakash, Leo.** 1995, Elsevier, p. 8.
43. **kenneth, barbalace L.** *environmentalchemistryW*. [Online] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/W.html>.
44. *First-principles study of the structural and electronic properties of MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>-MoTe<sub>2</sub> monolayer heterostructures*. **Qianwen Wang, Ping Wu, Gengyu Cao and Min Huang.** 2013, *JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS*, p. 8.
45. WikipediaB. [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Boron>.
46. *Effect of Boron on the Tensile Properties of B<sub>2</sub>FeAl*. **VEDULA, M.A CRIMP and K>.** 1985, *Materials Science and Engineering*, p. 8.

47. *Compressive Strength of Boron-Epoxy Composites*. **June, John R. Lager and Reid R.** 1969, Journal of Composite Materials, p. 10.
48. The Royal Society of Chemistry. [Online] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/5/boron>.
49. **barbalace, Kenneth L.** enviromentalchemistry. *enviromentalchemistry*. [Online] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/B.html>.
50. WikipediaN. [Online] <https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrogen>.
51. **barbalace, Kenneth L.** enviromentalchemistryN. *enviromentalchemistryN*. [Online] <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/N.html>.
52. *Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites*. **Wenyng Zhou, Shuhua Qi, Qunli An, Hongzhen Zhao, Nailiang Liu.** 2007, Elsevier, p. 11.
53. accuratus. [Online] <http://accuratus.com/boron.html>.
54. *Electrical properties and thermal stability of ion beam deposited BN films*. **c. Ronning, E. Dreher, I-L Felderrmann, M. Gross, M. Sebastian, H. Hofsass.** 1997, Elsevier, p. 6.
55. *Structural and electronic properties of h-BN*. **Lei Liu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen.** 2003, The American Physical Society, p. 8.
56. *Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-<sup>®</sup>lled polybenzoxazine*. **Hatsuo Ishida, Sarawut Rimdusit.** 1998, Elsevier, p. 10.
57. wikipediaBN. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Boron\\_nitride#Hexagonal\\_BN](https://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride#Hexagonal_BN).
58. *Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage*. **Weiwei Lei, Hui Zhang, Ying Wu, Bao Zhang, Dan Liu, Si Qin, Zongwen Liu, Limin Liu, Yanming Ma, Ying Chen.** 2014, Elsevier, p. 6.
59. subtech. [Online] [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron\\_nitride\\_as\\_solid\\_lubricant](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=boron_nitride_as_solid_lubricant).
60. **Chemistry, W. Locke and the ICSTM Department of.** Introduction to Molecular orbital theory. [Online] [http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/mo\\_theory/](http://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/mo_theory/).
61. **California, University of.** [Online] [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/Organic\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_with\\_a\\_Biological\\_Emphasis\\_\(Soderberg\)/Chapter\\_04%3A\\_Structure\\_Determination\\_I/4.4%3A\\_Ultraviolet\\_and\\_visible\\_spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Organic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Organic_Chemistry_with_a_Biological_Emphasis_(Soderberg)/Chapter_04%3A_Structure_Determination_I/4.4%3A_Ultraviolet_and_visible_spectroscopy).
62. chemistry.msu.edu. [Online] <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>.



63. Sheffield hallam uni. [Online]  
<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>.
64. WikipediaR. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Bathochromic\\_shift](https://en.wikipedia.org/wiki/Bathochromic_shift).
65. WikipediaB. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Hypsochromic\\_shift](https://en.wikipedia.org/wiki/Hypsochromic_shift).
66. slideshare. [Online] <https://www.slideshare.net/Santachem/uv-visible-spectroscopy>.
67. **Buschmann, Hartmut K. Lichtenthaler and Claus.** *Chlorophylls and Carotenoids: Measurement and Characterization by UV-VIS Spectroscopy*. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2001.
68. *Purity characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer by UV-vis spectroscopy.* **Yanxiang Li, Rachael A. VanHouten, Andrew E. Brink, James E. McGrath.** 2008, Elsevier, p. 6.
69. *Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy.* **Wachs, Elizabeth I. Ross-Medgaarden and Israel E.** 2007, American Chemical Society, p. 11.
70. *Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra.* **Wolfgang Haiss, Nguyen T. K. Thanh, Jenny Aveyard, and David G. Fernig.** 2007, Analytical Chemistry, p. 7.
71. pharमतutor. [Online] <http://www.pharमतutor.org/pharma-analysis/analytical-aspects-of-uv-visible-spectroscopy/applications.html>.
72. olympusmicro. [Online] <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/index.html>.
73. **McEwen, Jordan.** chem.libretexts.org. [Online]  
[https://chem.libretexts.org/Core/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry/Spectroscopy/Electronic\\_Spectroscopy/Jablonski\\_diagram](https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Jablonski_diagram).
74. **Miller, Hans H. Jaffe and Albert L.** *The Fates of Electronic Excitation Energy*. Ohio : University of Cincinnati, 1966.
75. **Mombourquette, Michael.** Quora. [Online] <https://www.quora.com/If-electrons-emit-photons-when-accelerated-shouldn%E2%80%99t-objects-emit-light-when-we-push-them-There-are-a-lot-of-electrons-in-there#!n=12>.
76. **Dynamics, Dantec.** Dantec Dynamics. [Online] 2017. <https://www.dantecdynamics.com/solutions-for-combustion-lif-applications>.
77. *Laser Induced Fluorescence Spectroscopy from Native Cancerous and Normal Tissue.* **ROBE R. ALFANO, DARAYASH B, TATA, JULIUS CORDERO, PHILIP TOMASHEFSKY, FRANK W. LONGO, AND MICHELE A. ALFANO.** 1984, JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, p. 5.

78. *Applications of a laser-induced fluorescence spectroscopy sensor in aquatic systems*. **T. Baumann, S. Haaszio, R. Niessner**. 2000, Elsevier, p. 8.
79. readingrat. [Online] <http://readingrat.net/schematic-of-spectrophotometer/>.
80. **Kinsey, James L.** *LASER-INDUCED FLUORESCENCE*. s.l. : University of Illinois, 1977.
81. Sigmaaldrich. [Online] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>.
82. **Mueller, Joachim**. Static and dynamic quenching, FRET, efficiency, transfer rate, overlap integral, orientation factor. *Fluorescence Workshop*. 10 8, 2006.
83. *How Graphene Oxide Quenches Fluorescence of Rhodamine 6G*. **Kai-li Fana, Zhen-kun Guoa Zhi-gang Geng Jing Ge Shen-long Jiang Jia-hua Hu Qun Zhang**. 2013, Chinese Physical Society, p. 7.
84. Photochemistry. [Online] <https://photochemistry.wordpress.com/2009/10/30/quenching-mechanisms/>.
85. wikilectures. [Online] [http://www.wikilectures.eu/index.php/Fluorescence\\_quenching](http://www.wikilectures.eu/index.php/Fluorescence_quenching).
86. *Laser induced fluorescence spectroscopy of various carbon nanostructures (GO, G and nanodiamond) in Rd6G solution*. **A. Bavali, P. Parvin, S. Z. Mortazavi, and S. S. Nourazar**. 2015, Biomedical Optics Express, p. 15.
87. *Raman Enhancement Effect on Two-Dimensional Layered Materials: Graphene, h-BN and MoS<sub>2</sub>*. **Xi Ling, Wenjing Fang, Yi-Hsien Lee, Paulo T. Araujo, Xu Zhang, Joaquin F. Rodriguez-Nieva, Yuxuan Lin, Jin Zhang, Jing Kong, and Mildred S. Dresselhaus**. 2014, NanoLetters, p. 8.
88. wikipediaTAS. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Time-resolved\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Time-resolved_spectroscopy).
89. **Dorow, Chelsey**. *An Introduction to the Technique and Applications of Pump-Probe Spectroscopy*.
90. NCBI. [Online] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2744833/>.
91. National Tsing Hua University. [Online] <http://life.nthu.edu.tw/~labcjw/BioPhyChem/Spectroscopy/beerslaw.htm>.
92. WikipediaSE. [Online] [https://en.wikipedia.org/wiki/Stimulated\\_emission](https://en.wikipedia.org/wiki/Stimulated_emission).
93. University of Winnipeg. [Online] [http://theory.uwinnipeg.ca/mod\\_tech/node153.html](http://theory.uwinnipeg.ca/mod_tech/node153.html).
94. *Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems*. **Rudi Berera, Rienk van Grondelle, John T. M. Kennis**. 2009, Springer, p. 14.
95. *Dynamics of photogenerated holes in nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes for water oxidation probed by transient absorption spectroscopy*. **Stephanie R. Pendlebury a, Monica Barroso , Alexander J. Cowan,**

**Kevin Sivula, Junwang Tang, Michael Grätzel, David Klug, and James R. Durrant.** 2011, Royal society of chemistry, p. 6.

96. **Newport.**

97. *Macroscopic Graphene Membranes and.* **Tim J. Booth, Peter Blake, Rahul R. Nair, Da Jiang, Ernie W. Hill,** 2008, nanoletters, p. 5.

98. <http://www.chem.ucla.edu>. [Online] [http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv\\_vis\\_tetracyclone.html.html](http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html).