**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΟΠΤΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΕΡΙΣΤΟΥΔΗ

Χημικός

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Α. Βάινος

Αθήνα 2009

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΦΩΤΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ
ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΟΠΤΙΚΟΥΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΕΡΙΣΤΟΥΔΗ

Χημικός

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Α. Βάινος

Αθήνα 2009

Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή

Δ. Ι. ΦΩΤΕΙΝΟΣ

Καθηγητής

Ν. Α. ΒΑΪΝΟΣ

Αναπλ. Καθηγητής

Α. ΠΙΣΠΑΣ

Ερευνητής Γ΄

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

Δ. Ι. ΦΩΤΕΙΝΟΣ

Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Σ. ΚΟΥΡΗΣ

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ν. Α. ΒΑΪΝΟΣ

Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ι. ΚΟΥΤΣΕΛΑΣ

Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Α. ΠΙΣΠΑΣ

Ερευνητής Γ΄, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα

Ερευνών

Α. ΒΑΝΑΚΑΡΑΣ

Επικ. Καθηγητής, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Χ. ΤΟΠΡΑΚΤΣΙΟΓΛΟΥ

Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και η μελέτη υβριδικών υλικών, τα οποία αποτελούνται από νανοσωματίδια εγκλωβισμένα σε οργανικές και ανόργανες μήτρες. Τα υλικά που συντέθηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει μεταλλικά νανοσωματίδια Au και Ag εγκλωβισμένα σε πολυμερικές μήτρες, ενώ η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει νανοσωματίδια Au, Ag και NiCl_2 σε ανόργανες μήτρες. Η εργασία επικεντρώθηκε στην σύνθεση και την φασματοσκοπική μελέτη των υλικών χρησιμοποιώντας όλες τις διαθέσιμες τεχνικές δομικού χαρακτηρισμού των υλικών. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων και της χημειο-οπτικής ενεργότητας των υλικών. Επίσης, μελετήθηκε η βιοσυμβατότητα των υλικών στις περιπτώσεις που αυτό ήταν δυνατό.

Αναλυτικότερα, στο μεγαλύτερο κομμάτι της εργασίας αυτής περιγράφεται η *in situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων Au και Ag στον πυρήνα και στην κορώνα δισυσταδικών συμπολυμερών καθώς και τυχαίων συμπολυμερών. Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα: αρχικά για την διαλυτοποίηση του αμφίφιλου συμπολυμερούς επιλέγεται εκλεκτικός διαλύτης ως προς την μία συστάδα του, ώστε να σχηματιστούν μικρήλια αποτελούμενα από ένα συμπαγή πυρήνα και μια διαλυτή κορώνα. Στην συνέχεια, προστίθεται το άλας του μετάλλου στο διάλυμα του συμπολυμερούς με αποτέλεσμα είτε την εισροή του στον πυρήνα, είτε την συναρμογή του μεταλλικού ιόντος με την κορώνα ανάλογα με την χημική συνάφεια που φέρει η κάθε συστάδα ως προς το μέταλλο. Τέλος, ακολουθεί η αναγωγή του μεταλλικών ιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια είτε προσθέτοντας κάποιο αναγωγικό μέσο, είτε από το ίδιο το συμπολυμερές που περιβάλλει τα μεταλλικά ιόντα.

Η δεύτερη κατηγορία υλικών αφορά στην σύνθεση νανοσωματιδίων Au, Ag και NiCl_2 σε ανόργανες μήτρες. Σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκαν πρόδρομες ενώσεις SiO_2 και TiO_2 , οι οποίες αναμίχθηκαν με το άλας των μετάλλων ακολουθώντας την μέθοδο sol-gel ώστε να σχηματιστούν νανοσωματίδια. Μελετήθηκε η επίδραση των πειραματικών παραμέτρων, όπως η θέρμανση και η γήρανση, στο μέγεθος και τον βαθμό συσσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς επίσης και στο πορώδες του τελικού υλικού. Από τα

διαλύματα που προέκυψαν, σχηματίστηκαν λεπτά υμένια με την μέθοδο του spin-coating, τα οποία στην συνέχεια θερμάνθηκαν σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικές ομάδες και να σταθεροποιηθεί το τελικό υλικό.

Μέρος των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν μελετήθηκαν ως προς την μη-γραμμική τους απόκριση χρησιμοποιώντας τις τεχνικές ΟΚΕ και Z-scan. Όπως προέκυψε από τις μετρήσεις τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μη-γραμμικότητα, η οποία εξαρτάται άμεσα τόσο από την αναλογία μετάλλου ως προς το συμπολυμερές αλλά και από την σύσταση του ίδιου του συμπολυμερούς.

Τα νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν αξιολογήθηκαν επίσης ως ενεργά υλικά σε πιθανούς φωτονικούς αισθητήρες. Παρατηρήθηκε ότι παρουσία ατμών μεθανόλης και αμμωνίας, συνέβαιναν μορφολογικές αλλαγές στην επιφάνεια των υλικών. Οι αλλαγές αυτές, οι οποίες καταγράφονται ως μεταβολές της διαδιδόμενης δέσμης σε σχέση με την δέσμη αναφοράς, είναι αντιστρεπτές.

Τέλος, στις περιπτώσεις που τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν παρουσίαζαν βιοσυμβατότητα, ελέγχθηκε η ικανότητα συναρμογή τους με μόρια πρωτεϊνών και DNA και διερευνήθηκε η πιθανή εφαρμογή τους σε συστήματα βιολογικών παραγόντων.

Abstract

In the present study the synthesis of hybrid materials consisting of metal nanoparticles incorporated into organic and inorganic matrices is presented. The synthesized materials can be divided into two categories; the first one consists of Au and Ag nanoparticles incorporated into polymeric matrices, while the second one consists of Au, Ag and NiCl_2 nanoparticles incorporated into inorganic matrices. The thesis was focused on the synthesis and the spectroscopic study of these materials. Meanwhile, the optical and photonic properties of these materials were exploited. Moreover, the biological applications of the synthesized hybrid materials were investigated.

In more detail, the larger part of this work focuses on the in situ synthesis of Au and Ag nanoparticles either inside the core or on the corona of di- and triblock copolymers and random copolymers. More specifically, the synthesis protocol requires three steps. First, the proper solvent must be chosen, which should be selective for one of the blocks of the amphiphilic copolymer, in order for micelles to be formed, consisting of a dense core and a solubilized corona. Then the metal precursor is added, which is preferentially dissolved into the core or is coordinated on the periphery of the corona block, depending on the chemical affinity that each block displays toward the metal compound. Finally, the metal ions are reduced in metal nanoparticles either by the addition of a reducing agent or by the coordinating block of the copolymer.

The second category of the materials involves the synthesis of Au, Ag and NiCl_2 nanoparticles inside inorganic matrices such as SiO_2 and TiO_2 . Solutions containing SiO_2 and TiO_2 precursors were mixed with metal salts and the standard sol-gel methods were followed for the in situ synthesis of the hybrid materials. Thermal treatment and ageing were the two main parameters that influenced the size and the degree of aggregation of the metal nanoparticles, as well as the porosity of the final material.

The non-linear optical properties of the synthesized hybrid materials were studied using the OKE and Z-scan techniques. All the materials studied displayed nonlinear refraction which was proportional to the ratio between the metal

nanoparticles and the polymer. The composition of the block copolymer itself played also an important role.

The hybrid nano materials were also evaluated as active components in potential photonic sensors. In the presence of methanol and ammonia, morphological changes on the surface of the materials were noticed. These changes were recorded as a signal modulation in respect to the reference signal.

Finally, some of the synthesized hybrid materials displayed biocompatibility and their ability to coordinate with proteins and DNA molecules was examined, toward their utilization in bioanalytical devices.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, με χρηματοδότηση της γενικής γραμματείας έρευνας και τεχνολογίας μέσω του ΠΕΝΕΔ ΝΥΒΡΙΦΩΣ (03ΕΔ888).

Ξεκινώντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιστημονικό μου υπεύθυνο και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Δρ. Νίκο Βάινο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του πανεπιστημίου Πατρών, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθόλη την διάρκεια εκπόνησης του διδακτορικού.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον ερευνητή Γ΄ του ΙΘΦΧ και μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Δρ. Στέργιο Πίσπα, για την πολύ καλή συνεργασία στον τομέα των πολυμερών και για την παραχώρηση των συμπολυμερών κατά συστάδες. Η καθοδήγησή του υπήρξε πολύτιμη και το μεγαλύτερο κομμάτι αυτής της εργασίας οφείλεται στην βοήθεια του. Τον ευχαριστώ πολύ για την συμπαράσταση και γιατί πραγματικά πίστεψε στις δυνατότητές μου.

Ευχαριστώ επίσης, τον Δρ. Γιώργο Μούσδη, ερευνητή Β΄ του ΙΘΦΧ για την συνεργασία και την βοήθεια στον τομέα των sol-gel. Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή του τμήματος Φυσικής του πανεπιστημίου Πατρών Δρ. Στέλιο Κουρή και τον Δρ. Κώστα Ηλιόπουλο για τις μετρήσεις των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των υλικών και για την πολύ καλή συνεργασία. Επίσης ευχαριστώ τους υποψήφιους διδάκτορες Λουκά Αθανασέκο και Μίλτο Βασιλειάδη για τις μετρήσεις χημειο-οπτικής απόκρισης των υλικών και για τα ταξίδια στην Πάτρα. Ευχαριστώ θερμά την Δρ. Μαρία Βαμβακάκη για τις μετρήσεις TEM και τον Δρ. Βαγγέλη Καρούτσο για τις μετρήσεις AFM.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω και στον καθηγητή του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του πανεπιστημίου Πατρών, Δρ. Δημήτρη Φωτεινό, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθώς και σε όλα τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για όλες τις χρήσιμες προτάσεις και τις διορθώσεις που μου πρότειναν.

Ευχαριστώ θερμά όλο το προσωπικό του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του ΕΙΕ, ερευνητές και μη, για την συνεργασία. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Στράτο Καμίτσο, διευθυντή του ΙΘΦΧ, τον Δρ.

Γιώργο Παπαβασιλείου για την ενδιαφέρουσα βιβλιογραφία με την οποία με τροφοδοτούσε καθώς και τους Δρ. Γιώργο Χρυσικό και Δρ. Βασίλη Γκιώνη, οι οποίοι μου εξήγησαν ότι δεν καταλάβαινα στην φασματοσκοπία IR.

Τα τρία χρόνια παραμονής μου στο ΙΘΦΧ περάσανε ευχάριστα καθώς όλα τα παιδιά γίναμε μια μεγάλη παρέα. Θέλω να ευχαριστήσω την Γεωργία, τον Γιάννη, τον Γιώργο Α., τον Γιώργο Ρ., τον Γρηγόρη, την Ειρήνη, την Ελένη, την Ελίζαμπεθ, τον Κλεομένη, την Λεωνή, τον Λουκά, την Μαρία, τον Marc, τον Μίλτο, τον Νίκο Κ., τον Νίκο Μ., τον Σόλωνα και τον Χρήστο για την παρέα καθημερινά στο εργαστήριο αλλά και για τα επιτυχημένα soirées. Ευχαριστώ επίσης, τους φίλους μου Θόδωρα, Μαρία και Έλενα για την συμπαράσταση.

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή του τμήματος Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης Δρ. Θανάση Κουτσολέλο γιατί υπήρξε πολύτιμος δάσκαλος και καθοδηγητής μου στην αρχή της θητείας μου σαν χημικός.

Θα ήθελα ακόμα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Νίκο, για την κατανόηση και την συμπαράσταση. Μαζί τα καταφέραμε και οι δύο.

Για το τέλος άφησα τους πιο σημαντικούς ανθρώπους στη ζωή μου. Ευχαριστώ με όλη μου την δύναμη τους γονείς μου, Νίκο και Σταματία, και την αδελφή μου, Ντορίτα. Χωρίς την δική τους ηθική και οικονομική βοήθεια τίποτα δεν θα είχε γίνει. Τους ευχαριστώ γιατί πιστεύουν σε μένα, με στηρίζουν σε κάθε μου βήμα και βρίσκονται πάντα δίπλα μου ανεξάρτητα από τα χιλιόμετρα που μας χωρίζουν. Αυτή η εργασία είναι αφιερωμένη σε εκείνους.

Περιεχόμενα

A. Πρόλογος	1
B. Εισαγωγή	3
1. Υβριδικά υλικά	3
2. Μεταλλικά νανοσωματίδια	3
2.1 Νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs)	5
2.2 Νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs)	7
3. Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια	8
3.1 Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβισμένα στον πυρήνα συμπολυμερών κατά συστάδες	8
3.2 Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια συναρμοσμένα στην κορώνα συμπολυμερών κατά συστάδες	15
3.3 Υβριδικά πολυμερικά υλικά αποτελούμενα από διμεταλλικά νανοσωματίδια	22
4. Νανοςύνθετα υλικά αποτελούμενα από ανόργανες μήτρες και νανοσωματίδια	24
5. Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες	29
6. Τεχνολογία αισθητήρων αερίων, από την πλευρά των υλικών	31
7. Τεχνικές σύνθεσης	34
7.1 Ανιοντικός πολυμερισμός	34
7.2 Ριζικός Πολυμερισμός	35
7.3 Μέθοδος Sol-Gel	35
8. Τεχνικές χαρακτηρισμού	37
8.1 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering-DLS)	37
8.2 Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ -potential)	38
8.3 Φασματοσκοπία ορατού (UV-vis)	39
8.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (ATR-IR)	40
8.1.1 Τεχνική αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR)	42
8.5 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	44
8.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)	45
Γ. Σύνθεση υλικών	47
9. Σύνθεση υβριδικών πολυμερικών υλικών	47

9.1	In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικκηλίων συμπολυμερών	47
9.1.1	In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες	49
9.1.1.1	In situ σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικκηλίων πολυ(ισοπρενίου-b-ακρυλικού οξέως)	49
9.1.1.2	In situ σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικκηλίων πολυ(στυρενίου-b-2βινυλοπυριδίνης)	50
9.1.2.1	In situ σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικκηλίων πολύ(στυρενίου-r-2βινυλοπυριδίνης) (PS-r-P2VP)	52
9.1.2.2	Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικκηλίων πολυ(μεθακρυλικού οξέος-r-μεθακρυλο-ολιγοαιθυλενογλυκόλης)	53
9.2	In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες	54
9.2.1	In situ σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα μικκηλίων του μετά νατρίου άλας πολυ(σουλφαμινο-καρβοξυλο-ισοπρένιο-b-τριοταγής βουτυλοστυρένιο) (BS-SCI) συμπολυμερούς κατά συστάδες	55
9.2.2	In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα μικκηλίων του τρισυσταδικού συμπολυμερούς πολυ(μεθακρυλικό οξύ-b-στυρένιο-b-μεθακρυλικό οξύ) (MA-S-MA)	56
9.3	Προσρόφηση του συμπολυμερούς κατά συστάδες Q-N-PHOS-PEO στην επιφάνεια νανοσωματιδίων χρυσού	57
10.	Χαρακτηρισμός των πολυμερικών υλικών	59
11.	Σύνθεση νανοςύνθετων υβριδικών υλικών αποτελούμενων από ανόργανες μήτρες και ανόργανα σωματίδια	61
11.1	Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) με νανοσωματίδια Ag	62
11.2	Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) με νανοσωματίδια Au	62
11.3	Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) με χλωριούχο νικέλιο (NiCl_2)	63
11.4	Λεπτά υμένια οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με νανοσωματίδια Au ή Ag ..	63
12.	Χαρακτηρισμός νανοςύνθετων υβριδικών υλικών αποτελούμενων από ανόργανες μήτρες και ανόργανα νανοσωματίδια	64

Δ. Αποτελέσματα	65
13 Φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός υβριδικών πολυμερικών υλικών	65
13.1 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος PI-b-PAA/Au και Ag	65
13.2 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος PS-b-P2VP/Au ή Ag	80
13.3 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος PS-r-P2VP/Au	91
13.4 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος MAA-MPEG/Au ή Ag	95
13.5 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος BS-SCI/Au	102
13.6 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος MA-S-MA/Au	114
13.7 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος Q-N-PHOS-PEO/Au	123
14 Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών εγκλωβισμένων σε ανόργανες μήτρες	130
14.1 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος TEOS/Au ή Ag	130
14.2 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος APTMOS/Au ή Ag	135
14.3 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος SiO ₂ /NiCl ₂	137
14.4 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος TiO ₂ /Au ή Ag	140
Ε. Εφαρμογές των νανοσύνθετων υβριδικών υλικών	145
15.1 Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες υβριδικών υλικών	145
15.1.1 Μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων, υπό την μορφή διαλυμάτων	149
15.2 Φωτονικοί αισθητήρες	155
15.2.1 Αισθητήρας βασισμένος στο υβριδικό υλικό PS-b-P2VP/Au	156
15.2.2 Αισθητήρας βασισμένος στο υβριδικό υλικό SiO ₂ /NiCl ₂	158
15.3 Βιοεφαρμογές	162
15.3.1 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού BS-SCI/Au συμπλεγμένου με μόρια λυσοζύμης	162

15.3.2	Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au συμπλεγμένου με μόρια DNA	166
ΣΤ.	Συμπεράσματα.....	172
Ζ.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ	177
Η.	Βιβλιογραφία	181

Α. Πρόλογος

Η διδακτορική διατριβή που ακολουθεί ασχολείται με τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη υβριδικών υλικών, τα οποία αποτελούνται από οργανικές και ανόργανες μήτρες, εμπλουτισμένες με ανόργανα μεταλλικά νανοσωματίδια. Τα υβριδικά υλικά αποτελούν τεράστιο αντικείμενο έρευνας, καθώς ο συνδυασμός διαφορετικών υλικών αποτελεί ταυτόχρονα και συνδυασμό των ιδιοτήτων τους, με αποτέλεσμα την σύνθεση προηγμένων υλικών με πολλές εφαρμογές. Τέτοια υλικά βρίσκουν ήδη εφαρμογές σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις, στον συνεχώς αναπτυσσόμενο τομέα των φωτονικών αισθητήρων, αλλά και σε πλήθος βιοτεχνολογικών εφαρμογών.

Στόχος της διατριβής, ήταν ο σχεδιασμός, η σύνθεση και ο δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός κατάλληλων υβριδικών δομών βασισμένων σε οργανικά πολυμερή και ανόργανα πολυμερικά οξείδια, εμβολιασμένα με ανόργανα και μεταλλικά νανοσωματίδια, τα οποία στη συνέχεια να αποτελέσουν ενεργά ή παθητικά συστατικά διατάξεων φωτονικών αισθητήρων αερίων.

Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν δύο κατηγορίες υλικών. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει συμπολυμερή κατά συστάδες αλλά και τυχαία συμπολυμερή με νανοσωματίδια χρυσού (Au) και αργύρου (Ag), ενώ η δεύτερη κατηγορία υλικών περιλαμβάνει ανόργανες μήτρες οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και του τιτανίου (TiO_2) εμπλουτισμένες με νανοσωματίδια χρυσού (Au), αργύρου (Ag) και χλωριούχου νικελίου (NiCl_2).

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, γίνεται αναφορά σε εργασίες που αφορούν συστήματα παρόμοια με αυτά που μελετήθηκαν. Αρχικά δίνονται πληροφορίες σχετικά με την σύνθεση και την δομή των μεταλλικών νανοσωματιδίων, ενώ ακολουθεί παρουσίαση εργασιών από την διεθνή βιβλιογραφία που αναφέρονται σε σχετικά υβριδικά υλικά. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η τεχνολογία των αισθητήρων και οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται. Ακολουθεί αναφορά στις μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν τα υβριδικά υλικά και συγκεκριμένα αυτά που αποτελούνται από συμπολυμερή κατά συστάδες με μεταλλικά νανοσωματίδια. Τέλος, το κεφάλαιο της βιβλιογραφικής ανασκόπησης καταλήγει με σύντομη παρουσίαση των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση και τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υλικών που αναπτύχθηκαν.

Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι πειραματικές λεπτομέρειες σύνθεσης και μελέτης των υβριδικών υλικών. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι δομικές αναλύσεις των υλικών. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν με την βοήθεια όλων των διαθέσιμων τεχνικών, όπως φασματοσκοπία, μικροσκοπία και οπτικές μέθοδοι και γίνεται προσπάθεια εξαγωγής συμπερασμάτων σε συνάρτηση με την διεθνή βιβλιογραφία.

Το κεφάλαιο που ακολουθεί εστιάζει σε εφαρμογές των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν. Κάποια από αυτά δοκιμάστηκαν με κατάλληλες διατάξεις ως προς την χημειο-οπτική τους απόκριση, ενώ σε κάποια άλλα έγινε μελέτη των μη γραμμικών οπτικών τους ιδιοτήτων. Τέλος, καθώς κάποια από τα υβριδικά υλικά που συντέθηκαν ήταν βιοσυμβατά, μελετήθηκε η ικανότητα εφαρμογής τους σε βιολογικά συστήματα.

Κλείνοντας την εργασία αυτή, παρουσιάζονται τα γενικά συμπεράσματα τα οποία εξήχθησαν σχετικά με την δομή και τις ιδιότητες των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν. Τέλος σε παράρτημα, αναφέρονται όλες οι δημοσιεύσεις, οι οποίες έχουν ήδη δημοσιευτεί ή έχουν σταλεί προς δημοσίευση σε έγκριτα διεθνή περιοδικά, καθώς και οι παρουσιάσεις σε συνέδρια, που προέκυψαν από την συγκεκριμένη εργασία.

B. Εισαγωγή

1. Υβριδικά υλικά

Τα υβριδικά υλικά, τα οποία αποτελούνται από οργανικές και ανόργανες μήτρες στις οποίες εμβαπτίζονται μεταλλικά και ανόργανα νανοσωματίδια, παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερες ιδιότητες. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων της οργανικής ή ανόργανης μήτρας, με εκείνες των νανοσωματιδίων, οδηγεί στην σύνθεση προηγμένων υβριδικών υλικών^{1,2} τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα³ και εντυπωσιακές οπτικές ιδιότητες.⁴ Κατά συνέπεια, τέτοιου είδους υβριδικά υλικά βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών, όπως σε διατάξεις φωτονικών αισθητήρων, όπου αποτελούν τα ενεργά υλικά για την ανίχνευση διαφόρων αερίων,^{5,6} καθώς και σε βιοτεχνολογικές διατάξεις, όπου χρησιμεύουν για την ανίχνευση πρωτεϊνών.⁷

2. Μεταλλικά νανοσωματίδια

Η έρευνα σε μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβισμένα σε οργανικές ή ανόργανες μήτρες παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί αυτά τα υλικά προσφέρουν τη δυνατότητα συνδυασμού ιδιοτήτων που προέρχονται τόσο από το ανόργανο συστατικό όσο και από το οργανικό. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω του διαφορετικού κβαντικού μεγέθους και του μεγάλου αριθμού ατόμων, τα οποία δεν ανήκουν στο πλέγμα, που διαθέτουν. Η μήτρα του πολυμερούς ή η ανόργανη προσδίδει επιπλέον ιδιότητες στο σύστημα, όπως διαλυτότητα ή θερμική σταθεροποίηση του τελικού υλικού.³

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων μέσα σε οργανικές ή ανόργανες μήτρες οι οποίες βασίζονται σε *in situ* αντιδράσεις. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια σχηματίζονται από πρόδρομες ενώσεις τους παρουσία της ανόργανης ή οργανικής μήτρας. Μια μέθοδος είναι αυτή της διασποράς κατά την οποία τα διαλύματα της πρόδρομης ένωσης του μετάλλου και της μήτρας αναμιγνύονται και η αναγωγή του μετάλλου σε νανοσωματίδιο γίνεται στο διάλυμα. Μια άλλη μέθοδος είναι αυτή της εμβάπτισης κατά την οποία το στερεό πολυμερές τοποθετείται στο διάλυμα του μετάλλου. Η εισροή του μετάλλου γίνεται μέσω της

διάχυσης του υλικού στη διογκωμένη πολυμερική μήτρα. Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης γίνεται η αναγωγή στο στερεό δείγμα.⁸ Μια τρίτη μέθοδος είναι η εναπόθεση. Το διάλυμα που περιέχει το πολυμερές ή αυτό που περιέχει την ανόργανη μήτρα καθώς και αυτό που περιέχει το άλας του μετάλλου αναμιγνύονται και εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα με τη μορφή λεπτού υμενίου. Η αναγωγή του μετάλλου γίνεται στο λεπτό υμένιο μετά την απομάκρυνση του διαλύτη.

Η μήτρα, η οποία περιβάλλει τα μεταλλικά νανοσωματίδια επηρεάζει τόσο τα νανοσωματίδια όσο και τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Λειτουργεί ως ενεργό μέσο και μπορεί να ρυθμίσει τα μεγέθη και τη μορφολογία των νανοσωματιδίων δίνοντας έτσι τη δυνατότητα σχεδιασμού νέων υλικών για συγκεκριμένες εφαρμογές.³

Η μέθοδος αναγωγής και το αναγωγικό μέσο επηρεάζουν εξίσου το σχηματισμό των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Συνήθως σχηματίζονται πολλά και μικρά νανοσωματίδια όταν η αναγωγή γίνεται γρήγορα, ενώ όταν η αναγωγή είναι αργή, παρατηρείται ο σχηματισμός ενός μεγαλύτερου νανοσωματιδίου.⁹ Αυτό οφείλεται κυρίως στην ισχύ και το είδος της σύμπλεξης προδρόμων-μήτρας, καθώς και στις σχετικές ταχύτητες των διαδικασιών σχηματισμού και ανάπτυξης των σωματιδίων.

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της μορφολογίας μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικκελίων συμπολυμερών.

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που είναι κατανεμημένα σε διηλεκτρικές μήτρες εμφανίζουν γραμμικές και μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες λόγω της ισχυρής διέγερσης του επιφανειακού πλασμονίου.¹⁰ Η εμφάνιση ζώνης συντονισμού πλασμονίου στο φάσμα απορρόφησης φασματοσκοπίας ορατού αντανακλά τον διηλεκτρικό χαρακτήρα των νανοσωματιδίων και η έντασή της

σχετίζεται άμεσα με το μέγεθός τους.¹¹ Τα μεταλλικά νανοσωματίδια που βρίσκονται κατανεμημένα σε κolloειδή συστήματα εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές ή και ευρείες περιοχές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού. Πολλά μεταλλικά νανοσωματίδια και ειδικότερα ο άργυρος, ο χαλκός και ο χρυσός έχουν χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης στην περιοχή του ορατού με αποτέλεσμα την εμφάνιση έντονων χαρακτηριστικών χρωμάτων.¹²

2.1 Νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs)

Τα νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs) παρουσιάζουν εντονότερο ενδιαφέρον έναντι των άλλων ευγενών μετάλλων, λόγω της ευκολίας σύνθεσης και ενεργοποίησης που παρουσιάζουν. Τα AuNPs έχουν χημική σταθερότητα, είναι βιοσυμβατά και παρουσιάζουν μοναδικές οπτικές ιδιότητες, για αυτό βρίσκουν εφαρμογές σε μια πληθώρα συστημάτων (Εικόνα 2).

Εικόνα 2: Πιθανές εφαρμογές υβριδικών πολυμερικών υλικών με AuNPs.

Η σύνθεση των AuNPs, πραγματοποιείται συνήθως *in situ* σε οργανικές και ανόργανες μήτρες, χρησιμοποιώντας την μέθοδο της διασποράς, της εμβάπτισης ή της εναποθέσης.⁸ Για την *in situ* σύνθεση AuNPs χρησιμοποιούνται πολυμερή τα οποία δρουν ως σταθεροποιητές των νανοδομημάτων καθώς βοηθούν στην αυτοοργάνωσή τους. Το πολυμερές που επιλέγεται για την *in situ* σύνθεση των AuNPs πρέπει να προκαλεί οργάνωση και ανισότροπο προσανατολισμό των AuNPs, καθώς και να δρα ως το ενεργό στοιχείο προσδίδοντας στο τελικό υλικό οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Τα νανοδομηματα χρυσού έχουν διαφορετικό χρώμα ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα τους. Καθώς το μέγεθος ή το σχήμα τους αλλάζει, παρατηρούνται αλλαγές και στο χρώμα τους. Οι αλλαγές αυτές οφείλονται στα ελεύθερα d ηλεκτρόνια του χρυσού, τα οποία μπορούν να ταλαντώνονται στην ζώνη αγωγιμότητας. Η συχνότητα ταλάντωσης των ηλεκτρονίων παρατηρείται στην περιοχή του ορατού για τον χρυσό και είναι γνωστή ως συντονισμός επιφανειακού πλάσμονιου (Surface Plasmon Resonance-SPR). Η αλλαγή στο μέγεθος των νανοδομημάτων χρυσού επιφέρει μικρές αλλαγές στις οπτικές του ιδιότητες. Αντιθέτως, όταν παρατηρούνται ανισότροπα νανοδομηματα, όπως ραβδόμορφα, τότε εμφανίζονται έντονες αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του υλικού (Εικόνα 3).

Εικόνα 3: Σύνδεση σχήματος και μεγέθους των νανοδομημάτων χρυσού με την κορυφή απορρόφησης του SPR.

Αλλαγές στο σχήμα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων χρυσού προκαλούν αλλαγές στην γεωμετρία της επιφάνειας του υλικού, οδηγώντας σε μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης του SPR που παρατηρείται στην περιοχή του ορατού.

2.2 Νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs)

Τα νανοσωματίδια αργύρου, παρουσιάζουν εξίσου ενδιαφέρουσες οπτικές ιδιότητες με αυτά του χρυσού και βρίσκουν επίσης εφαρμογή και σε βιολογικά συστήματα. Εντούτοις, εξαιτίας της μικρής σταθερότητας του επιδεικνύουν σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια χρυσού, δεν χρησιμοποιούνται ευρέως.

Τα νανοσωματίδια Ag έχουν έντονο κίτρινο χρώμα και εμφανίζουν SPR μεταξύ 400 nm και 450 nm ανάλογα με το μέγεθός τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, στην περιοχή του ορατού, παρατηρείται ώμος στην κορυφή απορρόφησης του SPR, ο οποίος οφείλεται στην ύπαρξη νανοσωματιδίων αργύρου πεπλατισμένου σφαιρικού σχήματος.¹³

3. Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια

Τα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν την τάση να αυτοοργανώνονται παρουσία εκλεκτικών διαλυτών, σχηματίζοντας μικκήλια αποτελούμενα από ένα διαλυτό τμήμα, την κορώνα, και από ένα αδιάλυτο, τον πυρήνα. Μεταλλικά νανοσωματίδια Au και Ag είναι δυνατό να παρασκευαστούν τόσο εγκλωβισμένα στον πυρήνα όσο και συναρμολογημένα στην κορώνα αυτών των πολυμερικών νανοδομών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών υλικών. Συγκεκριμένα, η εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων σε πολυμερικές μήτρες,^{14, 15, 16} επιτρέπει τον σχηματισμό μορφολογικά ελεγχόμενων νανοσωματιδίων και έχει μελετηθεί στην διεθνή βιβλιογραφία.

3.1 Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβισμένα στον πυρήνα συμπολυμερών κατά συστάδες

Η σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί στον πυρήνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών υλικών. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από συμπαγή πυρήνα, ο οποίος φέρει εγκλωβισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια και διαλυτή κορώνα, η οποία προσδίδει σταθερότητα στο τελικό υβριδικό υλικό. Ο Möller και η ομάδα του¹⁷ παρασκεύασαν τέτοιου είδους υλικά εγκλωβίζοντας νανοσωματίδια χρυσού σε ανάστροφα μικκήλια πολυ(στυρενίου-b-2-βινυλοπυριδίνης) (PS-b-P2VP). Περιέγραψαν την συμπεριφορά του συμπολυμερούς PS-b-P2VP όταν αυτό είναι διαλυτοποιημένο σε τολουόλιο και τις διαφοροποιήσεις που λαμβάνουν χώρα όταν προστεθεί τετραχλωροχρυσικό οξύ (HAuCl_4) και στη συνέχεια υδραζίνη (N_2H_2). Τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν με τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM) καθώς και με στατική και δυναμική σκέδαση φωτός (SLS, DLS). Το συμπολυμερές PS-b-P2VP δημιουργεί ανάστροφα μικκήλια σε τολουόλιο έχοντας ως κορώνα τη συστάδα PS και για πυρήνα τη συστάδα P2VP. Στη συνέχεια το HAuCl_4 εισχωρεί εκλεκτικά στον πυρήνα του πολυμερούς λόγω της πρωτονίωσης των ομάδων πυριδίνης. Εξαιτίας αυτού του πολικού χαρακτήρα και η

N_2H_2 εισέρχεται εκλεκτικά στο εσωτερικό των μικκηλίων οδηγώντας στην αναγωγή των ιόντων χρυσού σε μεταλλικά νανοσωματίδια χρυσού.

Σε ανάλογο σύστημα¹⁵ μελετήθηκε η συμπεριφορά της μικκηλίωσης συμπολυμερών κατά συστάδες σε σχήμα αστεριού. Το συμπολυμερές πολυ(στυρένιο-b-4-βινυλοπυριδίνη) (PS-b-P4VP) έχει αυτή την διαμόρφωση και σχηματίζει ανάστροφα μικκήλια όταν διαλυτοποιηθεί σε τολουόλιο με πυρήνα P4VP. Με ριζικό πολυμερισμό συντέθηκαν συμπολυμερή PS-b-P4VP με διαφορετικό μήκος της αλυσίδας της συστάδας P4VP. Το $HAuCl_4$ συμπλοκοποιήθηκε εκλεκτικά με την P4VP στον πυρήνα των μικκηλίων και ακολούθησε η αναγωγή του σε AuNPs. Μετρήσεις δυναμικής και στατικής σκέδασης φωτός έδειξαν πως υπήρχαν διαφοροποιήσεις στο μέγεθος των νανοσωματιδίων ανάλογα με το μήκος της συστάδας της P4VP. Όσο μεγάλωνε η συστάδα της P4VP, διατηρώντας ταυτόχρονα το μήκος της συστάδας του PS σταθερό, τόσο το μέγεθος των μικκηλίων και συνεπώς των νανοσωματιδίων γινόταν μικρότερο. Αυτό συμβαίνει γιατί τα άτομα χρυσού ενώνονται χηλικά με δύο ή περισσότερα άτομα αζώτου της βινυλοπυριδίνης οδηγώντας σε ελάττωση του μεγέθους και ταυτόχρονα σε αύξηση της πυκνότητας του πυρήνα του μικκηλίου.

Έχει βρεθεί ότι το άλας του μετάλλου που εισάγεται στο διάλυμα του πολυμερούς σαν πρόδρομη ένωση μεταλλικών νανοσωματιδίων, επηρεάζει έντονα την αυτοοργάνωση των συμπολυμερών παρουσία διαλύτη, καθώς επίσης και το σχήμα των μικκηλίων. Το συμπολυμερές κατά συστάδες πολύ(αιθυλενοξίδιο-b-4-βινυλοπυριδίνη) (PEO-b-P4VP) διαλυτοποιήθηκε σε νερό οδηγώντας στον σχηματισμό σφαιρικών και ραβδόμορφων μικκηλίων.¹⁸ Στο διάλυμα προστέθηκε $NaAuCl_4$, ένα ουδέτερο άλας του Au, και παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος και το σχήμα των μικκηλίων παρέμεινε αμετάβλητο, με αποτέλεσμα την υπάρξη τόσο σφαιρικών όσο και ραβδόμορφων μικκηλίων σε ισορροπία. Αντικαθιστώντας το $NaAuCl_4$ με $HAuCl_4$, παρατηρήθηκε πρωτονίωση των ομάδων της πυριδίνης, που οδήγησαν σε μορφολογικές αλλαγές με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ραβδόμορφων μικκηλίων. Αντιθέτως, όταν στο διάλυμα του PEO-b-P4VP προστέθηκε $AuCl_3$, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μόνο σφαιρικών μικκηλίων. Το $AuCl_3$ παρουσία νερού μετατρέπεται σε $HAuCl_4(OH)$. Ο υποκαταστάτης OH δημιουργεί δεσμού υδρογόνου με τις ομάδες πυριδίνης, εμποδίζοντας την διάχυση των ιόντων χρυσού στον πυρήνα των μικκηλίων. Κατά συνέπεια, μειώνονται οι ελκτικές δυνάμεις

μεταξύ των μικηλίων και αποτρέπεται η συσσωμάτωσή τους και ο σχηματισμός ραβδόμορφων δομών.

Το pH του διαλύματος μπορεί να επηρεάσει άμεσα τόσο το μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων όσο και το μέγεθος του κολλοειδούς που προκύπτει, μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού. Μεταλλικά νανοσωματίδια χρυσού συντέθηκαν στον πυρήνα του συμπολυμερούς κατά συστάδες πολυ(μεθακρυλικό οξύ-b-N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PMAA-b-PNIPAM), ένα πολυμερές το οποίο υιοθετεί συμπαγή ή χαλαρή δομή ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται¹⁹. Τα νανοσωματίδια χρυσού βρίσκονται εγκλωβισμένα από την συστάδα του PNIPAM, ενώ το PMAA αποτελεί την κορώνα των συσσωματωμάτων που δημιουργήθηκαν. Το pH του διαλύματος επηρέασε τις ιδιότητες του κολλοειδούς που προέκυψε, επιδρώντας στο μέγεθος ολόκληρου του κολλοειδούς και όχι μόνο των AuNPs. Η εξάρτηση του μεγέθους του κολλοειδούς από το pH, αποτυπώθηκε στο φάσμα απορρόφησης. Παρατηρήθηκε μετατόπιση του SPR σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, αυξάνοντας την τιμή του pH στο διάλυμα. Η μετατόπιση αυτή οφείλεται στην διόγκωση της συστάδας του PMAA, η οποία οδηγεί στην αύξηση των σχετικών αποστάσεων μεταξύ των γειτονικών AuNPs.²⁰

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στην περίπτωση βουρτσών P2VP με νανοσωματίδια Ag.²¹ Σε όξινο περιβάλλον, οι αλυσίδες P2VP διογκώνονται, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι σχετικές αποστάσεις των AgNPs και να παρατηρείται απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Αντιθέτως, σε ουδέτερο περιβάλλον, παρατηρείται αποπρωτονίωση των ομάδων της 2VP, οδηγώντας σε συρρίκνωση του πολυμερούς και κατά συνέπεια σε μείωση των σχετικών αποστάσεων των AgNPs, η οποία καταγράφεται ως SPR σε μικρότερα μήκη κύματος. Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφηκαν αντικαθιστώντας τα AgNPs με νανοσωματίδια Au.²² Στο σύστημα πολυ(αμιδοαμίνη)/AgNPs (PAMAM/AgNPs),²³ παρατηρήθηκε ότι το pH του διαλύματος κατέχει εξίσου σημαντικό ρόλο όπως στην περίπτωση του PMAA-b-PNIPAM/AuNPs. Ελέγχοντας το pH του διαλύματος κατά τον σχηματισμό των AgNPs είναι δυνατή η αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων. Γενικά, συστήματα που αποτελούνται από πολυμερή ευαίσθητα στις μεταβολές του pH, εμπλουτισμένα με μεταλλικά νανοσωματίδια, μπορούν να βρουν εφαρμογή ως νανοαισθητήρες ώστε να ανιχνεύουν το pH του περιβάλλοντός τους. Η λειτουργία τους βασίζεται στην διόγκωση και συρρίκνωση του πολυμερούς ανάλογα με το pH του διαλύματος, που επηρεάζει την θέση και τις σχετικές αποστάσεις των

γειτονικών μεταλλικών νανοσωματιδίων, οδηγώντας σε μεταβολές στο φάσμα απορρόφησης.

Μεταλλικά νανοσωματίδια είναι δυνατό να παρασκευαστούν απουσία αναγωγικού παράγοντα ή κάποιου άλλου εξωτερικού αιτίου, όπως θέρμανση, καθώς το συμπολυμερές που φιλοξενεί το πρόδρομο άλας του μετάλλου μπορεί να λειτουργήσει και ως αναγωγικό μέσο.^{24, 25, 26, 27, 28} Πολλές φορές η προσθήκη αναγωγικού μέσου για την σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων οδηγεί στον σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.²⁹ Αντιθέτως, επιλέγοντας τα κατάλληλα πολυμερή αποφεύγεται η δημιουργία παραπροϊόντων και επιπλέον τέτοιου είδους υβριδικά υλικά μπορούν να βρουν εφαρμογές σε βιολογικά συστήματα, καθώς απουσία ακραίων χημικών παραγόντων, είναι βιοσυμβατά. Αυτές οι εφαρμογές μπορούν να αφορούν διαγνωστικές και θεραπευτικές μεθόδους καρκίνου,³⁰ ανίχνευση πρωτεϊνών³¹ και άλλα.

Τα πολυμερή, τα οποία φέρουν αιθερικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα τους, έχουν την τάση να υιοθετούν μακροκυκλικές δομές (αιθέρες στέμματα), με αποτέλεσμα να εγκλωβίζουν ιόντα μετάλλων και να προάγουν την αναγωγή τους.³² Αυξάνοντας την συγκέντρωση και το μοριακό βάρος των αιθερικών πολυμερών, παρατηρείται αύξηση των μακροκυκλικών μορίων που σχηματίζονται, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αναγωγή των μεταλλικών ιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Συμπολυμερή κατά συστάδες, όπως το πολυ(αιθυλενοξείδιο-b-προπυλενοξείδιο) (PEO-b-PPO),²⁴ ανήκουν σε αυτή την κατηγορία πολυμερών και μπορούν να δράσουν σαν το μέσο για την σταθεροποίηση και των σχηματισμό νανοσωματιδίων Au και Ag, αλλά ταυτόχρονα και ως το αναγωγικό μέσο.

Νανοσωματίδια Au με το επιθυμητό μέγεθος και σχήμα συντέθηκαν,²⁵ χρησιμοποιώντας το τρισυσταδικό συμπολυμερές πολυ(αιθυλενοξείδιο-b-προπυλενοξείδιο-b-αιθυλενοξείδιο) (PEO-b-PPO-b-PEO) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, χωρίς την επίδραση κάποιου αναγωγικού μέσου. Το σχήμα και το μέγεθος των AuNPs μπορούσε να καθοριστεί μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του πρόδρομου άλατος καθώς και την συγκέντρωση του συμπολυμερούς. Παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του PEO-b-PPO-b-PEO, αυξάνονταν επίσης και το μέγεθος των AuNPs. Η αύξηση αυτή οφείλεται, όπως ήδη αναφέρθηκε, στην ύπαρξη μεγαλύτερου αριθμού μακροκυκλικών μορίων λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Μεταλλικά νανοσωματίδια Pt και Pd έχουν παρασκευαστεί στον πυρήνα

μικκηλίων PS-b-PEO ακολουθώντας των ίδιο μηχανισμό αναγωγής και σχηματισμού νανοσωματιδίων.^{33,34}

Νανοσωματίδια αργύρου συντέθηκαν σε υδατικό διάλυμα του συμπολυμερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου-b-μεθακρυλικό οξύ) (PEO-b-PMAA).³⁵ Τα ιόντα Ag^+ συμπλοκοποιήθηκαν με την συστάδα PMAA λόγω αλληλεπιδράσεων με τις ομάδες καρβοξυλικού οξέος που φέρει. Η συστάδα PEO λειτούργησε σαν αναγωγικό μέσο προάγοντας την σταδιακή αναγωγή των ιόντων Ag^+ σε AgNPs. Τα νανοσωματίδια που σχηματίστηκαν δεν επέδειξαν μεγάλη σταθερότητα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό νανοσυρμάτων αργύρου.

Το διυδρόφιλο συμπολυμερές κατά συστάδες πολυ[2-μεθακρυλικός-(διμεθυλαμινο)αιθυλοεστέρας-b-αιθυλενοξειδίου] (PDMA-b-PEO) χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό κολλοειδούς διαλύματος που φέρει AuNPs.³⁶ Το PDMA-b-PEO φέρει μια τελική θεϊκή ομάδα, η οποία βοηθά την ομοιοπολική πρόσδεση των AuNPs με την συστάδα PDMA του πολυμερούς και στην δημιουργία φυσικών σταυροδεσμών. Το τελικό υβριδικό νανοσωματίδιο αποτελείται από πυρήνα AuNPs που περιβάλλεται από την συστάδα PDMA και κορώνα PEO. Παρατηρήθηκε ότι το τελικό υβριδικό υλικό παρουσιάζει αντιστρεπτή απόκριση στις αλλαγές του pH του διαλύματος, ενώ η θερμοκρασία δεν επηρεάζει τις οπτικές του ιδιότητες.

Συμπολυμερή των οποίων η μία συστάδα αποτελείται από πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG) χρησιμοποιούνται ευρέως για τον σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων.³⁷ Και σε αυτή την περίπτωση σχηματίζονται κυκλικά μακρομόρια που εσωκλείουν ιόντα μετάλλων όπως Au, Ag και Pd, τα οποία σταδιακά ανάγονται σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Νανοσωματίδια Au συντέθηκαν στον πυρήνα του συμπολυμερούς κατά συστάδες πολυ(αιθυλενογλυκόλη-b-εκαπρολακτόνη) (PEG-b-PCL), ένα συμπολυμερές με αστεροειδή δομή.³⁸ Τα AuNPs περιβάλλονται από πυρήνα αποτελούμενο από την PEG συστάδα, ενώ η υδρόφοβη PCL συστάδα δρα ως σταθεροποιητής του κολλοειδούς σε όλους τους οργανικούς διαλύτες και η σταθερότητα του εξαρτάται από το μήκος των αλυσίδων της PCL συστάδας. Το πολυμερές πολυ(ακρυλικό οξύ) προσδέθηκε στο υβριδικό PEG-b-PCL/Au με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υδρόφιλου νανοςύνθετου υβριδικού υλικού.

Το υδατοδιαλυτό και βιοσυμβατό συμπολυμερές πολύ[αιθυλενογλυκόλη-b-(2-N,N-αιθυλο)μεθακρυλικός διμεθυλαμινοεστέρας] (PEG-b-PAMA) συντέθηκε με ριζικό πολυμερισμό και με το επιθυμητό μήκος για την κάθε συστάδα.³⁹

Σχηματίστηκαν AuNPs λόγω πρόσδεσης των τεταρτοταγών αμινομάδων στην επιφάνεια του χρυσού. Παρατηρήθηκε ότι το μήκος της συστάδας PAMA επηρρέαζε την σταθερότητα του κολλοειδούς υβριδικού υλικού PEG-b-PAMA/AuNPs, χωρίς όμως να επιδρά στο μέγεθος των AuNPs. Το PEG-b-PAMA/AuNPs παρουσίασε μεγάλη ικανότητα διασποράς για μικρό μήκος της συστάδας PAMA ακόμα και κάτω από φυσιολογικές συνθήκες (σε διάλυμα 95% φυσιολογικού ορού). Το ζ δυναμικό του συστήματος ήταν μηδενικό σε ολόκληρο το εύρος του pH.

Πολυμερή τα οποία φέρουν αμινομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχηματισμό και την σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων χωρίς την επίδραση εξωτερικού αιτίου, όπως στην περίπτωση αυτών που φέρουν αιθερικές ομάδες. Σε αυτή την περίπτωση όμως, δεν είναι γνωστό ποια ιδιότητα των αμινομάδων ευθύνεται για την αναγωγική τους δράση.⁴⁰ Είναι όμως γνωστό ότι ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τις αμίνες στα μεταλλικά ιόντα, ανάγοντας τα και προκαλώντας τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Ο Aslam⁴¹ αναφέρθηκε στον σχηματισμό νανοσωματιδίων χρυσού που περιβάλλονταν από αμινομάδες. Το υβριδικό υλικό που προέκυψε, είχε την τάση να διασπάται γρήγορα και εύκολα με θέρμανση. Οι αμινομάδες που περιέβαλλαν τα AuNPs απέτρεψαν την συνένωσή τους και την δημιουργία μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.

Πολυ(αιθυλενοξειδίο) με μια αμινομάδα στο άκρο της αλυσίδα (PEO-NH₂) (αμινοτελικό πολυαιθυλενοξειδίο), αναμίχθηκε με HAuCl₄ και θερμάνθηκε στους 100⁰C ώστε να σχηματιστούν νανοσωματίδια Au. Τα AuNPs που παρασκευάστηκαν απουσία αναγωγικού μέσου, είχαν μέση διάμετρο 16nm και επέδειξαν μεγάλη σταθερότητα.²⁹ Δημιουργήθηκε ένα σύμπλοκο μεταξύ των ιόντων AuCl₄⁻ και της αμινομάδας του PEO-NH₂, προκαλώντας την αναγωγή των ιόντων χρυσού και την δημιουργία νανοσωματιδίων. Τα AuNPs περιβάλλονται από το πολυμερές, με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η συσσωμάτωσή τους και να περιορίζεται το μέγεθός τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός AuNPs αντικαθιστώντας την αμινομάδα στο PEO-NH₂ με υδροξυλομάδα (PEO-OH).

Πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, τριτοταγείς, τεταρτοταγείς και αρωματικές αμίνες εξετάστηκαν διεξοδικά ώστε να διαπιστωθεί αν η ικανότητά τους να λειτουργούν ως αναγωγικοί παράγοντες για την σύνθεση AuNPs, επιτρέπει τον σχηματισμό νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο μέγεθος και σχήμα και επιθυμητές οπτικές ιδιότητες.⁴² Παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός των AuNPs εξαρτάται από το είδος της αμίνης και σε κάποιες περιπτώσεις σχηματίζονται олиγομερικές ή

πολυμερικές αλυσίδες. Η διακλαδισμένη πολυαιθυλενιμίνη (PEI) χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή και των σχηματισμό σταθερών AuNPs⁴³ σε θερμοκρασία δωματίου. Η αρχική συγκέντρωση του πολυμερούς καθόριζε το μέγεθος και τις οπτικές ιδιότητες των AuNPs. Με όμοιο τρόπο παρασκευάστηκαν νανοσωματίδια Ag στο πολυμερές πολυαλλυλαμίνη τροποποιημένη με πολυαιθυλενιμίνη [PAA(EI)_n].⁴⁴

Νανοσωματίδια Au συντέθηκαν χρησιμοποιώντας μόνο- και διακλυωμένες πολυαιθυλενιμίνες (PEI-1R και PEI-2R).⁴² Τα αλκυλιωμένα πολυμερή φέρουν αμινομάδες ικανές να συναρμοστούν με ιόντα Au και να προάγουν την αναγωγή τους, ενώ οι αλκυλομάδες δεν αλληλεπιδρούν με τα ιόντα Au, αλλά ενισχύουν την συσσωμάτωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Μερικές μέρες μετά την ανάμιξη του H₂AuCl₄ με τα δείγματα PEI-1R και PEI-2R και χωρίς την προσθήκη αναγωγικού μέσου, παρατηρήθηκε χρωματισμός των διαλυμάτων υποδεικνύοντας την αναγωγή των ιόντων Au σε Au⁰. Η σύνθεση των AuNPs ήταν γρηγορότερη και πιο αποτελεσματική όταν επιλέχθηκε το μονο-αλκυλιωμένο πολυμερές, PEI-1R. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το σχήμα των AuNPs μπορεί να καθοριστεί τόσο από τον βαθμό αλκυλίωσης του πολυμερούς, αλλά και από τις συνθήκες της αντίδρασης, όπως ο διαλύτης και το pH του συστήματος.

Το δισυσταδικό συμπολυμερές πολυ[(μεθακρυλοξυ)αιθυλοφωσφορυλοχολινη-b-μεθακρυλικός 2-διμεθυλαμινο αιθυλεστέρας] (PMPC-b-PDMA) χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση βιοσυμβατών υβριδικών υλικών που περιείχαν AuNPs.⁴⁵ Κατά την προσθήκη του H₂AuCl₄ η συστάδα PDMA πρωτονιώνεται εν μέρει, ενώ οι μη πρωτονιωμένες τεταρτοταγείς αμινομάδες προάγουν την αναγωγή του AuCl₄⁻ σε Au⁰. Τελικά η συστάδα PDMA προσδένεται πάνω στην επιφάνεια των σχηματισμένων AuNPs εγκλωβίζοντάς τα, ενώ η συστάδα PMCP τα σταθεροποιεί στο διάλυμα, με αποτέλεσμα την δημιουργία βιοσυμβατών AuNPs χωρίς την προσθήκη αναγωγικού μέσου και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το σχήμα και το μέγεθος των AuNPs μπορεί να καθοριστεί μεταβάλλοντας τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς PMPC-b-PDMA. Μπορεί επίσης να καθοριστεί από την αναλογία μεταξύ H₂AuCl₄ και του συμπολυμερούς στο διάλυμα.

Δενδριμερή όπως το τρίτης γενιάς πολυ(προπυλινιμίνη) (PPI)⁴⁶ καθώς και τα τρίτης και τέταρτης γενιάς PAMAM^{47, 48} έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση AuNPs και τον σχηματισμό υβριδικών υλικών. Η προσθήκη αναγωγικού μέσου δεν κρίθηκε απαραίτητη λόγω των αμινομάδων που περιέχουν και τα δύο

πολυμερή. Στην περίπτωση όμως του PPI παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία του διαλύματος, επιταχυνόταν η αναγωγή των AuNPs.

3.2 Υβριδικά πολυμερικά υλικά με μεταλλικά νανοσωματίδια συναρμωσμένα στην κορώνα συμπολυμερών κατά συστάδες

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να συναρμωστούν στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες αντί να εμβαπτιστούν στον πυρήνα τους. Τοποθετώντας τα μεταλλικά νανοσωματίδια στην κορώνα των μικκηλίων, το υβριδικό υλικό που σχηματίζεται παρουσιάζει ενισχυμένη καταλυτική ικανότητα και πιο έντονες οπτικές και βιοδραστικές ιδιότητες. Σε αυτή την περίπτωση, τα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι πιο προσβάσιμα από το εξωτερικό περιβάλλον και έχουν την ικανότητα να αλληλεπιδρούν με άλλες λειτουργικές ομάδες, όπως για παράδειγμα στις αντιδράσεις ανταλλαγής υποκαταστατών.⁴⁹

Ο σχηματισμός υβριδικού υλικού που να περιέχει AuNPs στο κέλυφος νανოსύνθετων πολυμερικών μικκηλίων αποτελούμενων από πυρήνα, εσωτερικό κέλυφος και κορώνα προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Shi.⁵⁰ Σχηματίστηκαν μικκήλια που είχαν κορώνα πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO), κέλυφος πολυ(4-βινυλοπυριδίνης) με AuNPs (Au/P4VP) και πυρήνα πολυστυρενίου (PS). Αρχικά σχηματίστηκαν μικκήλια του συμπολυμερούς PS-b-P4VP με πυρήνα PS και κορώνα P4VP. Στην κορώνα αυτών των μικκηλίων σχηματίστηκαν νανοσωματίδια Au λόγω αλληλεπίδρασης των ιόντων Au με της ομάδες πυριδίνης της P4VP συστάδας. Στην συνέχεια προστέθηκε το συμπολυμερές πολυ(αιθυλενοξειδιο-b-4-βινυλοπυριδίνη) (PEO-b-P4VP) και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός πολυλειτουργικού υβριδικού νανοσυμπλέγματος, που αποτελείται από πυρήνα PS, ένα διογκωμένο κέλυφος Au/P4VP ευαίσθητο στις αλλαγές του pH και μια υδρόφιλη κορώνα PEO (Εικόνα 4).

Εικόνα 4: Σχηματικό πρωτόκολλο σύνθεσης AuNPs στον εσωτερικό φλοιό πολυμερικών μικηλίων.

Σε αναλογία με το προηγούμενο σύστημα, συντέθηκαν AuNPs στο κέλυφος του τρισυσταδικού συμπολυμερούς πολυ(αιθυλενογλυκόλη-*b*-στυρένιο-*b*-4-βινυλοπυριδίνη) (PEG-*b*-PS-*b*-P4VP).⁵¹ Τα μικήλια που σχηματίστηκαν σε όξινες συνθήκες, αποτελούνται από πυρήνα PS και από μικτή εξωτερική στιβάδα PEG και P4VP. Η προσθήκη AuCl_4^- και η περαιτέρω αναγωγή του σε Au^0 , οδήγησε στον σχηματισμό ενός πολυμερικού υβριδικού μικηλίου εμπλουτισμένου με AuNPs, αποτελούμενο από πυρήνα PS, υβριδικό κέλυφος P4VP/Au/PEG και κορώνα PEG. Σε υδατικά διαλύματα, το υβριδικό κέλυφος τείνει να διογκώνεται ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος (Εικόνα 5). Συγκεκριμένα, σε βασικό περιβάλλον, σχηματίζονται κανάλια διαμέσου του κελύφους, επιτρέποντας την αλληλεπίδραση του υδρόφοβου και συμπαγούς πυρήνα με το εξωτερικό περιβάλλον, ενισχύοντας έτσι τις καταλυτικές ιδιότητες των AuNPs.

Εικόνα 5: Σχηματικό πρωτόκολλο αυτοοργάνωσης του PEG-*b*-PS-*b*-P4VP/Au σε διαφορετικές τιμές pH του διαλύματος.

Μεταλλικά νανοσωματίδια χρυσού σχηματίστηκαν στο διάλυμα του τρισυσταδικού συμπολυμερούς πολυ(4-βινυλοπυριδίνη-b-στυρένιο-b-4-βινυλοπυριδίνη) (P4VP-b-PS-b-P4VP) σε DMF.⁵² Μετά τον σχηματισμό του υβριδικού υλικού, η σταδιακή αλλαγή του διαλύτη του συστήματος από DMF σε νερό με $\text{pH} < 5$ είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία μικκηλίων με πυρήνα το υδρόφοβο PS και κορώνα τις υδρόφιλες συστάδες της P4VP, στις οποίες ήταν συναρμοσμένα τα AuNPs, διατηρώντας ωστόσο το μέγεθος και το σχήμα τους αμετάβλητο ανεξάρτητα από την αλλαγή του διαλύτη. Παρατηρήθηκε ότι τα AuNPs είναι σταθερά στο νερό στο μεγαλύτερο εύρος της κλίμακας του pH ($1 \leq \text{pH} \leq 9$) για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Το τρισυσταδικό συμπολυμερές πολυ(αιθλενογλυκόλη-b-4-βινυλοπυριδίνη-b-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PEG-b-P4VP-b-PNIPAM)⁵³ χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση AuNPs στην κορώνα των μικκηλίων που σχηματίζει σε υδατικό διάλυμα. Το τρισυσταδικό συμπολυμερές παρουσιάζει διαφορετική ικανότητα αυτοοργάνωσης ανάλογα με την θερμοκρασία και το pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται. Μεταβάλλοντας το pH ή την θερμοκρασία, το PEG-b-P4VP-b-PNIPAM υιοθετεί διαφορετική δομή στο χώρο, και μπορεί να παραμείνει είτε με την μορφή μονομερικών αλυσίδων είτε να δημιουργήσει σαφώς ορισμένα μικκήλια με πυρήνα και κορώνα ή άμορφα συσσωματώματα. Η διαφορετική αυτοοργάνωση του PEG-b-P4VP-b-PNIPAM ανάλογα με τις περιβαλλοντολογικές συνθήκες, καθιστά δυνατό τον σχηματισμό AuNPs με καθορισμένη μορφολογία. Το τελικό υβριδικό υλικό AuNPs/PEG-b-P4VP-b-PNIPAM είναι ευαίσθητο στις αλλαγές της θερμοκρασίας και παρουσιάζει κολλοειδή σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Εικόνα 6: Σχηματικό πρωτόκολλο αυτοοργάνωσης του PEG-b-P4VP-b-PNIPAM και σχηματισμός AuNPs σε διαφορετικές συνθήκες pH και θερμοκρασίας.

Το πολυμερές πολυ(ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAM), το οποίο φέρει ενεργές θεικές ομάδες, χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό AuNPs στην κορώνα των μονομοριακών μικηλίων που δημιουργεί.⁵⁴ Τα νανοσωματίδια χρυσού ενώθηκαν ομοιοπολικά στην κορώνα των μικηλίων, με αποτέλεσμα να προκύψει μια σταθερή υβριδική νανοδομή λόγω της αλληλεπίδρασης των AuNPs και των θεικών ομάδων (Εικόνα 7).

Εικόνα 7: Σχηματικό πρωτόκολλο του σχηματισμού των AuNPs στην κορώνα μικηλίων του PNIPAM.

Το υβριδικό AuNPs/PNIPAM που προέκυψε παρουσίασε θερμική απόκριση, καθώς είχε την ικανότητα να διογκώνεται και να συρρικνώνεται αντιστρεπτά, ανάλογα με την θερμοκρασία του περιβάλλοντος (Εικόνα 8). Η ιδιότητα αυτή του υλικού έκανε δυνατό τον έλεγχο των σχετικών αποστάσεων μεταξύ των γειτονικών μεταλλικών νανοσωματιδίων που βρίσκονται συναρμωσμένα στην επιφάνεια των πολυμερικών μικκηλίων με ανάλογη αλλαγή στο φάσμα SPR των νανοδομών.

Εικόνα 8: Απεικόνιση της αντιστρεπτής συμπεριφοράς του AuNPs/PNIPAM ανάλογα με την θερμοκρασία.

Μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν επίσης να συναρμωστούν στην κορώνα μικκηλίων δισυσταδικών συμπολυμερών λόγω δημιουργίας ανάστροφων μικκηλίων. Έχει αναφερθεί^{55, 56} ότι αλλάζοντας τον διαλύτη του συστήματος, μπορεί να παρατηρηθεί αναστροφή της δομής των μικκηλίων, με αποτέλεσμα μεταλλικά νανοσωματίδια τα οποία βρίσκονται ήδη σχηματισμένα στον πυρήνα των μικκηλίων, να εντοπιστούν στην κορώνα των πολυμερικών μικκηλίων.

Νανοσωματίδια χρυσού σχηματίστηκαν στον πυρήνα του συμπολυμερούς πολυ(στυρενίου-b-4-βινυλοπυριδίνης) (PS-b-P4VP) σε χλωροφόρμιο.⁵⁷ Παρατηρήθηκε ότι αλλάζοντας σταδιακά τον διαλύτη του συστήματος από χλωροφόρμιο σε μεθανόλη, με αναλογία μεθανόλη: χλωροφόρμιο 9:1 v/v, είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ανάστροφων μικκηλίων, καθώς η πρωτονιωμένη συστάδα της P4VP είναι διαλυτή σε αυτό το μίγμα οργανικών διαλυτών, ενώ η συστάδα PS είναι αδιάλυτη. Το τελικό υβριδικό υλικό που σχηματίζεται αποτελείται από πυρήνα PS και κορώνα που απαρτίζεται από πρωτονιωμένη P4VP και AuNPs. Αποπρωτονίωση της συστάδας της P4VP είχε σαν αποτέλεσμα την

αποδέσμευση των AuNPs από την κορώνα των μικκηλίων του συμπολυμερούς και τον σχηματισμό ιζήματος, ενώ αντιθέτως, τα μικκήλια παρέμειναν σταθερά στο διάλυμα.

Εικόνα 9: Πρωτόκολλο σχηματισμού υβριδικών μικκηλίων με AuNPs, καθώς και αναστροφή αυτών των δομών λόγω αλλαγής του διαλύτη του συστήματος.

Μια άλλη μέθοδος για τον σχηματισμό υβριδικών υλικών που φέρουν μεταλλικά νανοσωματίδια στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες είναι μέσω της αντίδρασης ανταλλαγής υποκαταστατών, όπως έχει προταθεί από τον Eisenberg.⁵⁸ Νανοσωματίδια χρυσού και παλλαδίου συναρμόστηκαν στην κορώνα των μικκηλίων του τριςυσταδικού συμπολυμερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου-b-στυρένιο-b-4-βινυλοπυριδίνη) (PEO-b-PS-b-P4VP). Αρχικά τα νανοσωματίδια Au και Pd βρίσκονταν σχηματισμένα και σταθεροποιημένα σε διάλυμα βρωμιδίου του τετραοκτυλαμμωνίου (TAOB), και στην συνέχεια αναμίχθηκαν με το PEO-b-PS-b-P4VP. Η αντίδραση εναλλαγής υποκαταστατών έλαβε χώρα λόγω ισχυρών δυνάμεων συναρμογής που παρατηρήθηκαν ανάμεσα στα μεταλλικά νανοσωματίδια και τη συστάδα της P4VP. Επίσης, η αντικατάσταση ενός υποκαταστάτη μικρού μοριακού βάρους, όπως το TAOB, από το μεγάλο μοριακού βάρους συμπολυμερές είναι μια διαδικασία που ευνοείται εντροπικά και πιθανόν να συνεισφέρει στην σταθερότητα του συστήματος (Εικόνα 10). Μετά την ανταλλαγή υποκαταστατών, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικκηλίων με διάμετρο ~20 nm και τα μεταλλικά νανοσωματίδια εντοπίστηκαν στην κορώνα των μικκηλίων αυτών. Η

σταθερότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο νερό εξαρτάται από την ικανότητα πρόσδεσης του πολυμερούς (grafting density).

Εικόνα 10: Τρία στάδια σχηματισμού νανοσωματιδίων Au και Pd στην κορώνα του PEO-b-PS-b-P4VP.

Γιγάντια υβριδικά μικκήλια συμπολυμερούς στον πυρήνα των οποίων υπάρχουν AuNPs σχηματίστηκαν χρησιμοποιώντας τα δισυσταδικά συμπολυμερή πολυ(στυρένιο-b-2-βινυλοπυριδίνη) (PS-b-P2VP) και πολυ(ισοπρένιο-b-στυρένιο) (PI-b-PS).⁵⁹ Αρχικά τα AuNPs σχηματίστηκαν στον πυρήνα των μικκηλίων που δημιουργήθηκαν από το συμπολυμερές PS-b-P2VP σε τολουόλιο. Στη συνέχεια, το AuNPs/PS-b-P2VP αναμίχθηκε με το συμπολυμερές PI-b-PS, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών μικκηλίων μεγάλης διαμέτρου, στον πυρήνα των οποίων εντοπίστηκαν μικκήλια PS-b-P2VP με AuNPs, όπως προέκυψε από μετρήσεις DLS και TEM (Εικόνα 11).

Εικόνα 11: Σχηματικό πρωτόκολλο δημιουργία γιγάντιων υβριδικών μικηλίων με AuNPs.

3.3 Υβριδικά πολυμερικά υλικά αποτελούμενα από διμεταλλικά νανοσωματίδια

Σε κάποιες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός διμεταλλικών κolloειδών υβριδικών υλικών παρουσία συμπολυμερών κατά συστάδες, είτε με ταυτόχρονη⁶⁰ είτε με σταδιακή⁶¹ αναγωγή των δύο μεταλλικών στοιχείων. Συνήθως για τον σχηματισμό διμεταλλικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται η μέθοδος της σταδιακής αναγωγής, καθώς με την ταυτόχρονη αναγωγή παρατηρείται η δημιουργία μεταλλικών κραμάτων. Τα διμεταλλικά κolloειδή υβριδικά συστήματα

παρουσιάζουν καλύτερες οπτικές και καταλυτικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα μονομεταλλικά συστήματα, λόγω του συνδυασμού των ιδιοτήτων και των δύο μετάλλων με αυτές του πολυμερούς.⁶²

Νανοσωματίδια παλλαδίου (Pd) καθώς και διμεταλλικά νανοσωματίδια παλλαδίου-χρυσού (PdAu), παλλαδίου-λευκόχρυσου (PdPt) και παλλαδίου-ψευδαργύρου (PdZn), συντέθηκαν στον πυρήνα μικηλίων του συμπολυμερούς πολυ(στυρένιο-*b*-4-βινυλοπυριδίνη) (PS-*b*-P4VP) έτσι ώστε να διερευνηθούν οι καταλυτικές τους ιδιότητες.^{60, 63} Τα διμεταλλικά υβριδικά κολλοειδή συστήματα παρουσίασαν μεγαλύτερη καταλυτική ικανότητα σε σχέση με τα συστήματα που αποτελούνταν μόνο από μεταλλικά νανοσωματίδια Pd. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην αύξηση του αριθμού των ενεργών καταλυτικών κέντρων στην επιφάνεια των διμεταλλικών νανοσωματιδίων, λόγω αλλαγών στην ηλεκτρονιακή δομή και στην γεωμετρία της επιφάνειας των σωματιδίων Pd, που προέρχεται από την συνεισφορά του δεύτερου μετάλλου, δηλαδή του Au, Pt και Zn, όπως προέκυψε από αναλυτική μελέτη των συστημάτων με φασματοσκοπία FTIR και XPS.

Μεταλλικά κράματα αργύρου-χρυσού (Ag-Au) σχηματίστηκαν και σταθεροποιήθηκαν παρουσία του τρισυσταδικού συμπολυμερούς πολυ[2-μεθακρυλικός (N,N-διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας]-*b*-(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)-*b*-(2 μεθακρυλικός (N,N-διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας)] (PDMA-*b*-PMMA-*b*-PDMA).⁶² Η ταυτόχρονη αναγωγή του AgNO₃ και του HAuCl₄, είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ομοιογενών μεταλλικών κραμάτων, όπως παρατηρήθηκε με φασματοσκοπία UV-vis, και όχι τον σχηματισμό μίγματος νανοσωματιδίων Au και Ag. Αντιθέτως, ο Αλεξανδρίδης⁶¹ χρησιμοποίησε την μέθοδο της σταδιακής αναγωγής των πρόδρομων μεταλλικών ενώσεων, η οποία οδήγησε στον σχηματισμό νανοσωματιδίων Au-Ag με διαφορετικές μορφολογίες.

4. Νανοςύνθετα υλικά αποτελούμενα από ανόργανες μήτρες και νανοσωματίδια

Υβριδικά υλικά μπορούν να παρασκευαστούν εγκλωβίζοντας ανόργανα νανοσωματίδια σε μήτρες που προέρχονται από ανόργανα πολυμερικά οξείδια, όπως οργανοπυριτικές ενώσεις ($\text{Si}(\text{OR})_3$). Η σύνθεση τέτοιου είδους υβριδικών υλικών πραγματοποιείται ακολουθώντας την μέθοδο sol-gel (μέθοδος λύματος-πηκτής). Η μέθοδος sol-gel, χαρακτηρίζεται ως μια ήπια χημική μέθοδος και βασίζεται στην δημιουργία ενός τρισδιάστατου πλέγματος, μέσα στο οποίο μπορούν να εγκλωβιστούν ανόργανα νανοσωματίδια. Οι κύριες αντιδράσεις που οδηγούν στη δημιουργία του πλέγματος είναι η υδρόλυση των αλκοξειδίων και η συμπύκνωση των προϊόντων της υδρόλυσης.⁶⁴ Η ιδιαιτερότητα της μεθόδου εγκείται στην δυνατότητα συμπολυμερισμού των πρόδρομων μεταλλικών οξειδίων με πολυμερή που φέρουν κατάλληλες ομάδες στο τέλος της αλυσίδας τους για τον σχηματισμό υβριδικών υλικών με επιθυμητές ιδιότητες.^{65,66} Κατά την σύνθεση υβριδικών υλικών με την μέθοδο sol-gel, επιτρέπεται η μεταβολή και ο καθορισμός των ιδιοτήτων του τελικού υλικού καθώς είναι δυνατό να ελεγχθούν μια σειρά παραμέτρων, όπως το ιζώδες, η σύσταση και η κινητική των αντιδράσεων.

Μια συνηθισμένη μέθοδος παρασκευής Ag-SiO₂ νανοςύνθετων υλικών είναι η ανάμιξη μιας ήδη σχηματισμένης οργανοπυριτικής μήτρας με διάλυμα AgNO₃, που με την βοήθεια θέρμανσης επιτυγχάνεται η αναγωγή και ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Ag μέσα στους πόρους της μήτρας. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Ag μέσου μεγέθους 3 nm στους πόρους οργανοπυριτικής μήτρας.⁶⁷ Έκθεση του υλικού στον αέρα είχε σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός λεπτού στρώματος οξειδίου του αργύρου (Ag₂O) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Ag, που οδήγησε στην εξαφάνιση της ζώνης SPR στο φάσμα απορρόφησης του ορατού.

Απώλεια του SPR παρατηρήθηκε και στην περίπτωση νανοσωματιδίων Ag σε οργανοπυριτική μήτρα, μέσου μεγέθους από 5 nm έως 10 nm.⁶⁸ Σε αυτή την περίπτωση σύνθεσης του υβριδικού υλικού Ag-SiO₂, παρατηρήθηκε μετατόπιση ολόκληρου του φάσματος απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, χωρίς ωστόσο να εμφανιστεί SPR όπως ήταν αναμενόμενο από την παρουσία νανοσωματιδίων Ag. Η απουσία κορυφών SPR και στις δύο αυτές περιπτώσεις

πιθανόν να οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις των νανοσωματιδίων Ag με την οργανοπυριτική μήτρα, καθώς επίσης και σε προσροφημένο AgO_2 στην επιφάνεια των AgNPs.

Ακολουθώντας την *in situ* μέθοδο για την παρασκευή AgNPs σε οργανοπυριτική μήτρα, δηλαδή την ταυτόχρονη ανάμιξη του άλατος του Ag (π.χ. AgNO_3) με την πρόδρομη ένωση της οργανοπυριτικής μήτρας στην αρχή της διαδικασίας sol-gel για τον σχηματισμό υβριδικών υλικών, έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία Ag-SiO₂ χωρίς την παρουσία AgO_2 .⁶⁹ Τα νανοσωματίδια Ag που σχηματίζονται με αυτή την μέθοδο παραμένουν σταθερά για μικρό χρονικό διάστημα, καθώς επηρεάζονται άμεσα από το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα. Συνεπώς, θα πρέπει να αναφερθεί, ότι η σταδιακή απώλεια της κορυφής SPR με την πάροδο του χρόνου, θεωρείται αναπόφευκτη για τέτοια συστήματα.

Ο Scalisi και η ομάδα του⁶ παρασκεύασαν λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) με νανοσωματίδια αργύρου Ag πάχους περίπου 1 μm. Με διάφορες αναλυτικές μεθόδους απέδειξαν ότι στο υβριδικό υλικό που συνέθεσαν, το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου ήταν ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του αργύρου στο αρχικό διάλυμα. Τα υλικά αυτά παρουσίασαν μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Μια ποσοτική ανάλυση αυτών των ιδιοτήτων έδειξε ότι η μη γραμμική απορρόφηση εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων Ag ενώ η τιμή του $\text{Re}(\chi^{(3)})$ δεν επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων ακόμη και για συγκεντρώσεις της τάξης των 10^{16} νανοσωματιδίων/cm³.

Από την ομάδα του El Khakani, παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά και λεπτά υμένια αυτών, που περιείχαν νανοσωματίδια αργύρου σε μήτρα οξειδίου του πυριτίου.¹³ Παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων αυξάνεται λίγο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία ανόπτησης. Ταυτόχρονα όμως, η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης οδηγεί σε διάχυση του αργύρου προς την επιφάνεια του υμενίου. Με αυτό τον τρόπο κατάφεραν να μελετήσουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υμενίων Ag-SiO₂. Απέδειξαν ότι το σύστημα αυτών των υλικών επιδεικνύει τόσο ωμική συμπεριφορά, όσο και συμπεριφορά μονωτή ανάλογα με την θερμοκρασία ανόπτησης.

Νανοσωματίδια Ag συντέθηκαν σε μήτρα SiO₂ χρησιμοποιώντας την *in situ* sol-gel μέθοδο.⁷⁰ Το μέγεθος των AgNPs κυμαίνονταν από 5 nm έως 10 nm και αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης του AgNO_3 στο αρχικό διάλυμα. Με

αύξηση του μεγέθους των AgNPs παρατηρήθηκε μετατόπιση και διεύρυνση του SPR. Ενώ, μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης του αργύρου στο αρχικό διάλυμα μπορεί να οδηγήσει σε έντονη μείωση της έντασης απορρόφησης του SPR, εξαιτίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών AgNPs.

Λεπτά υμένα SiO₂ με AgNPs παρασκευάστηκαν με την μέθοδο sol-gel και μελετήθηκε λεπτομερώς η επίδραση της συγκέντρωσης του Ag στο μέγεθος των AgNPs.⁷¹ Χρησιμοποιώντας μικροσκοπία AFM, παρατηρήθηκε ότι καθώς η συγκέντρωση του Ag στο αρχικό μίγμα TEOS και AgNO₃ μειωνόταν, ελαττώνονταν ταυτόχρονα και το μέγεθος των νανοσωματιδίων Ag στο τελικό υβριδικό υλικό. Αποτέλεσμα της μείωσης του μεγέθους των AgNPs ήταν η μετατόπιση του SPR σε μικρότερα μήκη κύματος. Τα αποτελέσματα αυτά επέδειξαν ότι είναι δυνατός ο σχεδιασμός και η σύνθεση νανοσωματιδίων Ag επιθυμητού μεγέθους σε οργανοπυριτικές μήτρες.

Μονοδιάσπαρτα AgNPs μέσης διαμέτρου 14 nm συντέθηκαν σε μήτρα SiO₂, χρησιμοποιώντας τετρααιθοξυπυρίτιο (TEOS) και AgNO₃ ως αρχικές ενώσεις.⁷² Το νανοςύνθετο υβριδικό υλικό που παρασκευάστηκε μελετήθηκε ως προς τις αντιβακτηριακές του ιδιότητες. Παρατηρήθηκε ότι το υλικό αυτό παρουσίαζε εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση ενάντια στο μικρόβια *E. coli* και *S. aureus* ακόμα και όταν αυτά βρίσκονταν σε ελάχιστη συγκέντρωση.

Το ίδιο νανοςύνθετο υλικό χρησιμοποιήθηκε ως μεμβράνη για την κάλυψη οπτικών ινών⁷³ χρησιμοποιώντας την μέθοδο dip-coating. Η διάταξη στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση αέριας αμμωνίας. Παρατηρήθηκε ότι κατά την έκθεση σε αμμωνία υπήρχε αλλαγή στην ένταση της ακτινοβολίας που διαδίδονταν μέσω της οπτικής ίνας. Τα μόρια της αμμωνίας συμπλέκονται με τα AgNPs λόγω της χημικής συγγένειας που έχουν μεταξύ τους και δεν προσροφούνται στην επιφάνεια της πυριτικής μήτρας.

Οι ίδιες τεχνικές sol-gel μπορούν να ακολουθηθούν για τη παρασκευή νανοςύνθετων υλικών, χρησιμοποιώντας ανόργανες μήτρες που δεν περιέχουν πυρίτιο, όπως αλκοξείδια του ψευδαργύρου⁷⁴ ή του κασσιτέρου. Χρησιμοποιώντας οξείδιο του ψευδαργύρου και τεχνικές sol-gel⁷⁵ παρασκευάστηκαν λεπτά υμένα με την μέθοδο του dip-coating, εμπλουτισμένα με νανοσωματίδια χρυσού, τα οποία εμφάνιζαν μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες. Η ποιότητα του υβριδικού υλικού επηρεαζόταν από τον χρόνο γήρανσης και την θερμοκρασία ανόπτησης, δίνοντας

καλύτερες οπτικές ιδιότητες μετά από γήρανση 24 ωρών και κατόπιν θέρμανσης στους 300°C.

Ανάλογες εφαρμογές βρίσκει και τα αλκοξείδια του τιτανίου, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως η ανόργανη μήτρα για τον σχηματισμό υβριδικών υλικών σε περιπτώσεις που δεν είναι επιθυμητή η χρήση οργανοπυριτικών ενώσεων. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο ρυθμός υδρόλυσης των αλκοξείδιων του τιτανίου διαφέρει από αυτόν για τις αντίστοιχες ενώσεις πυριτίου.⁷⁶ Τα αλκοξείδια Ti αντιδρούν γρήγορα με το νερό με αποτέλεσμα την δημιουργία έντονων συσσωματωμάτων και ιζήματος όταν αντιδράσουν απευθείας μαζί του.

Μεταλλικά νανοσωματίδια χρυσού συντέθηκαν σε μήτρα TiO₂ χρησιμοποιώντας την μέθοδο sol-gel, αποφεύγοντας ωστόσο την προσθήκη νερού κατά την πειραματική διαδικασία.⁷⁷ Τα λεπτά υμένια που σχηματίστηκαν από αυτό το υβριδικό υλικό εξετάστηκαν ως προς την απόκριση τους παρουσία οργανικών διαλυτών. Χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία ορατού και καταγράφοντας τις μεταβολές του SPR στο φάσμα απορρόφησης, παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης ολόκληρου του φάσματος απορρόφησης. Αύξηση της έντασης του φάσματος απορρόφησης παρατηρήθηκε και απουσία AuNPs, χαμηλότερης έντασης καθιστώντας όμως σαφές ότι η απόκριση του υλικού στους οργανικούς διαλύτες βασίζεται κυρίως στην μήτρα TiO₂ και όχι στα AuNPs.

Η εισαγωγή διαφόρων οργανικών φωτοευαίσθητων μορίων σε μια ανόργανη μήτρα μπορεί να οδηγήσει στην σύνθεση ενός υβριδικού υλικού με επιθυμητές ιδιότητες για οπτικές εφαρμογές όπως μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες και οπτικούς κυματοδηγούς. Οι Jeong και Moon σε μια πρόσφατη δημοσίευσή τους⁷⁸ αναφέρουν την σύνθεση τέτοιων υλικών χρησιμοποιώντας οργανικά τροποποιημένα σιλάνια (ORMOSILS). Χρησιμοποιώντας τεχνικές sol-gel και τετρα-αιθοξυσιλάνιο και μεθακρυλικό οξύ ως πρόδρομες ενώσεις συνέθεσαν έναν οπτικό κυματοδηγό με μικρές οπτικές απώλειες. Με την μέθοδο του spin-coating παρασκεύασαν υμένια πάχους 22 μm και με έκθεσή τους σε ακτινοβολία UV αυξανόταν ο δείκτης διάθλασης του υλικού.

Στις μήτρες που σχηματίζουν τα οξείδια Si, Ti, και Zn μπορούν να φιλοξενήσουν εκτός από μεταλλικά νανοσωματίδια και οξείδια άλλων μετάλλων όπως NiO για τον σχηματισμό υβριδικών υλικών. Λεπτά υμένια SiO₂ εμπλουτισμένα με νανοκρυστάλλους οξειδίου του νικελίου (NiO)^{79, 80, 81} παρασκευάστηκαν για την ανίχνευση μονοξειδίου του άνθρακα, CO. Συγκεκριμένα

χρησιμοποιήθηκε η τεχνική sol-gel για τον σχηματισμό ομοιογενών και μονοδιάσπατρων νανοσωματιδίων NiO στη μήτρα του SiO₂. Μετά από θέρμανση στους 500⁰C ο σχηματισμός των νανοκρυστάλλων NiO ήταν πλήρης και το πορώδες του υλικού είχε αυξηθεί επιτρέποντας έτσι την αντίδραση μεταξύ της επιφάνειας των νανοκρυστάλλων NiO και του προς αντίγνωση αερίου.

5. Μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες

Τα μη-γραμμικά οπτικά φαινόμενα μπορούν να περιγραφούν κλασσικά με την χρήση των εξισώσεων Maxwell. Στη μη-γραμμική οπτική η επαγόμενη πόλωση εκφράζεται ως μια δυναμοσειρά του ηλεκτρικού πεδίου E και δίνεται από την σχέση

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} + \vec{P}_{NL}$$

όπου $(P_{NL})_i / \epsilon_0 = d_{ijk} E_j E_k + \text{όροι ανωτέρας τάξης}$

όπου $(P_{NL})_i$ η i -συνιστώσα της μη-γραμμικής πόλωσης και E_j, E_k οι καρτεσιανές συνιστώσες των σχετικών διανυσμάτων. Οι συνιστώσες d_{ijk} σχηματίζουν τον τανυστή επιδεκτικότητας δεύτερης τάξης ($\chi^{(2)}$). Υπάρχουν και όροι τρίτης ($\chi^{(3)}$) και τέταρτης ($\chi^{(4)}$) τάξης. Υλικά με συμμετρία αναστροφής δεν παρουσιάζουν μη-γραμμικότητα 2^{ης} ή άρτιας τάξης γενικότερα ($d_{ijk}=0$). Για την επαγόμενη διπολική ροπή ισχύει παρόμοια

$$p_i = \alpha_{ij} E_{\text{local } j} + \beta_{ijk} E_{\text{local } j} E_{\text{local } k} + \gamma_{ijkl} E_{\text{local } j} E_{\text{local } k} E_{\text{local } l} + \dots$$

Το α είναι η πολωσιμότητα (τανυστής 2^{ης} τάξης), το β είναι η υπερπολωσιμότητα 1^{ης} τάξης (τανυστής 3^{ης} τάξης) και το γ η υπερπολωσιμότητα 2^{ης} τάξης (τανυστής 4^{ης} τάξης), ενώ E_{local} είναι το τοπικό πεδίο. Η φυσική σημασία των παραπάνω σχέσεων είναι ότι οι δύο προσπίπτουσες δέσμες στο υλικό μπορούν να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους μέσω του υλικού, δηλαδή μέσω της μη-γραμμικής πόλωσης. Αν έχουν συχνότητες ω_1 και ω_2 , τότε η συνιστώσα της μη-γραμμικής πόλωσης έχει συχνότητα $(\omega_1 + \omega_2)$ ή συχνότητα $(\omega_1 - \omega_2)$. Σύμφωνα με την ηλεκτρομαγνητική θεωρία η ταλαντούμενη πόλωση αποτελεί την πηγή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Συνεπώς, οι συνιστώσες της πόλωσης παράγουν φως διαφορετικών συχνοτήτων από τις αρχικές. Επιπλέον, μια προσπίπτουσα δέσμη σε ένα υλικό μπορεί να αλληλεπιδράσει με τον εαυτό της μέσω του υλικού προς παραγωγή συχνοτήτων 2ω , 3ω , κτλ. Οι όροι ανώτερης τάξης ως προς το E , εμφανίζονται στην περιοχή των μεγάλων εντάσεων, στις οποίες το ηλεκτρικό πεδίο της δέσμης γίνεται συγκρίσιμο με το ηλεκτρικό πεδίο που ένα άτομο συγκρατεί ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο.⁸²

Υλικά τα οποία εμφανίζουν μεγάλες τιμές και γρήγορη οπτική μη-γραμμική απόκριση θεωρούνται ως ενεργά υλικά σε πληθώρα εφαρμογών της οπτοηλεκτρονικής και της φωτονικής. Στα υλικά αυτά, η μεταβολή του δείκτη

διάθλασης τους ή της απορρορόφησης τους μέσω μιας δέσμης φωτός (“all-optical”) είναι ελεγχόμενη. Είναι βασικό τα υλικά αυτά να παρουσιάζουν μικρή εξασθένιση στα μήκη κύματος των ακτινοβολιών που ενδιαφέρουν, να κατασκευάζονται εύκολα και σε ευρεία κλίμακα, να έχουν μηχανική, ηλεκτρική και οπτική σταθερότητα και μικρό κόστος.

Μια κατηγορία υλικών που πληρεί τους παραπάνω όρους είναι αυτή των νανοσωματιδίων ευγενών μετάλλων. Τα ευγενή μέταλλα εμφανίζουν μηχανική και χημική σταθερότητα, έχουν υψηλή μη-γραμμική απόκριση λόγω των ελεύθερων d ηλεκτρονίων που διαθέτουν και εμφανίζουν το φαινόμενο συντονισμού επιφανειακού πλασμονίου (SPR), το οποίο ενισχύει τις οπτικές μη-γραμμικές τους ιδιότητες. Η μη-γραμμική τους απόκριση ενισχύεται επίσης από την παρουσία του κατάλληλου διηλεκτρικού περιβάλλοντος.

Οι οπτικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων τροποποιούνται καθώς έχουν την τάση να συσσωματώνονται με αποτέλεσμα την ελάττωση της μη-γραμμικής τους απόκρισης. Τα φαινόμενα αυτά παρατηρούνται τόσο σε εναποθέσεις νανοσωματιδίων πάνω σε υποστρώματα όσο και σε διαλύματα (dispersions). Για να αποθρευθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων, τα μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβίζονται σε συμπολυμερή (block copolymers),^{83, 84} σε δενδριμερή⁸⁵ ή ακόμα και σε υλικά που παρουσιάζουν εκτεταμένο πορώδες⁸⁶ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υβριδικών υλικών.

Μελετήθηκε η δημιουργία δεύτερης αρμονικής (SHG) από νανοσωματίδια Au διαμέτρου ~100nm εγκλωβισμένων σε συμπολυμερές στυρενίου/μεθακρυλικού οξέος.⁸⁷ Παρατηρήθηκε αύξηση της απόδοσης της διαδικασίας κατά 20-100 περίπου φορές και αυξημένη διαλυτότητα και σταθερότητα του υβριδικού υλικού σε υδατικά περιβάλλοντα, παρόμοια με αυτά μορίων βιολογικού ενδιαφέροντος. Σε αντίστοιχη μελέτη⁸⁸ παρουσιάστηκε επίσης η αυξημένη δημιουργία δεύτερης αρμονικής από νανοσωματίδια χρυσού εγκλωβισμένων σε συμπολυμερή N-δωδεκυλοακρυλαμίδιο (DDA) με DR1 (p(DDA/DR1)).

Νανο-σύρματα Au και Ag διαστάσεων μερικών nm,⁸⁹ δημιουργήθηκαν σε μεσοπορώδες πολυμερές MCM-41 και βρέθηκαν να παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου, που είχε σαν αποτέλεσμα την αυξημένη δημιουργία δεύτερης αρμονικής. Παρατηρήθηκε επίσης ότι η δημιουργία αυξημένης συσσωμάτωσης στα κανάλια εναπόθεσης των νανοσυρμάτων μείωνε την μη γραμμική οπτική απόκριση σημαντικά.

6. Τεχνολογία αισθητήρων αερίων, από την πλευρά των υλικών

Δύο είναι οι βασικότερες κατηγορίες στον τομέα των αισθητήρων: οι ηλεκτροχημικοί (Electrochemical Sensors) και οι οπτικοί αισθητήρες (Optical Gas Sensors).

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες λειτουργούν βάσει χημικών φαινομένων τα οποία προκαλούν αλλαγή σε κάποιο ηλεκτρικό μέγεθος της κεφαλής του αισθητήρα, ενώ οι οπτικοί αισθητήρες βασίζονται στον παραδοσιακό φασματοσκοπικό έλεγχο απορρόφησης όπως και στο φαινόμενο του φθορισμού.

Οι αισθητήρες προσρόφησης πολυμερούς (chemiresistors), μια υποκατηγορία ηλεκτροχημικών αισθητήρων αποτελούνται από έναν χημικά ευαίσθητο προσροφητή που εναποτίθεται πάνω σε μια στερεά βάση η οποία ενεργεί ως ηλεκτρόδιο. Όταν το αέριο έρχεται σε επαφή με το υλικό, προσροφάται και εισέρχεται στο αγωγίμο υλικό. Οι αισθητήρες επιδεικνύουν αξιόλογες αλλαγές αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου και δε “δηλητηριάζονται”⁹⁰ από την παρουσία άλλων αερίων. Οι ερευνητικές προσπάθειες επικεντρώνονται σε μίγματα πολυμερών⁹¹ και συνθετικών πολυμερικών υλικών (polypyrrole/polyimide, polypyrrole/tin-oxide κλπ) και η τάση είναι η ενσωμάτωση της κεφαλής σε μικροσκοπικές συσκευές FET ή σε οπτικές ίνες.

Μια άλλη κατηγορία αισθητήρων είναι βασισμένη στις ημιαγωγικές ηλεκτροχημικές συσκευές μετάλλου-οξειδίου με γενικό τύπο (MO_x)⁹² (Metal Oxide Semiconductors - MOS), οι οποίες λειτουργούν βάσει της αλλαγής της αγωγιμότητας της συσκευής παρουσία χημικών ουσιών. Οι συσκευές αυτές συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες άνω των 300°C. Ανάλογα με τον τύπο τους, p-τύπο (NiO_x , CoO_x κλπ) ή n-τύπο (SnO_x , ZnO_x , κλπ), τα οξείδια αυτά μπορούν να ανιχνεύσουν οξειδωτικές ή αναγωγικές ενώσεις αντίστοιχα. Η χρήση νανοϋλικών⁹³ εκμεταλλεύεται το υψηλό πορώδες και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτών των υλικών με περαιτέρω βελτίωση της απόκρισης των αισθητήρων αυτών. Αναφέρονται επίσης οι αισθητήρες χωρητικότητας, των οποίων η λειτουργία βασίζεται στην αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς ενός υλικού που χρησιμοποιείται ως πυκνωτής παρουσία του προς ανίχνευση αερίου.^{94, 95} Οι ευρέως διαδεδομένοι αισθητήρες υγρασίας είναι αυτού του τύπου, ενώ η ακρίβεια στη λειτουργία τους επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση της χωρητικής συσκευής σε ένα ηλεκτρικό κύκλωμα συντονισμού.

Η υπάρχουσα τεχνολογία οπτικών αισθητήρων αερίων (**Optical Gas Sensors - OGS**), από την περιοχή του υπεριώδους ως το μακρινό υπέρυθρο, βασίζεται στον παραδοσιακό φασματοσκοπικό έλεγχο απορρόφησης όπως και στο φαινόμενο του φθορισμού.

Η σύγχρονη έρευνα έχει κατευθυνθεί στην ανάπτυξη αισθητήρων σε κυματοδηγούς^{96, 97, 98} με σκοπό τη σμίκρυνση της κεφαλής του αισθητήρα και τη βελτίωση της απόκρισης σε μεγάλα μήκη κύματος. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί τη λεπτομερή φασματοσκοπική ανάλυση των αποτελεσμάτων, η οποία πολλές φορές είναι δύσκολη όταν εξετάζεται μίγμα αερίων με αλληλοεπικαλυπτόμενες κορυφές απορρόφησης. Η αυτόματη ανάλυση αποδεικνύεται εξαιρετικά δύσκολη ακόμη και με τη χρήση αισθητήρων εφοδιασμένων με φράγματα Bragg, οι οποίοι φιλτράρουν σε πραγματικό χρόνο το οπτικό φάσμα.⁹⁹

Βασικές διατάξεις ανίχνευσης ουσιών βάσει φθορισμού χρησιμοποιούνται στους βιοϊατρικούς αισθητήρες,¹⁰⁰ και χρησιμοποιούν συνήθως αναλώσιμες κεφαλές. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν την εκλεκτική προσρόφηση των φθοριζόντων υλικών και την ανάλυση του φάσματος εκπομπής ή της απόσβεσης φθορισμού τους παρουσία ενός χημικού παράγοντα (π.χ. οξυγόνου).

Μια μεγάλη κατηγορία, βιολογικών κυρίως αισθητήρων, έχει αναπτυχθεί βασισμένη στην αλλαγή του σύνθετου δείκτη διάθλασης. Αυτοί οι αισθητήρες είναι βασισμένοι σε οπτικούς κυματοδηγούς,¹⁰¹ συμπεριλαμβανομένων της τεχνολογίας των οπτικών ινών,¹⁰² στους οποίους το εξωτερικό χημικό περιβάλλον αναλαμβάνει το ρόλο της επικάλυψης ή του πυρήνα του κυματοδηγού. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες παραλλαγές της τεχνολογίας, βασισμένες σε πληθώρα υλικών όπως το γυαλί, το πυρίτιο και το GaAs. Σε όλες τις περιπτώσεις η διαθλασιομετρική προσέγγιση χρησιμοποιείται υπό τη μορφή ενσωματωμένων συμβολόμετρων Mach Zehnder¹⁰³ ή Fabry - Perot για την ανίχνευση μικρών αλλαγών του δείκτη διάθλασης της τάξης του $\Delta n \sim 10^{-4} - 10^{-5}$. Οι αισθητήρες συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface plasmon resonance sensors - SPR) λειτουργούν με ανίχνευση του σήματος από ανάκλαση συνήθως με βάση τη διάταξη Kretschmann¹⁰⁴ αν και αναπτύσσονται νέες διατάξεις με αυξημένη ευαισθησία και χαμηλότερο κόστος.

Μια άλλη μεγάλη κατηγορία αισθητήρων βασισμένων στις αλλαγές του χρώματος, δηλαδή της απορρόφησης κατά την έκθεσή τους σε κατάλληλο χημικό

περιβάλλον^{105, 106, 107} αναφέρονται ως χρωματομετρικοί και διαθλαστικοί αισθητήρες.

Οι αισθητήρες από ανόργανα υλικά παρασκευάζονται με τη βοήθεια των μεθόδων “Sputtering” και “Sol-Gel”. Με την πρώτη μέθοδο συνήθως αναφέρεται παραγωγή υπέρλεπτων υμενίων (10 - 40nm) ενώ με τη δεύτερη παράγονται παχιά υμένια της τάξης των αρκετών μικρομέτρων (μm).^{108,109} Σε όλες τις περιπτώσεις, γίνεται αναφορά για αλλαγή της απορρόφησης του υμενίου παρουσία κατάλληλου αερίου η οποία αναλύεται με φασματογραφικές μεθόδους. Υμένια λευκόχρυσου (Pt) χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με τριοξείδιο του βολφραμίου (WO_3). Ο Pt λειτουργεί ως καταλύτης στην προσρόφηση του υδρογόνου στο οξείδιο και οδηγεί στο σχηματισμό HWO_3 . Βασισμένοι σε λεπτομερείς μελέτες¹¹⁰ για τις οπτικές ιδιότητες των WO_3 και H_xWO_3 μπορεί να γίνει εκτίμηση για την περιοχή μηκών κύματος μεταξύ $\sim 0.9\text{-}1.2\mu\text{m}$, τις μέγιστες αλλαγές του δείκτη διάθλασης και τη μεταβολή του συντελεστή απορρόφησης σε $\Delta n \sim 0.15$ και $\Delta k \sim 0.3 \times 10^{-8}$.

7. Τεχνικές σύνθεσης

7.1 *Ανιοντικός πολυμερισμός*

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι ο πολυμερισμός στον οποίο οι τελικές μονομερικές μονάδες της αναπτυσσόμενης αλυσίδας φέρουν αρνητικό φορτίο το οποίο συνήθως σταθεροποιείται με ένα μεταλλικό αντισταθμιστικό ιόν.¹¹¹ Ο τρόπος αυτός πολυμερισμού άρχισε να βρίσκει εφαρμογή από το 1950. Αποτελεί μια πολύ καλή μέθοδο για τη σύνθεση καλά καθορισμένων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και ελεγχόμενο μοριακό βάρος, σύσταση και αρχιτεκτονική. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά του ανιοντικού πολυμερισμού οφείλονται στην απουσία του σταδίου τερματισμού και στην πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης σε σχέση με αυτή της διάδοσης, κάτω από κατάλληλες και αυστηρά καθορισμένες συνθήκες.

Ως απαρχητές στον ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιούνται οργανομεταλλικές ενώσεις των αλκαλίων με συνηθέστερες τις οργανολιθιακές ενώσεις. Τα μονομερή τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά είναι αυτά τα οποία μπορούν να σταθεροποιήσουν το αρνητικό φορτίο που φέρει η αναπτυσσόμενη αλυσίδα στο άκρο της. Συνήθως τα μονομερή αυτά είναι βινυλικά, διενικά ή κυκλικά (αιθέρες ή εστέρες). Ο πολυμερισμός μπορεί να γίνει είτε σε πολικούς είτε σε άπολους διαλύτες, αλλά πάντα υπό αδρανή ατμόσφαιρα ή υψηλό κενό.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό, μετά την κατανάλωση του μονομερούς, το καρβανιόν που υπάρχει στην άκρη κάθε αλυσίδας παραμένει ενεργό. Έτσι με προσθήκη επιπλέον ποσότητας μονομερούς είναι δυνατή η περαιτέρω αύξηση του μήκους του πολυμερούς. Αν το μονομερές που προστίθεται όμως είναι διαφορετικό από αυτό που είχε πολυμεριστεί αρχικά τότε είναι δυνατή η δημιουργία ενός καλά καθορισμένου δισυσταδικού συμπολυμερούς, με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα έναρξης του δεύτερου μονομερούς είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν της διάδοσης. Τέλος καθώς τα καρβανιόντα παραμένουν ενεργά μετά το τέλος του πολυμερισμού, δίνεται η δυνατότητα σύνθεσης μακρομορίων με διαφορετικές αρχιτεκτονικές.

7.2 Ριζικός Πολυμερισμός

Ριζικός πολυμερισμός είναι ο πολυμερισμός στον οποίο το ενεργό κέντρο της πολυμερικής αλυσίδας αποτελείται από μια ελεύθερη ρίζα.¹¹² Ο μηχανισμός πολυμερισμού περιλαμβάνει την προσθήκη της ελεύθερης ρίζας σε ένα μόριο μονομερούς και τον σχηματισμό μιας νέας ρίζας από την οποία αρχίζει η ανάπτυξη του μακρομορίου με διαδοχική προσθήκη μορίων μονομερούς. Οι ελεύθερες ρίζες που χρησιμεύουν για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός ανιχνεύονται στα άκρα των μακρομορίων μετά το τέλος της αντίδρασης.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται συνήθως για την δημιουργία ελεύθερων ριζών είναι υπεροξείδια, συστήματα οξειδοαναγωγής και θερμοευαίσθητα μόρια, τα οποία με την επίδραση του φωτός διεγείρονται ή αντιδρούν με άλλα μόρια σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες.

Ο ριζικός πολυμερισμός περιλαμβάνει τρία στάδια: την έναρξη, την διάδοση και τον τερματισμό. Στο στάδιο της έναρξης σχηματίζονται οι ελεύθερες ρίζες που θα χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της προόδου του πολυμερισμού. Η πρόοδος χρειάζεται μικρή ενέργεια ενεργοποίησης και είναι πολύ πιο γρήγορη από την έναρξη του πολυμερισμού. Η αύξηση των μακρομορίων διακόπτεται στο στάδιο του τερματισμού. Συνήθως, συγκρούονται δύο αυξανόμενα μακρομόρια, τα οποία μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους και να σχηματιστούν ουδέτερα μόρια (τερματισμός με συνένωση). Μπορούν επίσης να απενεργοποιηθούν με μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου (τερματισμός με ανακατανομή). Καθώς ο τερματισμός του πολυμερισμού γίνεται τυχαία όταν δύο ελεύθερες ρίζες συγκρουστούν, είναι αδύνατο να υπάρχει έλεγχος στο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων.

7.3 Μέθοδος Sol-Gel

Η μέθοδος sol-gel^{113,114} περιλαμβάνει το στάδιο της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης των αρχικών μονομερών ώστε να δημιουργηθεί ένα κolloειδές αιώρημα, το οποίο στη συνέχεια περνά από το στάδιο της πήκτωσης (gelation), με αποτέλεσμα την δημιουργία του πλέγματος του οξειδίου του μετάλλου. Σε περιπτώσεις που κρίνεται αναγκαίο από τις εφαρμογές του τελικού υλικού, η μέθοδος sol-gel προχωρά περαιτέρω, οδηγώντας στην εξάτμιση υπολειμμάτων

διαλύτη και στην δημιουργία του xerogel, το οποίο στην συνέχεια μετά από θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες συμπυκνώνεται με αποτέλεσμα την δημιουργία γυαλιού χωρίς πορώδες.

Η γενική αντίδραση της μεθόδου sol-gel περιγράφεται από την σχέση 1 για την περίπτωση του αλκοξειδίου του πυριτίου

ενώ τα στάδια της υδρόλυσης και της συμπύκνωσης περιγράφονται από τις αντιδράσεις 2 και 3 αντίστοιχα

Η μέθοδος sol-gel αποτελεί μια ικανοποιητική μέθοδο για την σύνθεση νανοϋλικών αποτελούμενων από μεταλλικά νανοσωματίδια και ανόργανες μήτρες¹¹⁵, καθώς για την σύνθεση δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες κατά την πειραματική διαδικασία, θεωρείται οικονομική μέθοδος, ενώ το τελικό υλικό είναι ομοιογενές και υψηλής καθαρότητας. Επίσης, το τελικό υλικό μπορεί εύκολα να μετατραπεί σε λεπτό υμένιο προσφέροντας πλήθος εφαρμογών. Υπάρχουν δύο τρόποι σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων σε ανόργανες μήτρες ακολουθώντας την μέθοδο sol-gel: η *in situ* μέθοδος, στην οποία η σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων και της μήτρας γίνεται ταυτόχρονα καθώς το αρχικό διάλυμα περιλαμβάνει πρόδρομες ενώσεις για τον σχηματισμό μεταλλικών νανοσωματιδίων και την πρόδρομη ένωση της ανόργανης μήτρας.^{13,116,117} Στην μέθοδο *ex situ*, ήδη σχηματισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια προστίθενται σε διάλυμα που περιλαμβάνει την πρόδρομη ένωση της ανόργανης μήτρας.¹¹⁸

8. Τεχνικές χαρακτηρισμού

8.1 Δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering-DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός στηρίζεται στο γεγονός ότι, σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown), με αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων. Η σκέδαση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα πολυμερούς, οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, οι οποίες συνδέονται με την κίνηση Brown. Συνεπώς η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου.^{119,120,121} Οι μεταβολές αυτές μπορούν να περιγραφούν με μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, η οποία στην απλή περίπτωση ενός συνόλου σφαιρικών, ομοειδών σωματιδίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έχει την μορφή

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = A + B \exp(-\Gamma t) = A + B \exp(Dq^2 t)$$

Όπου A και B είναι πειραματικές σταθερές, Γ είναι η ταχύτητα που φθίνει η συνάρτηση και D είναι ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης και q είναι το διάνυσμα σκέδασης.

Ο συντελεστής διάχυσης D περιγράφει την δυσκολία κίνησης ενός σώματος μέσα σε ένα διάλυμα και είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του πολυμερούς. Με χρήση της εξίσωσης Stokes-Einstein είναι δυνατό να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα του πολυμερούς σε αραιά διαλύματα.

$$D = \left(\frac{kT}{6\pi\eta R_h} \right)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, η το ιξώδες του διαλύματος και R_h η υδροδυναμική ακτίνα.

Για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη μαθηματική ανάλυση. Υπάρχουν

δύο μέθοδοι μαθηματικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται ευρέως: η μέθοδος των αθροισμάτων (cumulants method) και οι τεχνικές κανονικοποίησης (regularization methods) μέσω του προγράμματος CONTIN.^{122, 123} Στην πρώτη μέθοδο, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιγράφεται με ένα πολυώνυμο, συνήθως $2^{\text{ης}}$ ή $3^{\text{ης}}$ τάξης και από τους συντελεστές του πολυωνύμου προκύπτουν ο συντελεστής διάχυσης ($1^{\text{ος}}$ cumulant) και η πολυδιασπορά του συστήματος ($2^{\text{ος}}$ cumulant). Στην ανάλυση CONTIN, προκύπτει μια πληθώρα πιθανών λύσεων για την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από τις οποίες απορρίπτονται όσες παρουσιάζουν πολυπλοκότητα ως λιγότερο πιθανές να υπάρξουν σε πραγματικά συστήματα. Κάποιες φορές η προτεινόμενη λύση δεν είναι μοναδική, για αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν όλες οι λύσεις που προτείνει το πρόγραμμα, σε συνδυασμό με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του προς μελέτη συστήματος.

8.2 Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (*ζ-potential*)

Τα σωματίδια τα οποία βρίσκονται διασπαρμένα σε ένα διάλυμα έχουν την τάση να παρουσιάζουν επιφανειακό φορτίο.¹²⁴ Εάν ασκηθεί ηλεκτρικό πεδίο σε αυτό το διάλυμα, τότε τα φορτισμένα σωματίδια θα κινηθούν είτε στον θετικό είτε στον αρνητικό πόλο του πεδίου. Η κατεύθυνση η οποία θα διαλέξουν προσδιορίζεται από το είδος του φορτίου που φέρουν. Η ταχύτητα με την οποία θα κινηθούν είναι ανάλογη του μεγέθους του φορτίου τους. Συνεπώς πρέπει να καταγράφεται η κατεύθυνση και η ταχύτητα κίνησης των σωματιδίων υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της ιοντικής ευκινησίας και του ζ-δυναμικού.

Εάν το ηλεκτρικό πεδίο είναι χαμηλής έντασης, τότε η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα σωματίδια προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο είναι ανάλογη του πεδίου που ασκείται και μπορεί να εκφραστεί από την σχέση

$$v_s = \mu_e E \text{ όπου } \mu_e \text{ είναι η ηλεκτροφορητική κινητικότητα.}$$

Το ζ-δυναμικό υπολογίζεται στο όριο Smoluchwski από την εξίσωση

$$\mu_e = e\zeta/\eta$$

8.3 Φασματοσκοπία ορατού (UV-vis)

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα ικανό να την απορροφήσει τότε η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας που την απορροφά και από την απόσταση που διάνυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα.¹²⁵ Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer και διατυπώνεται με τη μορφή:

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \log(100/\%T) = abc_{g/L} = \epsilon bc_{mol/L}$$

όπου A είναι η απορρόφηση, P_0 η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, P η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, μετά την διέλευση από το διάλυμα, T η διαπερατότητα ίση με P/P_0 , a η σταθερά αναλογίας όταν η c εκφράζεται σε g/L και καλείται απορροφητικότητα ($g^{-1}L\ cm^{-1}$), b το μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm , ϵ η σταθερά αναλογίας όταν η c εκφράζεται σε mol/L , η οποία καλείται μοριακή απορροφητικότητα ($mol^{-1}Lcm^{-1}$ ή $M^{-1}cm^{-1}$) (Σχήμα 1).

Επειδή πρακτικώς είναι αδύνατη η μέτρηση των P και P_0 για την μέτρηση της απορρόφησης A , στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της ακτινοβολίας που διέρχεται από το διάλυμα του δείγματος, με την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό.

$$A = \epsilon bc = \log(P_0/P) = \log(P_{\text{τυφλό}}/P_{\text{δείγμα}})$$

Θεωρητικά είναι δυνατός ο υπολογισμός της c με την παραπάνω εξίσωση, αυτό όμως είναι πρακτικά ανεφάρμοστο (διαφορά στην τιμή της ϵ με διάφορα φασματοφωτόμετρα) και γι' αυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης (που λαμβάνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων). Η κλίση της καμπύλης αναφοράς, που αναφέρεται και ως διάγραμμα του νόμου του Beer, ισούται με ϵb ή ab και απ' αυτή μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ϵ ή a (b είναι γνωστό).

Απεικόνιση της A ή της T ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ ή του κυματάριθμου ν παρέχει το φάσμα απορροφήσεως, το οποίο μπορεί να

χρησιμοποιηθεί για την διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για την διευκρίνιση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της.

ΟΠΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Σχήμα 1: Φασματογραφία ορατού-υπεριώδους (UV-vis).

Η απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων. Το μόριο απορροφά φως με αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους από την βασική στην διεγερμένη κατάσταση. Υπάρχουν τρεις τύποι ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων κατά την απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας: οι μεταπτώσεις π, σ και n ηλεκτρονίων, οι μεταπτώσεις d και f ηλεκτρονίων και οι μεταπτώσεις μεταφοράς φορτίου. Στην περίπτωση των μεταλλικών ιόντων παρατηρούνται μεταπτώσεις d ηλεκτρονίων.¹²⁵

8.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (ATR-IR)

Η δονητική φασματοσκοπία υπέρυθρου, έχει ως αντικείμενο την αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Κατά την έκθεση ενός μορίου σε υπέρυθρη ακτινοβολία, το μόριο συντονίζεται και απορροφά ακτινοβολία

όταν η ενέργεια ακτινοβολίας ισούται με την ενέργεια των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου.

Στην απλή περίπτωση ενός διατομικού μορίου, η δόνηση του μορίου μπορεί να προσεγγιστεί με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια των δονητικών επιπέδων του συστήματος δίνεται από την σχέση

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

όπου E_{vib} η ενέργεια ταλάντωσης του μορίου, n ο κβαντικός αριθμός ($n = 0, 1, 2, \dots$), h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου, η οποία δίνεται από τη σχέση

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό, k η σταθερά δύναμης και μ η ανηγμένη μάζα του συστήματος με

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

όπου m_1 και m_2 οι μάζες των ατόμων.

Στην πραγματικότητα, ένα διατομικό μόριο απέχει αρκετά από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή και το σύστημα παρουσιάζει αναρμονικότητα. Η ενέργεια του συστήματος είναι κβαντισμένη και οι μόνες επιτρεπτές μεταβάσεις είναι αυτές μεταξύ δύο διαδοχικών δονητικών επιπέδων, για τις οποίες ικανοποιείται ο κανόνας επιλογής $\Delta E = h\nu$ ή $\Delta n = \pm 1$. Στην περίπτωση ενός πολυατομικού μορίου με N άτομα, το μόριο έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας, από τους οποίους οι τρεις περιγράφουν την μεταφορική κίνηση του μορίου και οι άλλοι τρεις για μη γραμμικό μόριο, ή δύο για γραμμικό μόριο, περιγράφουν την περιστροφική κίνηση του μορίου. Επομένως, οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου είναι $3N-6$ για μη γραμμικά μόρια και $3N-5$ για γραμμικά μόρια και αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου, οι οποίοι χωρίζονται σε δονήσεις έκτασης και σε δονήσεις κάμψης. Οποιαδήποτε δόνηση του μορίου μπορεί να περιγραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των κανονικών τρόπων δόνησης. Στην πράξη, δεν οδηγούν όλοι οι κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου, στην εμφάνιση

κορυφών στο υπέρυθρο φάσμα, είτε λόγω ενεργειακού εκφυλισμού, είτε λόγω του ότι κάποιοι τρόποι δόνησης δεν προκαλούν αλλαγή της διπολικής ροπής του μορίου.

Το δονητικό φάσμα υπέρυθρου, είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο και παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την ενέργεια των δονήσεων του μορίου μέσω της συχνότητας εμφάνισης κορυφών, τον πολικό χαρακτήρα της δόνησης μέσω της έντασης της κορυφής, το χημικό περιβάλλον των δεσμών μέσω του σχήματος της κορυφής και την πόλωση των δονήσεων, δηλαδή τον πιθανό προσανατολισμό της διπολικής ροπής και κατ'επέκταση του μορίου.

Συνήθως τα φάσματα υπέρυθρου καταγράφονται ως μεταβολή της διαπερατότητας T , η οποία ορίζεται από το λόγο της διερχόμενης ως προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία, συναρτήσει της συχνότητας ν , εκφρασμένης σε κυματαριθμούς (cm^{-1}). Το εύρος συχνοτήτων στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου είναι από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} . Η απορρόφηση A του δείγματος προκύπτει από την διαπερατότητα μέσω της σχέσης

$$A = -\log T$$

Για τη μέτρηση φασμάτων υπέρυθρου χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές, ανάλογα με την φυσική κατάσταση του δείγματος. Η πλέον διαδεδομένη τεχνική υπέρυθρου είναι αυτή της διαπερατότητας κατά την οποία η υπέρυθρη ακτινοβολία διέρχεται κάθετα από το συνολικό πάχος του δείγματος και κατευθύνεται σε κατάλληλο ανιχνευτή ¹²⁶. Η απορρόφηση του δείγματος για μετρήσεις διαπερατότητας δίνεται από το νόμο Beer-Lambert

$$A = \epsilon dC$$

όπου A η απορρόφηση, ϵ ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του δείγματος ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), d το πάχος του δείγματος (cm) και C η συγκέντρωση του δείγματος (mol/L).

8.1.1 Τεχνική αποσβεσμένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR)

Στην τεχνική αυτή, το δείγμα με δείκτη διάθλασης n_2 βρίσκεται σε επαφή με κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης n_1 με $n_1 > n_2$, ο οποίος είναι περατός στο υπέρυθρο.¹²⁶ Η προσπίπτουσα δέσμη κινείται εντός του κρυστάλλου και έρχεται σε επαφή με το δείγμα στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 2.

Σχήμα 2: Τεχνική αποσβεσμένης ολικής ανάκλασης (ATR).

Η εφαρμογή της τεχνικής ATR απαιτεί καλή επαφή κρυστάλλου-δείγματος, η οποία εξασφαλίζεται με εφαρμογή πίεσης. Η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται ολικά στη μεσεπιφάνεια, δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από την χαρακτηριστική γωνία θ_c (κρίσιμη γωνία), για την οποία ισχύει

$$\sin \theta_c = \frac{n_1}{n_2}$$

Το βάθος διείσδυσης (penetration depth) d_p ορίζεται εκείνο στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου ελαττώνεται στο I_0/e όπου I_0 η ένταση της ακτινοβολίας στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος και e η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων. Το βάθος διείσδυσης συναρτήσει των δεικτών διάθλασης n_1 , n_2 , της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_0 δίνεται από τη σχέση

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}}$$

Η τεχνική ATR δίνει τη δυνατότητα μη καταστρεπτικής ανάλυσης υμενίων με σχετικά μεγάλο πάχος ή πολύ υψηλούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας. Επίσης, είναι δυνατή η ανάλυση πολυστρωματικών δειγμάτων.

8.5 Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (atomic force microscope, AFM) έχει αναλυτική ικανότητα μερικών νανομέτρων και παρέχει εικόνες ατόμων που βρίσκονται πάνω σε μια επιφάνεια ή μέσα σε αυτή. Το AFM λειτουργεί στηριζόμενο στη σάρωση που εκτελεί μια λεπτή κεραμική ή από ημιαγώγιμο υλικό βελόνα, πάνω σε μια επιφάνεια. Η αιχμή της βελόνας τοποθετείται στην άκρη ενός μοχλοβραχίονα που μπορεί να ταλαντεύεται ενώ είναι στερεωμένος στο άλλο άκρο (Σχήμα 3).

Σχήμα 3: Τυπική αναπαράσταση ενός AFM.

Καθώς η ακίδα έλκεται ή απωθείται από την επιφάνεια που σαρώνει, ο μοχλοβραχίονας αποκλίνει. Το μέγεθος της απόκλισης καταγράφεται από μια δέσμη λέιζερ, η οποία ανακλάται σε αμβλεία γωνία από το άκρο του μοχλοβραχίονα που ταλαντώνεται. Το γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με την θέση της ακίδας πάνω στην επιφάνειες του δείγματος, δίνει την ανάλυση της επιφάνειας σε όρη και κοιλάδες που περιέχει αυτή. Παρέχει δηλαδή την μορφολογία της επιφάνειας.

Το AFM λειτουργεί με την ακίδα σε επαφή με το δείγμα, είτε χτυπώντας ελαφρά πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Με την μέθοδο αυτή καταγράφονται οι μεταβολές που παρατηρούνται ως προς την σκληρότητα της επιφάνειας ή ως προς την τάση προσκόλλησης της ακίδας στην επιφάνεια.

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης έχει διακριτική ικανότητα επί της επιφάνειας από Angstroms μέχρι μερικά μm . Η ακτίνα της ακίδας είναι της τάξης των 20 nm. Η δύναμη που ασκείται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι της τάξης των 10^{-11} έως 10^{-6} N.

8.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας είναι μια τεχνική μικροσκοπίας στην οποία αντί για φως χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να δημιουργήσει μεγενθυμένα είδωλα των αντικειμένων που εξετάζονται.¹²⁷ Η τεχνική TEM πλεονεκτεί των άλλων τεχνικών, εξαιτίας του γεγονότος ότι μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων δίνει τη δυνατότητα πολύ μεγάλης διακριτικής ικανότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι με κατάλληλες διατάξεις και συνθήκες η διακριτική ικανότητα της τεχνικής φτάνει σε επίπεδο ατόμου.

Η τεχνική βασίζεται στο διαφορετικό ποσοστό σκέδασης της δέσμης των ηλεκτρονίων ανάλογα με την διαφορετική ηλεκτρονική πυκνότητα ή το διαφορετικό πάχος που έχουν τα υλικά, δημιουργώντας ένα είδωλο με φωτεινές και σκοτεινές περιοχές. Όσο μεγαλύτερη ηλεκτρονική πυκνότητα έχει ένα υλικό ή όσο πιο παχύ είναι, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην επιφάνεια καταγραφής. Τα μεταλλικά σωματίδια οδηγούν σε πολύ σκοτεινές περιοχές, ενώ οι ενώσεις με υδρογόνο και άνθρακα σκεδάζουν ελάχιστα. Επίσης, όσο πιο παχύ είναι ένα υλικό, επειδή αυξάνεται η διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη των ηλεκτρονίων μέσα στο υλικό, τόσο πιο σκοτεινό είναι το είδωλό του στην εικόνα που καταγράφεται.

Η τεχνική TEM χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη πολλών συστημάτων και ιδιαίτερα στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, δίνοντας τη δυνατότητα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των υλικών που συντίθενται. Τα προς μελέτη υλικά εναποτίθενται πάνω σε κατάλληλες επιφάνειες οι οποίες σκεδάζουν ελάχιστα την δέσμη ηλεκτρονίων. Η εναπόθεση γίνεται χρησιμοποιώντας αραιά διαλύματα των υλικών ώστε να είναι ομοιογενής η διασπορά των νανσωματιδίων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετούνται στο μικροσκόπιο ώστε να καταγραφεί η μορφολογία τους (Σχήμα 4).

Σχήμα 4: Τυπική αναπαράσταση ενός TEM.

Με κατάλληλες διατάξεις στις οποίες καταγράφονται τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι δυνατή η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων. Το διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον κάθε στοιχείου χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των στοιχείων που υπάρχουν σε κάθε δείγμα.

Γ. Σύνθεση υλικών

9. Σύνθεση υβριδικών πολυμερικών υλικών

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση υβριδικών υλικών αποτελούμενων κατά πλειοψηφία από συμπολυμερή κατά συστάδες αλλά και από τυχαία συμπολυμερή και μεταλλικά νανοσωματίδια Au και Ag. Στο πρώτο κομμάτι περιγράφεται η *in situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικκηλίων συμπολυμερών καθώς και η αυτοοργάνωση των συμπολυμερών. Στο δεύτερο τμήμα περιγράφεται η *in situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών καθώς επίσης και η αυτοοργάνωση τους, ενώ στο τρίτο τμήμα παρουσιάζεται η προσρόφηση ενός συμπολυμερούς κατά συστάδες στην επιφάνεια ήδη σχηματισμένων μεταλλικών νανοσωματιδίων.

9.1 In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικκηλίων συμπολυμερών

Η σύνθεση των υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μορφή διαλυμάτων, χρησιμοποιώντας κατάλληλο εκλεκτικό διαλύτη, μικρής πολικότητας ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός μικκηλίων από το συμπολυμερές με πυρήνα από πολική συστάδα και κορώνα αποτελούμενη από μια άλλη μη πολική συστάδα. Ο πυρήνας του μικκηλίου αποτελείται από μια αδιάλυτη δραστική συστάδα η οποία φέρει χημικές ομάδες, καρβοξυλίου ή πυριδίνης, ικανές να συναρμοστούν με κατιόντα αργύρου ή χρυσού. Στον πυρήνα των μικκηλίων εισήχθηκαν άλατα που περιείχαν κατιόντα μετάλλων Au ή Ag σε διάφορες συγκεντρώσεις. Αυτά τα άλατα διαλυτοποιήθηκαν εκλεκτικά στον πυρήνα των μικκηλίων, λόγω του πολικού περιβάλλοντός του. Στη συνέχεια, η προσθήκη μικρής ποσότητας αναγωγικού μέσου όπως η υδραζίνη (NH_2NH_2) προκάλεσε την αναγωγή των κατιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Σε κάποιες περιπτώσεις κρίθηκε αναγκαία η εξάτμιση του διαλύτη μέσω της τεχνικής spin-coating ώστε να δημιουργηθούν λεπτά υμένια των υλικών. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την περίπτωση των συμπολυμερών κατά συστάδες φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 5.

Σχήμα 5: Σχηματικό πρωτόκολλο in situ παρασκευής νανοσωματιδίων Au και Ag σε μήτρες συμπολυμερών κατά συστάδες.

9.1.1 In situ σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα μικηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες

9.1.1.1 In situ σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικηλίων πολυ(ισοπρενίου-*b*-ακρυλικού οξέως)

Με ανιοντικό πολυμερισμό συντέθηκε το πρόδρομο συμπολυμερές κατά συστάδες πολυ(ισοπρένιο-*b*-ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας) με τρεις διαφορετικές αναλογίες των δύο συστάδων, χρησιμοποιώντας την τεχνική της σταδιακής προσθήκης μονομερούς. Η συστάδα πολυ(ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας) μετατράπηκε σε πολυ(ακρυλικό οξύ) μέσω όξινης υδρόλυσης. Με αυτό τον τρόπο, παρασκευάστηκαν τρία συμπολυμερή κατά συστάδες του τύπου πολυ(ισοπρένιο-*b*-ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA), με διαφορετικές αναλογίες ισοπρενίου ως προς ακρυλικό οξύ, όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά του PI-*b*-PAA.

Δείγμα	$M_w \times 10^4$ (μέσω SEC/NMR)	M_w/M_n (μέσω SEC)	Σύσταση (μέσω $^1\text{H-NMR}$)
PI-PAA-3	1.2	1.1	36 wt% PI
PI-PAA-4	5.31	1.08	53 wt% PI
PI-PAA-5	3.3	1.06	85 wt% PI

Μικρή ποσότητα πολυ(ισοπρενίου-*b*-ακρυλικού οξέως) και από τις τρεις αναλογίες που αναφέρονται στον Πίνακα 1, διαλυτοποιήθηκε σε τετραϋδροφουράνιο (THF) έτσι ώστε να σχηματιστούν διαλύματα συμπολυμερών με συγκέντρωση 10mg/mL. Τα δείγματα αφέθηκαν υπό θέρμανση στους 60°C για περίπου 24hrs, έτσι ώστε η διαλυτοποίηση των στερεών πολυμερών να είναι πλήρης, καθώς και για να επιτευχθεί η δημιουργία μικηλίων σε ισορροπία. Το THF επιλέχθηκε ως ο κατάλληλος διαλύτης καθώς παρουσιάζει εκλεκτικότητα για την συστάδα του ισοπρενίου, ενώ θεωρείται κακός διαλύτης για το ακρυλικό οξύ,

με αποτέλεσμα την δημιουργία καλώς ορισμένων μικκηλίων με πυρήνα που αποτελείται από ακρυλικό οξύ και κορώνα η οποία αποτελείται από ισοπρένιο. Μετά την πάροδο των 24 ωρών, στα παραπάνω διαλύματα προστέθηκαν γραμμομοριακά ισοδύναμα είτε τετραχλωροχρυσικού οξέως (HAuCl_4) είτε νιτρικού αργύρου (AgNO_3) σε αναλογίες 1:1, 1:2 και 1:4 ως προς τις καρβοξυλικές ομάδες του συμπολυμερούς. Τόσο το HAuCl_4 όσο και ο AgNO_3 διαλυτοποιήθηκε εκλεκτικά στον πυρήνα των μικκηλίων λόγω του πολικού περιβάλλοντός του και λόγω συναρμογής με τις ομάδες καρβοξυλίου του ακρυλικού οξέως. Η διαδικασία αυτή είχε διάρκεια 24 ώρες. Στη συνέχεια, η προσθήκη μικρής ποσότητας αναγωγικού μέσου όπως η υδραζίνη (NH_2NH_2) προκάλεσε την αναγωγή των κατιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Μετά την αναγωγή των νανοσωματιδίων Au παρατηρήθηκε ότι το χρώμα των διαλυμάτων έγινε κόκκινο ή μωβ ανάλογα με την ποσότητα χρυσού που αρχικά προστέθηκε. Στην περίπτωση του Ag τα διαλύματα έγιναν κίτρινα και παρατηρήθηκε μικρότερη σταθερότητα σε σχέση με την περίπτωση του χρυσού. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη σταθερότητα, η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε απουσία φωτός.

9.1.1.2 *In situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικκηλίων πολυ(στυρενίου-*b*-2βινυλοπυριδίνης)

Το συμπολυμερές πολυ(στυρένιο-*b*-2βινυλοπυριδίνη) συντέθηκε επίσης με ανιοντικό πολυμερισμό μέσω της τεχνικής σταδιακής προσθήκης μονομερούς. Σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν αναγκαία η ενεργοποίηση του πολυμερούς μέσω υδρολυτικής αντίδρασης καθώς οι ομάδες πυριδίνης της συστάδας πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) μπορούν να αντιδράσουν άμεσα με άλατα μετάλλων και ειδικότερα με το HAuCl_4 όσο και το AgNO_3 , λόγω της ικανότητας συναρμογής του αζώτου του πυριδινικού δακτυλίου με το χρυσό και τον άργυρο αντίστοιχα. Τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς PS-*b*-P2VP που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά του PS-b-P2VP.

Δείγμα	$M_w \times 10^4$ (μέσω SEC/NMR)	M_w/M_n (μέσω SEC)	Σύσταση (μέσω $^1\text{H-NMR}$)
PS-b-P2VP-70	7.04	1.01	44 wt % PS

Η ίδια συνθετική πορεία όπως περιγράφηκε για το συμπολυμερές PI-b-PAA, ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του PS-b-P2VP. Σε αυτή την περίπτωση όμως μελετήθηκε η συμπεριφορά του συστήματος παρουσία δύο διαφορετικών διαλυτών. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το THF για την διαλυτοποίηση του πολυμερούς. Το THF δεν είναι αρκετά εκλεκτικός διαλύτης ως προς το πολυστυρένιο ή ως προς την βινυλοπυριδίνη. Αντιθέτως, διαλυτοποιεί εξίσου τις δύο διαφορετικές συστάδες με αποτέλεσμα η μικκηλίωση του συστήματος να μην είναι πλήρης. Μετά την προσθήκη HAuCl_4 ή AgNO_3 η συμπλοκοποίηση της πυριδίνης με το άλας των μετάλλων επάγει την δημιουργία μικκηλίων, λόγω του σχηματισμού δευτερογενών δεσμών μεταξύ αρκετών αλυσίδων του πολυμερούς κατά την συμπλοκοποίηση με το άλας του μετάλλου. Το τολουόλιο ήταν ο δεύτερος διαλύτης που επιλέχθηκε για την μελέτη του συστήματος. Το τολουόλιο είναι εκλεκτικός διαλύτης για το πολυστυρένιο ενώ δεν διαλυτοποιεί την βινυλοπυριδίνη, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκηλίων αποτελούμενων από πυρήνα βινυλοπυριδίνης και κορώνα στυρενίου. Ομοίως, προστέθηκαν στοιχειομετρικές ποσότητες HAuCl_4 και AgNO_3 ώστε να υπάρχει αναλογία 2VP:M (M=Au ή Ag) 1:1, 2:1 και 4:1. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αναγωγή των μετάλλων σε μεταλλικά νανοσωματίδια με την προσθήκη NH_2NH_2 . Ομοίως, το χρώμα των διαλυμάτων που περιείχαν χρυσό ήταν μωβ ενώ αυτών που περιείχαν άργυρο έγινε σκούρο κίτρινο.

9.1.2 *In situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα τυχαίων συμπολυμερών

Τα τυχαία συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Τέτοιου είδους συμπολυμερή θεωρούνται εύχρηστα και οικονομικά πρόδρομα συστατικά για την παρασκευή νανοςύνθετων υβριδικών υλικών σε σχέση με τα συμπολυμερή κατά συστάδες. Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων σε αυτά τα συστήματα γίνεται μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού με αυτόν που προτάθηκε για την περίπτωση των συμπολυμερών κατά συστάδες, γιατί η πολική ομάδα στο τυχαίο συμπολυμερές μπορεί να συμπλεχθεί με τις πρόδρομες ενώσεις των μετάλλων με τον ίδιο τρόπο. Όμως, η τοπολογία του μακρομορίου, δηλαδή η τυχαία θέση των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας, μπορεί να επηρεάσει τη διαδικασία σχηματισμού των μικηλίων, των μεταλλικών νανοσωματιδίων, καθώς και τις τελικές ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του υλικού.

9.1.2.1 *In situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικηλίων πολύ(στυρενίου-*r*-2βινυλοπυριδίνης) (PS-*r*-P2VP)

Αρχικά συντέθηκε με κλασσικό ριζικό πολυμερισμό το τυχαίο συμπολυμερές πολυ(στυρένιο-*r*-2βινυλοπυριδίνη) (PS-*r*-P2VP). Σε συσκευή ριζικού πολυμερισμού προστέθηκαν 5mL στυρενίου (S) και 5 mL 2-βινυλοπυριδίνης (2-VP) καθώς και 0.05 gr άζω διϋσοβούτυρο νιτρίλιο (AIBN) ως απαρχητής του πολυμερισμού. Τέλος, προστέθηκαν 100 mL μεθανόλης (CH₃OH). Σε γραμμή κενού πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι απαέρωσης ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας που είχε εγκλωβιστεί στη συσκευή και να προχωρήσει ομαλά ο πολυμερισμός. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 60⁰C υπό κενό και είχε διάρκεια 24 ώρες. Το πολυμερές καταβυθίστηκε σε εξάνιο και το λευκό στερεό που συλλέχθηκε ξηράνθηκε υπό κενό μέχρι σταθερού βάρους. Στη συνέχεια λήφθηκε φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών. Στον Πίνακα 3 αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά του PS-*r*-P2VP όπως προέκυψαν.

Πίνακας 3: Μοριακά χαρακτηριστικά του PS-r-P2VP.

Δείγμα	$M_w \times 10^4$ (μέσω SEC/NMR)	M_w/M_n (μέσω SEC)	Σύσταση (μέσω $^1\text{H-NMR}$)
PS-r-P2VP	4.53	2.14	47 wt % PS

Η παρασκευή νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα των μικηλίων του PS-r-P2VP έγινε με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε για την περίπτωση του συμπολυμερούς κατά συστάδες PS-b-P2VP, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη του συστήματος τόσο το τολουόλιο όσο και το THF.

9.1.2.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού και αργύρου στον πυρήνα μικηλίων πολυ(μεθακρυλικού οξέος-r-μεθακρυλο-ολιγοαιθυλενογλυκόλης) (PMAA-r-MOEG).

Ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκε με ριζικό πολυμερισμό το τυχαίο συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικό οξύ-r-μεθακρυλο-ολιγοαιθυλενογλυκόλης) σε δύο διαφορετικές αναλογίες των δομικών του μονάδων, 20 wt % PMAA και 30 wt % PMAA.

Συγκεκριμένα, 2.5 mL μεθακρυλικού οξέος (MAA) και 9 mL μεθακρυλο-ολιγοαιθυλενογλυκόλης (oligoethylene glycol) αναμίχθηκαν σε συσκευή ριζικού πολυμερισμού παρουσία 0.05 gr απαρχητή AIBN και 100 mL μεθανόλης (CH_3OH), ώστε να προκύψει το συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικό οξύ-r-μεθακρυλο-ολιγοαιθυλενογλυκόλης) με αναλογία 20:80. Για να επιτευχθεί η αναλογία PMAA:MOEG 30:70 αναμίχθηκαν 3.5 mL MAA και 8 mL μεθακρυλική ολιγοαιθυλενογλυκόλη. Και τα δύο τυχαία συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και NMR.

Σε αναλογία με τα προηγούμενα συστήματα, μικρή ποσότητα πολυ(μεθακρυλικού οξέος-r-μεθακρυλική ολιγοαιθυλενογλυκόλη) διαλύθηκε σε μεθανόλη και σε συγκέντρωση 10mg/mL. Μετά την πάροδο 24 ωρών θέρμανσης στους 60°C , προστέθηκαν στο διάλυμα του πολυμερούς στοιχειομετρικά ισοδύναμα HAuCl_4 και AgNO_3 , ώστε να προκύψουν διαλύματα με αναλογία MAA:Μέταλλο 1:1, 2:1 και 4:1.

9.2 *In situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες

Επιλέχθηκαν τα κατάλληλα συμπολυμερή κατά συστάδες έτσι ώστε παρουσία ενός εκλεκτικού διαλύτη να δημιουργηθούν μικκήλια αποτελούμενα από κορώνα με πολική συστάδα και πυρήνα από μη πολική συστάδα. Η κορώνα του μικκηλίου φέρει αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα την ικανότητά της να αλληλεπιδρά και να συναρμόζεται με κατιόντα χρυσού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η αναγωγή των κατιόντων προκύπτει χωρίς την απαραίτητη προσθήκη οποιουδήποτε αναγωγικού μέσου. Στο Σχήμα 6 περιγράφεται η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε.

Σχήμα 6: Σχηματικό πρωτόκολλο *in situ* παρασκευής νανοσωματιδίων Au στην κορώνα μικκηλίων συμπολυμερών κατά συστάδες.

9.2.1 *In situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα μικκηλίων του μετά νατρίου άλας πολυ(σουλφαμινο-καρβοξυλο-ισοπρένιο-*b*-τρίτοταγής βουτυλοστυρένιο) (BS-SCI) συμπολυμερούς κατά συστάδες

Αρχικά, μικρή ποσότητα του πολυμερούς BS-SCI (12 wt % PtBS, $M_w = 16.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.03$) διαλύθηκε σε νερό ώστε να προκύψουν δείγματα με συγκέντρωση 10mg/mL. Το νερό είναι εκλεκτικός διαλύτης για την SCI συστάδα, ενώ είναι κακός διαλύτης για την BS συστάδα με αποτέλεσμα την δημιουργία μικκηλίων αποτελούμενων από κορώνα SCI και πυρήνα BS. Στη συνέχεια προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες HAuCl_4 ώστε να προκύψουν διαλύματα με αναλογίες N:Au 2:1, 4:1, 8:1 και 12:1. Το AuCl_4^- αλληλεπιδρά με την αμινομάδα της SCI συστάδας με αποτέλεσμα την συναρμογή του. Για την αναγωγή του Au^{3+} σε Au^0 δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου ή η επίδραση κάποιου εξωτερικού αιτίου, καθώς η αμινομάδα προάγει την αναγωγή του χρυσού. Παρατηρήθηκε ότι θερμαίνοντας ήπια το δείγμα, η κινητική της αντίδρασης αυξάνονταν αισθητά.

Ακολουθώς, εξετάστηκε η επίδραση του pH στην σταθερότητα των ήδη σχηματισμένων νανοσωματιδίων Au. Σε διάλυμα BS-SCI/Au σε νερό με αναλογία N:Au 4:1 προστέθηκαν 0.75mL υδατικού διαλύματος HCl 0.1M έτσι ώστε να προσαρμοστεί το pH από 6.3 σε 3.3. Ομοίως, προστέθηκαν 0.75mL υδατικού διαλύματος NaOH 0.1M για να ρυθμιστεί το pH στην τιμή 10.1. Επίσης, η επίδραση της ιοντικής ισχύος του συστήματος μελετήθηκε με σταδιακή προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων υδατικού διαλύματος NaCl 1M έτσι ώστε να επιτευχθούν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος στο μίγμα, 0.03M, 0.1M και 0.2M αντίστοιχα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύμπλεξη του υβριδικού BS-SCI/Au με λυσοζύμη, μια πρωτεΐνη ευρέως γνωστή. Παρασκευάστηκε διάλυμα BS-SCI/Au (N:Au 4:1) συγκέντρωσης 1×10^{-4} gr/mL και με ιοντική ισχύ 0.01M. Σε αυτό προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες υδατικού διαλύματος λυσοζύμης αρχικής συγκέντρωσης 2×10^{-3} gr/mL. Οι τελικές συγκεντρώσεις λυσοζύμης κυμαίνονταν μεταξύ 1×10^{-5} gr/mL και 1×10^{-3} gr/mL. Σε κάποιες περιπτώσεις κρίθηκε αναγκαία η προσθήκη νερού ώστε ο τελικός όγκος όλων των διαλυμάτων να είναι 10mL.

9.2.2 *In situ* σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα μικκηλίων του τρισυσταδικού συμπολυμερούς πολυ(μεθακρυλικό οξύ-*b*-στυρένιο-*b*-μεθακρυλικό οξύ) (MA-S-MA)

Το τρισυσταδικό συμπολυμερές MA-S-MA (12 wt % PS, $M_w = 4.6 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.03$) διαλυτοποιήθηκε σε νερό ώστε να προκύψουν διαλύματα πολυμερούς με συγκέντρωση 10mg/mL. Σχηματίστηκαν μικκηλια με πυρήνα αποτελούμενο από την αδιάλυτη συστάδα του στυρενίου και διαλυτή κορώνα μεθακρυλικού οξέος με δομή φουρκέτας. Το HAuCl_4 που προστέθηκε στη συνέχεια συναρμόστηκε εκλεκτικά με την καρβοξυλική ομάδα του μεθακρυλικού οξέος στην κορώνα των μικκηλίων. Μετά την πάροδο 24 ωρών παρατηρήθηκε η αναγωγή του Au^{3+} σε μεταλλικό Au^0 χωρίς την προσθήκη αναγωγικού μέσου, καθώς το ίδιο το πολυμερές που περιβάλλει τα νανοσωματίδια χρυσού προάγει την αναγωγή τους. Παρατηρήθηκε ακόμη πως η ήπια θέρμανση του συστήματος ($T = 50^\circ\text{C}$), επιτάχυνε την αναγωγή των νανοσωματιδίων χρυσού με βίαιο τρόπο με αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων που σε κάποιες περιπτώσεις οδήγησε στην καθίζηση του συστήματος. Τα τελικά διαλύματα που προέκυψαν είχαν αναλογίες MA: Au 2:1, 4:1, 8:1 και 12:1.

Σε αναλογία με το σύστημα BS-SCI/Au, μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής του pH στην σταθερότητα τόσο των νανοσωματιδίων χρυσού όσο και ολόκληρου του συστήματος MA-S-MA/Au. Το pH του αρχικού διαλύματος MA-S-MA/Au (MA: Au 4:1) ήταν 6.8, ενώ με προσθήκη 0.75mL υδατικού διαλύματος HCl 0.1M έγινε ίσο με 3.2. Προσθέτοντας 0.75mL υδατικού διαλύματος NaOH 0.1M το pH αυξήθηκε μέχρι τελικής τιμής 9.5. Η μελέτη της επίδραση της ιοντικής ισχύος στο σύστημα έγινε με την παρασκευή δειγμάτων συνεχώς αυξανόμενης συγκέντρωσης NaCl.

9.3 Προσρόφηση του συμπολυμερούς κατά συστάδες Q-N-PHOS-PEO στην επιφάνεια νανοσωματιδίων χρυσού

Το διςυσταδικό συμπολυμερές μεθιωδίου αμμωνιακό άλας του πολυ[(3,5-διμεθυλαμινομεθυλεν)-p-υδροξυστυρένιο]-b-πολύ(αιθυλενοξείδιο) (Q-N-PHOS-PEO) (14 wt % PEO, $M_w = 100.7 \times 10^3$) διαλυτοποιήθηκε σε νερό ώστε να προκύψει διάλυμα πολυμερούς με συγκέντρωση 5×10^{-4} g/mL. Το νερό θεωρείται καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς με αποτέλεσμα κατά την διάλυσή του να μην σχηματίζονται μικκήλια. Σε αυτή την περίπτωση δεν πραγματοποιήθηκε *in situ* σύνθεση των νανοσωματιδίων χρυσού, αντιθέτως χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια χρυσού εμπορικά διαθέσιμα με διάμετρο περίπου 60 nm. Τα νανοσωματίδια χρυσού (AuNPs) βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα σταθεροποιημένα με ασκορβικό οξύ και με συγκέντρωση 2.6×10^{10} νανοσωματίδια χρυσού/mL. 4 mL από το διάλυμα κολλοειδούς χρυσού αραιώθηκαν σε δεκαπλάσιο όγκο ($V_T = 40$ mL) και με συγκέντρωση 2.6×10^9 AuNPs/mL. Στη συνέχεια το διάλυμα που προέκυψε, χωρίστηκε σε 8 ίσα μέρη δίνοντας διαλύματα κολλοειδούς χρυσού με όγκο 5 mL και συγκέντρωση 3.5×10^8 AuNPs/mL. Σε κάθε ένα διάλυμα από αυτά προστέθηκε ποσότητα διαλύματος του Q-N-PHOS-PEO, ώστε να επιτευχθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις πολυμερούς στο τελικό διάλυμα και τέλος προστέθηκε νερό όπου κρίθηκε αναγκαίο ώστε ο τελικό όγκος των διαλυμάτων να είναι 15 mL. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του χρυσού κρατήθηκε σταθερή στα 1.17×10^8 AuNPs/mL ενώ η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO κυμαίνονταν από 1.25×10^{-6} gr/mL έως 1×10^{-4} gr/mL (Σχήμα 7).

Σχήμα 7: Σχηματικό πρωτόκολλο προσρόφησης του συμπολυμερούς κατά συστάδες Q-N-PHOS-PEO στην επιφάνεια νανοσωματιδίων Au.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η σταθερότητα των παραπάνω συστημάτων συναρτήσει της ιοντικής τους ισχύος. Αυτό πραγματοποιήθηκε προσθέτοντας μικρές ποσότητες υδατικού διαλύματος NaCl αυξάνοντας σταδιακά την συγκέντρωση του άλατος από 0.01M σε 1M. Τέλος, μελετήθηκε η βιοσυμβατότητα του συστήματος Q-N-PHOS-PEO/Au μέσω της σύμπλεξής του με DNA. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε αρχικό διάλυμα DNA με συγκέντρωση 5×10^{-4} g/mL και επιλέχθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του συστήματος Q-N-PHOS-PEO/Au ώστε να αναμιχθούν με το DNA. Συνολικά, παρασκευάστηκαν 12 διαλύματα Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA κρατώντας σε κάθε περίπτωση την συγκέντρωση του χρυσού σταθερή (2.5×10^7 AuNPs/mL) και τον τελικό όγκο των διαλυμάτων ίσο με 5mL.

10. Χαρακτηρισμός των πολυμερικών υλικών

Η σύνθεση των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν έγινε είτε με ανιοντικό πολυμερισμό (σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες) είτε με ριζικό πολυμερισμό (τυχαία συμπολυμερή). Ο χαρακτηρισμός τους έγινε με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό και χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών. Για την λήψη φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού χρησιμοποιήθηκε το όργανο της Bruker AC 300 Instruments στους 25⁰C. Η παρασκευή του δείγματος έγινε με απευθείας διάλυση του πολυμερούς σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃) και με συγκέντρωση 4x10⁻² gr/mL. Επίσης, πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιώντας ένα όργανο της Waters που φέρει ανιχνευτή διαφορικού δείκτη διάθλασης Waters 2414, ισοκρατική αντλία HPLC Waters 1515 και σύστημα τριών στηλών styragel 78x300 mm σε σειρά. Σαν φέροντας διαλύτης χρησιμοποιήθηκε THF/ 5% v/v Et₃N με ρυθμό ροής 1mL/min. Το όργανο βαθμονομήθηκε με πρότυπα γραμμικά πολυστυρένια μικρής κατανομής μοριακών βαρών και με Mw = 2.500-900.000.

Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις τόσο στο διάλυμα του πολυμερούς όσο και σε διαλύματα του υβριδικού υλικού με διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου με την βοήθεια της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Όλα τα διαλύματα διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρα 0.45μm Millipore και τοποθετήθηκαν σε ειδικές κυλινδρικές κυψελίδες διαμέτρου 1cm για την διεξαγωγή πειραμάτων DLS. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα ALV/CGS-3 σύστημα εφοδιασμένο με γωνιόμετρο (ALV GmbH, Germany), εξοπλισμένο με JDS Uniphase 22mW He-Ne laser ως πηγή φωτός, με εκπομπή στα 632.8 nm. Το όργανο αυτό βρίσκεται σε επικοινωνία με ένα συσχετιστή φωτονίων (ALV-5000/EPP multi-tau digital correlator), ο οποίος έχει 288 κανάλια, καθώς και με ένα ηλεκτρονικό σύστημα για την μεταβολή της γωνίας ανίχνευσης/καταγραφής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (ALV/LSE-5003). Σε όλα τα δείγματα έγιναν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) σε διαφορετικές γωνίες σκέδασης από 45⁰ ως 135⁰. Τα δεδομένα τα οποία συλλέχθηκαν από τον συσχετιστή φωτονίων, αναλύθηκαν με βάση το πρόγραμμα Contin, ώστε να προσδιοριστεί ο συντελεστής

διάχυσης και στη συνέχεια να υπολογισθεί η υδροδυναμική ακτίνα των συστημάτων με βάση την εξίσωση Stokes-Einstein.

Για τον περαιτέρω χαρακτηρισμό των υβριδικών υλικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-vis), χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin-Elmer UV-vis/NIR (Lambda 19). Τα φάσματα λείφθηκαν στην περιοχή από 350 nm έως 1100 nm, με ταχύτητα σάρωσης 489 nm/min. Για την καταγραφή των φασμάτων μέσου υπέρυθρου χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο Equinox 55 (Bruker Optics) εξοπλισμένο με ATR διαμαντιού μονής ανάκλασης (DuraSamp IIR II της SensIR Technologies). Στο συγκεκριμένο εξάρτημα αποτίθεται μια σταγόνα διαλύματος του υλικού και στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται με την βοήθεια ροής αζώτου, σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο του υλικού. Τα φάσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, αποτελούν μέσο όρο 32 φασμάτων με ανάλυση 2 cm^{-1} .

Για την δομική μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM) χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο JEOL (μοντέλο JEM100C) με τάση επιτάχυνσης 80 KV. Μια σταγόνα από κάθε δείγμα εναποτέθηκε πάνω σε ειδικά πλέγματα χαλκού επικαλυμμένα με άνθρακα και η περίσσεια διαλύτη απομακρύνθηκε με την βοήθεια διηθητικού χαρτιού. Επιπλέον δομικές πληροφορίες συλλέχθηκαν με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση του TEM, χρησιμοποιώντας όμως υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (SiO_2).

11. Σύνθεση νανοσύνθετων υβριδικών υλικών αποτελούμενων από ανόργανες μήτρες και ανόργανα σωματίδια

Για την παρασκευή της ανόργανης μήτρας χρησιμοποιήθηκαν τα διαλύματα τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS), τετραμέθοξυσιλάνιο (TMOS), 3-άμινο-πρόπυλο-τριμεθοξυσιλάνιο (APTMOs) και τετραισοπροποξυτιτάνιο (TEOT). Στα διαλύματα αυτά προστέθηκαν αιθανόλη ή ισοπροπανόλη και νερό ώστε να επιτευχθεί ολική ή μερική υδρόλυση ($n_{H_2O}/n_{TEOS} \leq 4$). Στη συνέχεια προστέθηκαν σταγόνες HCl ή HNO₃ 1M ως καταλύτης και το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες. Το τέλος της αντίδρασης προσδιορίζεται από την ομογενοποίηση του αρχικά διφασικού διαλύματος.

Η χρήση του TEOS, TMOS, MTES ή μείγματος αυτών, επηρεάζουν την πυκνότητα και το ιξώδες του τελικού υλικού, το πορώδες του, την ικανότητα προσρόφησης σε επιφάνεια γυαλιού καθώς και την ποιότητα του υμενίου.

Στη συνέχεια της συνθετικής πορείας, η απαιτούμενη ποσότητα πρόδρομων ενώσεων νανοσωματιδίων προστέθηκε και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 ώρες. Παραμονή του διαλύματος για λίγες μέρες σε κλειστό δοχείο οδηγεί στην συμπίκνωσή του και στην αύξηση του ιξώδους του. Χρησιμοποιώντας την τεχνική spin-coating, παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια σε υποστρώματα γυαλιού που περιείχαν νανοσωματίδια χρυσού ή αργύρου καθώς και νανοκρυστάλλους χλωριούχου νικελίου (NiCl₂), τα οποία περιβάλλονται από μια ανόργανη μήτρα είτε SiO₂ ή TiO₂.

11.1 Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) με νανοσωματίδια Ag

Για την παρασκευή της ανόργανης μήτρας χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις του SiO₂. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) ή 3-άμινο-πρόπυλο-τριμεθοξύ σιλανίου (APTMS), το οποίο αναμίχθηκε με αιθανόλη (CH₃CH₂OH), νερό και νιτρικό οξύ (HNO₃ 1M), το οποίο δρα σαν καταλύτης της αντίδρασης. Οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν TEOS/APTMS:CH₃CH₂OH:H₂O 1:3.8:3.¹³ Στη συνέχεια προστέθηκε στερεός νιτρικός άργυρος (AgNO₃) (mole Ag/mole Si : 5%), και το μίγμα αναδεύτηκε για μια ημέρα ώστε να πολυμεριστεί μερικώς. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική spin coating ώστε να σχηματιστούν λεπτά υμένια τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε χώρο κορεσμένο από ατμούς υδραζίνης (N₂H₄) ώστε να αναχθεί ο Ag⁺ σε Ag⁰. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, τα διάφανα υμένια μετατράπηκαν σε κίτρινα λόγω της αναγωγής του AgNO₃ σε μεταλλικό Ag. Τα δείγματα αφέθηκαν για γήρανση μια ημέρα και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 510⁰C. Η θερμική επεξεργασία ενίσχυσε το χρώμα των υμενίων λόγω της περαιτέρω αναγωγής του AgNO₃ σε μεταλλικό άργυρο και την συσσώματωση των νανοσωματιδίων.

11.2 Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) με νανοσωματίδια Au

Ομοίως, διάλυμα τετρα-αιθοξυπυριτίου (TEOS) ή 3-άμινο-πρόπυλο-τριμεθοξύ σιλανίου (APTMS) αναμίχθηκε με αιθανόλη και νερό και στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα τετραχλωροχρυσικού οξέος σε αιθανόλη (HAuCl₄ 0.03M) (mole Au/mole Si: 2,7% και 10%). Δεν ήταν απαραίτητη η προσθήκη οξέος ως καταλύτη λόγω της ύπαρξης του τετραχλωροχρυσικού οξέος. Μετά από ανάδευση, παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια με τη μέθοδο του spin coating τα οποία στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε χώρο κορεσμένο από ατμούς υδραζίνης (N₂H₄), όπου παρατηρήθηκε χρωματισμός τους (κόκκινο) λόγω της αναγωγής του HAuCl₄ σε μεταλλικό Au. Μετά από γήρανση μιας ημέρας και θέρμανση στους 510⁰C, το

χρώμα των υμενίων ενισχύθηκε λόγω της περαιτέρω αναγωγής του HAuCl_4 σε μεταλλικό χρυσό.

11.3 Λεπτά υμένια οξειδίου του πυριτίου (SiO_2) με χλωριούχο νικέλιο (NiCl_2)

Στην περίπτωση του νανοσύνθετου υλικού $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$, αναμείχθηκε διάλυμα τετραμέθοξυ πυριτίου (TMOS) με απεσταγμένο νερό, ισοπροπανόλη και ένυδρο χλωριούχο νικέλιο ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε ώστε να υδρολυθεί και να πολυμεριστεί μερικώς. Παρασκευάστηκαν δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριούχου νικελίου και συγκεκριμένα 5% κατά βάρος, 10% κατά βάρος και 15% κατά βάρος. Τα διαλύματα αυτά αφέθηκαν για γήρανση 1, 2 ή και 3 μέρες και με τη μέθοδο του spin coating παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια, τα οποία στη συνέχεια αφέθηκαν για περαιτέρω γήρανση σε θερμοκρασία δωματίου τουλάχιστον για 24 ώρες.

11.4 Λεπτά υμένια οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) με νανοσωματίδια Au ή Ag

Τα νανοσύνθετα υλικά TiO_2/Ag και TiO_2/Au παρασκευάστηκαν με μέθοδο όμοια με αυτή που περιγράφεται παραπάνω για το οξείδιο του πυριτίου, χρησιμοποιώντας ως πρόδρομη ένωση διάλυμα τετρα-αίθοξυ τιτανίου (TEOT). Σημαντική διαφοροποίηση στη μέθοδο παρασκευής είναι η απουσία νερού και η προσθήκη πυκνού διαλύματος HNO_3 (17 wt %), ώστε να περιοριστεί όσο το δυνατόν η υγρασία στο διάλυμα γιατί η προσθήκη νερού οδήγησε στην καταβύθιση λευκού ιζήματος.⁷⁶

12. Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υβριδικών υλικών αποτελούμενων από ανόργανες μήτρες και ανόργανα νανοσωματίδια

Σε κάθε περίπτωση παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια των υλικών με την μέθοδο spin-coating, χρησιμοποιώντας ένα spin-coater Laurell Spin Processor (WS-400B-6NPP-Lite). Μικρή ποσότητα από κάθε υλικό (~0.75mL) τοποθετήθηκε πάνω σε απλά υποστρώματα γυαλιού και επιλέχθηκε πρόγραμμα περιστροφής ανάλογα με το επιθυμητό πάχος του τελικού υμενίου. Σχηματίστηκαν υμένια με πάχος από 50 nm έως 1600 nm, τα οποία μετρήθηκαν με την βοήθεια προφιλόμετρου (Tencor Alpha-Step 500IQ stylus profilometer).

Λεπτομερής χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με φασματοσκοπία ορατού από όπου πιστοποιήθηκε ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Au και Ag λόγω της παρουσίας κορυφής απορρόφησης επιφανειακού πλασμονίου. Περαιτέρω δομικός χαρακτηρισμός των υλικών έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).

Δ. Αποτελέσματα

13 Φασματοσκοπικός και δομικός χαρακτηρισμός υβριδικών πολυμερικών υλικών

Τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν σε όλα τα στάδια σύνθεσης τους χρησιμοποιώντας μια σειρά από φασματοσκοπικές τεχνικές, με βάση τις οποίες εξάχθηκαν πολύ σημαντικά συμπεράσματα τόσο για την σύνθεση των υλικών όσο και για την συμπεριφορά τους κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θέρμανσης, μεταβολής του pH κ.α.

13.1 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος *PI-b-PAA/Au* και *Ag*

Το συμπολυμερές κατά συστάδες PI-b-PAA συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό σε τρεις διαφορετικές αναλογίες των δύο του συσταδών (Σχήμα 8). Το PI-b-PAA-3 αποτελείται από το μεγαλύτερο ποσοστό πολυ(ακρυλικού οξέος) ενώ το PI-b-PAA-5 από το μικρότερο ποσοστό πολυ(ακρυλικού οξέος). Στο PI-b-PAA-4 η αναλογία των συσταδών είναι περίπου ίση.

Σχήμα 8: Δομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-b-PAA.

Τα συμπολυμερή PI-b-PAA διαλυτοποιήθηκαν σε THF καθώς είναι εκλεκτικός διαλύτης για την συστάδα του ισοπρενίου ενώ είναι κακός διαλύτης για το ακρυλικό οξύ. Δημιουργήθηκαν μικρήλια με πυρήνα αποτελούμενο από την αδιάλυτη συστάδα του ακρυλικού οξέος και κορώνα αποτελούμενη από την

διαλυτή συστάδα του ισοπρενίου. Στη συνέχεια προστέθηκαν άλατα που περιείχαν κατιόντα Au και Ag σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα άλατα αυτά διαλυτοποιήθηκαν εκλεκτικά στον πυρήνα των μικκηλίων λόγω του πολικού του περιβάλλοντος. Η μικρή προσθήκη αναγωγικού μέσου οδήγησε στην αναγωγή των κατιόντων σε μεταλλικά νανοσωματίδια Au και Ag. Η αυτοοργάνωση του PI-b-PAA και στις τρεις αναλογίες μελετήθηκε λεπτομερώς με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS). Συγκεκριμένα, στην Εικόνα 12 παρουσιάζεται η φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα του δείγματος PI-b-PAA-3 κατά την διάλυση του σε THF. Η ανάλυση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης με τον αλγόριθμο CONTIN έδειξε ότι υπάρχουν δύο πληθυσμοί. Ο ένας έχει υδροδυναμική ακτίνα R_h ίση με 34 nm και οφείλεται στον σχηματισμό μικκηλίων, ενώ διακρίνεται και ένας δεύτερος πληθυσμός με R_h 1.9nm που μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μονομερών αλυσίδων που βρίσκονται σε ισορροπία με τα μικκήλια στο διάλυμα. Το γεγονός ότι υπάρχει μεγάλη αναλογία μονομερών στο διάλυμα του συμπολυμερούς οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το THF δεν είναι απόλυτα εκλεκτικός διαλύτης ως προς τη μια συστάδα, όμως είναι σχετικά καλύτερος διαλύτης για την συστάδα του ισοπρενίου σε σχέση με το ακρυλικό οξύ.

Εικόνα 12: Κατανομές μεγεθών για το PI-b-PAA-3 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-3/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-3/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Au είναι 2:1.

Μετά την προσθήκη του HAuCl_4 το μέγεθος τόσο των μικκηλίων όσο και των μονομερών παραμένει σταθερό. Παρατηρείται όμως αύξηση της έντασης της κορυφής των μονομερών που πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη των μεταλλικών ιόντων τα οποία έχουν συναρμοστεί με τις συστάδες PAA τόσο των μονομερών όσο και των μικκηλίων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται αλλαγή στην αντίθεση σκέδασης.

Η προσθήκη υδραζίνης οδήγησε στην αναγωγή του Au^{3+} σε Au^0 . Παρατηρήθηκε ότι το R_h των μικκηλίων μειώθηκε στα 23 nm ενώ η ύπαρξη μονομερικών αλυσίδων στο διάλυμα ήταν σχεδόν αμελητέα. Αυτή η συμπεριφορά του συστήματος οφείλεται στην διαμόρφωση που υιοθετεί το πολυμερές γύρω από τα νανοσωματίδια χρυσού λόγω των αλληλεπιδράσεων που υπάρχουν ανάμεσα στην επιφάνεια των μεταλλικών νανοσωματιδίων και της συστάδας PAA.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία υπερύθρου για να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδραση των συστάδων του PAA και του HAuCl_4 . Μικρή ποσότητα διαλύματος του συμπολυμερούς και στη συνέχεια των υβριδικών PI-b-PAA-3/ Au^{3+} και PI-b-PAA-3/ Au^0 τοποθετήθηκε πάνω στο εξάρτημα του ATR-FTIR και στη συνέχεια με ροή αζώτου απομακρύνθηκε ο διαλύτης σχηματίζοντας ένα λεπτό υμένιο του υλικού. Στην Εικόνα 13 παρουσιάζονται τα φάσματα και των τριών υλικών μεταξύ των περιοχών 600 cm^{-1} και 2000 cm^{-1} . Στο φάσμα του δείγματος που περιλαμβάνει μόνο το PI-b-PAA-3 παρατηρείται μια διπλή κορυφή στην περιοχή των 1738 cm^{-1} και 1708 cm^{-1} η οποία οφείλεται στην δόνηση C=O του καρβοξυλικού οξέος^{128,129,130} και αποδίδεται στην ύπαρξη τόσο μονομερών όσο και διμερών στο διάλυμα του πολυμερούς. Μετά την προσθήκη Au^{3+} , παρατηρείται μόνο μια κορυφή στους 1708 cm^{-1} λόγω της παρουσίας διμερών καρβοξυλικού οξέος. Προσθέτοντας Au^{3+} θα περίμενε κανείς την συναρμογή του χρυσού με το καρβοξύλιο και την απαλοιφή των διμερών. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του χρυσού οδήγησε στην δημιουργία διμερούς καρβοξυλικού οξέος λόγω στερικών φαινομένων.¹²⁸

Μετά την αναγωγή του χρυσού παρατηρείται και πάλι η διπλή κορυφή στους 1738 cm^{-1} και 1708 cm^{-1} , οι σχετικές εντάσεις όμως των δυο κορυφών είναι διαφορετικές σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Η παρουσία των νανοσωματιδίων χρυσού προκάλεσε διαφορές στην οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων, με

αποτέλεσμα να ευννοείται ο σχηματισμός διμερών καρβοξυλικού οξέος σε σχέση με την ύπαρξη μονομερών.

Εικόνα 13: Φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PI-b-PAA-3 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-3/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-3/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Au είναι 2:1.

Η φασματοσκοπία ορατού (UV-vis) παρείχε χρήσιμες πληροφορίες σε σχέση με τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων χρυσού, το σχήμα και το μέγεθός τους. Συλλέχθηκαν φάσματα απορρόφησης στην περιοχή των 350 nm έως 1100nm στο διάλυμα του καθαρού πολυμερούς και στα διαλύματα PI-b-PAA-3/Au σε τρεις διαφορετικές αναλογίες AA: Au, τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 14. Παρατηρήθηκε μια έντονη κορυφή απορρόφησης στα 547 nm για την περίπτωση αναλογίας AA: Au 2:1, η οποία οφείλεται στην απορρόφηση επιφανειακού πλασμονίου του χρυσού. Η απουσία μιας δεύτερης κορυφής απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος δηλώνει τον σχηματισμό ομοιόμορφων και σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού,¹³¹ μεγέθους μικρότερου των 10 nm. Η κορυφή αυτή είναι μετατοπισμένη κατά 10 nm σε μεγαλύτερο μήκος κύματος (557 nm) για την περίπτωση AA: Au 1:1 ενώ παρατηρείται και ένας ώμος περί τα 760 nm ο οποίος οφείλεται είτε στον σχηματισμό συσσωματωμάτων Au είτε στον σχηματισμό

νανοράβδων Au. Πιθανόν λόγω της περίσσειας χρυσού που υπάρχει στο διάλυμα δεν υπάρχουν πλέον αρκετές ενεργές θέσεις συναρμογής του ακρυλικού οξέος ώστε να συμπλεχθεί όλη η ποσότητα χρυσού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία έντονων συσσωματωμάτων ή νανοσωματιδίων μεγαλύτερου και ακανόνιστου μεγέθους.

Εικόνα 14: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PI-b-PAA-3/Au⁰ 1:1 (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-3/Au⁰ 2:1 (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-3/Au⁰ 4:1 (μωβ γραμμή) σε THF.

Στην μικρότερη αναλογία ακρυλικού οξέος και χρυσού (4:1), η κορυφή απορρόφησης είναι μετατοπισμένη σε μικρότερα μήκη κύματος (536 nm) και η έντασή της είναι σαφώς μικρότερη, λόγω του σχηματισμού νανοσωματιδίων χρυσού μικρότερου μεγέθους, αλλά και λόγω του μικρού αριθμού τους στο διάλυμα του υβριδικού.

Στην Εικόνα 15 παρουσιάζεται μια εικόνα TEM για το PI-b-PAA-3/Au. Παρατηρείται συσσωμάτωση των υβριδικών μικηλίων λόγω της εξάτμισης του διαλύτη για την παρασκευή του δείγματος, ενώ παρατηρείται και πολυδιασπορά των νανοσωματιδίων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με αυτά του DLS όπου παρατηρήθηκε η ύπαρξη δυο πληθυσμών.

Εικόνα 15: Εικόνα από TEM του δείγματος PI-b-PAA-3/Au.

Τα δείγματα επέδειξαν μεγάλη σταθερότητα σε διάρκεια μηνών. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά την αναγωγή του Au^{3+} σε Au^0 , το χρώμα των διαλυμάτων έγινε κόκκινο ανάλογα με την αναλογία AA:Au (Εικόνα 16).

Εικόνα 16: Από αριστερά προς τα δεξιά παρουσιάζονται τα διαλύματα του υβριδικού PI-b-PAA-3/Au⁰ σε αναλογίες AA:Au 4:1, 2:1 και 1:1.

Παρόμοιες μετρήσεις έγιναν και στην περίπτωση προσθήκης AgNO_3 στο PI-b-PAA-3. Και σε αυτή την περίπτωση μετά τον σχηματισμό των μικηλίων PI-b-PAA-3 σε THF προστέθηκε AgNO_3 σε διαφορετικές ποσότητες με αποτέλεσμα την

δημιουργία διαλυμάτων με αναλογίες AA:Ag 1:1, 2:1 και 4:1. Μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη AgNO_3 στο διάλυμα, η υδροδυναμική ακτίνα των μικηλίων αυξήθηκε ιδιαίτερα από 34 nm στα 117 nm, ενώ ο πληθυσμός που οφείλονταν στην ύπαρξη μονομερών αλυσίδων εξαφανίστηκε.

Εικόνα 17: Κατανομές μεγεθών για το PI-b-PAA-3 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-3/ Ag^+ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-3/ Ag^0 (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Ag είναι 2:1.

Η παρουσία των ιόντων Ag^+ οδήγησε στην συσπείρωση των μονομερών αλυσίδων γύρω από αυτόν και πιθανόν ανάγκασε όλο το σύστημα σε περαιτέρω συσσωμάτωση. Μετά την προσθήκη του αναγωγικού μέσου και τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων αργύρου το R_h των μικηλίων ελαττώθηκε στα 97 nm παρόλο που η κατανομή μεγεθών παρέμεινε μικρή (Εικόνα 17).

Η διαφορά που παρατηρείται στην αυτοοργάνωση των υβριδικών μικκυλίων του PI-b-PAA-3 παρουσία HAuCl_4 και AgNO_3 οφείλεται στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων χρυσού και αργύρου και των μονάδων του ακρυλικού οξέος. Το HAuCl_4 μετά την εισαγωγή του στο διάλυμα, διίσταται σε ιόντα AuCl_4^- με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά ασθενώς με το ακρυλικό οξύ. Αντιθέτως, τα κατιόντα Ag^+ αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με το ακρυλικό οξύ

πιθανόν λόγω της εξουδετέρωσης των καρβοξυλικών ομάδων. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις οδηγούν στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα την συσσωμάτωση των μυκκυλίων που περιέχουν νανοσωματίδια Ag.

Στο φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου παρατηρήθηκε ότι ευνοείται ο σχηματισμός διμερών ακρυλικού οξέος όταν υπάρχουν νανοσωματίδια Ag στον πυρήνα των μυκκυλίων του PI-b-PAA-3 (Εικόνα 18). Αρχικά, η ύπαρξη της κορυφής στους 1734 cm^{-1} και 1704 cm^{-1} υποδηλώνει την ύπαρξη μονομερών και διμερών ακρυλικού οξέος όπως έχει ήδη αναφερθεί. Κατά την παρουσία των νανοσωματίδων Ag εμφανίζεται μόνο μια κορυφή στους 1704 cm^{-1} που οφείλεται στην ύπαρξη διμερών.¹³² Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του DLS, ενισχύεται το γεγονός ότι κατά την αναγωγή του αργύρου σε μεταλλικά νανοσωματίδια δημιουργούνται φυσικοί σταυροδεσμοί μεταξύ των καρβοξυλικών ομάδων των συστάδων του ακρυλικού οξέος.

Εικόνα 18: Φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PI-b-PAA-3 σε THF (μαύρη γραμμή) και PI-b-PAA-3/Ag⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Ag είναι 2:1.

Με ανάλογο τρόπο μελετήθηκε η αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς κατά συστάδες PI-b-PAA-5, το οποίο αποτελείται από 85 wt % PI. Οι μετρήσεις DLS που πραγματοποιήθηκαν δείχνουν ότι κατά την διάλυση του πολυμερούς σε THF σχηματίζονται μικρήλια με R_h ίση με 112 nm, ενώ παρατηρείται ύπαρξη μονομερικών αλυσίδων σε μεγάλη αναλογία, υδροδυναμικής ακτίνας ~ 6 nm. Τα μικρήλια που σχηματίζονται έχουν πολύ μεγαλύτερο μέγεθος σε σχέση με αυτά που παρατηρήθηκαν για την περίπτωση του PI-b-PAA-3, ενώ ταυτόχρονα δεν ευνοείται ο σχηματισμός τους καθώς ο πληθυσμός των μονομερικών αλυσίδων δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται σε μια πιο χαλαρή δομή που υιοθετεί το PI-b-PAA-5 έναντι του PI-b-PAA-3, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς του σε PAA, καθώς επίσης και στο σχεδόν τριπλάσιο μοριακό του βάρος. Προσθέτοντας HAuCl_4 στο διάλυμα του πολυμερούς παρατηρείται έντονη μείωση της υδροδυναμικής του ακτίνας (52 nm) και ταυτόχρονα μείωση της σκεδαζόμενης έντασης που οφείλεται στις μονομερικές αλυσίδες (Εικόνα 19).

Εικόνα 19: Κατανομές μεγεθών για το PI-b-PAA-5 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-5/ Au^{3+} (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-5/ Au^0 (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Au είναι 2:1.

Κατά την παρουσία ιόντων χρυσού, το πολυμερές εμφανίζει μια πιο συμπαγή δομή δημιουργώντας συσσωματώματα γύρω από τον Au λόγω της συναρμογής του με τις καρβοξυλικές ομάδες των μονάδων ακρυλικού οξέος. Μετά την αναγωγή του χρυσού δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές στο μέγεθος και τον βαθμό συσσωμάτωσης των μυκκυλίων.

Από τη φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι το PI-b-PAA-5 έχει την τάση να δημιουργεί διμερές δομές στις μονάδες του ακρυλικού οξέος. Δυστυχώς δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή κάποιου σαφούς συμπεράσματος σχετικά με την συναρμογή και τον τρόπο διευθέτησης του πολυμερούς γύρω από τα ιόντα και κατ'επέκταση τα νανοσωματίδια χρυσού (Εικόνα 20).

Εικόνα 20: Φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PI-b-PAA-5 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-5/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-5/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Au είναι 2:1.

Στα φάσματα απορρόφησης παρουσιάζεται μια κορυφή απορρόφησης στα 539 nm όταν η αναλογία AA:Au είναι 2:1, η οποία αποδεικνύει την σύνθεση των σφαιρικών νανοσωματιδίων χρυσού. Η έντονη αυτή κορυφή μετακινείται σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (546 nm) όταν η αναλογία AA:Au γίνεται 1:1

υποδηλώνοντας έτσι την πιθανή συσσώματωση των νανοσωματιδίων χρυσού μέσα στον πυρήνα των μικηλίων, εναλλακτικά η μετακίνηση της κορυφής απορρόφησης μπορεί να οφείλεται στην μείωση της απόστασης μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων χρυσού λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του χρυσού στο διάλυμα (Εικόνα 21).

Εικόνα 21: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PI-b-PAA-5/Au⁰ 1:1 (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-5/Au⁰ 2:1 (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-5/Au⁰ 4:1 (μωβ γραμμή) σε THF.

Στην περίπτωση που επιλέχθηκε να εισαχθούν νανοσωματίδια Ag αντί Au στον πυρήνα των μικηλίων PI-b-PAA-5, διεξάχθηκε η ίδια σειρά φασματοσκοπικών πειραμάτων. Μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός παρατηρήθηκε ότι κατά την προσθήκη AgNO₃ σε διάλυμα πολυμερούς PI-b-PAA-5, το μέγεθος των μικηλίων μένει σχεδόν αμετάβλητο (από 112 nm που ήταν αρχικά, η υδροδυναμική του ακτίνα γίνεται 119 nm). Όμως, ο δεύτερος πληθυσμός με R_h 6 nm που οφειλόταν στην ύπαρξη μονομερικών αλυσίδων εξαφανίζεται παρουσία ιόντων Ag. Ελάχιστη μείωση του μεγέθους των μικηλίων παρατηρείται μετά την αναγωγή του Ag⁺ σε Ag⁰ όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 22.

Εικόνα 22: Κατανομές μεγεθών για το PI-b-PAA-5 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-5Ag⁺ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-5/Ag⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Ag είναι 2:1.

Πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία μέσου υπερύθρου στην περιοχή 600 με 2000 cm⁻¹ και στην Εικόνα 23 παρουσιάζεται το φάσμα στην περιοχή από 1900 έως 1100 cm⁻¹ καθώς όποιες αλλαγές κατά την συναρμογή του Ag με την καρβοξυλική ομάδα του ακρυλικού οξέος παρατηρούνται στην περιοχή μεταξύ 1780 και 1700 cm⁻¹. Παρατηρώντας την κορυφή στους 1711 cm⁻¹, η οποία οφείλεται στην δόνηση C=O των διμερών καρβοξυλικού οξέος, συμπεραίνεται ότι κατά τον σχηματισμό μικηλίων από το PI-b-PAA-5, οι ομάδες καρβοξυλικού οξέος τείνουν να σχηματίζουν διμερή ανεξάρτητα από την παρουσία και το είδος του μετάλλου, το οποίο βρίσκεται στο εσωτερικό του μικηλίου. Αντιθέτως, στην περίπτωση του PI-b-PAA-3 παρατηρήθηκε ο σχηματισμός τόσο διμερών όσο και μονομερών. Μπορεί λοιπόν κανείς να συμπεράνει πως η σύσταση του ίδιου του συμπολυμερούς κατά συστάδες είναι αυτή που καθορίζει την αυτοοργάνωσή του παρουσία ή μη μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Εικόνα 23: Φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PI-b-PAA-5 σε THF (μαύρη γραμμή) και PI-b-PAA-5/Ag⁰ (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Ag είναι 2:1.

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες PI-b-PAA-3 και PI-b-PAA-5 αποτελούν δύο διαφορετικές ακραίες περιπτώσεις του συμπολυμερούς PI-b-PAA καθώς στην περίπτωση του PI-b-PAA-3 υπερισχύει η συστάδα του ακρυλικού οξέος έναντι της συστάδας του ισοπρενίου, δημιουργώντας έτσι μικρήλια με μεγάλο και συμπαγή πυρήνα και με μικρότερη κορώνα, σε αντίθεση με το PI-b-PAA-5 το οποίο είναι πλούσιο σε ισοπρένιο με αποτέλεσμα την δημιουργία μικκηλίων με μικρότερο και πιο χαλαρά συνδεδεμένο πυρήνα. Για το λόγω αυτό επιλέχθηκε μια ακόμα αναλογία του συμπολυμερούς PI-b-PAA, το PI-b-PAA-4, το οποίο είναι σχεδόν συμμετρικό καθώς αποτελείται από 53 wt % PI και 47 wt % PAA. Όμοια πειράματα διεξήχθησαν και σε αυτή την περίπτωση.

Μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός, (Εικόνα 24) παρατηρήθηκε ότι στο διάλυμα που περιείχε μόνο το πολυμερές PI-PAA-4 υπήρχαν δύο πληθυσμοί, των οποίων οι κατανομές αλληλεπικαλύπτονταν μερικώς. Η παρουσία μονομερών αλυσίδων ήταν έντονη καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το THF δεν είναι ιδιαίτερα εκλεκτικός διαλύτης για καμία από τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς.

Εικόνα 24: Κατανομές μεγεθών για το PI-b-PAA-4 σε THF (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-4/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-4/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ AA και Au είναι 2:1.

Στην περίπτωση του PI-b-PAA-3 το οποίο αποτελούνταν από την μεγαλύτερη αναλογία AA, η ισορροπία μεταξύ μικκηλίων και μονομερών ήταν μετατοπισμένη προς την πλευρά των μικκηλίων, στην περίπτωση του PI-b-PAA-5 το οποίο έχει την μικρότερη αναλογία AA, η ισορροπία ήταν μετατοπισμένη προς την ύπαρξη μονομερικών αλυσίδων. Στην περίπτωση του PI-b-PAA-4, που αναλογία AA και I είναι περίπου ίδια, συνυπάρχουν έντονα τόσο οι μονομερικές αλυσίδες όσο και τα μικκίλια. Προσθέτοντας HAuCl₄, παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός των κατανομών των δύο πληθυσμών και ο σχηματισμός κάποιων συσσωματωμάτων φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας ~50 nm. Μετά την αναγωγή των κατιόντων χρυσού με υδραζίνη, ο σχηματισμός μικκηλίων με R_h 53 nm ήταν ευδιάκριτος, καθώς τα νανοσωματίδια χρυσού προήγαγαν την συσπείρωση των μονομερικών αλυσίδων γύρω τους, δημιουργώντας έτσι κάποια συσσωματώματα (clusters).

Στο φάσμα απορρόφησης ορατού, παρατηρήθηκε μια ευρεία κορυφή για την αναλογία AA: Au 1:1 πιθανόν λόγω συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων χρυσού.

Αυξάνοντας την αναλογία AA:Au σε 2:1 και 4:1 παρατηρήθηκε ότι η κορυφή απορρόφησης αποκτά πιο στενή κατανομή, εμφανίζοντας μέγιστο στα 546 nm για την αναλογία 2:1 και στα 533 nm για την αναλογία 4:1 αντίστοιχα (Εικόνα 25). Η μεταβολή αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα πως καθώς μειώνεται η συγκέντρωση χρυσού στο διάλυμα, αυξάνονται οι σχετικές αποστάσεις των νανοσωματιδίων που βρίσκονται μέσα σε κάθε μικρήλιο.

Εικόνα 25: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PI-b-PAA-4/Au⁰ 1:1 (μαύρη γραμμή), PI-b-PAA-4/Au⁰ 2:1 (μπλε γραμμή) και PI-b-PAA-4/Au⁰ 4:1 (μωβ γραμμή) σε THF.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η αυτοοργάνωση των συμπολυμερών κατά συστάδες καθώς και ο βαθμός και το είδος συσσωμάτωσης των υβριδικών υλικών, εξαρτάται έντονα τόσο από την σύσταση των συμπολυμερών όσο και από το είδος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μετάλλων και των μονάδων συναρμογής τους.

13.2 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος PS-b-P2VP/Au ή Ag

Το συμπολυμερές κατά συστάδες PS-b-P2VP συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό μέσω της τεχνικής σταδιακής προσθήκης μονομερούς. Η ενεργοποίηση του πολυμερούς μέσω υδρολυτικής αντίδρασης δεν ήταν αναγκαία καθώς οι ομάδες πυριδίνης της συστάδας 2VP μπορούν να αντιδράσουν άμεσα με άλατα μετάλλων και ειδικότερα με το HAuCl_4 και τον AgNO_3 , λόγω της ικανότητας συναρμογής του αζώτου του πυριδινικού δακτυλίου με το χρυσό και τον άργυρο αντίστοιχα (Σχήμα 9).

Σχήμα 9: Δομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P2VP.

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες διαλυτοποιήθηκαν σε δυο διαφορετικούς διαλύτες, το τολουόλιο και το THF. Το τολουόλιο θεωρείται εκλεκτικός διαλύτης για την συστάδα του πολυστυρενίου ενώ είναι κακός διαλύτης για την συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης, οδηγώντας στο σχηματισμό μικηλίων με κορώνα αποτελούμενη από PS και πυρήνα P2VP. Αντίθετα, το THF δεν είναι εκλεκτικός διαλύτης για κάποια από τις δυο συστάδες. Στη συνέχεια, προστέθηκε στα κολλοειδή διαλύματα HAuCl_4 και AgNO_3 σε διαφορετικές αναλογίες, τα οποία συμπλέχθηκαν εκλεκτικά με την P2VP οδηγώντας στο σχηματισμό υβριδικών μικηλίων λόγω της τάσης που παρουσίασε το μέταλλο και στις δύο περιπτώσεις συσπείρωσης του πολυμερούς γύρω από αυτό. Τέλος, προστέθηκε μικρή ποσότητα NH_2NH_2 ώστε να γίνει η αναγωγή των κατιόντων χρυσού και αργύρου σε Au^0 και Ag^+ αντίστοιχα. Η αυτοοργάνωση των συμπολυμερών κατά συστάδες PS-b-P2VP

στους δύο διαφορετικούς διαλύτες καθώς και η συμπεριφορά τους παρουσία ιόντων και νανοσωματιδίων Au και Ag έγινε με χρήση DLS. Συμπληρωματικές πληροφορίες συλλέχθηκαν με φασματοσκοπία UV-vis και ATR-IR.

Το συμπολυμερές PS-b-P2VP-70 αποτελείται από 44 wt % PS και έχει μοριακό βάρος $M_w = 7.04 \times 10^4$. Αρχικά διαλυτοποιήθηκε σε τολουόλιο και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικκηλίων με φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα $R_h = 114$ nm (Εικόνα 26). Εμφανίστηκε όμως και ένας δεύτερος πληθυσμός, ο οποίος αποδίδεται σε μονομερικές αλυσίδες. Η ύπαρξη ισορροπίας μεταξύ μικκηλίων και μονομερικών αλυσίδων υποδεικνύει ότι το τολουόλιο είναι σχετικά εκλεκτικός διαλύτης για την συστάδα του PS. Μετά την προσθήκη HAuCl_4 , οι ομάδες της 2VP πρωτονιώθηκαν και η R_h των μικκηλίων μειώθηκε αισθητά στα 44 nm ενώ ταυτόχρονα σχεδόν εξαλείφθηκε ο πληθυσμός των μονομερικών αλυσίδων. Αυτό υποδηλώνει την πλήρη συσσωμάτωση των αλυσίδων του PS-b-P2VP-70 για την δημιουργία μικρότερου μεγέθους και πιο συνεπτυγμένων μικκηλίων σε σύγκριση με το αρχικό τους μέγεθος. Η υδραζίνη που προστέθηκε στη συνέχεια λόγω του πολικού της χαρακτήρα εισχώρησε εκλεκτικά στον πυρήνα των μικκηλίων ανάγοντας τα κατιόντα Au σε Au^0 . Όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 26, διαμορφώθηκαν υβριδικά μικκήλια με ακόμη πιο συμπαγή μορφή λόγω της παρουσίας των μεταλλικών νανοσωματιδίων και το R_h έγινε 24 nm, ενώ δεν υπήρχαν πλέον μονομερικές αλυσίδες.

Εικόνα 26: Κατανομές μεγεθών για το PS-b-P2VP-70 σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή), PS-b-P2VP-70/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PS-b-P2VP-70/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Λόγω της παρουσίας του HAuCl₄, το σύστημα PS-b-P2VP/Au εμφανίζει αυξημένη πολικότητα σε σχέση με το πολυμερές μόνο του εξαιτίας της πρωτονίωσης της 2VP. Η διαφορά αυτή στην διαλυτότητα μεταξύ του PS και του P2VP/Au στο τολουόλιο, έναν μη πολικό διαλύτη, είναι αρκετή ώστε η συστάδα P2VP/Au αυθόρμητα να προτιμήσει να αυτοοργανωθεί σε σφαιρικά μικρήλια.¹³³

Τα δείγματα παρουσίασαν μεγάλη σταθερότητα με την πάροδο του χρόνου, με το χρώμα τους να κυμαίνεται σε όλο το εύρος του μωβ χρώματος ανάλογα με την αναλογία 2VP: Au (Εικόνα 27)

Εικόνα 27: Διαλύματα PS-b-P2VP/Au με αναλογίες 2VP:Au=2:1 (ροζ διάλυμα) και 2VP:Au=1:1 (μωβ διάλυμα).

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία ATR-IR στην περιοχή 1200 cm^{-1} με 1800 cm^{-1} , καθώς σε αυτή την περιοχή αναμένεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία¹³³ να εμφανίζονται δονήσεις του συμπολυμερούς PS-b-P2VP. Παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις στο φάσμα πριν και μετά την προσθήκη HAuCl_4 (Εικόνα 28).

Εικόνα 28: Φάσμα απορρόφησης μέσω υπερύθρου του PS-b-P2VP-70 σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή) και PS-b-P2VP-70/Au⁰ (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Στο φάσμα του αμιγούς συμπολυμερούς παρατηρούνται δυο κορυφές στους 1588 cm^{-1} και 1566 cm^{-1} καθώς και μια ακόμη στους 1434 cm^{-1} , οι οποίες σχετίζονται με δονήσεις του πυριδινικού δακτυλίου. Μετά την προσθήκη του HAuCl_4 , παρατηρείται απαλοιφή των κορυφών αυτών, ενώ εμφανίζεται μια νέα κορυφή περί τους 1618 cm^{-1} λόγω των πυριδινικών αλάτων που σχηματίζονται εξαιτίας πρωτονίωσης της πυριδίνης.¹³⁴

Στη συνέχεια, με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής διαπερατότητας (Εικόνα 29), παρατηρήθηκε η δημιουργία μικκηλίων του PS-b-P2VP-70 μέσου μεγέθους 20 nm. Το μέσο μέγεθος των μικκηλίων που μετρήθηκε μέσω TEM είναι σχεδόν το μισό από αυτό που παρατηρήθηκε με το DLS. Η διαφοροποίηση αυτή θεωρείται λογική καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το DLS είναι μια μέθοδος στην οποία χρησιμοποιείται διάλυμα με αποτέλεσμα και ο διαλύτης να συνεισφέρει στην φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα, ενώ αντιθέτως το TEM είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται σε στερεή κατάσταση όπου ο διαλύτης έχει απομακρυνθεί πλήρως. Η έντονη διαφορά στη φωτεινότητα που παρατηρείται στο εσωτερικό των μικκηλίων αυτών οφείλεται στην παρουσία νανοσωματιδίων χρυσού.

Εικόνα 29: Εικόνα από TEM του δείγματος PS-b-P2VP-70/Au.

Διαλύοντας το συμπολυμερές σε THF, έναν διαλύτη ο οποίος δεν θεωρείται εκλεκτικός ως προς μια από τις δύο συστάδες, παρατηρήθηκε έντονη παρουσία μονομερικών αλυσίδων καθώς και ο σχηματισμός κάποιων μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματωμάτων (Εικόνα 30). Η προσθήκη HAuCl_4 οδήγησε στην συσπείρωση του συμπολυμερούς γύρω από τα ιόντα χρυσού, λόγω διαφοράς πολικότητας και διαλυτότητας¹³³ των δυο συστάδων του PS-b-P2VP-70 όπως ήδη αναφέρθηκε, με αποτέλεσμα την δημιουργία καλώς ορισμένων μικκηλίων με μέση υδροδυναμική ακτίνα $R_h = 23$ nm. Ανάγοντας το Au^{3+} σε Au^0 , παρατηρήθηκε μια αναπροσαρμογή του συστήματος με την επανεμφάνιση κάποιων μονομερικών αλυσίδων σαφώς μικρότερης έντασης σε σχέση με το πολυμερές. Το μέγεθος των μικκηλίων που παρατηρούνται είναι λίγο μεγαλύτερο ($R_h = 39$ nm) σε σύγκριση με αυτό που είχε παρατηρηθεί πριν την αναγωγή. Πιθανόν, η διαφορά στην διαλυτότητα που εμφανίζουν οι συστάδες PS και P2VP/Au του συμπολυμερούς στο THF, έναν διαλύτη λιγότερο πολικό από το τολουόλιο, δεν είναι τόσο μεγάλη, με αποτέλεσμα να υπάρχει τελικά μια ισορροπία μεταξύ των μικκηλίων και των μονομερικών αλυσίδων.

Εικόνα 30: Κατανομές μεγεθών για το PS-b-P2VP-70 σε THF (μαύρη γραμμή), PS-b-P2VP-70/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PS-b-P2VP-70/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Στο φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PS-b-P2VP-70 σε THF δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές σε σχέση με την περίπτωση που σαν διαλύτης του συστήματος είχε επιλεγεί το τολουόλιο (Εικόνα 31). Πιθανόν, αν και η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη παίζει σπουδαίο ρόλο στην αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς σε διάλυμα και στην επαγόμενη δημιουργία υβριδικών μικκηλίων λόγω συμπλοκοποίησης του συμπολυμερούς με μεταλλικά νανοσωματίδια, εντούτοις φαίνεται να μην επηρεάζει ιδιαίτερα τον τρόπο οργάνωσης και αλληλεπίδρασης του υλικού σε κλίμακα τάξης μεγέθους ατόμων. Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι οι κατανομές μεγεθών με DLS λαμβάνονται στο διάλυμα, παρουσία του διαλύτη ο οποίος συνεισφέρει στο σύστημα. Αντιθέτως, όπως περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος, τα φάσματα ATR-IR λαμβάνονται σε στερεή μορφή καθώς με ροή αζώτου απομακρύνεται εξολοκλήρου ο διαλύτης.

Εικόνα 31: Φάσμα απορρόφησης μέσω υπέρυθρου του PS-b-P2VP-70 σε THF (μαύρη γραμμή) και PS-b-P2VP-70/Au⁰ (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Στο σύστημα PS-b-P2VP-70/Au λήφθηκαν φάσματα απορρόφησης UV-vis σε όλες τις αναλογίες 2VP: Au και στους δύο διαλύτες, τολουόλιο και THF. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης του PS-b-P2VP-70/Au σε αναλογία 2:1 σε τολουόλιο και THF (Εικόνα 32). Στην περίπτωση που ο σχηματισμός των νανোসωματιδίων Au έγινε σε διαλύτη τολουόλιο το μέγιστο της καμπύλης απορρόφησης λόγω του επιφανειακού πλασμονίου εμφανίστηκε στα 550 nm, ενώ παρουσία THF η κορυφή απορρόφησης μετατοπίστηκε περίπου 13 nm σε μεγαλύτερα μήκη κύματος ($\lambda_{\max} = 563$ nm). Όπως διαπιστώθηκε από το DLS, τα μικρήλια που διαμορφώθηκαν από το κολλοειδές PS-b-P2VP-70/Au παρουσία τολουολίου είχαν μικρότερο μέγεθος σε σχέση με αυτά που δημιουργήθηκαν από το ίδιο νανοσύνθετο υβριδικό υλικό παρουσία THF. Συνεπώς, στην περίπτωση του THF, είτε έχουν εισχωρήσει περισσότερα νανোসωματίδια Au μέσα σε κάθε μικρήλιο, είτε έχουν δημιουργηθεί συσσωματώματα με αποτέλεσμα να παρατηρείται η μετατόπιση στο φάσμα απορρόφησης, είτε το μέγεθος των νανোসωματιδίων δεν είναι το ίδιο.

Εικόνα 32: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PS-b-P2VP/Au⁰ 2:1 σε τολουόλιο (μπλε γραμμή) και PS-b-P2VP/Au⁰ 2: 1 σε THF (μαύρη γραμμή).

Με βάση όλες τις παραπάνω μετρήσεις παρατηρήθηκε ότι το τολουόλιο είναι καλύτερος διαλύτης για την επαγόμενη δημιουργία υβριδικών μικκηλίων PS-b-P2VP/Au λόγω συμπλοκοποίησης, σε σχέση με το THF. Είναι σχετικά εκλεκτικός διαλύτης για την συστάδα του PS, με αποτέλεσμα την καλύτερη αυτοοργάνωση του PS-b-P2VP παρουσία μεταλλικών νανοσωματιδίων και την δημιουργία μικρότερου μεγέθους υβριδικών μικκηλίων. Για το λόγο αυτό, στο ανάλογο σύστημα PS-*r*-P2VP που μελετήθηκε στη συνέχεια επιλέχθηκε η χρήση του τολουολίου σαν διαλύτη.

Στη συνέχεια, το H₂AuCl₄ αντικαταστάθηκε από AgNO₃, το οποίο επίσης συμπλέχθηκε εκλεκτικά στην συστάδα της 2VP. Ο AgNO₃ εισχώρησε εκλεκτικά στον πυρήνα του μικκηλίου του PS-b-P2VP, κατά τον ίδιο τρόπο όπως το H₂AuCl₄, και συμπλέχθηκε εκλεκτικά με την συστάδα της 2VP λόγω ηλεκροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το μέγεθος των μικκηλίων μειώθηκε σχεδόν στο μισό μετά την προσθήκη του AgNO₃, με φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα 62 nm. Παρατηρήθηκε ότι τα ιόντα Ag συσπείρωσαν το πολυμερές γύρω από αυτά με αποτέλεσμα τα μικκίλια να αποκτήσουν μια πιο έντονα συνδεδεμένη δομή. Ο Ag⁺, λόγω της φύσης

του, συμπλέχθηκε ισχυρά με τον πλούσιο σε ηλεκτρόνια πυριδινικό δακτύλιο με αποτέλεσμα την απαλοιφή του πληθυσμού των μονομερών αλυσίδων. Η αναγωγή του Ag^+ σε Ag^0 , είχε σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του μεγέθους των μικκηλίων του στο σύστημα PS-b-P2VP/Ag ($R_h=22$ nm) (Εικόνα 33).

Εικόνα 33: Κατανομές μεγεθών για το PS-b-P2VP-70 σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή), PS-b-P2VP-70/ Ag^+ (μπλε γραμμή) και PS-b-P2VP-70/ Ag^0 (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Ag είναι 2:1.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς PS-b-P2VP-70 σε τολουόλιο παρουσία νανοσωματιδίων Au και Ag ήταν παρόμοια. Αν και όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, τα κατιόντα Ag^+ αλληλεπιδρούν ισχυρότερα από τα ιόντα AuCl_4^- , εντούτοις η 2VP λόγω περίσσειας ηλεκτρονίων στον πυριδινικό της δακτύλιο αλληλεπιδρά το ίδιο ισχυρά τόσο με HAuCl_4 όσο και με AgNO_3 .

Στο φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PS-b-P2VP-70/Ag σε τολουόλιο δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες αλλαγές σε σχέση με την περίπτωση του PS-b-P2VP-70/Au (Εικόνα 34). Μετά την προσθήκη του AgNO_3 παρατηρείται απαλοιφή των κορυφών στους 1588 cm^{-1} και στους 1431 cm^{-1} , δονήσεις που σχετίζονται με δονήσεις του πυριδινικού δακτυλίου του αμιγούς πολυμερούς.

Εμφανίζεται μια νέα κορυφή περί τους 1602 cm^{-1} λόγω των πυριδινικών αλάτων που σχηματίζονται.¹³⁴

Εικόνα 34: Φάσμα απορρόφησης μέσω υπέρυθρου του PS-b-P2VP-70 σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή) και PS-b-P2VP-70/Ag⁰ (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Ag είναι 2:1.

Στο φάσμα ορατού, που συλλέχθηκε στην περιοχή από 350 nm έως 750 nm, παρατηρήθηκε μια κορυφή απορρόφησης στα 450 nm (Εικόνα 35), η οποία οφείλεται στην εκπομπή επιφανειακού πλασμονίου των νανοσωματιδίων Ag.^{135,136} Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι η καμπύλη απορρόφησης είναι σχετικά συμμετρική και οξεία, συμπεραίνοντας μικρή κατανομή μεγεθών των νανοσωματιδίων Ag.²¹ Το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου μπορεί να υπολογιστεί από το εύρος στο μισό του μεγίστου της κορυφής απορρόφησης του φάσματος ορατού-υπεριώδους και είναι ίσο με 4nm.¹³⁷

Εικόνα 35: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PS-b-P2VP/Ag⁰ 2:1 σε τολουόλιο.

13.3 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος PS-r-P2VP/Au

Το τυχαίο συμπολυμερές PS-r-P2VP συντέθηκε με ριζικό πολυμερισμό, με αναλογία 47 wt % PS, προσθέτοντας τα δύο μονομερή S και 2VP σε συσκευή ριζικού πολυμερισμού. Επιλέχθηκε να συντεθεί αυτό το πολυμερές, το οποίο έχει παρόμοια σύσταση με το συμπολυμερές κατά συστάδες PS-b-P2VP-70, ώστε να γίνει σύγκριση του τρόπου αυτοοργάνωσης και της δημιουργίας υβριδικών μικκελίων δύο συμπολυμερών ίδιας σύστασης αλλά διαφορετικής αρχιτεκτονικής.

Το PS-r-P2VP διαλυτοποιήθηκε σε τολουόλιο καθώς αυτός ο διαλύτης κρίθηκε ο πιο κατάλληλος στην περίπτωση του PS-b-P2VP. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε ότι δεν ευνοείται ο σχηματισμός μικκελίων, ενώ η παρουσία μονομερών αλυσίδων ήταν έντονη. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν δύο πληθυσμοί, ο ένας με φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα 6 nm που αποδίδεται στις μονομερείς αλυσίδες και η δεύτερη κατανομή, η οποία έχει σχεδόν την μισή ένταση, που οφείλεται στο σχηματισμό κάποιων συσσωματωμάτων με R_h 96 nm (Εικόνα 36). Στη συνέχεια προστέθηκε H₂AuCl₄ σε διαφορετικές ποσότητες ώστε να

σχηματιστούν υβριδικά υλικά με τρεις διαφορετικές αναλογίες 2VP: Au. Μετά από αυτή την προσθήκη, ο πληθυσμός των μονομερών αλυσίδων σχεδόν εξαλείφθηκε και ταυτόχρονα σχηματίστηκαν μικρήλια με μέγεθος ίδιο με αυτό που είχε παρατηρηθεί για το διάλυμα του αμιγούς πολυμερούς. Προφανώς, ο χρυσός που προστέθηκε στο διάλυμα συμπλέχθηκε με τις ομάδες της 2VP με αποτέλεσμα τον εξαναγκασμό του συστήματος σε συσσωμάτωση. Όπως άλλωστε έχει ήδη αναφερθεί και για τις υπόλοιπες περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα για τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων Au το συμπολυμερές PS-P2VP, η παρουσία του HAuCl_4 οδηγεί στην πρωτονίωση της 2VP, με αποτέλεσμα την διαφορά στη διαλυτότητα των δύο συστάδων στο τολουόλιο, που τελικά προάγει τον σχηματισμό μυκκυλίων.¹³³

Εικόνα 36: Κατανομές μεγεθών για το PS-r-P2VP σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή), PS-r-P2VP/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PS-r-P2VP/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Μετά την αναγωγή του Au³⁺ σε Au⁰ παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στο μέγεθος των μικηλίων ($R_h = 26$ nm), η οποία οφείλεται σε μια επιπλέον συσπείρωση του πολυμερούς γύρω από τα νανοσωματίδια χρυσού. Επανεμφανίστηκε ταυτόχρονα ένας ακόμα πληθυσμός με $R_h = 2$ nm με σαφώς

μικρότερη ένταση και μέγεθος από αυτό που παρατηρήθηκε αρχικά για τις μονομερείς αλυσίδες. Ο πληθυσμός αυτός μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μικρών νανοσωματιδίων Au, τα οποία περιβάλλονται από απομονωμένες αλυσίδες του PS-r-P2VP.

Στο φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου (Εικόνα 37), παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στις δονήσεις του πυριδινικού δακτυλίου. Μετά την προσθήκη του HAuCl_4 παρατηρήθηκε απαλοιφή της κορυφής στους 1589 cm^{-1} , ενώ εμφανίστηκε μια νέα κορυφή περί τους 1605 cm^{-1} λόγω των πυριδινικών αλάτων που σχηματίζονται εξαιτίας πρωτονίωσης της πυριδίνης.¹³⁴

Εικόνα 37: Φάσμα απορρόφησης μέσου υπερύθρου του PS-r-P2VP σε τολουόλιο (μαύρη γραμμή) και PS-r-P2VP/Au⁰ (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Θέλοντας να διερευνηθεί η επιρροή του διαλύτη στην αυτοοργάνωση του PS-r-P2VP και κατ'αναλογία με το PS-b-P2VP, τα ίδια πειράματα διεξάχθηκαν προσθέτοντας THF. Το εντυπωσιακό αποτέλεσμα που προέκυψε από το DLS ήταν πως είτε διαλύτης ήταν το THF είτε το τολουόλιο, στο PS-r-P2VP δεν ευνοείται ο σχηματισμός μικκλίων. Συγκεκριμένα, υπήρχαν δύο πληθυσμοί, ο ένας με R_h περίπου 6.5 nm λόγω των μονομερών αλυσίδων και ο δεύτερος με R_h 73 nm λόγω

κάποιον συσσωματωμάτων σε ισορροπία στο διάλυμα του PS-r-P2VP (Εικόνα 38). Η προσθήκη HAuCl_4 δεν ενίσχυσε τον σχηματισμό μικηλίων όπως ήταν αναμενόμενο λόγω αύξησης της πολικότητας του πολυμερούς. Αντιθέτως, αν και οι συστάδες της 2VP πρωτονιώνονται, η διαλυτότητα της συστάδας 2VP/Au στο THF δεν μειώνεται σε σχέση με την συστάδα PS.¹³³ Προσθέτοντας NH_2NH_2 ώστε να γίνει η αναγωγή του Au παρατηρήθηκε ο σχηματισμός υβριδικών μικηλίων ή συσσωματωμάτων γύρω από τα νανοσωματίδια Au, χαλαρά συνδεδεμένων με μέσο R_h 50 nm.

Εικόνα 38: Κατανομές μεγεθών για το PS-r-P2VP σε THF (μαύρη γραμμή), PS-r-P2VP/Au³⁺ (μπλε γραμμή) και PS-r-P2VP/Au⁰ (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ 2VP και Au είναι 2:1.

Το συμπέρασμα αυτό ενισχύθηκε από την φασματοσκοπία UV-vis, και από την μετατόπιση και το σχήμα της καμπύλης απορρόφησης λόγω του επιφανειακού πλασμονίου του Au. Στην περίπτωση που το PS-r-P2VP είχε διαλυτοποιηθεί σε τολουόλιο παρατηρήθηκε μια στενή καμπύλη απορρόφησης που παρουσίαζε μέγιστο στα 546 nm, υποδηλώνοντας τον σχηματισμό μικρών και σφαιρικών¹³¹ νανοσωματιδίων Au σε μικρή απόσταση το ένα από το άλλο (

Εικόνα 39). Αν όμως χρησιμοποιηθεί το THF, παρατηρείται μια ευρεία καμπύλη απορρόφησης με μέγιστο μετατοπισμένο στα 611 nm, υποδηλώνοντας έτσι είτε τον σχηματισμό συσσωματωμάτων είτε την ύπαρξη σχετικά μεγάλων αποστάσεων ανάμεσα στα γειτονικά νανοσωματίδια Au λόγω του σχηματισμού μεγάλων χαλαρά συνδεδεμένων μικηλίων που τα εσωκλείουν.

Εικόνα 39: Φάσμα απορρόφησης ορατού του PS-r-P2VP/Au⁰ 2:1 σε τολουόλιο (μπλε γραμμή) και PS-r-P2VP/Au⁰ 2:1 σε THF (μαύρη γραμμή).

13.4 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος MAA-MOEG/Au ή Ag

Το τυχαίο συμπολυμερές MAA-MOEG, συντέθηκε με ριζικό πολυμερισμό προσθέτοντας τα μονομερή MAA και MOEG σε δύο διαφορετικές αναλογίες. Στην πρώτη περίπτωση το τελικό συμπολυμερές αποτελείται από 20% wt MAA, το οποίο στην συνέχεια θα αναφέρεται ως MAA-MOEG-2, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, από 30% wt MAA, το οποίο για λόγους συντομίας θα αναφέρεται MAA-MOEG-3 (Σχήμα 10).

Σχήμα 10: Δομή του τυχαίου συμπολυμερούς MAA-MOEG.

Αρχικά το MAA-MOEG-2 διαλυτοποιήθηκε σε μεθανόλη χωρίς ωστόσο να παρατηρηθεί σχηματισμός μικκηλίων καθώς η μεθανόλη είναι καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς. Ο πληθυσμός που παρατηρείται με R_h 10.5 nm, όπως προκύπτει από την ανάλυση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης με τον αλγόριθμο CONTIN, οφείλεται στην ύπαρξη μονομερών αλυσίδων συμπολυμερούς στο διάλυμα (Εικόνα 40). Στη συνέχεια, προστέθηκε στο διάλυμα του συμπολυμερούς HAuCl_4 και το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία ώστε το HAuCl_4 να διαλύτοποιηθεί πλήρως και να συμπλεχθεί με τις καρβοξυλικές ομάδες του MAA. Η αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς στο διάλυμα δεν επηρεάστηκε καθόλου από την προσθήκη ιόντων Au. Το μέγεθος και η κατανομή μεγεθών των αλυσίδων του συμπολυμερούς παρέμειναν αμετάβλητα όπως παρατηρείται και στην Εικόνα 40. Κατόπιν, στο διάλυμα προστέθηκε NH_2NH_2 με αποτέλεσμα την αναγωγή του Au^{3+} σε Au^0 . Η αναγωγή του Au δεν επηρέασε ιδιαίτερα την συμπεριφορά του συμπολυμερούς MAA-MOEG-2, καθώς η μόνη διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε ήταν μείωση στην κατανομή μεγεθών διατηρώντας ταυτόχρονα την ίδια τιμή για την μέση φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα (R_h 10.5 nm). Πιθανόν να αλληλεπιδρούν με τα νανοσωματίδια Au και οι δύο αλυσίδες με αποτέλεσμα να μην δημιουργούνται μικκήλια. Τα δείγματα επέδειξαν μικρή σταθερότητα και μετά από δύο μέρες παρατηρήθηκε διαχωρισμός φάσεων και καθίζηση ιζήματος. Το MAA-MOEG-2 είναι ένα συμπολυμερές τυχαίας διάταξης με μικρό μοριακό βάρος και μικρή περιεκτικότητα σε MAA. Οι καρβοξυλικές ομάδες που περιέχει αν και αρχικά συμπλέκονται με τα ιόντα Au εντούτοις δεν καταφέρνουν να σταθεροποιήσουν τα νανοσωματίδια Au όταν αυτά σχηματιστούν ακόμα και σε

αναλογίες MAA: Au 4:1. Εναλλακτικά, το MOEG αλληλεπιδρά με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αρκετό κομμάτι του συμπολυμερούς που να ενεργεί σταθεροποιητικά.

Εικόνα 40: Κατανομές μεγεθών για το MAA-MOEG-2 σε CH_3OH (μαύρη γραμμή), MAA-MOEG-2/ Au^{3+} (μπλε γραμμή) και MAA-MOEG-2/ Au^0 (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ MAA και Au είναι 2:1.

Στο φάσμα απορρόφησης UV-vis παρατηρήθηκε μια κορυφή στα 542 nm λόγω του SPR των νανοσωματιδίων Au. Από την μορφή της καμπύλης απορρόφησης μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι τα νανοσωματίδια Au έχουν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος μικρότερο των 30 nm.²⁹

Εικόνα 41: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MAA-MOEG-2/Au⁰.

Αντικαθιστώντας το HAuCl₄ με AgNO₃ παρατηρήθηκαν μεταβολές στην αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς MAA-MOEG-2. Αρχικά η προσθήκη ιόντων Ag δεν επηρέασε το σύστημα και τόσο η μέση R_h διατήρησε την τιμή της όσο και η κατανομή μεγεθών των μονομερών αλυσίδων συμπλεγμένων με ιόντα Ag διατηρήθηκε σταθερή. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε ότι ο σχηματισμός νανοσωματιδίων Ag επηρέασε την αυτοοργάνωση του συμπολυμερούς με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός δεύτερου πληθυσμού με μέση R_h περίπου 71 nm (Εικόνα 42). Το σύστημα MAA-MOEG-2/Ag επέδειξε καλή σταθερότητα για διάστημα 5 ημερών περίπου μέχρι την εμφάνιση ιζήματος, η οποία μπορεί να οφείλεται σε περαιτέρω αναγωγή του μετάλλου από την συστάδα του MOEG.

Εικόνα 42: Κατανομές μεγεθών για το MAA-MOEG-2 σε CH_3OH (μαύρη γραμμή), MAA-MOEG-2/ Ag^+ (μπλε γραμμή) και MAA-MOEG-2/ Ag^0 (μωβ γραμμή). Η αναλογία μεταξύ MAA και Ag είναι 2:1.

Η διαφορά που παρατηρείται στην αυτοοργάνωση του τυχαίου συμπολυμερούς MAA-MOEG-2 παρουσία HAuCl_4 και AgNO_3 οφείλεται στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων χρυσού και αργύρου και των μονάδων του μεθακρυλικού οξέος, όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του ακρυλικού οξέος. Τα ιόντα Ag αλληλεπιδρούν ισχυρά με τις καρβοξυλικές ομάδες της συστάδας MAA, με αποτέλεσμα των εξαναγκασμό του συστήματος σε συσσωμάτωση γύρω από τον Ag και την δημιουργία υβριδικών δομών.

Η ευρεία κορυφή που παρατηρήθηκε στο φάσμα απορρόφησης UV-vis στα 432 nm οφείλεται στο SPR των νανοσωματιδίων Ag (Εικόνα 43). Το μεγάλο εύρος της κορυφή αποδίδεται σε συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Ag λόγω της μη ικανότητας του πολυμερούς MAA-MOEG-2 να τα σταθεροποιήσει πλήρως.

Εικόνα 43: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MAA-MOEG-2/Ag⁰.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του MAA-MOEG-3, το οποίο περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό MAA (30% wt) έναντι του MAA-MOEG-2. Μετά την διάλυση του συμπολυμερούς σε μεθανόλη παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δύο πληθυσμών με περίπου ίδια αναλογία. Ο ένας πληθυσμός με R_h 6 nm οφείλεται στις μονομερείς αλυσίδες και ο δεύτερος με R_h 35 nm παρατηρείται λόγω σχηματισμού συσσωματωμάτων (Εικόνα 44). Η μεθανόλη θεωρείται καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς παρουσιάζοντας μικρή εκλεκτικότητα ως προς την MOEG συστάδα. Παρόλα αυτά είναι δυνατόν να σχηματιστούν δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι να οδηγήσουν σε συσσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων. Στην περίπτωση του MAA-MOEG-2 το ποσοστό του MAA είναι μικρό, με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρει αρκετά στην διαφορά διαλυτότητας των δύο συστάδων. Αυξάνοντας την περιεκτικότητα του συμπολυμερούς ως προς την MAA συστάδα έστω και μόλις κατά 10%, αυξάνεται ενεργά και η σχετική διαφορά διαλυτότητας των δύο συστάδων. Η προσθήκη $HAuCl_4$ στο διάλυμα του συμπολυμερούς είχε σαν αποτέλεσμα την απαλοιφή των μονομερών αλυσίδων και ταυτόχρονα την εμφάνιση ενός νέου πληθυσμού με R_h 110 nm μετά τον *in situ* σχηματισμό των νανοσωματιδίων Au. Τα δείγματα του υβριδικού κολλοειδούς MAA-MOEG-3/Au επέδειξαν μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα

του MAA-MOEG-2. Σε αυτή την περίπτωση η αύξηση του ποσοστού του MAA στο διάλυμα του υβριδικού κολλοειδούς είχε σαν αποτέλεσμα την καλύτερη σύμπλεξη των κατιόντων Au με τις καρβοξυλικές του ομάδες. Η ισχυρή σύμπλεξη του Au^{3+} με την συστάδα MAA οδήγησε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων γύρω από τους πυρήνες χρυσού διατηρώντας ταυτόχρονα τις συστάδες του MOEG διαλυτές και διογκωμένες στο διάλυμα.

Εικόνα 44: Κατανομές μεγεθών για το MAA-MOEG-3 σε CH_3OH (μαύρη γραμμή), και MAA-MOEG-3/ Au^0 (μπλε γραμμή). Η αναλογία μεταξύ MAA και Au είναι 2:1.

Ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Au σταθεροποιημένων από το τυχαίας διάταξης συμπολυμερές MAA-MOEG-3 επιβεβαιώνεται από την εμφάνιση μια κορυφής απορρόφησης στα 560 nm λόγω του SPR στο φάσμα UV-vis (Εικόνα 45).

Εικόνα 45: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MAA-MOEG-3/Au⁰.

13.5 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος BS-SCI/Au

Το πρόδρομο συμπολυμερές πολυ(τεταρτοταγής βουτυλοστυρένιο-b-ισοπρένιο) συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό σε συνθήκες υψηλού κενού,^{138, 139} με σταδιακή προσθήκη τεταρτοταγούς βουτυλοστυρενίου και ισοπρενίου σε διάλυμα δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (sec-BuLi) σε βενζόλιο, διασφαλίζοντας μικρή κατανομή μοριακών βαρών στο τελικό συμπολυμερές κατά συστάδες. Στη συνέχεια, μετατράπηκε στον πολυ[(ισοκυανικό χλωροσουλφονυλεστέρα)-b-τεταρτοταγής βουτυλοστυρένιο] πολυηλεκτρολύτη αντιδρώντας με ισοκυανικό χλωροσουλφονυλεστέρα, το οποίο βοηθά στην μετατροπή της συστάδας του πολυισοπρενίου σε έναν ανιοντικό πολυηλεκτρολύτη¹⁴⁰ (Σχήμα 11).

Σχήμα 11: Δομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς BS-SCI.

Αυτό το συμπολυμερές κατά συστάδες διαλυτοποιήθηκε σε νερό ώστε να σχηματιστούν μικκήλια. Η συστάδα του πολυ(τεταρτοταγούς βουτυλοστυρενίου) είναι ιδιαίτερα υδρόφοβη, με αποτέλεσμα η διάλυση του BS-SCI στο νερό να οδηγήσει στον σχηματισμό μικκηλίων με πυρήνα BS και κορώνα αποτελούμενη από την συστάδα του SCI. Χρησιμοποιώντας την τεχνική DLS και με ανάλυση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης με τον αλγόριθμο CONTIN,¹⁴¹ παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενός μόνο πληθυσμού, με φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα 111nm, η οποία αποδίδεται στον σχηματισμό καλώς οργανωμένων μικκηλίων (Εικόνα 46).

Κατόπιν, προστέθηκε HAuCl_4 , το οποίο διαλυτοποιήθηκε και συναρμόστηκε εκλεκτικά στην κορώνα των μικκηλίων. Αφήνοντας το διάλυμα σε ηρεμία για 24 ώρες ώστε η συναρμογή του AuCl_4^- με τις ομάδες αμίνης να είναι πλήρης, παρατηρήθηκε η σταδιακή αλλαγή του χρώματος του, σε διάστημα 18 ωρών, από ελαφρώς κίτρινο σε κόκκινο και βαθύ κόκκινο ανάλογα με την αρχική ποσότητα HAuCl_4 που είχε προστεθεί, λόγω της αναγωγής του AuCl_4^- σε μεταλλικό Au^0 χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου ή την επίδραση κάποιου άλλου εξωτερικού αιτίου. Η συναρμογή των νανοσωματιδίων Au στην κορώνα των μικκηλίων οδήγησε σε μείωση του μεγέθους της υδροδυναμικής ακτίνας του υβριδικού υλικού καθώς υιοθετεί μια πιο συμπαγή διαμόρφωση. Μετά την προσθήκη του διαλύματος του άλατος του μετάλλου, γίνεται συναρμογή του AuCl_4^- με την συστάδα SCI που βρίσκεται στην κορώνα των μικκηλίων, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες της κορώνας να συστέλλονται. Στη συνέχεια ευνοείται η αναγωγή του AuCl_4^- σε Au^0 από τις ομάδες αμίνης της συστάδας SCI^{29} και σύμφωνα με τις

μετρήσεις DLS οι αλυσίδες του πολυμερούς γίνονται πιο συμπαγείς οδηγώντας στον σχηματισμό μικκηλίων με R_h 90 nm και 67 nm μετά την προσθήκη 0.25 και 0.5 γραμμοϊσοδυνάμων AuCl_4^- για κάθε αμινομάδα, αντίστοιχα. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας ιόντων χρυσού οδηγεί σε μεγαλύτερη συσπείρωση των αλυσίδων της κορώνας των μικκηλίων, με αποτέλεσμα την μείωση του μεγέθους των μικκηλίων. Η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας χρυσού είχε σαν αποτέλεσμα την συναρμογή περισσότερων νανοσωματιδίων Au ανά μικκήλιο, εξαναγκάζοντας τις αλυσίδες της κορώνας να διευθετηστούν διαφορετικά στο χώρο, προκαλώντας ταυτόχρονα συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων Au και κατά συνέπεια μείωση των αποστάσεων μεταξύ των πυρήνων $\text{Au}^{142,22}$ σε κάθε κορώνα των μικκηλίων. Στην περίπτωση που προστέθηκαν 0.5 γραμμοϊσοδύναμα AuCl_4^- ανά μονάδα αμίνης, παρατηρήθηκε ένας δεύτερος πληθυσμός με R_h 16 nm. Αυτή η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη μικρών θραυσμάτων χρυσού τα οποία δεν συναρμόστηκαν στην κορώνα των μικκηλίων αλλά αλληλεπιδράσανε με την συστάδα SCI κάποιων ελεύθερων αλυσίδων που υπήρχαν στο διάλυμα.

Εικόνα 46: Κατανομές μεγεθών για το BS-SCI σε H_2O (μαύρη γραμμή), BS-SCI/Au σε αναλογία N:Au 4:1 (μπλε γραμμή) και BS-SCI/Au σε αναλογία N:Au 2:1 (μωβ γραμμή).

Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων χρυσού λόγω αναγωγής τους από τις ομάδες αμίνης του συμπολυμερούς κατά συστάδες BS-SCI σε H_2O μελετήθηκε καταγράφοντας με φασματοσκοπία UV-vis την ένταση της κορυφής απορρόφησης. Καθώς τα νανοσωματίδια χρυσού σχηματίζονταν στο σύστημα παρατηρήθηκε η εμφάνιση κορυφής απορρόφησης περί τα 526 nm λόγω εκπομπής επιφανειακού πλάσμονιου. Φάσματα απορρόφησης καταγράφηκαν ανά 30 λεπτά σε συνθήκες ήπιας θέρμανσης ($50^{\circ}C$) και παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της έντασης απορρόφησης χωρίς ωστόσο να παρατηρηθούν μεταβολές στην θέση του μέγιστου (Εικόνα 47). Κάτω από αυτές τις συνθήκες ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων Au διήρκησε περίπου 2.5 ώρες καθώς η αναγωγή του $AuCl_4^-$ από την αμινομάδα ενισχύθηκε από την ήπια θέρμανση.

Εικόνα 47: Φάσμα απορρόφησης ορατού του BS-SCI/Au⁰ σε H_2O (N: Au = 4:1). Το βέλος επισημαίνει την αύξηση της έντασης απορρόφησης, με μέγιστο ~526 nm, λόγω της εκπομπής επιφανειακού πλάσμονιου των νανοσωματιδίων χρυσού που σχηματίζονται μετά από θέρμανση στους $50^{\circ}C$ για α) 30 λεπτά, β) 60 λεπτά, γ) 90 λεπτά, δ) 120 λεπτά και ε) 180 λεπτά.

Απουσία θέρμανσης η αντίδραση αναγωγής των νανοσωματιδίων Au ήταν αργή. Μετά από περίπου 10 ώρες από την ανάμιξη του συμπολυμερούς κατά

συστάδες BS-SCI με το HAuCl_4 , παρατηρήθηκε η εμφάνιση μιας μικρής κορυφής απορρόφησης στα 526 nm, ενώ χρειάστηκαν περίπου 24 ώρες ώστε να αναχθεί πλήρως το Au^{3+} σε Au^0 και να σχηματιστούν τα υβριδικά μικρήλια. Με αυτή την διαδικασία κατέστη σαφές ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία της αντίδρασης αναγωγής έστω και σε λογικά πλαίσια (50°C), αυξάνεται σημαντικά η ταχύτητά της. Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι τόσο παρουσία όσο και απουσία θέρμανσης το μέγιστο της κορυφής απορρόφησης παρέμεινε στα 526 nm, δηλώνοντας ότι το μέγεθος των AuNPs εξαρτάται από το ποσοστό του Au στο αρχικό διάλυμα. Μετά την ολοκλήρωση της αναγωγής του AuCl_4^- σε Au^0 , το υβριδικό BS-SCI/Au δεν παρουσιάζει καμία θερμική απόκριση και τα νανοσωματίδια Au παραμένουν σταθερά χωρίς να υπόκεινται σε περαιτέρω συσσώματωση ακόμη και μετά από θέρμανση στους 50°C για επιπλέον 3 ώρες.

Από τις μετρήσεις DLS κατέστη σαφές ότι αυξάνοντας την ποσότητα του HAuCl_4 που προστίθεται στο αρχικό διάλυμα του συμπολυμερούς, μειώνεται το μέγεθος ολόκληρου του μικρήλιου λόγω στερικών παραγόντων που αναγκάζουν τις αλυσίδες της κορώνας να έρθουν πιο κοντά.

Εικόνα 48: Φάσμα απορρόφησης ορατού BS-SCI/ Au^0 σε H_2O . Η μαύρη γραμμή αφορά αναλογία N: Au= 4:1 ενώ η μπλε N: Au= 2:1.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 48, με αύξηση της ποσότητας του HAuCl_4 από 0.25 σε 0.5 γραμμοϊσοδύναμα ανά ομάδα αμίνης, παρατηρείται μετακίνηση του μεγίστου της κορυφής απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος^{25,143} (από 526 nm για N: Au=4:1 στα 540 nm για N: Au=2:1). Η μετατόπιση του μεγίστου του φάσματος απορρόφησης ίσως να οφείλεται στον σχηματισμό συσσωματωμάτων μεγαλύτερου μεγέθους, λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας χρυσού που προστέθηκε αρχικά. Τα νανοσωματίδια χρυσού δεν βρίσκονται παγιδευμένα στο εσωτερικό των μικκηλίων, αντιθέτως είναι συναρμοσμένα στην κορώνα με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας συσσωματώματα. Επίσης, η μετατόπιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μικρότερη αναλογία N: Au (2:1), καθώς υπάρχει η τάση να δημιουργούνται μεγαλύτερα νανοσωματίδια όταν η συγκέντρωση του αναγωγικού μέσου που χρησιμοποιείται είναι μικρή.¹⁴⁴ Στην προκειμένη περίπτωση το αναγωγικό μέσο είναι οι ομάδες αμίνης που βρίσκονται στην κορώνα των μικκηλίων. Κατά συνέπεια αλλάζοντας την αναλογία N: Au είναι δυνατόν να σχηματιστούν νανοσωματίδια χρυσού με το επιθυμητό μέγεθος.

Με χρήση της μικροσκοπίας AFM συλλέχθηκαν περαιτέρω πληροφορίες για την δομή του υβριδικού BS-SCI/Au. Οι εικόνες που ελήφθησαν αποκαλύπτουν την ύπαρξη καλοσχηματισμένων νανοδομών, σφαιρικού σχήματος πάνω σε επιφάνεια SiO_2 (Εικόνα 49). Το μέγεθος του υβριδικού υλικού BS-SCI/Au όπως καταγράφεται από το AFM είναι μικρότερο από αυτό που υπολογίστηκε με βάση το DLS. Η μέση διάμετρος του BS-SCI/Au σύμφωνα με το AFM είναι 80 nm σε αντίθεση με τα 180 nm σύμφωνα με το DLS. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι μετρήσεις AFM έγιναν απουσία διαλύτη, ο οποίος παίζει σπουδαίο ρόλο στην διόγκωση των μικκηλίων επηρεάζοντας το μέγεθός τους όταν το πολυμερές βρίσκεται διαλυτοποιημένο. Η απομάκρυνση του διαλύτη οδηγεί συνήθως σε ‘κατάρρευση’ του συστήματος, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μικρότερα μεγέθη. Τα συσσωματώματα που παρατηρούνται οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις του υβριδικού υλικού με το υπόστρωμα¹⁴⁵ κατά την απομάκρυνση του διαλύτη.

Εικόνα 49: Εικόνα από AFM του υβριδικού υλικού BS-SCI/Au σε υπόστρωμα SiO_2 .

Περαιτέρω στοιχεία αναφορικά με την δομή του υβριδικού BS-SCI/Au συγκεντρώθηκαν από την μικροσκοπία TEM. Στην Εικόνα 50 παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική εικόνα του υλικού, όπου διακρίνονται μικκήλια με ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα μέσης διαμέτρου 53 nm. Η απουσία διαλύτη επηρεάζει και σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος των μικκηλίων. Στην στερεή κατάσταση οι αλυσίδες του συμπολυμερούς δεν είναι διογκωμένες ούτε βρίσκονται σε πλήρη έκταση με αποτέλεσμα το μέσο μέγεθος των μικκηλίων να είναι αισθητά μικρότερο συγκρινόμενο με αυτό που υπολογίστηκε από τις μετρήσεις DLS. Η εξάτμιση του διαλύτη καθώς και οι αλληλεπιδράσεις του υλικού με το υπόστρωμα, οδήγησαν στην συσσωμάτωση των μικκηλίων. Οι διαφορές μεγεθών που παρατηρούνται ανάμεσα στο TEM και το AFM οφείλονται στον διαφορετικό τρόπο μέτρησης των δύο τεχνικών, καθώς το AFM είναι μια επιφανειακή τεχνική.

Μεγεθυνόντας την Εικόνα 50, παρατηρείται η ύπαρξη μικρών νανοσωματιδίων χρυσού μέσης διαμέτρου 4 nm, να περιστοιχίζουν τα μικκήλια του BS-SCI. Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν ομοιόμορφο σφαιρικό σχήμα και περίπου ίδιο μέγεθος. Πρέπει να αναφερθεί ότι το μέγεθος, το σχήμα καθώς και η διασπορά των νανοσωματιδίων χρυσού όπως παρατηρήθηκε από την μικροσκοπία TEM

συνάδουν με τα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία ορατού (UV-vis). Επίσης, οι εικόνες μικροσκοπίας TEM επιβεβαιώνουν την *in situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα των μικηλίων του BS-SCI συμπολυμερούς κατά συστάδες.

Εικόνα 50 : Εικόνα από TEM του υβριδικού υλικού BS-SCI/Au. Στο εσωτερικό διακρίνεται μεγέθυνση ενός μεμονωμένου υβριδικού μικηλίου.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στα δομικά χαρακτηριστικά αλλά και στις οπτικές ιδιότητες των υβριδικών μικηλίων του BS-SCI/Au. Συγκεκριμένα, στο υδατικό διάλυμα του BS-SCI/Au με αναλογία N: Au=4:1, προστέθηκε σταδιακά NaCl σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (0.03M, 0.1M και 0.2M). Κατά την προσθήκη 0.03M NaCl στο διάλυμα του BS-SCI/Au, παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση της έντασης απορρόφησης χωρίς ωστόσο να μεταβληθεί το μήκος κύματος του μεγίστου της απορρόφησης (526 nm). Αυξάνοντας σταδιακά την συγκέντρωση του NaCl σε 0.1M και στη συνέχεια σε 0.2M, παρατηρήθηκε εκ νέου μείωση της έντασης απορρόφησης (Εικόνα 51). Παρατηρήθηκε επίσης πως για την μέγιστη συγκέντρωση άλατος (0.2M NaCl), παρουσιάστηκε ένας ώμος περί τα 827 nm. Η εμφάνιση μιας δεύτερης κορυφής απορρόφησης σε χαμηλότερα μήκη κύματος συνάδει με την ύπαρξη ανισοτροπικών

συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων στην κορώνα των μικκηλίων του πολυμερούς,¹³¹ καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς του συστήματος. Πιθανόν καθώς η συγκέντρωση του άλατος στο διάλυμα αυξάνεται παρατηρείται συσσωμάτωση δευτέρου βαθμού. Τα νανοσωματίδια Au συσσωματώνονται γιατί η κορώνα του μικκηλίου η οποία αποτελείται από έναν πολυηλεκτρολύτη συστέλλεται εξαιτίας της εξασθένησης των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων¹⁴⁶ μεταξύ των αλυσίδων της κορώνας.

Εικόνα 51: Φάσμα απορρόφησης α) του υβριδικού BS-SCI/Au (N: Au=4:1), β) μετά την προσθήκη 0.03M NaCl, γ) 0.1M NaCl και δ) 0.2M NaCl .

Παρακάτω, στην Εικόνα 52, παρουσιάζεται η κατανομή μεγεθών του BS-SCI/Au κατά την προσθήκη NaCl. Όπως παρατηρήθηκε από τις μετρήσεις DLS, η προσθήκη NaCl στο σύστημα οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των μικκηλίων. Πριν την προσθήκη του άλατος η υδροδυναμική ακτίνα του συστήματος ήταν R_h 90 nm (για την αναλογία N: Au=4:1), ενώ προσθέτοντας NaCl σημειώνεται μείωσή της στα 74 nm υποδηλώνοντας συρρίκνωση του μικκηλίου του δισυσταδικού συμπολυμερούς. Λόγω της φύσης της συστάδας SCI, είναι ένας πολυηλεκτρολύτης, παρουσία του άλατος παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην κορώνα, με αποτέλεσμα την συστολή των αλυσίδων της

κορώνας του μικκηλίου. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αυξήθηκε και σχεδόν διπλασιάστηκε στην περίπτωση που η συγκέντρωση NaCl στο διάλυμα ήταν 0.2M. Η μεταβολή αυτή θεωρείται σχετικά μικρή ώστε να αποδοθεί στην εκ νέου συσσωμάτωση των μικκηλίων, καθώς θα έπρεπε να παρατηρηθεί ταυτόχρονα και αύξηση του μεγέθους των μικκηλίων. Θα πρέπει να οφείλεται στην ενίσχυση της σκέδασης που υπάρχει στο σύστημα λόγω συσσωμάτωσης των νανοςωματιδίων Au καθώς οι συστάδες SCI της κορώνας του μικκηλίου συστέλλονται. Σαν αποτέλεσμα της μεταβολής της ιοντικής ισχύος του υβριδικού συστήματος BS-SCI/Au, παρατηρείται η αλλαγή του μεγέθους των υβριδικών σωματιδίων και η μεταβολή των οπτικών του ιδιοτήτων.

Εικόνα 52: Κατανομές μεγεθών για το BS-SCI/Au (μαύρη γραμμή), το BS-SCI/Au/NaCl 0.03M (μωβ γραμμή), το BS-SCI/Au/NaCl 0.1M (μπλε γραμμή) και το BS-SCI/Au/NaCl 0.2M (πράσινη γραμμή).

Κατόπιν, μελετήθηκε η επίδραση του pH του διαλύματος στην σταθερότητα και γενικότερα στις ιδιότητες του υβριδικού BS-SCI/Au, μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος προσθέτοντας HCl και NaOH. Στην Εικόνα 53 παρουσιάζεται η κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας των υβριδικών κolloειδών συστημάτων για διαφορετικές τιμές pH. Συγκεκριμένα, όξινο περιβάλλον με pH ~3.3 μετά την

προσθήκη HCl 0.1M και βασικό περιβάλλον με pH ~10.1 μετά την προσθήκη NaOH 0.1M. Αξίζει να σημειωθεί ότι καθώς όλες οι αλλαγές στο pH του διαλύματος έγιναν μετά τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων Au στην κορώνα των μικκηλίων, δεν αναμένεται να παρατηρηθούν διαφοροποιήσεις στο σχήμα και το μέγεθός τους. Αντιθέτως, παρατηρήθηκε ότι οι αλλαγές στο pH επηρέασαν το μέγεθος ολόκληρου του υβριδικού μικκηλίου BS-SCI/Au.

Το μέγεθος του κolloειδούς BS-SCI/Au κάτω από όξινες συνθήκες (pH 3.3) μειώνεται κατά περίπου 20 nm ($R_h=72\text{nm}$ σε θερμοκρασία δωματίου) και ταυτόχρονα μειώνεται και η κατανομή μεγεθών. Η μείωση του R_h οφείλεται στην πρωτονίωση των καρβοξυλικών ομάδων της συστάδας SCI του συμπολυμερούς κατά συστάδες, με αποτέλεσμα την συρρίκνωση της κορώνας και κατ'επέκταση ολόκληρου του μικκηλίου λόγω της μείωσης των φορτίων του πολυηλεκτρολύτη. Εξαιτίας αυτής της συρρίκνωσης τα νανοσωματιδία Au πλησιάζουν περισσότερο μεταξύ τους.³⁹ Παρατηρείται επίσης ένας δεύτερος πληθυσμός με $R_h=16\text{nm}$ ο οποίος οφείλεται στην παρουσία κάποιων μονομερών αλυσίδων.

Εικόνα 53: Κατανομές μεγεθών για το BS-SCI/Au σε pH 6.3 (μαύρη γραμμή), pH 3.3 (μπλε γραμμή) και pH 10.1 (μωβ γραμμή).

Με αύξηση του pH από 6.3 σε 10.1 παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας του μικκηλίου BS-SCI/Au ($R_h=150\text{ nm}$). Σε αλκαλικές

συνθήκες οι ομάδες αμίνης της συστάδας SCI του συμπολυμερούς αποπρωτονιώνονται πλήρως, με αποτέλεσμα την αύξηση των ενεργών φορτίων της συστάδας SCI και την διόγκωση της κορώνας και κατά συνέπεια ολόκληρου του υβριδικού μικκηλίου.³⁹ Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ένας δεύτερος πληθυσμός με R_h 32 nm και ενεργή συνεισφορά στην ολική σκεδαζόμενη ένταση του συστήματος. Η κορυφή αυτή οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους των ήδη υπάρχοντων μονομερών αλυσίδων στο σύστημα λόγω της αύξησης του pH. Η αλλαγή στην κατάσταση πρωτονίωσης των ομάδων αμίνης της συστάδας SCI του υβριδικού BS-SCI/Au μπορεί να προκαλέσει μερική διάσπαση κάποιων μικκηλίων λόγω της αύξησης της διαλυτότητας της συστάδας του πολυηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα την μετατόπιση της ισορροπίας μεταξύ των μονομερών αλυσίδων και των μικκηλίων προς την πλευρά των μονομερών αλυσίδων.

Τα ίδια δείγματα μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ορατού (UV-vis) στην περιοχή από 350 nm έως 850 nm. Κάτω από όξινες συνθήκες παρατηρήθηκε μετατόπιση του μεγίστου απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (από 526 nm στα 535 nm) λόγω της μείωσης των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων Au που προκλήθηκε από την συρρίκνωση της κορώνας των μικκηλίων³⁹ (Εικόνα 54). Η απουσία δεύτερης κορυφής απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος¹⁴³ υποδεικνύει ότι δεν υπάρχει συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων χρυσού, αντιθέτως αλλάζουν οι σχετικές θέσεις των νανοσωματιδίων που βρίσκονται συναρμωσμένα στην κορώνα των μικκηλίων.³⁹

Εικόνα 54: Φάσμα απορρόφησης ορατού του BS-SCI/Au σε pH 6.3 (μαύρη γραμμή), pH 3.3 (μπλε γραμμή) και pH 10.1 (μωβ γραμμή). Σε μεγέθυνση η περιοχή από 550 nm έως 600 nm.

Σε αλκαλικό περιβάλλον, το μέγιστο της κορυφής απορρόφησης μετατοπίστηκε σε μικρότερα μήκη κύματος κατά 5 nm (από 526 nm στα 521 nm), καθώς λόγω της αποπρωτονίωσης των ομάδων αμίνης της συστάδας SCI, τα μικρήλια διογκώνονται αυξάνοντας έτσι τις σχετικές αποστάσεις των νανοσωματιδίων Au.³⁹ Η μετατόπιση του μεγίστου του φάσματος απορρόφησης λόγω της διόγκωσης και της συρρίκνωσης της κορώνας του υβριδικού υλικού²¹ συναρτήσει των μεταβολών του pH καθιστά το σύστημα αυτό αισθητήρα pH.

13.6 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος MA-S-MA/Au

Κατά αναλογία με το σύστημα BS-SCI/Au, το τρισυσταδικό συμπολυμερές MA-S-MA χρησιμοποιήθηκε για την *in situ* σύνθεση νανοσωματιδίων χρυσού στην κορώνα των μικηλίων του. Το MA-S-MA διαλυτοποιήθηκε σε νερό με

αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικηλίων σε δυναμική ισορροπία με μονομερείς αλυσίδες (Σχήμα 12).

Σχήμα 12: Δομή του τρισυσταδικού συμπολυμερούς MA-S-MA.

Το MA-S-MA είναι ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές, το οποίο αποτελείται από δυο συστάδες μεθακρυλικού οξέος (MA) και μια συστάδα στυρενίου (S). Κατά την διάλυση του στο νερό υιοθετεί δομή φουρκέτας καθώς οι συστάδες MA παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό έναντι της συστάδας του S. Αποτέλεσμα αυτής της εκλεκτικότητας είναι η ύπαρξη δύο πληθυσμών στο διάλυμα, με φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα 11 nm και 73 nm αναλύοντας τις συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης με τον αλγόριθμο CONTIN, χρησιμοποιώντας την τεχνική DLS (Εικόνα 55).

Εικόνα 55: Κατανομές μεγεθών για το MA-S-MA σε H₂O (μαύρη γραμμή), MA-S-MA/Au σε αναλογία N:Au 4:1 (μπλε γραμμή) και MA-S-MA/Au σε αναλογία N:Au 2:1 (μωβ γραμμή).

Στη συνέχεια προστέθηκε H_{AuCl₄}, το οποίο διαλυτοποιήθηκε και συναρμόστηκε εκλεκτικά στις συστάδες MA του συμπολυμερούς. Σε διάστημα 24 ωρών κατά τις οποίες το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία, παρατηρήθηκε η σταδιακή αλλαγή του χρώματος του, από ελαφρώς κίτρινο σε μωβ και βαθύ μοβ ανάλογα με την αρχική ποσότητα H_{AuCl₄} που είχε προστεθεί, λόγω της αναγωγής του AuCl₄⁻ σε μεταλλικό Au⁰ χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου ή την επίδραση κάποιου άλλου εξωτερικού αιτίου. Η συναρμογή των νανοσωματιδίων Au στην συστάδα MA του συμπολυμερούς είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση του μεγέθους της υδροδυναμικής ακτίνας του υβριδικού υλικού από 73 nm στα 47 nm, ανεξάρτητα από την ποσότητα H_{AuCl₄} που προστέθηκε. Ταυτόχρονα όμως παρατηρήθηκε έντονη μείωση της έντασης του πληθυσμού των μονομερών αλυσίδων στην περίπτωση προσθήκης H_{AuCl₄} σε αναλογία MA: Au 4:1. Η ύπαρξη μικρών νανοσωματιδίων Au γύρω από το τρισυσταδικό συμπολυμερές, συμπλεγμένων με τις συστάδες του MA ενίσχυσε την τάση του πολυστυρενίου να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων του. Αυξάνοντας την ποσότητα H_{AuCl₄} έτσι ώστε η αναλογία MA: Au να είναι 2:1, το R_h των μικροκρίτων του υβριδικού υλικού MA-S-MA: Au ήταν 47 nm, όπως αναφέρθηκε, ενώ

εξαλείφθηκε ο πληθυσμός των μονομερών αλυσίδων. Η παρουσία περισσότερων νανοσωματιδίων χρυσού στο διάλυμα είχε σαν αποτέλεσμα την ενσωμάτωση απομονωμένων αλυσίδων του συμπολυμερούς στα μικρήλια. Η μικρή κορυφή που παρατηρείται με R_h 8 nm θα πρέπει να αποδοθεί σε μικρά θραύσματα χρυσού τα οποία δεν συμπλέχθηκαν με το MA στην κορώνα των μικρηλίων και βρίσκονται αιωρούμενα στο διάλυμα.

Η πορεία και η ταχύτητα της αντίδρασης αναγωγής των νανοσωματιδίων Au καταγράφηκε με φασματοσκοπία ορατού τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε συνθήκες ήπιας θέρμανσης (50°C). Τα φάσματα απορρόφησης παρουσιάζονται στην συνέχεια στις Εικόνα 56 και Εικόνα 57. Η αναγωγή του AuCl_4^- σε Au^0 έγινε χωρίς την προσθήκη κάποιου αναγωγικού μέσου. Ολοκληρώθηκε σε διάστημα περίπου 24 ωρών και προάχθηκε από το ίδιο το συμπολυμερές, πιθανόν λόγω του σχηματισμού ενός ψευδομακροκυκλικού μορίου¹⁴⁷ από τις συστάδες του MA, εξαιτίας του διμερισμού των καρβοξυλικών οξέων. Στο φάσμα απορρόφησης παρατηρήθηκε μια κορυφή, η οποία οφείλεται στην εκπομπή επιφανειακού πλάσμονιου των νανοσωματιδίων Au, στα 536 nm. Η κορυφή αυτή εμφανίστηκε περίπου 15 ώρες μετά την ανάμιξη του διαλύματος του συμπολυμερούς με το διάλυμα HAuCl_4 και εξελίχθηκε σε διάστημα 24 ωρών τόσο ως προς την ένταση αλλά και το μήκος κύματος εμφάνισης του μεγίστου. Στη συνέχεια δεν καταγράφηκαν περαιτέρω αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης και τα δείγματα επέδειξαν σταθερότητα σε διάστημα μηνών.

Εικόνα 56: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MA-S-MA/Au⁰ σε H₂O (N:Au= 4:1). Παρατηρείται αύξηση της έντασης απορρόφησης, λόγω της εκπομπής επιφανειακού πλασμονίου των νανοσωματιδίων χρυσού που σχηματίζονται μετά από α) 15 ώρες, β) 20 ώρες, γ) 24 ώρες και δ) 30 ώρες.

Εναλλακτικά, μετά την ανάμιξη του διαλύματος του πολυμερούς MA-S-MA/H₂O με το διάλυμα του H₂AuCl₄, το μίγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 50⁰C και κάθε 30 λεπτά γινόταν καταγραφή του φάσματος απορρόφησης ώστε να καταγραφεί η στιγμή εκκίνησης και τερματισμού της αντίδρασης αναγωγής των νανοσωματιδίων χρυσού. Μόλις 30 λεπτά θέρμανσης ήταν αρκετά ώστε να εμφανιστεί μια ευρεία κορυφή, με μέγιστο περί τα 546 nm, η ένταση της οποίας αυξανόταν σταδιακά με περαιτέρω θέρμανση του συστήματος. Η μετατόπιση του μεγίστου κατά 10 nm καθώς και το μεγάλο εύρος της κορυφής απορρόφησης, οφείλονται στην έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων χρυσού λόγω της θέρμανσης, η οποία είχε σαν αποτέλεσμα την βίαιη αναγωγή του AuCl₄⁻ σε Au⁰ (Εικόνα 57).

Εικόνα 57: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MA-S-MA/Au⁰ σε H₂O (N:Au= 4:1) με θέρμανση στους 50⁰C. Το βέλος επισημαίνει την αύξηση της έντασης απορρόφησης, λόγω της εκπομπής επιφανειακού πλασμωνίου των νανοσωματιδίων χρυσού που σχηματίζονται μετά από α) 30 λεπτά, β) 60 λεπτά, γ) 90 λεπτά και δ) 120 λεπτά.

Αναφορικά με την επίδραση αλλαγής της ιοντικής ισχύος στην συμπεριφορά του υβριδικού κολλοειδούς MA-S-MA/Au, σε διάλυμα με αναλογία MA:Au 4:1 προστέθηκε NaCl σε διάφορες αναλογίες μέχρι τελικής συγκέντρωσης 0.2M και παράλληλα καταγράφηκαν με DLS και UV-vis οι μεταβολές. Συγκεκριμένα, αρχικά προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα NaCl ώστε η συγκέντρωση του στο διάλυμα να είναι 0.03M και στη συνέχεια η συγκέντρωση του NaCl αυξήθηκε στο 0.1M και 0.2M, όπως περιγράφεται στο πειραματικό τμήμα και σε αναλογία με το σύστημα BS-SCI/Au. Η υδροδυναμική ακτίνα του MA-S-MA/Au (MA:Au 4:1) ήταν 47 nm και παρέμεινε ίδια ανεξάρτητα από την ποσότητα άλατος που προστέθηκε στο διάλυμα (Εικόνα 58). Από τις κατανομές μεγεθών με βάση μετρήσεις DLS, παρατηρείται έντονη αύξηση στο εύρος κατανομής των μεγεθών με αλλαγή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Οι καρβοξυλικές ομάδες των συστάδων MA συμπλέχθηκαν με το Na⁺ για την δημιουργία καρβοξυλικών αλάτων. Η σύμπλεξη

αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την διόγκωση του συστήματος εν μέρει και ταυτόχρονα την αναδιάταξη των συστάδων MA στην κορώνα των μικηλίων.

Εικόνα 58: Κατανομές μεγεθών για το MA-S-MA/Au (μαύρη γραμμή), το MA-S-MA/Au/NaCl 0.03M (μωβ γραμμή), το MA-S-MA/Au/NaCl 0.1M (μπλε γραμμή) και το MA-S-MA/Au /NaCl 0.2M (πράσινη γραμμή).

Στο φάσμα απορρόφησης, παρατηρείται αρχικά έντονη αύξηση της έντασης κατά την προσθήκη NaCl στο διάλυμα του κολλοειδούς MA-S-MA/Au και ταυτόχρονα, μετατόπιση του μεγίστου κατά 6 nm (Εικόνα 59). Περαιτέρω προσθήκη NaCl είχε σαν αποτέλεσμα την σταδιακή μείωση της έντασης της κορυφή εκπομπής επιφανειακού πλασμονίου του Au χωρίς να παρατηρηθεί επιπλέον μετατόπιση του μεγίστου. Η αναδιάταξη των συστάδων MA, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της παρουσίας του NaCl στο διάλυμα είχε σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των σχετικών αποστάσεων μεταξύ γειτονικών νανοσωματιδίων Au,³⁹ με αποτέλεσμα την εμφάνιση του SPR μετατοπισμένου σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.

Εικόνα 59: Φάσμα απορρόφησης α) του υβριδικού MA-S-MA/Au (MA:Au =4:1) κατά την προσθήκη β) 0.03M NaCl, γ) 0.1M NaCl και δ) 0.2M NaCl.

Στη συνέχεια, το pH του διαλύματος του υβριδικού MA-S-MA/Au (MA:Au =4:1) μεταβλήθηκε από 6.8 σε 3.2 και 9.5 προσθέτοντας HCl και NaOH αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση, οι μεταβολές στο pH έγιναν μετά τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων Au στην κορώνα των μικκηλίων MA-S-MA. Συνεπώς οι αλλαγές στο pH αναμένεται να επηρεάσουν εξολοκλήρου το υβριδικό μικκίλιο MA-S-MA/Au και όχι το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων Au.

Σε όξινο περιβάλλον (pH 3.2), παρατηρείται μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας του συστήματος από $R_h = 47$ nm σε 36 nm χωρίς να επηρεάζεται ιδιαίτερα η κατανομή των μεγεθών. Οι αλυσίδες του MA σε χαμηλό pH υιοθετούν μια πιο συμπαγή δομή λόγω υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων,¹⁹ με αποτέλεσμα την συρρίκνωση της κορώνας του μικκηλίου. Αντιθέτως, με αύξηση του pH μέχρι την τιμή 9.5 παρατηρείται αύξηση του R_h στα 75 nm. Καθώς το pH αυξάνεται, οι καρβοξυλικές ομάδες των συστάδων MA διίστανται, με αποτέλεσμα την έκταση του πολυμερούς και την σχετική αύξηση του μεγέθους του συστήματος¹⁹ (Εικόνα 60), λόγω αύξησης των ηλεκτροστατικών απόσεων μεταξύ τους.

Εικόνα 60: Κατανομές μεγεθών για το MA-S-MA/Au σε pH 6.8 (μαύρη γραμμή), pH 3.2 (μπλε γραμμή) και pH 9.5 (μωβ γραμμή).

Εικόνα 61: Φάσμα απορρόφησης ορατού του MA-S-MA/Au σε pH 6.8 (μαύρη γραμμή), pH 3.2 (μπλε γραμμή) και pH 9.5 (μωβ γραμμή).

Η μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας του MA-S-MA/Au σε όξινο pH είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση των σχετικών αποστάσεων των γειτονικών νανοσωματιδίων Au³⁹ όπως παρατηρήθηκε από το φάσμα απορρόφησης (Εικόνα 61). Σε pH 3.2, το μέγιστο της απορρόφησης μετατοπίστηκε κατά 4 nm σε χαμηλότερα μήκη κύματος σε σχέση με την αρχική κατάσταση του σχεδόν ουδέτερου περιβάλλοντος. Σε pH 9.5, αν και από το DLS διαπιστώθηκε σχετική αύξηση του μεγέθους του υβριδικού μικκηλίου MA-S-MA/Au, εντούτοις στο φάσμα απορρόφησης δεν καταγράφηκαν μεταβολές.

13.7 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος Q-N-PHOS-PEO/Au

Το δισυσταδικό συμπολυμερές Q-N-PHOS-PEO, διαλυτοποιήθηκε σε νερό έναν διαλύτη ο οποίος θεωρείται καλός για το PEO αλλά λιγότερο καλός για το N-PHOS σε pH<8.¹⁴⁸ Στην προκειμένη περίπτωση επιλέχθηκε το συμπολυμερές Q-N-PHOS-PEO, το οποίο λόγω της θετικά φορτισμένης αμινομάδας σε ολόκληρο το φάσμα pH, αποτρέπει την πρωτονίωση της αμινομάδας του φαινολικού δακτυλίου σε pH<8, καθιστώντας συνεπώς την συστάδα Q-N-PHOS διαλυτή στο νερό (Σχήμα 13).

Σχήμα 13: Δομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς Q-N-PHOS-PEO.

Κατά την διάλυσή του στο νερό παρατηρήθηκε ο σχηματισμός δύο πληθυσμών με υδροδυναμικές ακτίνες R_h 4 nm και 56nm αντίστοιχα (Εικόνα 62).

Εικόνα 62: Κατανομή μεγεθών για το Q-N-PHOS-PEO.

Ο πρώτος πληθυσμός με R_h 4 nm οφείλεται σε μονομερείς αλυσίδες του πολυμερούς στο διάλυμα, δομή η οποία είναι εμφανές ότι υπερισχύει στο υδατικό διάλυμα του πολυμερούς. Ο δεύτερος πληθυσμός, μικρής έντασης, πιθανόν να οφείλεται στην τάση που έχουν οι ηλεκτρολύτες να οργανώνονται λόγω της απώθησης μεταξύ ομόνυμων φορτίων (πολυηλεκτρολυτικό φαινόμενο), με αποτέλεσμα την εμφάνιση συσσωματωμάτων τα οποία όμως δεν μπορούν να θεωρηθούν μικκήλια. Στην συνέχεια υδατικό διάλυμα κολλοειδούς Au με διάμετρο 60 nm αναμίχθηκε με διαφορετικές ποσότητες του διαλύματος του πολυμερούς έτσι ώστε να προκύψουν 8 δείγματα Q-N-PHOS-PEO/Au με συγκέντρωση Au σε κάθε περίπτωση 2.5×10^7 AuNPs/mL και συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO από 1.25×10^{-6} gr/mL έως 1×10^{-4} gr/mL, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος. Η αυτοοργάνωση και η συμπεριφορά του πολυηλεκτρολύτη Q-N-PHOS-PEO παρουσία νανοσωματιδίων Au μελετήθηκε με μετρήσεις δυναμικής και ηλεκτροφορετικής σκέδασης φωτός, καθώς και φασματοσκοπίας ορατού υπεριώδους.

Παρατηρήθηκε ότι κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων του πολυμερούς με τα νανοσωματίδια Au, εξαλείφθηκε ο πληθυσμός των μονομερών αλυσίδων και το

πολυμερές συσσωματώθηκε γύρω από τον χρυσό δημιουργώντας δομές με φαινόμενη μέση υδροδυναμική ακτίνα από 65 nm έως 44 nm ανάλογα με την συγκέντρωση του πολυμερούς (Εικόνα 63).

Εικόνα 63: Μεταβολή της μέσης φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης του Q-N-PHOS-PEO.

Αρχικά στο διάλυμα του κολλοειδούς Au προστίθεται το πολυμερές Q-N-PHOS-PEO με μικρή συγκέντρωση ($C_{polym}=1.25 \times 10^{-6}$ gr/mL), το οποίο προσροφάται λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Au, με αποτέλεσμα την δημιουργία συσσωματωμάτων Q-N-PHOS-PEO/Au με διάμετρο περίπου διπλάσια από αυτή των νανοσωματιδίων Au. Οι πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες του πολυμερούς εκτείνονται λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων με αποτέλεσμα να συνεισφέρουν ενεργά στο μέγεθος του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au. Καθώς η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα αυξάνεται, παρατηρείται μείωση της R_h μέχρι τα 44 nm για συγκέντρωση πολυμερούς $C_{polym}=2.5 \times 10^{-5}$ gr/mL. Πιθανόν οι αλυσίδες του πολυμερούς να ανακατανέμονται πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων χρυσού ώστε να προσροφηθεί ο μεγαλύτερος δυνατός αριθμός θετικά φορτισμένων ομάδων, με αποτέλεσμα την μείωση του μεγέθους του υβριδικού σωματιδίου. Στη συνέχεια καθώς η

συγκέντρωση του πολυμερούς αυξάνεται επιπλέον, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας μέχρι τα 57 nm για $C_{\text{polym}}=1 \times 10^{-4}$ gr/mL. Οι ηλεκτροστατικές και στερικές απώσεις μεταξύ των αλυσίδων του συμπολυμερούς αυξάνονται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του ενώ ταυτόχρονα μειώνονται οι ενεργές θέσεις προσρόφησης του πολυμερούς στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων Au, με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au.

Η φασματοσκοπία UV-vis έδειξε ότι το φάσμα απορρόφησης των νανοσωματιδίων Au δεν αλλάζει κατά την προσθήκη του πολυμερούς. Καθώς όμως η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO στο διάλυμα αυξάνεται, αυξάνεται ταυτόχρονα η ένταση της κορυφής απορρόφησης (Εικόνα 64 και Εικόνα 65). Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο καθώς είναι γνωστό ότι η ένταση του SPR εξαρτάται άμεσα από τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του μέσου που περιβάλλει τα νανοσωματίδια Au.¹⁴⁹ Ενδιαφέρον προκαλεί ότι δεν παρατηρείται μετατόπιση του SPR μετά την προσθήκη του πολυμερούς παρόλο που αλλάζει η διηλεκτρική σταθερά του διαλύματος που περικλείει τα νανοσωματίδια Au. Αυτό, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες του συμπολυμερούς προσροφόνται πάνω στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων νανοσωματιδίων Au λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και δεν συμπλοκοποιούνται σχηματίζοντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς.¹³¹

Εικόνα 64: Φάσμα απορρόφησης ορατού του Q-N-PHOS-PEO/Au. Το βέλος δείχνει την αύξηση της έντασης απορρόφησης με αύξηση της συγκέντρωσης του Q-N-PHOS-PEO.

Εικόνα 65: Μεταβολή της έντασης απορρόφησης στο φάσμα UV-vis του Q-N-PHOS-PEO/Au συναρτήσει της συγκέντρωσης του Q-N-PHOS-PEO.

Εικόνα 66: ζ -potential του Q-N-PHOS-PEO/Au συναρτήσει της συγκέντρωσης του πολυμερούς.

Η ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός έδειξε ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, το υβριδικό Q-N-PHOS-PEO/Au γίνεται θερμοδυναμικά πιο σταθερό (Εικόνα 66), λόγω αύξησης του ζήτα δυναμικού. Είναι ενδεικτικό της προσρόφησης του πολυμερούς το γεγονός ότι το δραστικό φορτίο του κολλοειδούς από αρνητικό γίνεται θετικό, με αυξανόμενη τάση όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην συμπεριφορά και την σταθερότητα του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au. Σε διάλυμα Q-N-PHOS-PEO/Au με συγκέντρωση πολυμερούς 1×10^{-4} gr/mL και χρυσού 2.5×10^7 AuNPs/mL, προστέθηκε σταδιακά υδατικό διάλυμα NaCl σε κατάλληλες ποσότητες ώστε στο τελικό διάλυμα η συγκέντρωση του NaCl να κυμαίνεται από 0.01M μέχρι 0.5M. Μετά από κάθε προσθήκη NaCl, το διάλυμα αφηνόταν σε ηρεμία για τουλάχιστον 30 λεπτά ώστε να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Στη συνέχεια, οι μεταβολές καταγράφονταν με DLS (Εικόνα 67). Αρχικά, πριν την προσθήκη του NaCl, η R_h του Q-N-PHOS-PEO/Au ήταν 57 nm. Μετά την προσθήκη NaCl παρατηρείται σταδιακή μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας του υβριδίου μέχρι τα 43 nm. Το

NaCl αλληλεπιδρά με την Q-N-PHOS συστάδα και καθώς η συγκέντρωσή του στο διάλυμα αυξάνει, οι αλληλεπιδράσεις αυτές ενισχύονται. Παρουσία NaCl το νερό γίνεται ολοένα και χειρότερος διαλύτης για την ομάδα Q-N-PHOS, με αποτέλεσμα αυτό να συρρικνώνεται. Αυτό δείχνει ότι η διαμόρφωση της προσροφημένης συστάδας αλλάζει με την προσθήκη άλατος στο σύστημα.

Εικόνα 67: Μεταβολή της μέσης φαινομενικής υδροδυναμικής ακτίνας συναρτήσει της συγκέντρωσης του NaCl.

14 Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών εγκλωβισμένων σε ανόργανες μήτρες

14.1 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος TEOS/Au ή Ag

Τα λεπτά υμένια του νανοσύνθετου υλικού τετρα-αίθοξυ πυρίτιο με χρυσό μετά την παρασκευή τους όπως περιγράφεται στο πειραματικό μέρος, μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Καταγράφηκαν φάσματα στην περιοχή από 350 nm έως 1100 nm. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, επιλέγεται αυτή η περιοχή σάρωσης καθώς στην περιοχή των 500 nm εμφανίζεται η κορυφή απορρόφησης επιφανειακού πλασμωνίου για μικρά και σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού ενώ στην περιοχή 700-900 nm εμφανίζεται δεύτερη κορυφή απορρόφησης στην περίπτωση ύπαρξης κυλινδρικών νανοσωματιδίων Au.¹³¹ Φάσματα UV-Vis καταγράφηκαν τόσο πριν όσο και μετά την θερμική επεξεργασία των δειγμάτων ώστε να διαπιστωθεί αν τελικά η θερμική κατεργασία μεταβάλλει το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au. Πριν την θερμική επεξεργασία, παρατηρήθηκε κορυφή απορρόφησης στα 570 nm, η οποία, μετά από 3 ώρες θέρμανσης, μετατοπίστηκε σε χαμηλότερα μήκη κύματος (540 nm) με το εύρος της να είναι σαφώς μικρότερο (Εικόνα 68). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία,¹³¹ τα νανοσωματίδια χρυσού είναι σφαιρικά, διαμέτρου μικρότερης από 30nm. Η απουσία μιας δεύτερης κορυφής απορρόφησης στην περιοχή των 700 - 1100nm ενισχύει την άποψη ότι ο χρυσός βρίσκεται υπό μορφή νανοσφαιρών μέσα στη μήτρα του οξειδίου του πυριτίου.

Εικόνα 68: Φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του TEOS/Au α) πριν και β) μετά την θερμική επεξεργασία στους 500⁰C για 3 ώρες.

Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των νανოსωματιδίων Au (Εικόνα 69). Τα νανοςωματίδια Au παρουσιάζουν σφαιρικό σχήμα με διάμετρο 150 nm περίπου.

Εικόνα 69: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοσύνθετο υλικό TEOS/Au σε μορφή λεπτού υμενίου.

Η διαφορά που παρατηρείται στο μέγεθος των νανοσωματιδίων Au ανάμεσα στην θεωρητική τιμή που προκύπτει από την βιβλιογραφία και στο SEM, πιθανόν να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο παρασκευής των δειγμάτων. Τα λεπτά υμένια στα οποία γίνεται φασματοσκοπία UV-Vis, έχουν παρασκευαστεί με spin-coating με αποτέλεσμα κατά την περιστροφή να απομακρύνεται η περιττή ποσότητα υλικού αλλά και διαλύτη. Αντιθέτως, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν για μετρήσεις SEM έγιναν με την μέθοδο του casting με αποτέλεσμα την εμφάνιση συσσωματωμάτων.

Στην συνέχεια το HAuCl_4 αντικαταστάθηκε από το AgNO_3 , με αποτέλεσμα των σχηματισμό νανοσωματιδίων Ag διεσπαρμένων στην μήτρα του SiO_2 . Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι ο AgNO_3 πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα του πρόδρομου μορίου του SiO_2 πριν ξεκινήσει η υδρόλυσή του ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία οξειδίων του Ag.¹⁵⁰ Στο φάσμα απορρόφησης παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης SPR του Ag^0 . Πριν από την επίδραση θέρμανσης στο υλικό παρατηρήθηκε μια ευρεία κορυφή απορρόφησης στα 420nm (Εικόνα 70). Μετά την θέρμανση στους 500°C, η κορυφή αυτή μετατοπίστηκε σε μικρότερο μήκος κύματος (403 nm) πιθανόν λόγω μείωσης του μεγέθους των

νανοσωματιδίων Ag λόγω μείωσης της μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων.¹⁵¹ Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι η κατανομή της κορυφής γίνεται πιο στενή και συμμετρική ενισχύοντας την υπόθεση σχηματισμού σφαιρικών νανοσωματιδίων Ag.¹³

Εικόνα 70: Φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του TEOS/Ag πριν (μπλε γραμμή) και μετά την θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες (μαυρή γραμμή).

Περαιτέρω δομική μελέτη του υβριδικού TEOS/Ag έγινε με SEM και AFM. Στην εικόνα SEM (Εικόνα 71) παρατηρούνται σχεδόν σφαιρικά νανοσωματίδια Ag με μέση διάμετρο περίπου 120 nm. Στην επιφάνεια του υβριδικού TEOS/Ag παρατηρήθηκαν συσσωματώματα Ag ανάλογης διαμέτρου με αυτά που παρατηρήθηκαν με SEM (Εικόνα 72).

Εικόνα 71: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοσύνθετο υλικό TEOS/Ag σε μορφή λεπτού υμενίου.

Εικόνα 72: Εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για το νανοσύνθετο υλικό TEOS/Ag σε μορφή λεπτού υμενίου.

14.2 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος APTMOS/Au

Στην περίπτωση του υβριδικού υλικού APTMOS/Au η πρόδρομη ουσία TEOS αντικαταστάθηκε από το APTMOS ώστε να διερευνηθεί αν η συμπλοκοποίηση των ιόντων Au ή Ag με την αμινομάδα κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης επηρεάζει το τελικό μέγεθος και την διασπορά των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Σε αναλογία με το προηγούμενο σύστημα, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία UV-vis στο δείγμα πριν και αμέσως μετά την θερμική επεξεργασία. Η κορυφή απορρόφησης που παρατηρήθηκε αρχικά στα 590 nm λόγω σχηματισμού μεταλλικών νανοσωματιδίων Au, μετατοπίστηκε 535 nm μετά από 3 ώρες θέρμανση σε θερμοκρασία 500⁰C (Εικόνα 73). Επίσης, ο ώμος που παρατηρείται περί τα 730 nm εξαλείφεται και η καμπύλη απορρόφησης γίνεται συμμετρική με μικρότερο εύρος. Κατά την θερμική επεξεργασία σχηματίζονται νανοσωματίδια Au μικρότερου μεγέθους, σφαιρικού σχήματος και διαμέτρου λιγότερη των 30 nm.¹³¹

Εικόνα 73: Φάσμα απορρόφησης ορατού-υπεριώδους του APTMOS/Au πριν (μπλε γραμμή) και μετά την θερμική επεξεργασία στους 500⁰C για 3 ώρες (μαύρη γραμμή).

Καθώς η κορυφή απορρόφησης είναι αρκετά οξεία, είναι δυνατό να συσχετιστεί άμεσα το μέγεθος των νανοσωματιδίων Au με το εύρος της¹⁵² και να υπολογιστεί θεωρητικά ότι το μέγεθός τους είναι ίσο με 6 nm.²⁹

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοςύνθετο υλικό APTMOS/Au σε μορφή λεπτού υμενίου, υπολογίστηκε ότι η διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι 60 nm περίπου, με αρκετά μεγάλη διασπορά ενώ παρατηρήθηκαν και έντονες συσσωματώσεις (Εικόνα 74).

Εικόνα 74: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοςύνθετο υλικό APTMOS/Au σε μορφή λεπτού υμενίου.

Συσσωματώσεις παρατηρήθηκαν και στην επιφάνεια του υμενίου του υβριδικού APTMOS/Au, όπως καταγράφηκε με AFM (Εικόνα 75). Η διασπορά του χρυσού στην επιφάνεια του υμενίου είναι ικανοποιητική και το μέγεθος των νανοσωματιδίων κυμαίνεται στα 64 nm περίπου, σε συμφωνία με τις μετρήσεις SEM. Η έντονη διαφορά μεγεθών που καταγράφεται μεταξύ της φασματοσκοπίας UV-vis και των μικροσκοπιών AFM και SEM πρέπει να αποδοθεί στον διαφορετικό τρόπο παρασκευής των δειγμάτων που σε κάποιες περιπτώσεις ευνοεί τις συσσωματώσεις.

Εικόνα 75: Εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για το νανοςύνθετο υλικό APTMOS/Au σε μορφή λεπτού υμενίου.

Συμπερασματικά, χρησιμοποιώντας σαν πρόδρομη ένωση για τον σχηματισμό της ανόργανης μήτρας SiO_2 και την διασπορά νανοσωματιδίων Au το άμινο τροποποιημένο μέθοξυ-πυρίτιο, παρατηρείται ο σχηματισμός μικρών και σφαιρικών νανοσωματιδίων Au έναντι του TEOS. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα της αμινομάδας να συμπλέκεται με τα μεταλλικά ιόντα Au και Ag, σχηματίζοντας μεταλλικά σύμπλοκα, τα οποία στη συνέχεια προσδένονται στην πυριτική μήτρα μέσω των πυριτικών ομάδων που υδρολύονται.¹⁵³

14.3 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$

Το TMOS υδρολύθηκε και πολυμερίστηκε με τις συνήθεις μεθόδους sol-gel, αναμιγνύοντάς το με H_2O και μικρή ποσότητα HCl. Στη συνέχεια προστέθηκε διάλυμα $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε ισοπροπανόλη σε τρεις διαφορετικές αναλογίες SiO_2 : NiCl_2 (5% wt, 10% wt και 15% wt). Το NiCl_2 είναι ιδιαίτερα διαλυτό στις αλκοόλες, με

αποτέλεσμα να διασπείρεται ικανοποιητικά στην ανόργανη μήτρα του SiO_2 . Τα διαλύματα αφέθηκαν υπό ανάδευση για 24, 48 και 72 ώρες ώστε να είναι πλήρης η διασπορά του NiCl_2 στο πλέγμα του SiO_2 και ταυτόχρονα να ενισχυθεί ο πολυμερισμός του. Μετά την πάροδο αυτών των ωρών, παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια των τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων NiCl_2 , τα οποία μελετήθηκαν με οπτικές μεθόδους ώστε να διαπιστωθούν οι βέλτιστες συνθήκες ωρίμανσής τους.

Η επιφανειακή δομή των υλικών μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Παρατηρήθηκε ότι, τα λεπτά υμένια $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ που σχηματίστηκαν μετά από γήρανση των διαλυμάτων για 24 ώρες, ανεξάρτητα της αναλογίας $\text{SiO}_2:\text{NiCl}_2$ εμφανίζουν ρωγμές στην επιφάνειά τους λόγω του μη ικανοποιητικού πολυμερισμού της ανόργανης μήτρας. Έπειτα από γήρανση 48 ωρών η επιφάνεια των υμενίων είναι λεία, ενώ περαιτέρω γήρανση του διαλύματος, αυξάνει το ιξώδες με αποτέλεσμα την δημιουργία χοντρών υμενίων με πολλές ρωγμές και μικρή ικανότητα προσρόφησης.

Εικόνα 76: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το υβριδικό SiO_2 /5% wt NiCl_2 σε μορφή λεπτού υμενίου μετά από γήρανση 2 ημερών.

Εικόνα 77: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το υβριδικό SiO_2 /10% wt NiCl_2 σε μορφή λεπτού υμενίου μετά από γήρανση 2 ημερών.

Εικόνα 78: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το υβριδικό SiO_2 /15% wt NiCl_2 σε μορφή λεπτού υμενίου μετά από γήρανση 2 ημερών.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι για αναλογία $\text{SiO}_2:\text{NiCl}_2$ 5%wt, η επιφάνεια των υμενίων ήταν λεία και ομοιογενής (Εικόνα 76). Αυξάνοντας την αναλογία σε 10%wt παρατηρήθηκε σχηματισμός νανοκρυστάλλων και η επιφάνεια του υμενίου έγινε λιγότερο λεία (Εικόνα 77). Περαιτέρω αύξηση της αναλογία $\text{SiO}_2:\text{NiCl}_2$ σε 15%wt οδήγησε στον σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων και κατά συνέπεια ρωγμών στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων (Εικόνα 78).

Από την μικροσκοπία ατομικής δύναμης διαπιστώθηκε ότι το υβριδικό $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ σε αναλογία 10%wt και μετά από γήρανση 48 ωρών σχηματίζει ομοιογενή λεπτά υμένια στα οποία παρατηρείται ο σχηματισμός σαφώς καθορισμένων σωματιδίων NiCl_2 διαμέτρου 130 nm περίπου (Εικόνα 79).

Εικόνα 79: Εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για το νανοςύνθετο υλικό $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ σε μορφή λεπτού υμενίου.

14.4 Μελέτη και χαρακτηρισμός του υβριδικού συστήματος TiO_2/Au ή Ag

Το TiO_2 επιλέχθηκε ως εναλλακτική μήτρα για την εμβάπτιση νανοςωματιδίων Ag και Au , καθώς όταν αυτά εγκλωβιστούν σε μήτρα TiO_2 ενισχύονται οι καταλυτικές τους ιδιότητες¹⁵⁴ έναντι αυτών που περιβάλλονται από μήτρα SiO_2 . Η πρόδρομη ένωση TEOT αναμίχθηκε με διάλυμα HAuCl_4 σε

αιθανόλη και μικρή ποσότητα πυκνού HNO_3 . Το δείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση ώστε να υδρολυθεί το TEOT και να είναι πλήρης η διασπορά των νανοσωματιδίων Au στην μήτρα του. Το TiO_2 έχει διαφορετική ταχύτητα υδρόλυσης σε σχέση με το SiO_2 . Η προσθήκη νερού δεν κρίνεται απαραίτητη γιατί το TiO_2 δημιουργεί μεγάλα συσσωματώματα και καταβυθίζεται όταν αντιδράσει άμεσα με H_2O .⁷⁶ Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν λεπτά υμένια με spin-coating, τα οποία εκτέθηκαν σε ατμούς NH_2NH_2 ώστε να αναχθεί ο Au^{3+} σε Au^0 και έπειτα, όπως περιγράφηκε στην περίπτωση του SiO_2 , τα υμένια αυτά θερμάνθηκαν για 180 λεπτά στους 500°C . Αξίζει να σημειωθεί ότι κάποια από τα λεπτά υμένια χρωματίστηκαν κόκκινα ενώ κάποια άλλα έγιναν μπλε ανάλογα με το πάχος του κάθε υμενίου. Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στην μετατόπιση του SPR σε χαμηλότερα μήκη κύματος (στην περιοχή του κόκκινου) λόγω αύξησης του δείκτη διάθλασης του μέσου που φιλοξενεί τα νανοσωματίδια Au.¹⁵⁵

Εικόνα 80: Φάσμα απορρόφησης UV-vis του TiO_2/Au πριν (μπλε γραμμή) και μετά την θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες (μαύρη γραμμή).

Στην Εικόνα 80 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης UV-vis του υβριδικού TiO_2/Au . Αμέσως μετά την αναγωγή του Au^{3+} σε Au^0 παρατηρείται μια ευρεία κορυφή στα 590 nm περίπου, η οποία μετατοπίζεται κατά 20 nm περίπου

έπειτα από την θερμική επεξεργασία του δείγματος, μειώνοντας ταυτόχρονα το εύρος της. Η συμμετρικότητα της κορυφής απορρόφησης¹³ επιτρέπει την υπόθεση ότι τα νανოსωματίδια Au είναι σφαιρικά¹³¹ και με μέσο μέγεθος περίπου 5 nm.²⁹

Περαιτέρω δομική μελέτη του υβριδικού υλικού TiO₂/Au πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Εικόνα 81). Η διασπορά των νανοςωματιδίων χρυσού είναι ικανοποιητική εντούτοις παρατηρήθηκε έντονη συσσωμάτωση των μεταλλικών νανοςωματιδίων σε όλη τη μήτρα του οξειδίου του τιτανίου. Η διάμετρος των νανοςωματιδίων υπολογίστηκε στα 130 nm περίπου. Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ασυμφωνία μεταξύ των μεθόδων χαρακτηρισμού για τους λόγους που περιγράφηκαν παραπάνω.

Εικόνα 81: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοσύνθετο υλικό TiO₂/Au σε μορφή λεπτού υμενίου.

Το HAuCl₄ αντικαταστάθηκε από AgNO₃ και η ίδια συνθετική πορεία ακολουθήθηκε για την παρασκευή λεπτών υμενίων του υβριδικού TiO₂/Ag. Στο φάσμα απορρόφησης UV-vis διακρίνεται μια κορυφή στα 560 nm λόγω της απορρόφησης επιφανειακού πλασμονίου (Εικόνα 82). Η κορυφή αυτή παρατηρείται σε αρκετά μεγαλύτερα μήκη κύματος σε σχέση με την περιοχή εμφάνισης του SPR για τα νανοςωματίδια Ag. Πιθανόν, έχουν δημιουργηθεί έντονες συσσωματώσεις

νανοσωματιδίων Ag στην μήτρα του TiO_2 , για αυτό παρατηρείται μεγάλη ασυμμετρία και μεγάλο εύρος της κορυφής απορρόφησης.

Εικόνα 82: Φάσμα απορρόφησης UV-vis του TiO_2/Ag μετά την θερμική επεξεργασία στους 500°C για 3 ώρες.

Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης παρατηρήθηκε ότι η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων αργύρου ήταν έντονη (Εικόνα 83). Τα μεγέθη των νανοσωματιδίων κυμαίνονται μεταξύ 80 και 160 nm. Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν συσσωματώματα που έφταναν τα 600 nm.

Από την μικροσκοπία ατομικής δύναμης είναι φανερό πως η επιφάνεια του λεπτού υμενίου του TiO_2/Ag παρουσίαζε τραχύτητα και υπήρχε έντονη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων αργύρου με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο υπολογισμός του μεγέθους τους (Εικόνα 84).

Εικόνα 83: Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για το νανοσύνθετο υλικό TiO_2/Ag σε μορφή λεπτού υμενίου.

Εικόνα 84: Εικόνα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης για το νανοσύνθετο υλικό TiO_2/Ag σε μορφή λεπτού υμενίου.

Ε. Εφαρμογές των νανοσύνθετων υβριδικών υλικών

Μετά την σύνθεση και το φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των υβριδικών υλικών, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων ώστε να διερευνηθούν οι ιδιότητές τους. Μελετήθηκε η μη-γραμμική οπτική απόκριση των υλικών χρησιμοποιώντας τις τεχνικές Οπτικού Φαινομένου Kerr (Optical Kerr Effect, OKE) και Z-scan. Οι μελέτες αυτές πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα του καθηγητή Σ. Κουρή και συγκεκριμένα από τον Δρ Κ. Ηλιόπουλο στο ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΗΘ. Διερευνήθηκε επίσης η ικανότητα χημει-οπτικής απόκρισης των υλικών παρουσία κάποιου αναλύτη. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο φωτονικής του ΕΙΕ/ΙΘΦΧ από τους υποψήφιους διδάκτορες Λ. Αθανασέκο και Μ. Βασιλειάδη. Τέλος, σε υλικά που εμφάνιζαν βιοσυμβατότητα, μελετήθηκε η ικανότητα συναρμογής τους με μόρια DNA και πρωτεϊνών.

15.1 Μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες υβριδικών υλικών

Η μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των υλικών έγινε μέσω των τεχνικών Οπτικού Φαινομένου Kerr (Optical Kerr Effect, OKE) και Z-scan. Η δέσμη λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο διατάξεις προήλθε από ένα Nd:YAG λέιζερ εγκλειδωσης ρυθμού (mode-locked), που παρέχει παλμούς διάρκειας 35 ps. Το συγκεκριμένο λέιζερ εκπέμπει στα 1064 nm, αλλά με τη βοήθεια ενός κρύσταλλου γένεσης δεύτερης αρμονικής παρέχεται η δυνατότητα εκπομπής του λέιζερ στα 532 nm. Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά οι δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

Στην Εικόνα 85 παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη OKE.^{156,157,158} Η δέσμη του λέιζερ χωρίζεται, μέσω ενός διαχωριστή δέσμης, σε μια ισχυρή (δέσμη άντλησης, pump beam) και μια ασθενή δέσμη (δέσμη ανίχνευσης, probe beam) με λόγο εντάσεων περίπου 10:1, οι οποίες στη συνέχεια διέρχονται μέσω διαφορετικών οπτικών οδών. Η δέσμη άντλησης χρησιμοποιείται για την επαγωγή διπλοθλαστικότητας στο υπό μελέτη δείγμα, ενώ η δέσμη ανίχνευσης «διαβάζει» την διπλοθλαστικότητα που έχει επέλθει στο υλικό χωρίς ωστόσο να έχει αρκετή ένταση για να προκαλέσει επιπλέον μεταβολές. Οι δύο δέσμες αφού

ακολουθήσουν διαφορετικές οπτικές διαδρομές, εστιάζονται με τη βοήθεια ενός συγκλίνοντα φακού, στο ίδιο ακριβώς σημείο πάνω στο δείγμα. Η δέσμη ανίχνευσης, περνά από μια διάταξη χρονοκαθυστέρησης, η οποία με τη βοήθεια ενός βηματικού μοτέρ μπορεί να εισάγει συγκεκριμένη και ελεγχόμενη χρονική καθυστέρηση μεταξύ των δύο δεσμών. Μετά την εστίαση των δύο δεσμών πάνω στο δείγμα η δέσμη άντλησης μπλοκάρεται, ενώ η δέσμη ανίχνευσης περνά από έναν αναλυτή ο οποίος έχει κάθετη πόλωση ως προς την αρχική πόλωση της δέσμης ανίχνευσης. Όταν υπάρχει χρονική και χωρική επικάλυψη μεταξύ των παλμών των δύο δεσμών πάνω στο δείγμα, ένα μέρος της δέσμης ανίχνευσης (που αντιστοιχεί στο σήμα ΟΚΕ) περνά από τον αναλύτη και μέσω κατόπτρων οδηγείται σε έναν φωτοπολλαπλασιαστή, όπου και ανιχνεύεται.

Εικόνα 85: Πειραματική διάταξη ΟΚΕ.

Η τεχνική Z-scan^{159,160} βασίζεται στη μεταβολή της διαπερατότητας μιας δέσμης λέιζερ όταν αυτή εστιάζεται σε ένα μη γραμμικό υλικό. Το πλεονέκτημα που παρέχει η τεχνική αυτή είναι ότι επιτρέπει τον υπολογισμό του μεγέθους και του προσήμου της μη γραμμικής διάθλασης και της μη γραμμικής απορρόφησης ταυτόχρονα. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στην Εικόνα 86. Η δέσμη ενός λέιζερ εστιάζεται με τη βοήθεια φακού πάνω στο δείγμα και στη συνέχεια μετράται η ενέργεια της που εξέρχεται από αυτό, καθώς αυτό μετακινείται περί του εστιακού επιπέδου, μέσω ενός βηματικού μοτέρ. Το δείγμα κατά την διέλευση της δέσμης από αυτό λειτουργεί σαν φακός, ο οποίος μπορεί να προκαλεί αυτό-εστίαση ή αυτό-από-εστίαση στη δέσμη. Η δέσμη αφού διέλθει από το δείγμα, χωρίζεται σε δύο τμήματα που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές οπτικές οδούς. Το ένα τμήμα συλλέγεται με φακό μεγάλης διαμέτρου (“open” Z-scan) και κατόπιν ανιχνεύεται με φωτοπολλαπλασιαστή, δίνοντας πληροφορίες για τη μη γραμμική απορρόφηση του δείγματος, ενώ το άλλο περνά από ένα διάφραγμα που βρίσκεται μακριά από το δείγμα (“closed aperture” Z-scan), το οποίο αφού ανιχνευθεί με ένα δεύτερο φωτοπολλαπλασιαστή παρέχει πληροφορίες σχετικές με τη μη γραμμική διάθλαση του δείγματος.

Εικόνα 86: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης της τεχνικής Z-scan.

Για την μελέτη των μη-γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων των υλικών έγινε χρήση και των δύο τεχνικών. Μελετήθηκαν υβριδικά υλικά που αποτελούνται από

συμπολυμερή κατά συστάδες στον πυρήνα των οποίων έχουν εισαχθεί νανοσωματίδια χρυσού (Au) και αργύρου (Ag), σε μορφή διαλυμάτων.

15.1.1 Μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης υβριδικών συστημάτων, υπό την μορφή διαλυμάτων

Τα υβριδικά PS-b-P2VP/Au και PS-b-P2VP/Ag μελετήθηκαν ως προς την μη-γραμμική τους απόκριση με τεχνική Z-scan και ΟΚΕ με διάρκεια παλμών 35 ps στα 532 nm¹⁶¹. Ο συνδυασμός των δύο αυτών τεχνικών επέτρεψε τον υπολογισμό του τρίτου όρου της μη-γραμμικής επιδεκτικότητας $\chi^{(3)}$ των συστημάτων. Με τον τρόπο αυτό διερευνήθηκε ο ρόλος των μεταλλικών νανοσωματιδίων στην μη-γραμμική απόκριση των υλικών.

Για κάθε ένα από αυτά τα συστήματα κατασκευάστηκε μια σειρά διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης σε τολουόλιο και μελετήθηκε η μη γραμμική τους απόκριση. Η μελέτη της μη γραμμικής οπτικής απόκρισης έγινε με την βοήθεια των πειραματικών τεχνικών Optical Kerr Effect (ΟΚΕ) και Z-scan. Στην Εικόνα 87 παρουσιάζονται τα σήματα ΟΚΕ συναρτήσει της ενέργειας για το υβριδικό PS-b-P2VP/Ag σε αναλογία 4:1 και στην Εικόνα 88 σε αναλογίας 2:1.

Από τα διαγράμματα των σημάτων ΟΚΕ συναρτήσει της ενέργειας, και αφαιρώντας την συνεισφορά του τολουολίου στην μη γραμμική απόκριση, υπολογίστηκε το πραγματικό μέρος της τρίτης τάξης μη γραμμικής επιδεκτικότητας $\text{Re}\chi^{(3)}$. Σε κάθε περίπτωση μελετήθηκε ξεχωριστά και το αντίστοιχο υλικό υποδοχής των νανοσωματιδίων και η απόκρισή του φάνηκε ότι ήταν πάρα πολύ μικρή για τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν. Συνεπώς δεν υπάρχει συνεισφορά από τις πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν στην μη γραμμική απόκριση που μετρήθηκε.

Στην Εικόνα 89 παρουσιάζονται τα $\text{Re}\chi^{(3)}$ σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται, υπάρχει πολύ καλή γραμμική εξάρτηση του $\text{Re}\chi^{(3)}$ με την συγκέντρωση. Επίσης, είναι φανερό από το ίδιο σχήμα, ότι το δείγμα μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Ag εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερη (περίπου διπλάσια) μη γραμμική απόκριση, γεγονός το οποίο ήταν αναμενόμενο διότι όπως προαναφέρθηκε το $\text{Re}\chi^{(3)}$ που υπολογίστηκε, οφείλεται στα νανοσωματίδια.

Εικόνα 87: Σήματα OKE σαν συνάρτηση της ενέργειας για το PS-P2VP-70:Ag, αναλογία πολυμερούς μετάλλου 4:1.

Εικόνα 88: Σήματα OKE συναρτήσει της ενέργειας για το σύστημα PS-P2VP-70:Ag, αναλογίας πολυμερούς/μετάλλου 2:1.

Εικόνα 89: Μεταβολή της μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Για κάθε μια από τις σειρές IAA-3/Au και IAA-5/Au και για διαφορετικές αναλογίες AA:Au (1:1, 2:1 και 4:1) προετοιμάστηκε μια σειρά δειγμάτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις Au στο σύστημα, τα οποία μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας παλμούς διάρκειας 35 ps, στα 532 nm, με την τεχνική Z-scan. Στην Εικόνα 90 φαίνονται δύο χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης από τις δύο σειρές συστημάτων, σε THF, που αντιστοιχούν σε ίδιες συγκεντρώσεις Au.

Εικόνα 90: Χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης.

Πολλές καταγραφές “open aperture” και “divided” Z-scan έγιναν για διαφορετικές ενέργειες του λέιζερ. Στο διάγραμμα της Εικόνα 91 φαίνονται δύο χαρακτηριστικές τέτοιες καταγραφές των συστημάτων αυτών. Οι καμπύλες αντιστοιχούν στο σύστημα IAA-3:Au 2:1 συγκέντρωσης 13.0 mM σε Au και σε ενέργεια $E=2.5 \mu\text{J}$ του λέιζερ. Είναι φανερό ότι η “open aperture” Z-scan εμφανίζει ελάχιστο στη διαπερατότητα κοντά στην εστία του φακού. Η “divided” Z-scan έχει την μορφή “valley-peak”, η οποία υποδεικνύει ότι τα διαλύματα επιφέρουν αυτο-εστίαση στην δέσμη του λέιζερ. Κατά σύμβαση, η συμπεριφορά αυτή αντιστοιχεί σε θετικό $\text{Im}\chi^{(3)}$ καθώς και θετικό $\text{Re}\chi^{(3)}$.

Εικόνα 91: Χαρακτηριστικές α)“open” και β)“divided” Z-scan που αντιστοιχούσαν στο δείγμα IAA-3:Au 2:1 13.0 mM. ($E=2.5 \mu\text{J}$, $\lambda=532 \text{ nm}$, $\tau=35 \text{ ps}$).

Στον Πίνακα 4 φαίνονται συγκεντρωμένες οι τιμές του πραγματικού και φανταστικού μέρους της μη γραμμικής επιδεκτικότητας τρίτης τάξης για κάποια από τα συστήματα που μελετήθηκαν. Το σύστημα IAA-5:Au 1:1 εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη μη γραμμική απόκριση σε σχέση με το IAA-3:Au 2:1. Συγκεκριμένα, αν συγκριθούν παρόμοιες συγκεντρώσεις από τα δύο συστήματα (π.χ. 6.0 mM) φαίνεται ότι οι τιμές $\text{Re}\chi^{(3)}$ και $\text{Im}\chi^{(3)}$ του συστήματος IAA-5:Au 1:1 είναι 4 φορές μεγαλύτερες από αυτές του συστήματος IAA-3:Au 2:1.

Πίνακας 4: Μη γραμμική επιδεκτικότητα των συστημάτων πολυμερών/νανοσωματιδίων που μελετήθηκαν.

Sample	H.R. (nm)	Concentration mM	532 nm, 35 ps	
			$\text{Re}\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)	$\text{Im}\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)
IAA-5: Au 1:1	53	2.8	0.5±0.1	0.4±0.1
		4.1	0.9±0.2	0.8±0.2
		6.0	1.8±0.4	1.3±0.3
IAA-3: Au 2:1	25	6.0	0.4±0.1	0.3±0.1
		12.1	0.9±0.1	0.7±0.2
		13.0	1.1±0.2	0.8±0.2
		19.8	1.4±0.3	1.4±0.2

Από τα προηγούμενα αποτελέσματα γενικά είναι φανερό ότι αύξηση της αναλογίας PI:PAA καθώς και μείωση του λόγου AA: Au μεταξύ των δύο πολυμερών οδηγεί σε αύξηση της μη γραμμικής απόκρισης.

Η μεγάλη διαφοροποίηση στην συμπεριφορά των δύο συστημάτων μπορεί να αποδοθεί στις διαφορετικές υδροδυναμικές ακτίνες, που όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζουν τα μικρήλια των δύο συστημάτων καθώς και στις σημαντικές διαφορές που εμφανίζουν τα φάσματα απορρόφησής τους.

15.2 Φωτονικοί αισθητήρες

Τα νανοσύνθετα υλικά που συντέθηκαν αξιολογήθηκαν ως ενεργά υλικά σε φωτονικούς αισθητήρες καταγράφοντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως την απόκρισή τους σε αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, αμμωνία κτλ. Από τα διάφορα υβριδικά οργανικά και ανόργανα υλικά με νανοσωματίδια μετάλλων εξετάστηκαν ως προς την χημειο-οπτική τους απόκριση πολυμερή με νανοσωματίδια χρυσού και το οξείδιο του πυριτίου με νανοκρυστάλλους χλωριούχου νικελίου.

Για να αξιολογηθεί η απόκριση των υλικών αυτών, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 92. Συγκεκριμένα, ως οπτική πηγή χρησιμοποιείται ένα λέιζερ He-Ne (~4mW, $\lambda=633\text{nm}$). Ένας κυβικός διαχωριστής δέσμης, με λόγο εντάσεων 60/40, χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό της αρχικής δέσμης του λέιζερ σε δύο επιμέρους δέσμες. Η μία, η διαδιδόμενη δέσμη, προσπίπτει στο προς εξέταση δείγμα. Η άλλη δέσμη, η δέσμη αναφοράς, εκτρέπεται από το οπτικό παράθυρο του θαλάμου σε μία φωτοδίοδο ελέγχου για τη διόρθωση πιθανών διακυμάνσεων της οπτικής ισχύος λόγω αστάθειας της πηγής λέιζερ. Δύο ίριδες τοποθετούνται εκτός άξονα, μπροστά από τους φωτοανιχνευτές, ώστε να αποκλειστούν οι όροι Fourier σήματος χαμηλότερης τάξης. Η ισχύς τόσο της δέσμης αναφοράς όσο και της διαδιδόμενης δέσμης ανιχνεύεται μέσω ενός οπτικού μετρητή ισχύος (power meter) Newport Dual-Channel, Model 2832-C. Για την λήψη των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε ένα πλήρως αυτοματοποιημένο σύστημα καταγραφής μέσω υπολογιστή, το οποίο λειτουργεί σε περιβάλλον Labview. Τα προς εξέταση υλικά τοποθετήθηκαν υπό την μορφή λεπτού υμενίου μέσα σε ένα κυλινδρικό κελί συνολικού όγκου 1.5L περίπου.

Εικόνα 92: Πειραματική διάταξη μελέτης χημειο-οπτικής απόκρισης των υλικών.

15.2.1 Αισθητήρας βασισμένος στο υβριδικό υλικό PS-b-P2VP/Au

Το υβριδικό PS-b-P2VP/Au, σε μορφή λεπτού υμενίου, μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η απόκρισή του σε ατμούς μεθανόλης (CH_3OH). Το λεπτό υμένιο τοποθετήθηκε μέσα στο θάλαμο της πειραματικής διάταξης και με την βοήθεια μιας μικροσύριγγας προστέθηκε μικρή ποσότητα μεθανόλης πάνω σε ένα στοιχείο Peltier, ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία της εξάτμισης. Τόσο η διαδιδόμενη όσο και η δέσμη αναφοράς διέρχονται από τον θάλαμο της πειραματικής διάταξης. Η απόκριση των προς εξέταση υμενίων στους ατμούς CH_3OH μετρήθηκε καταγράφοντας τις μεταβολές της οπτικής ισχύος της διαδιδόμενης δέσμης για διαφορετικές συγκεντρώσεις μεθανόλης σε σχέση με την δέσμη αναφοράς.

Οι μετρήσεις που έγιναν στα δείγματα PS-P2VP/Au έδειξαν ταχύτερη απόκριση σε υψηλές συγκεντρώσεις μεθανόλης, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις η χρονική απόκριση ήταν της τάξης των λίγων λεπτών και το καταγραφόμενο σήμα

ελαττώνονταν αισθητά. Η ακραία περίπτωση της απόκρισης του δείγματος PS-P2VP/Au σε μεγάλες συγκεντρώσεις CH_3OH παρουσιάζεται στην Εικόνα 93.

Εικόνα 93: Διάγραμμα ευαισθησίας του PS-b-P2VP/Au συναρτήσει των της συγκέντρωσης μεθανόλης.

Το φαινόμενο που παρατηρείται οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους του πυρήνα του μικηλίου, λόγω της προσρόφησης των μορίων μεθανόλης από την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Αυτό προκαλεί αύξηση των αποστάσεων μεταξύ των συμπλεγμένων νανοσωματιδίων χρυσού στη συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης, με αποτέλεσμα να αλλάζει η μορφολογία του υλικού. Ακόμη, επηρεάζεται το τοπικό περιβάλλον αλλάζοντας τον δείκτη διάθλασης, προκαλώντας έτσι φαινόμενα περίθλασης.

Το καταγραφόμενο σήμα οφείλεται μόνο στην ένταση του φωτός που περιθλάται από μια περιοχή μικρότερη των 2mm^2 χωρίς την βοήθεια οπτικών ή ηλεκτρονικών ενισχυτών. Η ευαισθησία μιας τέτοιας μέτρησης μπορεί να ενισχυθεί αυξάνοντας την ενεργό περιοχή του αισθητήρα ή δημιουργώντας diffraction grating.

Στην Εικόνα 94 παρουσιάζονται οι μεταβολές που παρατηρούνται στην επιφάνεια των λεπτών υμενίων μετά από την έκθεσή τους σε ατμούς CH_3OH . Οι

φωτογραφίες λήφθηκαν χρησιμοποιώντας μια CCD κάμερα. Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν παρουσιάζουν τις μεταβολές της επιφάνειας του αισθητήρα με συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση μεθανόλης. Είναι προφανές ότι συμβαίνουν μορφολογικές αλλαγές σε κλίμακα μικρομέτρων.

Εικόνα 94: Μεταβολές στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου PS-P2VP/Au (α) πριν και (β) μετά την έκθεσή του σε ατμούς μεθανόλης.

15.2.2 Αισθητήρας βασισμένος στο υβριδικό υλικό $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$

Η απόκριση του αισθητήρα $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ στους ατμούς αμμωνίας μετρήθηκε καταγράφοντας τις μεταβολές της οπτικής ισχύος της διαδιδόμενης δέσμης για διαφορετικές συγκεντρώσεις αμμωνίας σε σχέση με την δέσμη αναφοράς.¹⁶² Συγκεκριμένα, υδατικά διαλύματα αμμωνίας από 1% ως και 25% κατ'όγκον τοποθετήθηκαν μέσα στον πειραματικό θάλαμο. Τα υδατικά διαλύματα αμμωνίας τοποθετήθηκαν μέσα στο θάλαμο αερίων και αφέθηκαν εκεί μέχρι να δημιουργηθεί κορεσμένο στους ατμούς τους περιβάλλον. Καθώς τα μόρια αμμωνίας προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του αισθητήρα παρατηρήθηκε η δημιουργία πορώδους στην επιφάνεια του υμενίου.

Σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες οι οποίες βασίζονται σε μετρήσεις χρωματομετρίας, η παραπάνω προσέγγιση βασίζεται στον μηχανισμό εναλλαγής μορίων αμμωνίας με αυτά του νερού που ήδη υπάρχουν προσροφημένα στο πλέγμα

του οξειδίου του πυριτίου, λόγω της σύμπλεξής τους με το άλας του χλωριούχου νικελίου που βρίσκεται μέσα στη μήτρα του οξειδίου του πυριτίου. Αυτός ο μηχανισμός εναλλαγής υποκαταστατών δημιουργεί τοπικές αλλαγές στον οπτικό δρόμο καθώς και μορφολογικές αλλαγές, μεταβάλλοντας τα φαινόμενα σκέδασης του υλικού. Οι φασματοσκοπικές μετρήσεις σε κατάλληλο περιβάλλον αμμωνίας έδειξαν πως η αύξηση της απορρόφησης του δείγματος είναι αντιστρεπτή και ανεξάρτητη από το μήκος κύματος (Εικόνα 95). Σύμφωνα με το φάσμα απορρόφησης, δεν παρατηρήθηκε καμία μετατόπιση στην περιοχή του ορατού κατά την έκθεση του αισθητήρα σε ατμούς αμμωνίας, όπως συμβαίνει με τους χρωματομετρικούς αισθητήρες. Αντιθέτως, ολόκληρο το φάσμα απορρόφησης μετατοπίστηκε προς μεγαλύτερες τιμές απορρόφησης, λόγω της αύξησης των φαινομένων σκέδασης εξαιτίας της προσρόφησης μορίων αμμωνίας στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου.

Εικόνα 95: Φάσμα απορρόφησης πριν και κατά την διάρκεια έκθεσης του αισθητήρα SiO₂/NiCl₂ σε ατμούς NH₃.

Η δυναμική απόκριση του αισθητήρα σε υδατικά διαλύματα αμμωνίας διαφορετικών συγκεντρώσεων καταγράφηκε και παρουσιάζεται στις Εικόνες Εικόνα 96 και Εικόνα 97. Παρόλο που τα προς εξέταση δείγματα παρουσίαζαν γρήγορη απόκριση παρουσία της αμμωνίας, απαιτούνταν λίγα λεπτά ώστε να επιτευχθεί το τελικό σημείο κορεσμού. Αυτό οφείλονταν στην σχετικά αργή

εξάτμιση του υδατικού διαλύματος αμμωνίας στον αέρα. Στα δείγματα που εξετάστηκαν παρατηρήθηκαν μεταβολές στην διαπερατότητα της τάξης του 59% για συγκέντρωση αμμωνίας στον αέρα 0.55%. Απαιτούνται μερικά λεπτά μετά την απομάκρυνση της αμμωνίας με άντληση ώστε το δείγμα να επανακτήσει την αρχική του κατάσταση.

Εικόνα 96: Διάγραμμα ευαισθησίας του $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ συναρτήσει του χρόνου απόκρισης.

Εικόνα 97: Διάγραμμα ευαισθησίας του $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ προς την NH_3 | M | %.

Στην Εικόνα 98 παρουσιάζονται φωτογραφίες από κάμερα CCD όπου είναι εμφανείς οι μεταβολές στην επιφάνεια του λεπτού υμενίου κατά την έκθεσή του σε ατμούς αμμωνίας.

(α)

(β)

Εικόνα 98: Φωτογραφία της επιφάνειας του αισθητήρα α) σε συνθήκες περιβάλλοντος και β) κατά την έκθεσή του σε ατμούς αμμωνίας.

15.3 Βιοεφαρμογές

Τα νανοσωματίδια Au συχνά χρησιμοποιούνται σε βιολογικά συστήματα¹⁶³ καθώς μπορούν να συμπλεχθούν με βιολογικά μακρομόρια, όπως το DNA¹⁶⁴ και οι πρωτεΐνες, επιτρέποντας την ποσοτική τους ανίχνευση. Σε μια προσπάθεια να διερευνηθούν οι πιθανές βιοεφαρμογές των υβριδικών υλικών που συντέθηκαν, εξετάστηκε η ικανότητα αυτοοργάνωσης και η συμπεριφορά του κολλοειδούς BS-SCI/Au όταν συναρμολογείται με μόρια λυσοζύμης και του κολλοειδούς Q-N-PHOS-PEO/Au μετά την συναρμογή του με μόρια DNA.

15.3.1 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού BS-SCI/Au συμπλεγμένου με μόρια λυσοζύμης

Η λυσοζύμη¹⁶⁵ είναι μια ευρέως γνωστή και μελετημένη πρωτεΐνη, η οποία είναι θετικά φορτισμένη σε pH 7.2. Η λυσοζύμη, λόγω του θετικού της φορτίου, αλληλεπιδρά με το αρνητικά φορτισμένο υβριδικό BS-SCI/Au δημιουργώντας σύνθετα υλικά αποτελούμενα από έναν συμπαγή υδρόφοβο BS πυρήνα και μια υδρόφιλη κορώνα (SCI) η οποία φέρει νανοσωματίδια Au και συμπλέκεται με την πρωτεΐνη (Σχήμα 14).

Σχήμα 14: Σχηματικό πρωτόκολλο για την σύνθετη του υβριδικού BS-SCI/Au/λυσοζύμη.

Από την ανάμιξη του υβριδικού BS-SCI/Au με την λυσοζύμη προέκυψαν διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις λυσοζύμης, τα οποία μελετήθηκαν με DLS και φασματοσκοπία UV-vis. Η φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα του BS-SCI/Au πριν την ανάμιξη του με την λυσοζύμη ήταν 123 nm. Μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας λυσοζύμης παρατηρήθηκε μείωση της R_h στα 113 nm. Αυξάνοντας την συγκέντρωση λυσοζύμης στο διάλυμα του κολλοειδούς BS-SCI/Au παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της R_h μέχρι τα 123 nm για συγκέντρωση λυσοζύμης 1×10^{-4} g/mL (Εικόνα 99). Τα διαλύματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση λυσοζύμης δεν ήταν δυνατό να φιλτραριστούν με αποτέλεσμα η μέτρηση τους με DLS να μην είναι αξιόπιστη. Πιθανόν η μεγάλη συγκέντρωση της πρωτεΐνης στο διάλυμα οδήγησε στην συσσωμάτωση των μικκηλίων. Εξαιτίας αυτής της δευτερογενούς συσσωμάτωσης των μικκηλίων παρατηρήθηκε καθίζηση των συγκεκριμένων διαλυμάτων μετά από μερικές ημέρες.

Εικόνα 99: Μέση υδροδυναμική ακτίνα του υβριδικού BS-SCI/Au/Lysozyme συναρτήσει της συγκέντρωσης της λυσοζύμης.

Αρχικά, όταν μικρή συγκέντρωση λυσοζύμης προστεθεί στο διάλυμα του υβριδικού BS-SCI/Au, λόγω περίσσειας αρνητικού φορτίου η συμπλέξη της πρωτεΐνης γύρω από την κορώνα του μικροκίβου είναι πλήρης. Παρατηρείται μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας λόγω της ανακατανομής των αλυσίδων του υβριδικού που αποτελούν την κορώνα του μικροκίβου εξαιτίας της σύμπλεξης της λυσοζύμης. Καθώς η συγκέντρωση της πρωτεΐνης στο διάλυμα αυξάνεται, παρατηρείται αύξηση και της υδροδυναμικής ακτίνας, πιθανόν λόγω της δομής που υιοθετούν οι αλυσίδες SCI ώστε να καταστεί δυνατή η αλληλεπίδραση της θετικά φορτισμένης πρωτεΐνης με τα εναπομείναντα αρνητικά φορτία του υβριδικού BS-SCI/Au. Επίσης, τα νανοσωματίδια Au που βρίσκονται ήδη συμπλεγμένα στην κορώνα του BS-SCI δεν επιτρέπουν στα μόρια της λυσοζύμης να πλησιάζουν αρκετά κοντά ώστε να αλληλεπιδράσουν και να συμπλεχθούν με το BS-SCI/Au. Συνεπώς, οι αλυσίδες της κορώνας εκτείνονται ώστε να συμπλεχθούν με τα μόρια της λυσοζύμης και αυτή η αλλαγή διαμόρφωσης καταγράφεται ως αύξηση του ολικού μεγέθους του υβριδικού BS-SCI/Au/Lysozyme.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης της λυσοζύμης υποδηλώνοντας αύξηση της μάζας του νανοσύνθετου κολλοειδούς, λόγω σύμπλεξης της λυσοζύμης.¹⁶⁶ Καταγράφοντας συνεπώς την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της πρωτεΐνης που έχει συμπλεχθεί (Εικόνα 100).

Εικόνα 100: Μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της συγκέντρωσης της λυσοζύμης.

Όπως παρατηρήθηκε από την φασματοσκοπία UV-vis, αυξάνοντας την συγκέντρωση της λυσοζύμης μειωνόταν η ένταση της κορυφής του SPR των νανοσωματιδίων Au (Εικόνα 101). Η μείωση αυτή πιθανόν να οφείλεται σε αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων Au με τα μόρια της πρωτεΐνης στην κορώνα των μικκηλίων. Από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το SPR των μεταλλικών νανοσωματιδίων επηρεάζεται άμεσα από το περιβάλλον που τα περιβάλλει και συνεπώς εξαρτάται από την διηλεκτρική σταθερά του μέσου.¹⁹ Η εξάρτηση που παρατηρήθηκε ανάμεσα στην ένταση του SPR του νανοσύνθετου υβριδικού BS-SCI/Au/Lysozyme και την συγκέντρωση της λυσοζύμης πιθανότατα να επιτρέπει

την χρήση του υλικού αυτού σαν βιολογικό αισθητήρα. Η λειτουργία του βασίζεται στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης πρωτεΐνης σε ένα διάλυμα μετρώντας την απορρόφηση του υβριδικού πολυμερές/νανοσωματίδια Au/πρωτεΐνη.

Εικόνα 101: Φάσμα απορρόφησης ορατού του BS-SCI/Au/Lysozyme (N:Au= 4:1). Το βέλος επισημαίνει την μείωση της έντασης απορρόφησης, με μέγιστο ~527 nm. Στο ένθετο διακρίνεται το μέγιστο της κορυφής απορρόφησης σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της πρωτεΐνης.

15.3.2 Μελέτη της αυτοοργάνωσης και χαρακτηρισμός του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au συμπλεγμένου με μόρια DNA

Το υβριδικό Q-N-PHOS-PEO/Au αναμίχθηκε με διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος DNA και προέκυψαν δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au και του DNA (Σχήμα 15). Τα διαλύματα αυτά χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την συγκέντρωση του υβριδικού και μελετήθηκαν ως προς την αυτοοργάνωσή τους και τις οπτικές τους ιδιότητες.

Σχήμα 15: Σχηματικό πρωτόκολλο για την σύνθετη του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA.

Αρχικά μελετήθηκε το νανοσύνθετο Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA με συγκέντρωση πολυμερούς 1.25×10^{-6} αναμεμιγμένο με τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις DNA, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακας 5.

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις διαλυμάτων του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA.

$C_{\text{Q-N-PHOS-PEO/Au}}$ (g/mL)	1.25×10^{-6}		
C_{DNA} (g/mL)	1×10^{-7}	4×10^{-7}	2.5×10^{-6}

Πριν την ανάμιξη του Q-N-PHOS-PEO/Au με το διάλυμα του DNA, η φαινόμενη υδροδυναμική του ακτίνα ήταν 52 nm. Μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας

αρνητικά φορτισμένου DNA, παρατηρείται αύξηση της R_h πιθανόν λόγω σύμπλεξης των μορίων DNA με το θετικά φορτισμένο Q-N-PHOS-PEO/Au. Με αύξηση της συγκέντρωσης του DNA στο διάλυμα του κολλοειδούς αυξήθηκε και η R_h με μέγιστη τιμή τα 60 nm καθώς περισσότερα μόρια DNA συμπλέκονται στα υβριδικά κολλοειδή Q-N-PHOS-PEO/Au. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του DNA είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας του κολλοειδούς. Καθώς η συγκέντρωση του DNA αυξάνεται, οι αλυσίδες του Q-N-PHOS-PEO αναδιαμορφώνονται γύρω από τα νανοσωματίδια του Au, υιοθετώντας μια πιο συμπαγή δομή ώστε να προσδεθεί ο μεγαλύτερος δυνατός αριθμός μορίων DNA (Εικόνα 102).

Εικόνα 102: Μέση υδροδυναμική ακτίνα του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA συναρτήσει της συγκέντρωσης του DNA. Η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO είναι $1,25 \times 10^{-6}$.

Εξετάζοντας την περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς Q-N-PHOS-PEO σε $5,3 \times 10^{-6}$ και $1,3 \times 10^{-5}$, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση DNA (4×10^{-7}) στην οποία το κολλοειδές Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή R_h . Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του DNA οδηγεί σε μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας πιθανόν λόγω της αναδιάταξης των

αλυσίδων του Q-N-PHOS-PEO (Εικόνα 103Εικόνα 104). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι για συγκέντρωση DNA 4×10^{-7} , το νανοσύνθετο Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 100 nm, καθιστώντας τα σωματίδια αυτά πολύτιμα εργαλεία στην γονιδιακή θεραπεία καρκινικών κυττάρων, καθώς σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο ή ίσο με 100 nm μπορούν να εκχέονται διαμέσου των ενδοθυλιακών οπών των όγκων.^{167,168}

Εικόνα 103: Μέση υδροδυναμική ακτίνα του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA συναρτήσει της συγκέντρωσης του DNA. Η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO είναι 5.3×10^{-6} gr/mL.

Εικόνα 104: Μέση υδροδυναμική ακτίνα του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA συναρτήσει της συγκέντρωσης του DNA. Η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO είναι 1.3×10^{-5} gr/mL.

Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός, από όπου προέκυψε ότι εμφανίζουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο, γεγονός που συνεισφέρει στην σύμπλεξη μορίων DNA στην επιφάνεια του αρχικού υβριδικού κολλοειδούς και καθιστά δυνατή την προσρόφησή τους σε επιφάνειες κυττάρων θετικά φορτισμένων¹⁶⁹ (Πίνακας 6).

Πίνακας 6: Μέγεθος και επιφανειακό φορτίο του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA για συγκέντρωση DNA 4×10^{-7} g/mL.

C κολλοειδούς (g/mL)	ζ-potential (mV)	Μέγεθος (nm)
1.25×10^{-6}	-34.2	120
5.3×10^{-6}	-26.8	104
1.3×10^{-5}	-3.83	146

Από την φασματοσκοπία UV-vis παρατηρήθηκε αύξηση στην ένταση απορρόφησης του SPR αυξάνοντας την συγκέντρωση DNA στο διάλυμα (Εικόνα 105). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί το περιβάλλον που περιστοιχίζει τα νανοσωματίδια Au επηρεάζει ενεργά το SPR τους^{19,170}. Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης του υβριδικού συστήματος Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA για σταθερή συγκέντρωση DNA (4×10^{-7}), αυτή κατά την οποία το σύστημα εμφανίζει την μεγαλύτερη συσσωμάτωση, και μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO/Au, παρατηρήθηκε ότι καθώς η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO/Au αυξάνεται, αυξάνεται σταδιακά και η ένταση της κορυφής απορρόφησης χωρίς εντούτοις να επηρεάζεται το μέγιστο του SPR.

Εικόνα 105: Φάσμα απορρόφησης ορατού του Q-N-PHOS-PEO/Au/DNA για σταθερή συγκέντρωση DNA (4×10^{-7}). Το βέλος επισημαίνει την αύξηση της έντασης απορρόφησης, με μέγιστο ~ 537 nm καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Q-N-PHOS-PEO/Au στο διάλυμα.

ΣΤ. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάστηκε η σύνθεση και η μελέτη υβριδικών υλικών αποτελούμενων από οργανικές και ανόργανες μήτρες που εμπεριέχουν ανόργανα μεταλλικά νανοσωματίδια. Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν ο σχεδιασμός, η σύνθεση και ο δομικός και φασματοσκοπικός χαρακτηρισμός υβριδικών υλικών βασισμένων σε οργανικά πολυμερή και ανόργανα πολυμερικά οξείδια, εμβολιασμένα με ανόργανα και μεταλλικά νανοσωματίδια.

Αναλυτικότερα, το μεγαλύτερο μέρος της διατριβής ασχολείται με την σύνθεση υβριδικών υλικών αποτελούμενων από μεταλλικά νανοσωματίδια χρυσού και αργύρου σε μήτρες δισυσταδικών συμπολυμερών. Η σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων πραγματοποιείται *in situ* είτε στον πυρήνα των μικκηλίων που σχηματίζουν τα συμπολυμερή, είτε στην κορώνα τους. Μελετήθηκε παράλληλα και η περίπτωση προσρόφησης του συμπολυμερούς Q-N-PHOS-PEO στην επιφάνεια ήδη σχηματισμένων και εμπορικά διαθέσιμων νανοσωματιδίων Au.

Στην περίπτωση της *in situ* σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πυρήνα δισυσταδικών συμπολυμερών, εξετάστηκαν τόσο συμπολυμερή κατά συστάδες όσο και τυχαία συμπολυμερή. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η ικανότητα αυτοοργάνωσης των αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(ισοπρένιο-*b*-ακρυλικό οξύ) (PI-*b*-PAA) και πολυ(στυρένιο-*b*-2-βινυλοπυριδίνη) (PS-*b*-P2VP) καθώς επίσης και του τυχαίου συμπολυμερούς πολυ(στυρένιο-*r*-2-βινυλοπυριδίνη) (PS-*r*-P2VP). Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη πρόδρομων ενώσεων μεταλλικών νανοσωματιδίων και η περαιτέρω αναγωγή τους σε μεταλλικά νανοσωματίδια, επηρεάζει έντονα την ικανότητα αυτοοργάνωσης των παραπάνω συμπολυμερών σε διάλυμα. Οι αλλαγές που παρατηρούνται τόσο στον βαθμό συσσωμάτωσης, αλλά και στο είδος των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται, εξαρτώνται άμεσα από την σύσταση των συμπολυμερών, από την αρχιτεκτονική τους καθώς και από το είδος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών νανοσωματιδίων και των πολυμερικών μονάδων. Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, παρατηρήθηκε ότι ευνοείται η ύπαρξη μονομερών αλυσίδων, μετατοπίζοντας την ισορροπία μεταξύ των μικκηλίων και των μονομερών αλυσίδων. Η σύσταση και η αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς, αλλά και η αναλογία μεταξύ των μεταλλικών

ιόντων και του συμπολυμερούς, είναι οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν το μέγεθος των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται και ρυθμίζουν την κολλοειδή σταθερότητα των τελικών διαλυμάτων των υβριδικών υλικών που έχουν συντεθεί.

Παράλληλα, μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν αυτά τα υβριδικά υλικά. Μελετήθηκαν οι μη-γραμμικές οπτικές ιδιότητες του συμπολυμερούς PI-b-PAA παρουσία νανοσωματιδίων Au και του PS-b-P2VP παρουσία νανοσωματιδίων Au και Ag. Για τις μετρήσεις μη-γραμμικής οπτικής απόκρισης χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Z-scan και οπτικού φαινομένου Kerr. Στο σύστημα PI-b-PAA/Au μελετήθηκε μια σειρά δειγμάτων διαφορετικών αναλογιών AA:Au και παρατηρήθηκε ότι καθώς μειωνόταν ο λόγος AA:Au αυξανόταν η μη-γραμμική απόκριση του υλικού. Στο σύστημα PS-b-P2VP/AgNPs παρατηρήθηκε μη-γραμμική διάθλαση εξαιτίας του φαινομένου αυτό-από-εστίασης. Τα AuNPs παρουσίασαν αρνητική μη-γραμμική διάθλαση (φαινόμενο αυτό-εστίασης). Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση της μη-γραμμικής απόκρισης με αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου. Το νανοςύνθετο υβριδικό υλικό PS-b-P2VP/AuNPs αξιολογήθηκε ως ενεργό υλικό σε φωτονικούς αισθητήρες καταγράφοντας την απόκριση τους σε οργανικούς διαλύτες. Λεπτά υμένια του PS-b-P2VP/Au εξετάστηκαν ως προς την απόκρισή τους σε ατμούς CH₃OH. Παρατηρήθηκε ότι κατά την έκθεση του υβριδικού υλικού σε ατμούς CH₃OH συμβαίνουν μορφολογικές αλλαγές στην επιφάνεια του υμενίου σε κλίμακα μικρομέτρων. Ωστόσο, το υβριδικό σύστημα είχε την ικανότητα ανίχνευσης CH₃OH σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθιστώντας αναγκαίο τον καλύτερο σχεδιασμό του αισθητήρα ώστε να ενισχυθεί η διακριτική του ικανότητα.

Η δεύτερη κατηγορία υλικών που συντέθηκαν και μελετήθηκαν αφορά στην *in situ* σύνθεση νανοσωματιδίων Au στην κορώνα συμπολυμερών κατά συστάδες. Νανοσωματίδια Au συντέθηκαν στην κορώνα του μετά νατρίου άλατος του πολυ(σουλφάμινο-καρβόξυλο-ισοπρένιο-b-τριτοταγές βουτυλοστυρενίου) (BS-SCI). Λόγω της φύσης του συμπολυμερούς, το οποίο φέρει αμινομάδες, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός AuNPs χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο προσθήκης αναγωγικού μέσου. Η ήπια αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης αναγωγής των AuNPs. Μετά τον σχηματισμό των AuNPs, δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση της θερμοκρασίας, είτε στο μέγεθος των AuNPs, είτε στην σταθερότητα του κολλοειδούς BS-SCI/Au. Το υβριδικό νανοςύστημα BS-SCI/AuNPs που συντέθηκε, παρουσίασε αντιστρεπτή απόκριση

σε αλλαγές του pH, λόγω της πολυηλεκτρολυτικής φύσης της SCI συστάδας, με αποτέλεσμα το BS-SCI/AuNPs να υιοθετεί συμπαγή δομή σε όξινες συνθήκες και πιο χαλαρή δομή σε αλκαλικό περιβάλλον. Αυτές οι αλλαγές στην δομή του υβριδικού υλικού, είχαν σαν αποτέλεσμα αλλαγές στις οπτικές ιδιότητες του συστήματος, οι οποίες παρατηρήθηκαν στο φάσμα απορρόφησης UV-vis με μετατόπιση της κορυφής SPR, λόγω αλλαγών στις σχετικές αποστάσεις μεταξύ γειτονικών AuNPs. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος οδήγησε σε περαιτέρω συσσωμάτωση των AuNPs στην κορώνα του συμπολυμερούς. Η μετατόπιση της κορυφής SPR λόγω διόγκωσης και συρρίκνωσης της κορώνας του υβριδικού υλικού συναρτήσει μεταβολών του pH ή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος, καθιστά το υβριδικό αυτό σύστημα ενεργό υλικό για δυνητικές εφαρμογές σε αισθητήρες. Λόγω της βιοσυμβατότητας που παρουσιάζει το υβριδικό BS-SCI/Au, εξετάστηκε η ικανότητα αλληλεπίδρασης του με πρωτεΐνες. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η ικανότητα αυτοοργάνωσης και η συμπεριφορά του κολλοειδούς BS-SCI/Au κατά την συναρμογή του με μόρια λυσοζύμης. Παρατηρήθηκε άμεση εξάρτηση στην ένταση απορρόφησης του SPR με την συγκέντρωση λυσοζύμης, δίνοντας την δυνατότητα κατασκευής ενός αισθητήρα η λειτουργία του οποίου θα βασίζεται στον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μια πρωτεΐνης σε ένα διάλυμα καταγράφοντας την απορρόφηση του υβριδικού πολυμερές/AuNPs/πρωτεΐνη.

Ένα παρόμοιο σύστημα μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το τρισυσταδικό συμπολυμερές πολυ(μεθακρυλικό οξύ-b-στυρένιο-b-μεθακρυλικό οξύ) (MA-S-MA) για την *in situ* σύνθεση AuNPs στην κορώνα των μικηλίων του. Εντούτοις, παρατηρήθηκε ότι με ήπια θέρμανση του συστήματος το μέγιστο της κορυφής του SPR εμφανίζεται περίπου 10 nm μετατοπισμένο σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, λόγω έντονης συσσωμάτωσης και πολυδιασποράς των AuNPs. Με αλλαγή της ιοντικής ισχύος του διαλύματος παρατηρείται μετατόπιση του SPR λόγω αναδιάταξης των συστάδων του MA καθώς παρουσία NaCl σχηματίζονται καρβοξυλικά άλατα. Αλλάζοντα το pH του διαλύματος παρατηρούνται συσσωματώσεις και αποσυσσωματώσεις των AuNPs που οφείλονται στην διαφορετική διαμόρφωση των καρβοξυλικών οξέων στην κορώνα του υβριδικού μικηλίου.

Παράλληλα, μελετήθηκε η προσρόφηση του θετικά φορτισμένου δισυσταδικού συμπολυμερούς Q-N-PHOS-PEO στην επιφάνεια AuNPs και

παρατηρήθηκε η επίδραση της παρουσίας των AuNPs στην ικανότητα αυτοοργάνωσης του συμπολυμερούς. Ενώ αρχικά το Q-N-PHOS-PEO δεν παρουσιάζει την τάση να αυτοοργανώνεται, υιοθετώντας την δομή των μονομερών αλυσίδων σε υδατικό διάλυμα, παρουσία του κολλοειδούς Au, προσροφάται στην επιφάνεια των αρνητικά φορτισμένων AuNPs λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων, με αποτέλεσμα την δημιουργία υβριδικών συσσωματωμάτων. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του πολυμερούς παρατηρείται μείωση του μεγέθους του υβριδικού σωματιδίου, πιθανόν λόγω ανακατανομής των αλυσίδων του πολυμερούς πάνω στην επιφάνεια των AuNPs, ώστε να προσροφηθεί ο μεγαλύτερος δυνατός αριθμός θετικά φορτισμένων ομάδων. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του Q-N-PHOS-PEO είχε σαν αποτέλεσμα την σταδιακή αύξηση του μεγέθους του Q-N-PHOS-PEO/AuNPs, λόγω αύξησης των ηλεκτροστατικών και στερικών απώσεων μεταξύ των αλυσίδων του συμπολυμερούς, που οφείλονται στην μείωση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του πολυμερούς στην επιφάνεια των AuNPs. Αλλάζοντας την ιοντική ισχύ του διαλύματος του υβριδικού Q-N-PHOS-PEO/AuNPs, παρατηρήθηκε μείωση στο μέγεθος του υβριδικού σωματιδίου, λόγω συρρίκνωσης της προσροφημένης συστάδας Q-N-PHOS κατά την προσθήκη άλατος. Επίσης, μελετήθηκε η ικανότητα αυτοοργάνωσης και η συμπεριφορά του κολλοειδούς Q-N-PHOS-PEO/Au κατά την συναρμογή του με μόρια DNA. Το κολλοειδές που προέκυψε, φέρει αρνητικό επιφανειακό φορτίο καθιστώντας δυνατή την προσρόφηση του σε επιφάνειες θετικά φορτισμένων κυττάρων.

Εξίσου σημαντικό κομμάτι της διατριβής αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων εγκλωβισμένων σε ανόργανες μήτρες. Επιλέχθηκαν πρόδρομες ενώσεις SiO_2 και TiO_2 και συντέθηκαν *in situ* νανοσωματίδια Au, Ag και NiCl_2 ακολουθώντας την μέθοδο sol-gel. Μελετήθηκε η επίδραση των πειραματικών παραμέτρων, όπως η θέρμανση και η γήρανση, στο μέγεθος και τον βαθμό συσσωμάτωσης των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθώς επίσης και στο πορώδες του τελικού υβριδικού υλικού.

Παράλληλα, μελετήθηκε η απόκριση λεπτών υμενίων $\text{SiO}_2/\text{NiCl}_2$ παρουσία ατμών NH_3 . Τα δείγματα παρουσίασαν γρήγορη και αντιστρεπτή απόκριση ακόμη και σε περιβάλλον NH_3 μερικών ppm.

Συμπερασματικά, στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάστηκε η σύνθεση και η μελέτη υβριδικών υλικών αποτελούμενων από μεταλλικά νανοσωματίδια εγκλωβισμένα σε πολυμερικές και ανόργανες μήτρες. Σκοπός της

εργασίας αυτής ήταν η σύνθεση υβριδικών υλικών, ώστε να αποτελέσουν ενεργά υλικά σε αισθητήρες. Παράλληλα, μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες και η βιοσυμβατότητα αυτών των υλικών ώστε να διερευνηθούν οι πιθανές εφαρμογές τους σε οπτικά και βιολογικά συστήματα.

Z. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

Αρκετά από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή έχουν δημοσιευτεί σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και έχουν παρουσιαστεί σε εθνικά και διεθνή συνέδρια (12 αναρτημένες ανακοινώσεις και 8 προφορικές παρουσιάσεις). Στη συνέχεια παρατίθεται η λίστα όλων των δημοσιεύσεων που έχουν προκύψει στη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Δημοσιεύσεις σε περιοδικά

1. A. Tsigara, N. Madamopoulos, M.Hands, L. Athanasekos, A. Meristoudi, G. Mousdis, G. Manasis, I. Koutselas, N. A. Vainos “NiCl₂/SiO₂ Sol-Material for Ammonia Sensing”, Proc. of SPIE **2006**, 6377, 63770B-1.
2. A. Tsigara, L. Athanasekos, A. Meristoudi, G. Manasis, M.Hands, G. Mousdis, S. Pispas, N. A. Vainos “Inorganic and hybrid polymer-inorganic nanostructured materials for optical physicochemical sensing applications”, Proc. Of SPIE **2007**, 6785, 67851G.
3. A. Meristoudi, S. Pispas, N. A. Vainos “Self-Assembly in Solutions of Block and Random Copolymers During Metal Nanoparticle Formation”, J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics **2008**, 46, 1515.
4. K. Iliopoulos, D. Athanasiou, S.Couris, A. Meristoudi, N. A. Vainos, S. Pispas “Nonlinear optical properties of Au nanoclusters encapsulated into hybrid block copolymer micelles”, Physica Status Solidi **2008**, 205, 2635
5. A. Meristoudi, L. Athanasekos, M. Vasileiadis, S. Pispas, G. Mousdis, E. Karoutsos, D. Alexandropoulos, H. Du, A. Tsigara, K. Kibasi, A. Perrone, N. A. Vainos “ Nanocomposite hybrid photonic media for remote point sensors”, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **2009**, 11, 034005
6. A. Meristoudi, S. Pispas “Polymer Mediated Formation of Corona-Embedded Gold Nanoparticles in Block Polyelectrolyte Micelles” Polymer, in press.
7. A. Meristoudi, G. Mountrichas, S. Pispas “ Metal nanoparticle synthesis in block copolymer self-assembled nanostructures” Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, in press.
8. K. Iliopoulos, S. Couris, A. Meristoudi, S. Pispas “Third order nonlinear response of Au an Ag nanoparticles embedded into hybrid block copolymer

micelles” to be submitted.

9. G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, S. Couris, A. Meristoudi, S. Pispas “Transient nonlinear optical response of gold nanoparticles encapsulated into block copolymer micelles” to be submitted to Advanced Functional Materials

Παρουσιάσεις σε συνέδρια

1. A. Tsigara*, A. Meristoudi, S. Pispas, G. Mousdis, M. Hands, N. Madamopoulos, N. A. Vainos, F. Roubani Kalantzopoulou, “Inorganic and hybrid nanostructured materials, for optical physicochemical sensing applications”, 3rd Workshop on NanoSciences and NanoTechnologies (NN06), Thessaloniki, Greece, **2006** Poster
2. A. Tsigara, L. Athanasekos, G. Manasis, A. Meristoudi, G. Mousdis, S. Pispas, N.A. Vainos*, “Inorganic and hybrid polymer-inorganic nanostructured materials, for optical physicochemical sensing applications”, Romopto Sibiu, Romania, **2006** Oral presentation
3. A. Meristoudi*, A. Tsigara, L. Athanasekos, G. Mousdis, S. Pispas, M. Hands, N. Vainos, “Polymer/Ag, Au and sol-gel/Ag, Au derived thin film photonic structures for sensing applications”, 8th European Society of Glass Science & Technology Conference (ESG), Sunderland, UK, **2006** Poster
4. A. Meristoudi*, G. Mousdis, S. Pispas, N. Vainos, K. Iliopoulos, S. Couris, “Thin films of metal nanoparticles incorporated into polymer and SiO₂ or TiO₂ matrices”, XXII Pan-Hellenic Conference on Solid States Physics and Materials Science, Patras, Greece, **2006** Poster
5. A. Meristoudi, A. Tsigara, N. Madamopoulos*, M. Hands, L. Athanasekos, G. Mousdis, G. Manasis, I. Koutselas, N. Vainos, “NiCl₂/SiO₂ Sol-Material for Ammonia Sensing”, Optics, East Boston, USA, **2006** Oral presentation
6. G. Mousdis*, A. Tsigara, A. Meristoudi, S. Pispas, M. Hands, N. Madamopoulos, and N. Vainos, “Inorganic and hybrid nanostructured materials, for optical-photonic chemical sensing applications”, NATO ASI on Optical Waveguide Sensing and Imaging, , Gatineau, Québec, Canada, **2006** Poster
7. A. Meristoudi*, G. Mousdis, S. Pispas, N. Vainos, “Hybrid materials for photonic sensors”, 6th Pan-Hellenic Conference on Polymers Science, Patras,

Greece, **2006** Poster

8. K. Iliopoulos^{*}, D. Athanasiou, S. Couris, A. Meristoudi, N. Vainos, S. Pispas, “Nonlinear Optical Response of Hybrid Block Copolymer Micelles Encapsulating Metal Nanoparticle”, 4th Workshop on NanoSciences and NanoTechnologies (NN07), Thessaloniki, Greece, **2007** Poster
9. K. Iliopoulos^{*}, D. Athanasiou, S. Couris, A. Meristoudi, S. Pispas, T. Karakouz, A. Vaskevich, I. Rubinstein, “Third-order nonlinear optical response of metal nanoparticles”, 20th International School-Conference, “Nonlinear Science and complexity”, Patras, Greece, **2007** Poster
10. K. Gatsouli, A. Meristoudi, A. Tsigara, G. Manasis, N. Vainos, S. Pispas^{*}, “Polymer-based hybrid materials for photonic sensors”, Advanced Polymer Materials for Photonics and Electronics”, Prague, Czech Republic, **2007** Oral presentation
11. A. Meristoudi^{*}, S. Pispas, N. Vainos, K. Iliopoulos, S. Couris, “Nonlinear Optical Response of Hybrid Block Copolymer Micelles Encapsulating Metal Nanoparticles”, XXIII Panhellenic Conference on Physic of Solid State and Materials Science, Athens, Greece, **2007** Poster
12. K. Iliopoulos^{*}, D. Athanasiou, S. Couris, A. Meristoudi, N. Vainos, S. Pispas, “Nonlinear optical properties of Au nanoclusters encapsulated into hybrid block copolymer micelles”, 3rd International Conference on micro-Nanoelectronics, Nanotechnology and MEMs, Athens, Greece, **2007** Oral presentation
13. M. Vasileiadis^{*}, L. Athanasekos, A. Meristoudi, S. Pispas, G. Mousdis, A. Tsigara, V. Karoutsos, N. A. Vainos, “Photonic Methods and Materials for remote point sensing” COST Training School (COST ACTION MP0604), Ischia (Naples), Italy, **2008** Oral presentation
14. L. Athanasekos^{*}, M. Vasileiadis, A. Meristoudi, S. Pispas, G. Mousdis, D. Alexandropoulos, V. Karoutsos, N. A. Vainos, “Diffractive Optical Elements and Novel microstructures for photonic applications”, COST Training School (COST ACTION MP0604), Ischia (Naples), Italy, **2008** Oral presentation
15. L. Athanasekos^{*}, M. Vasileiadis, A. Meristoudi, S. Pispas, G. Mousdis, A. Tsigara, V. Karoutsos, N. A. Vainos, “Diffractive Optic Nanocomposite Sensors”, 5th Workshop on NanoSciences and NanoTechnologies (NN08), Thessaloniki, Greece, **2008** Oral presentation

16. A. Meristoudi^{*}, K. Iliopoulos, S. Pispas, N. Vainos, S. Couris “Block and Random Copolymer Encapsulating Metal Nanoparticles: Development and Nonlinear Optical Properties” XXIV Panhellenic Conference on Physics of Solid State and Materials Science, Crete, Greece, **2008** Poster
17. L. Athanasekos^{*}, D. Alexandropoulos, M. Vasileiadis, E. Karoutsos, S. Pispas, G. Mousdis, A. Meristoudi, A. Botsialas, N. A. Vainos, “Hybrid materials photonic structures microetching and applications” XXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics & Materials Science, Crete, Greece, **2008** Poster
18. M. Vasileiadis, L. Athanasekos, A. Meristoudi^{*}, S. Pispas, G. Mousdis, A. Tsigara, N. Vainos “Hybrid materials photonic sensors” XXIV Panhellenic Conference on Physics of Solid State and Materials Science, Crete, Greece, **2008** Oral presentation
19. A. Meristoudi^{*}, S. Pispas, N. Vainos “Formation of Gold Nanoparticles in the Corona of Di- and Triblock Copolymer Micelles” 7th Pan-Hellenic Conference on Polymers Science, Ioannina, Greece, **2008** Poster
20. A. Meristoudi, C. Mantzaridis, S. Pispas^{*} “Hybrid Nanostructures from Block Copolymers and Metal Nanoparticles” 1st International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Tours, France, **2009** Poster

H. Βιβλιογραφία

- ¹ Bronstein, L.M.; Valetsky, P.M.; Antonietti, M. In *Nanoparticles and nanostructured films. Preparation, characterisation and applications*, Fendler J. (ed) Wiley-VCH:Weinheim, **1998**
- ² Pomogailo, A.D. *Platinum Metals Rev.* **1994**, 82, 153
- ³ Mayer, A.B.R. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, 1, 296
- ⁴ Zamborini, F.P.; Leopold, M.C.; Hicks, J.F.; Kuleszal, P.J.; Malik, M.A.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8958
- ⁵ Shipway, A.N.; Katz, E.; Willner, I. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1, 18
- ⁶ Scalisi, A.A.; Compagnini, G.; D'Urso, L.; Puglisi, O. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 226, 237
- ⁷ Sperling, R.A.; Gil, P.R.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W.J. *Chem Soc. Rev.* **2008**, 37, 1896
- ⁸ Clay, R.T.; Cohen, R.E. *Supramol. Sci.* **1997**, 4, 113
- ⁹ Antonietti, M.; Förster, S.; Hartmann, J.; Oestreich, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 3800
- ¹⁰ Kreibig, U.; Vollmer, M. "Optical properties of metal clusters", Springer series in material science, Springer: Berlin (**1995**)
- ¹¹ Creighton, J.A.; Eadon, D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 3881
- ¹² Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861
- ¹³ Sarkar, D.K.; Cloutier, F.; El Khakani, M.A. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 084302
- ¹⁴ Filali, M.; Meier, M.A.R.; Schuber, U.S.; Gohy, J.F. *Langmuir* **2005**, 21, 7995-8000
- ¹⁵ Li, J.; Shi, L.; An, Y.; Li, Y.; Chen, X.; Dong, H. *Polymer* **2006**, 47, 8480-8487
- ¹⁶ Lu, Y.; Mei, Y.; Drechsler, M.; Balauff, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 813-816
- ¹⁷ Mössmer, S.; Spatz, J.P.; Möller, M.; Aberle, T.; Schmidt, J.; Burchard, W. *Macromolecules* **2000**, 33, 4791-4798
- ¹⁸ Sidorov, S.N.; Bronstein, L.M.; Kabachii, Y.A.; Valetsky, P.M.; Soo, P.L.; Maysinger, D.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2004**, 20, 3543-3550
- ¹⁹ Nuopponen, M.; Tenhu, H. *Langmuir* **2007**, 23, 5352
- ²⁰ Li, D.; He, Q.; Yang, Y.; Möhwald, H.; Li, J. *Macromolecules* **2008**, 41, 7254

-
- ²¹ Gupta, S.; Uhlmann, P.; Agrawal, M.; U.; Stamm, M. *Macromolecules* **2008**, 41, 2874
- ²² Li, D.; He, Q.; Yang, Y.; Möhwald, H.; Li, J. *Macromolecules* **2008**, 41, 7254
- ²³ Zheng, J.; Stevenson, M.S.; Hikida, R.S.; Van Patten, P.G. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1252
- ²⁴ Alexandridis, P.; Sakai, T. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2577
- ²⁵ Alexandridis, P.; Sakai, T. *Nanotechnology* **2005**, 16, S344
- ²⁶ Alexandridis, P.; Sakai, T. *Langmuir* **2004**, 20, 8426
- ²⁷ Alexandridis, P.; Sakai, T. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2004**, 91, 939
- ²⁸ Alexandridis, P.; Sakai, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7766
- ²⁹ Iwamoto, M.; Kuroda, K.; Zaporozhchenko, V.; Hayashi, S.; Faupel, F. *Eur. Phys. J. D* **2003**, 24, 365
- ³⁰ Shukla, R.; Bansal, V.; Chaudhary, M.; Basu, A.; Bhonde, R.R.; Sastry, M. *Langmuir* **2005**, 21, 10644
- ³¹ Huang, X.; Jain, P.K.; El-Sayed, I.H.; El-Sayed, M.A. *Nanomedicine* **2007**, 2, 681
- ³² Mill, G.; Longenbeger, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 475
- ³³ Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Timofeeva, G.I.; Valetsky, L.V.; Obolonkova, E.S.; Khokhlov, A.R. *Langmuir* **2000**, 16, 3626
- ³⁴ Bronstein, L.M.; Sidorov, S.N.; Valetsky, P.M.; Hartmann, J.; Cölfen, H.; Antonietti, M. *Langmuir* **1999**, 15, 6256
- ³⁵ Zhang, D.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2753
- ³⁶ Luo, S.; Xu, J.; Zhang, Y.; Liu, S.; Wu, C. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22159
- ³⁷ Longenberger, L.; Mills, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 455
- ³⁸ Fustin, C.A.; Colard, C.; Filali, M.; Guillet, P.; Duwez, A.S.; Meier, M.A.R.; Schubert, U.S.; Gohy, J.F. *Langmuir* **2006**, 22, 6690
- ³⁹ Miyamoto, D.; Oishi, M.; Kojima, K.; Yoshimoto, K.; Nagasaki, Y. *Langmuir* **2008**, 24, 5010
- ⁴⁰ Newman, J.D.S.; Blanchard, G.J. *Langmuir* **2006**, 22, 5882
- ⁴¹ Aslam, M.; Fu, L.; Vijayamohan, K.; Dravid, V. P. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1795
- ⁴² Chen, C.C.; Hsu, C.H.; Kuo, P.L. *Langmuir* **2007**, 23, 6801
- ⁴³ Kim, K.; Bong Lee, H.; Won Lee, J.; Kun Park, H.; Soo Shin, K. *Langmuir* **2008**, 24, 7178

-
- ⁴⁴ Kuo, P.L.; Chen, W.F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 11267
- ⁴⁵ Yuan, J.J.; Schmid, A.; Armes, S.P. *Langmuir* **2006**, 22, 11022
- ⁴⁶ Sun, X.; Jiang, X.; Dong, S.; Wang, E. *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, 24, 1024
- ⁴⁷ Won, J.; Ihn, K.J.; Kang, Y.S. *Langmuir* **2002**, 18, 8246
- ⁴⁸ Torigoe, K.; Suzuki, A.; Esumi, K. *J. Colloidal Interface Sci.* **2001**, 241, 346
- ⁴⁹ Sperling, R.A.; Rivera-Gill, P.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W.J. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1896
- ⁵⁰ Chen, X.; Liu, Y.; An, Y.; Lü, J.; Li, J.; Xiong, D.; Shi, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1350
- ⁵¹ Chen, X.; An, Y.; Zhao, D.; He, Z.; Cheng, J.; Shi, L. *Langmuir* **2008**, 24, 8198
- ⁵² Du, B.; Zhao, B.; Tao, P.; Yin, K.; Lei, P.; Wang, Q. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, 317, 194
- ⁵³ Zheng, P.; Jiang, X.; Zhang, X.; Zhang, W.; Shi, L. *Langmuir* **2006**, 22, 9393
- ⁵⁴ Xu, H.; Xu, J.; Jiang, X.; Zhu, Z.; Rao, J.; Yin, J.; Wu, T.; Liu, H.; Liu, S. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2489
- ⁵⁵ Mayer, A.B.R.; Mark, J.E. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.)* **1996**, 74, 459
- ⁵⁶ Zhao, H.; Douglas, E.P. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1418
- ⁵⁷ Hou, G.; Zhu, L.; Chen, D.; Jiang, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 2134
- ⁵⁸ Azzam, T.; Bronstein, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2008**, 24, 6521
- ⁵⁹ Mantzaridis, C.; Pispas, S. *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 1793
- ⁶⁰ Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Volkov, I.O.; Ezernitskaya, M.G.; Valetsky, P.M.; Matveeva, V.G.; Sulman, E. M. *J. Catal.* **2000**, 196, 302
- ⁶¹ Alexandridis, P.; Sakai, T. *Material Letters* **2006**, 60, 1983
- ⁶² Chatterjee, U.; Jewrajka, S. K. *J. Colloid and Interface Science* **2007**, 313, 717
- ⁶³ Sulman, E. M.; Matveeva, V. G.; Sulman, M. G.; Demidenko, G. N.; Valetsky, P. M.; Stein, B.; Mastes, T.; Bronstein, L. M. *J. Catal.* **2009**, 262, 150
- ⁶⁴ Brautigam, U.; Burger, H.; Vogel, W. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, 110, 163
- ⁶⁵ Kohjiya, S.; Ochiai, K.; Yamashita, S. *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 119, 132
- ⁶⁶ Friberg, S.E.; Helbig, H.F. *J. Mater. Science Letters* **1992**, 11, 1373
- ⁶⁷ Cai, W.; Tan, M.; Wang, G.; Zhnag, L. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 2980
- ⁶⁸ Chen, W.; Zhang, G. *Scr. Mater.* **2003**, 49, 321

-
- ⁶⁹ Garcia, M.A. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 3737
- ⁷⁰ Thomas, S.; Nair, S.N.; Jamal, E.M.A.; Al-Harthi, S.H.; Varma, M.R.; Anantharaman, M.R. *Nanotechnology* **2008**, 19, 075710
- ⁷¹ Babapour, A.; Akhavan, O.; Moshfegh, A.Z.; Hosseini, A. *Thin Solid Films* **2006**, 515, 771
- ⁷² Xu, K.; Ang, J.X.; Kang, X.L.; Chen, J.F. *Mater. Lett.* **2009**, 63, 31
- ⁷³ Guo, H.; Tao, S. *Sensors and Actuators B* **2007**, 123, 578
- ⁷⁴ Fernández, C.J.; Manera, M.G.; Pellegrini, G.; Bersani, M.; Mattei, G.; Rella, R.; Vasanelli, L.; Mazzoldi, P. *Sensors and Actuators B* **2008**, 130, 531
- ⁷⁵ Wang, X.; Shi, J.; Dai, S.; Yang, Y. *Thin Solid Films* **2003**, 429, 102
- ⁷⁶ Zha, C.; Luo, X.; Wang, R.; Luther-Davies, B. *J Mater Sci: Mater Electron* **2007**, 18, S331
- ⁷⁷ Manera, M.G.; Spadavecchia, J.; Buso, D.; Fernández, C.J.; Mattei, G.; Martucci, A.; Mulvaney, P.; Pérez-Juste, J.; Rella, R.; Vasanelli, L.; Mazzoldi, P. *Sensors and Actuators B* **2008**, 132, 107
- ⁷⁸ Jeong, S.; Moon, J. *J. Non-cryst solids* **2005**, 351, 3530
- ⁷⁹ Martucci, A.; Bassiri, N.; Guglielmi, M.; Armelao, L.; Gross, S.; Pivin, J.C. *Journal of sol-gel and technology* **2003**, 26, 993
- ⁸⁰ Martucci, A.; Pasquale, M.; Guglielmi, M.; Post, M.; Pivin, J. C. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, 86, 1638
- ⁸¹ Mitrikas, G.; Trapalis, C.C.; Kordas, G. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, 286, 41
- ⁸² Κουρής, Σ.; *Εισαγωγή στη Μη-γραμμική οπτική* **2001**, Πάτρα
- ⁸³ Bockstaller, M.; Mickiewicz, R.A.; Thomas, E.L. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1331
- ⁸⁴ Ishizu, K.; Kakinuma, H.; Ochi, K.; Uchida S.; Hayashi, M. *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 834
- ⁸⁵ Goodson, T.; Varnavski, O.; Wang, Y. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, **2004**, 23, 109
- ⁸⁶ Gu, J.L. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 557
- ⁸⁷ Clark, H.A.; Campagnola, P.J.; Wuskell, J.P.; Lewis, A.; Loew, L.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10234
- ⁸⁸ Ishifuji, M.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T. *Polymer Preprints*, **2005**, 54, 1345.
- ⁸⁹ Adhyapak, P.V.; Karandikar, P.R.; Dadge, J.W.; Aiyer, R.C.; Chandwadkar, A.J.; *Central European Journal of Chemistry* **2006**, 4, 1895

-
- ⁹⁰ Dario, P. ed., “*Sensors and sensory systems for advanced robots*”, Springer-Verlag, Berlin, **1988**
- ⁹¹ Costello, B.P.J.D. *Analyst* **1995**, 121, 793
- ⁹² Meixner, H.; Lampe, U. *Sensors and Actuators B* **1996**, 33, 198
- ⁹³ Holtz R. L. *Nanostr. Mater.* **1996**, 7, 259
- ⁹⁴ Akbar, S.A.; Younkman, L.B. *J. Electrochemical Society* **1997**, 144, 1750
- ⁹⁵ Ishihara, T.; Sato, S. *J. Electrochemical Society* **1996**, 143, 1908
- ⁹⁶ Buerck, F. *J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 284
- ⁹⁷ Yimit, A.; Itoh, K.; Murabayshi, M. *Electrochemistry* **2002**, 70, 798
- ⁹⁸ Chekhlova, T.K.; Timakin, A.G.; Popov, K.A. *Instruments and Experimental Techniques (Translation of Priboiy i Tekhnika Eksperimenta)* **2002**, 45, 281
- ⁹⁹ Sootapun, B.; Tabib-Azar, M. *Sensors and actuators B* **2000**, 69, 63
- ¹⁰⁰ Fiber Optic Medical and Fluorescent Sensors and Applications, Proc SPIE 1648, Los Angeles **1992**
- ¹⁰¹ Lavers, C.R.; Itoh, K.; Wu, S.C.; Murabayashi, M.; Mauchline, I.; Stewart, G.; Stout, T. *Sensors and actuators B* **2000**, 69, 85
- ¹⁰² Sekimoto, S. *Sensors and Actuator, B* **2000**, 66, 142
- ¹⁰³ Heideman, R.G. *Sensors and Actuators B* **1993**, 10, 209
- ¹⁰⁴ Raether, H. *Springer-Verlag: Berlin*, **1988**
- ¹⁰⁵ Ho, J.J. *Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering* **2001**, 4416, 320
- ¹⁰⁶ Benson, A. *Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering* **1999**, 3535, 185
- ¹⁰⁷ Lee K.H. *Sensors and Actuators B* **2000**, 69, 96
- ¹⁰⁸ Woo Lee, S.; Tsai, P.P.; Chen, H. *Sensors and actuators B* **2000**, 67, 122
- ¹⁰⁹ Barsan, N.; Schweizer-Berberich, M. Gopel, W. *J Anal Chem* **1999**, 365, 287
- ¹¹⁰ Green, M.; Hussain, Z. *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 7788
- ¹¹¹ Hsieh, H.L.; Quirk R.P. *Anionic polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc. **1996**, New York
- ¹¹² Τσοούρκα, Π.; *Χημεία και τεχνολογία των πολυμερών*, Εκδόσεις Παρατηρητής **1985**, Θεσσαλονίκη
- ¹¹³ Anvir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956
- ¹¹⁴ Lev, O. *Analysis* **1992**, 20, 543

- ¹¹⁵ Ferrara, M. C.; Mirengi, L.; Mevoli, A.; Tapfer, L. *Nanotechnology* **2008**, 19, 365706
- ¹¹⁶ Daniel, M.C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293
- ¹¹⁷ Ferrara, M.C.; Blasi, C. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 1490
- ¹¹⁸ Fan, H.Y.; Zhou, Y.Q.; Lopez, G.P. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 728
- ¹¹⁹ Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*, Wiley-Interscience **1976**, New York
- ¹²⁰ Chu, B. *Laser Light Scattering*, Academic Press **1974**, New York
- ¹²¹ Χατζηχρηστίδης, Ν.; Βύρας, Κ.; Ιατρού, Ε.; Πίσπας, Σ.; Πιτσικάλης, Μ.; Πίσσης, Π. *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”*, **1998**, Αθήνα
- ¹²² Koppel, D.E. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814
- ¹²³ Brown, J.C.; Pusey, P. N. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1974**, 7, L31
- ¹²⁴ Hunter, R.J. *Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications*, Academic Press **1981**
- ¹²⁵ Χατζηιωάννου, Θ.Π.; Κουμπάρης, Μ.Α. *Ενόργανη Ανάλυση*, Εκδόσεις Δ. Μαυρομμάτη **2000**, Αθήνα
- ¹²⁶ Καμίτσος, Ε.Ι. *Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”* **2002**, Αθήνα
- ¹²⁷ Williams, D.; Carter, C. *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press **1996**, New York
- ¹²⁸ Nuzzo, R.G.; Dubois, L.H.; Allara, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 558-569
- ¹²⁹ Arnold, R.; Azzam, W.; Terfort, A.; Wöll, C. *Langmuir* **2002**, 18, 3980-3992
- ¹³⁰ Smith, E.L.; Alves, C.A.; Anderegg, J.W.; Porter, M.D. *Langmuir* **1992**, 8, 2707-2714
- ¹³¹ Eustis, S.; El-Sayed, M.A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 209-217
- ¹³² Boyes, S.G.; Akgun, B.; Brittain, W.J.; Foster, M.D. *Macromolecules* **2003**, 36, 9539-9548
- ¹³³ Lu, J. Q.; Yi, S. S. *Langmuir*, **2006**, 22, 3951-3954
- ¹³⁴ Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L.; Seregina, M. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000
- ¹³⁵ Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9533

-
- ¹³⁶ Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 12974
- ¹³⁷ Liu, J.; Raveendran, P.; Shervani, Z.; Ikushima, Y.; Hakuta, Y. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1854-1860
- ¹³⁸ Hadjichrisitidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211-3234.
- ¹³⁹ Uhrig, D.; Mays, J.W. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2005**, 43, 6179-6222.
- ¹⁴⁰ Pispas, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 606-613.
- ¹⁴¹ Meristoudi, A.; Pispas, S.; Vainos, N. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2008**, 15, 1515-1524.
- ¹⁴² Sun, X.; Jiang, X.; Dong, S.; Wang, E. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 1024.
- ¹⁴³ Chen, X.; An, Y.; Zhao, D.; He, Z.; Cheng, J.; Shi, L. *Langmuir* **2008**, 15, 8198-8204.
- ¹⁴⁴ Kim, K.; Bong Lee, H.; Won Lee, J.; Kun Park, H.; Soo Shin, K. *Langmuir* **2008**, 14, 7178-7183.
- ¹⁴⁵ Pispas, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 509-520
- ¹⁴⁶ Radeva T. (Ed) "Physical Chemistry of Polyelectrolytes" Marcel & Dekker Inc., New York, **2001**.
- ¹⁴⁷ Mill, G.; Longenbeger, L. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, No2, 475-478.
- ¹⁴⁸ Mountrichas, G.; Pispas, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 5790-5799.
- ¹⁴⁹ Oishi, M.; Hayashi, H.; Uno, T.; Ishi, T.; Iijima, M.; Nagasaki, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1176-1182
- ¹⁵⁰ Thomas, S.; Nair, S.K.; Jamal, E.M.A.; Al-Harthi, S.H.; Varma, M.R.; Anantharaman, M.R. *Nanotechnology* **2008**, 19, 075710
- ¹⁵¹ Kim, T.G.; Kim, Y.W.; Park, B. *J Mater. Res.* **2004**, 19, 1400
- ¹⁵² Heard, S.M.; Grieser, F.; Barraclough, C.G.; Sanders, J.V. *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 93, 545
- ¹⁵³ Breitscheidel B.; Zieder, J.; Schubert, U. *Chem. Mater.* **1991**, 3, 559
- ¹⁵⁴ Bond, G.C. *Catal. Today* **2002**, 72, 5-9
- ¹⁵⁵ Tsujino, T.; Kawazu, M.; Maeda, K. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 852
- ¹⁵⁶ Ho, P.P.; Alfano, R.R. *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 2170

-
- ¹⁵⁷ Mayer, G.; Gires, F. *Acad. Sci.* **1963**, 258, 2039
- ¹⁵⁸ Maker, D.; Terhune, R.W.; Savage, C.W. *Phys. Rev. Lett.* **1964**, 12, 507
- ¹⁵⁹ Couris, S.; Koudoumas, E.; Ruth, A.A.; Leach, S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1995**, 28, 4537
- ¹⁶⁰ Sheik-Bahae, M.; Said, A.; Wei, T.; Hagan, D.; Stryland, E.V. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, 26, 760
- ¹⁶¹ Iliopoulos, K.; Athanasiou, D.; Couris, S.; Meristoudi, A.; Vainos, N. A.; Pispas, S. *Phys. Status Solidi* **2008**, 205, 2635
- ¹⁶² Meristoudi, A.; Athanasekos, L.; Vasileiadis, M.; Pispas, S. Mousdis, G.; Karoutsos, E.; Alexandropoulos, D.; Du, H.; Tsigara, A.; Kibasi, K.; Perrone, A.; Vainos, N.A. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2009**, 11, 034005
- ¹⁶³ Huang, X.; Jain, P.K.; El-Sayed, I.H.; El-Sayed, M.A. *Nanomedicine* **2007**, 2, 681-693
- ¹⁶⁴ Ghosh, P.S.; Kim, C.; Han, G.; Forbes, N.S.; Rotello, V.M. *ACS Nano* **2008**, 2, 2213-2218
- ¹⁶⁵ Ravi, J.; Tantra, R.; Knight, A. *NPL Report DQL/AS/023* **2005**
- ¹⁶⁶ Raveda, T. (Ed) “*Physical Chemistry of Polyelectrolytes*” Marcel & Dekker Inc., New York, **2001**
- ¹⁶⁷ Hobbs, S.K.; Monsky, W.L.; Yuan, F.; Roberts, W.G.; Griffith, L.; Torchilin, V.P.; Jain, R.K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, 95, 4607-4612
- ¹⁶⁸ Mozafari, M.R.; Reed, C.J.; Rostron, C. *Micron* **2007**, 38, 787-795
- ¹⁶⁹ Mansouri, S.; Cuie, Y.; Winnik, F.; Shi, Q.; Lavine, P.; Benderbour, M.; Beaumont, E.; Fernandes, J. C. *Biomaterials* **2006**, 27, 2060-2065
- ¹⁷⁰ Raschke, G.; Kowarik, S.; Franzl, T.; Sonnichsen, C.; Klar, T. A.; Feldmann, J.; Nichtl, A. Kurzinger, K. *Nano Lett.* **2003**, 3, 935-938