

Czene Szabolcs

Gyémánt nanorészecskék felületmódosítása és tulajdonságaik vizsgálata



HUN
REN



Témavezető:
Dr. Gali Ádám, kutatóprofesszor

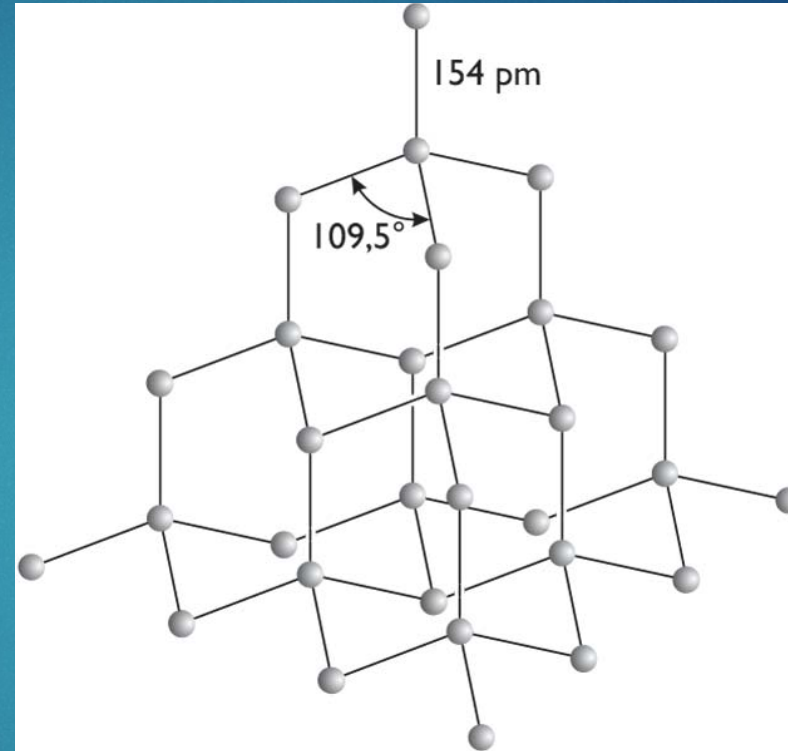
Konzulens
Dr. Beke Dávid, tudományos munkatárs

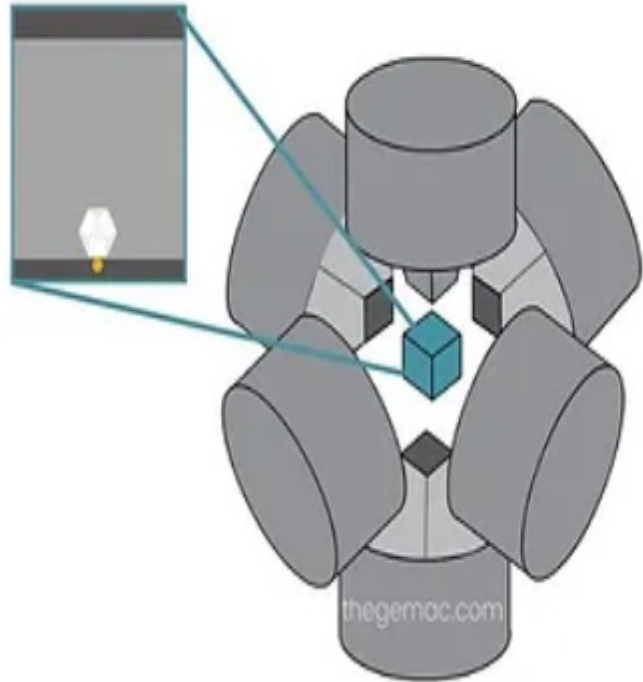
Wigner Fizikai Kutatóközpont

- Gyémánt jellemzése
- Nanorészecskék (NPs) előállítása
- A nanorészecskék bemutatása
- Motiváció és célkitűzés
- A felületmódosítás végrehajtása
- Szerkezet és optikai vizsgálat
- Összefoglaló és jövőbeli tervek

Gyémánt jellemzése

- rendkívüli keménység
- széles tiltottsáv
- jó hővezetés
- kémiaailag inert, biokompatibilis





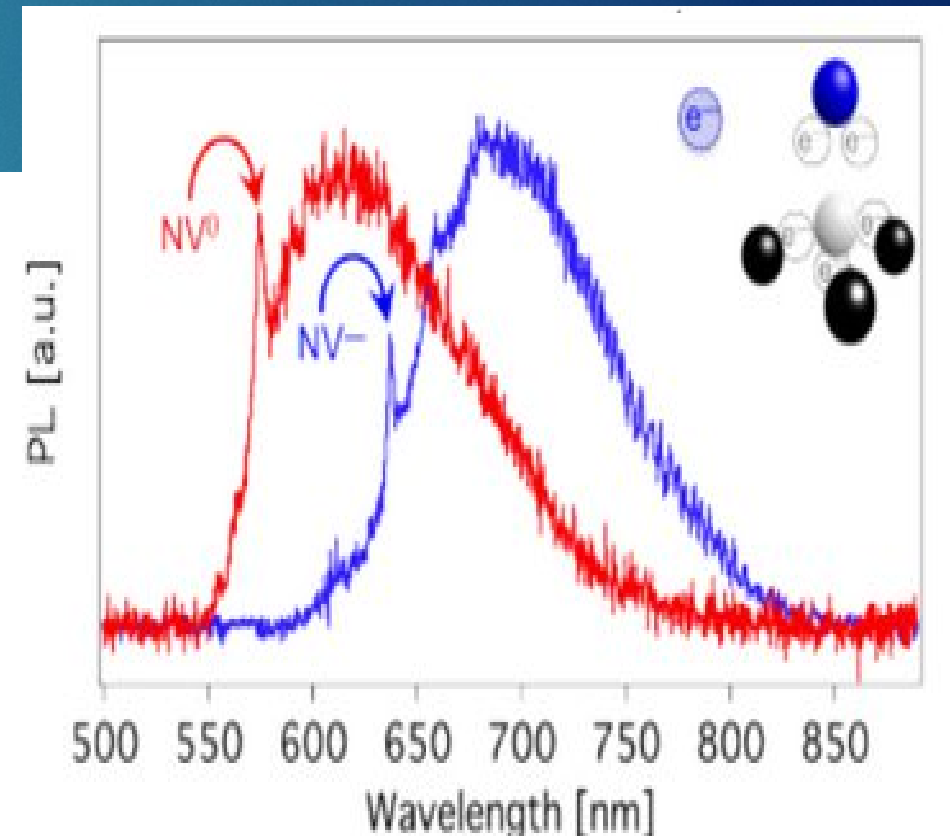
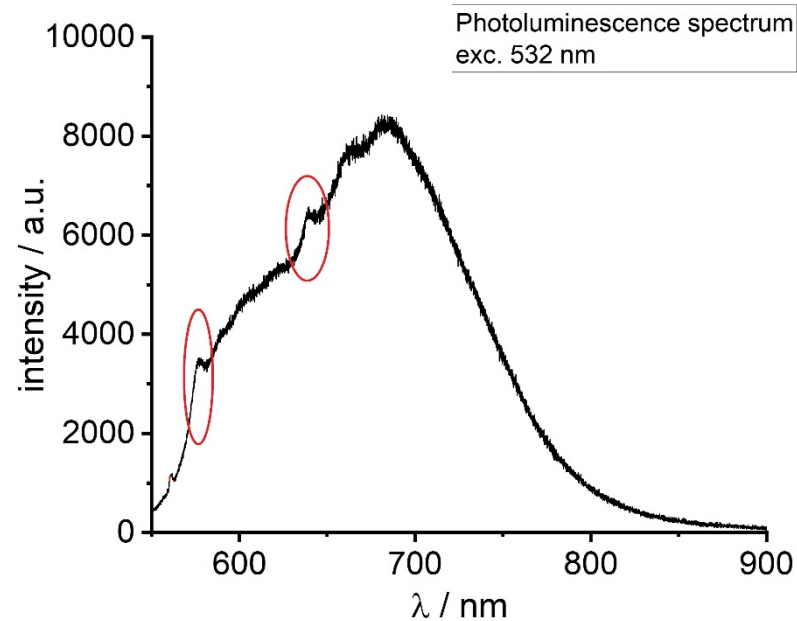
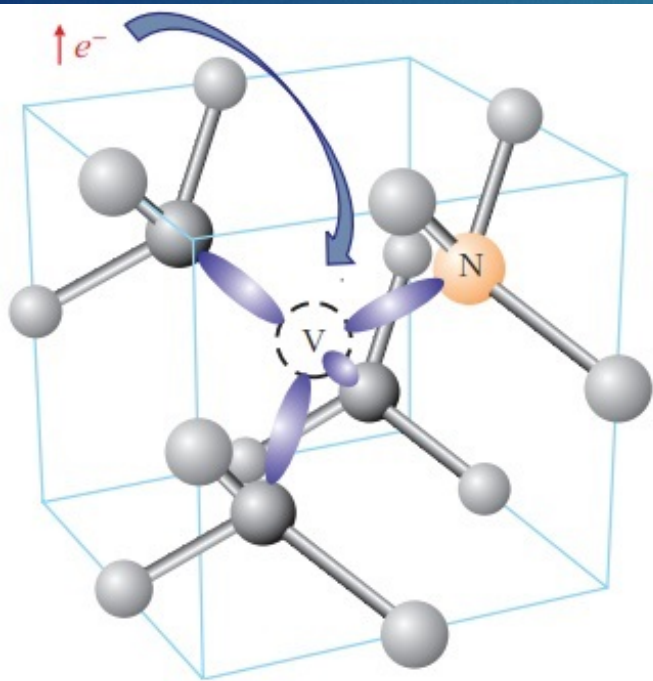
High Pressure, High Temperature
HPHT

- hasonló körülmények, mint a Föld mélyén
- akár mikroméretű kristályok is
- nanokristályok előállítása őrléssel
- Tisztítás: tömény $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$

Funckiócs csoportok

- szabálytalan alak, széles méreteloszlás
- centrifugálás és szűrés a szűkebb méreteloszlású termék kinyerésére

- a felületen különböző funkciócsoportok
- nitrogéntartalom a rácsban hibahely, NV centrum
- részletesen vizsgált töltésállapotok: NV^0 és NV^-
- NV^- mint kvantumbit, vizsgálat optikailag detektált mágneses rezonancia (ODMR)



Motiváció:

- A funkciós csoportok befolyásolják a NPs tulajdonságait (oldhatóság, kolloid stabilitás, optikai tulajdonságok).
- A funkciós csoportok lehetőséget adnak a tulajdonságok változtatására a felület módosításán keresztül.
- Stabil fluoreszcenciájuk van szemben a festékmolekulákkal.

Célok:

- A funkciós csoportok és atomok cseréje F-ra
- Az NV centrum állapotára gyakorolt hatásának vizsgálata, NV^-/NV^0 arány növelése a teljes NV-hez képest
- A reakció végrehajtása több méreten is (40 , 70 , 140 nm Adamas cégtől, HPHT-s gyémántokon)

Fluoro dekarboxilezés XeF₂-al
A reakcióegyenlet:

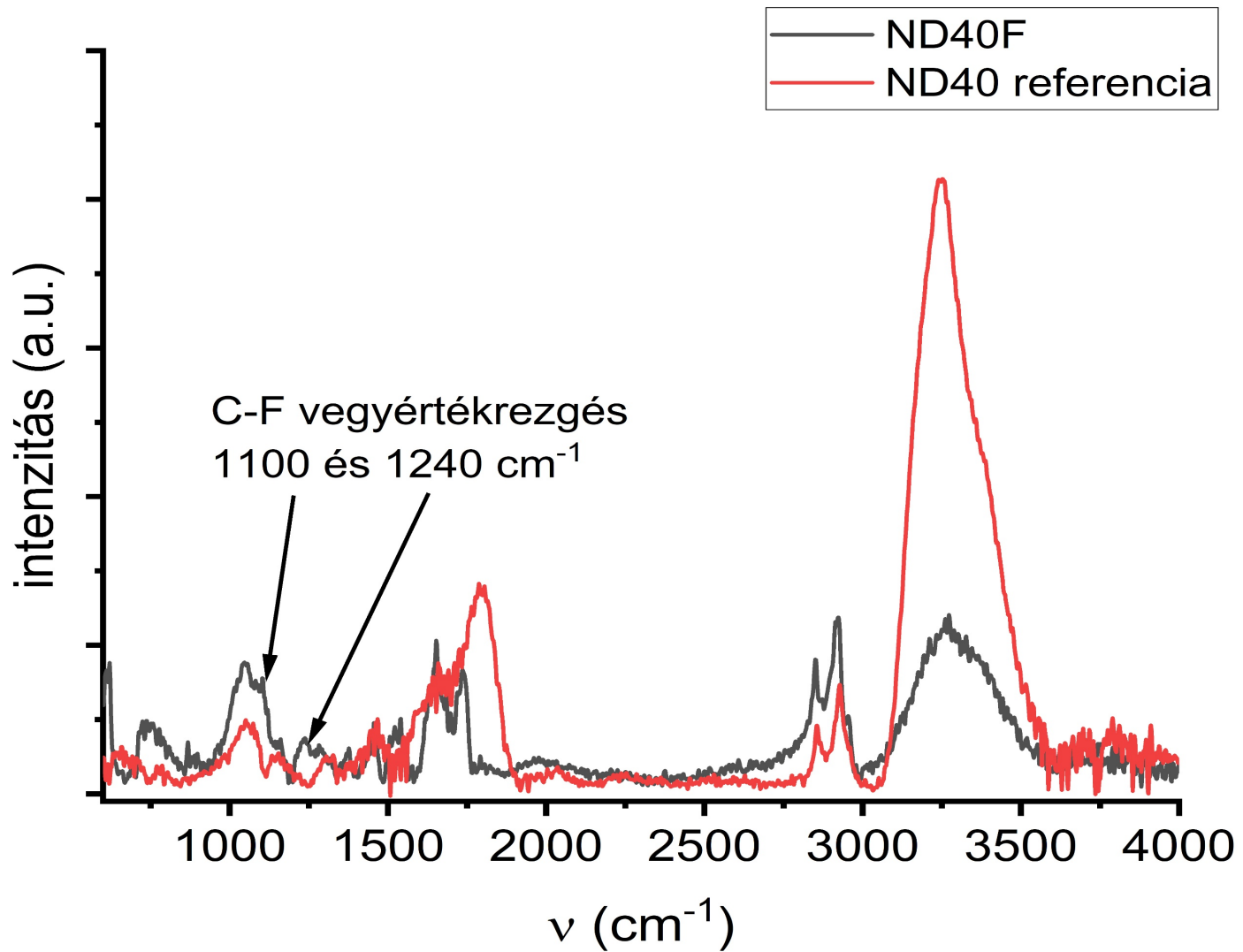


A reakció mechanizmusa teflon edényben:

o

Mechanizmus pyrex üvegben (magas bór tartalmú üveg):

o



F tartalom meghatározás (EDS) és NV centrumok vizsgálata, fotolumineszcencia spektroszkópia (PL)

	EDS, F tartalom (%)	oldószer	edény
első reakció	0	CDCl_3 :DMSO -d6 1:1	PP
második reakció	0,15	CDCl_3 :DMSO -d6 10:1	ugyanaz a PP
harmadik reakció	0,29	CDCl_3	teflon

	NV ⁻ (%)	
méret (nm)	referencia	fluorozás után
40	48	57
70	62	70
140	67	76

- felületmódosítási reakciók végrehajtása **nanogyémánton még nem alkalmazott** XeF₂ használatával
- IR analízis **F megjelenés**
- PL mérésekből meghatároztam az NV⁻-tól származó fluoreszcencia arányát a teljes NV-től származó arányhoz képest, javulás az irodalmi adatokhoz képest, **8/9 %**

Kitekintés

- További fluorozási reakció kidolgozása,

Gali Ádám

Kamarás Katalin

Beke Dávid

Krafcsik Olga

Jegenyés Nikoletta

Czigány Zsolt

Vladimir Verkhovljud

Dúsítósos módszerek az atomspektroszkópiában

Irányított kutatómunka

Nanorészecskék és nanorendszerek szerkezetvizsgálata

NMR spektroszkópia elmélete és méréstechnikája

Beszámolónap

Bioanyagok felületkémiája

Biomolekuláris tömegspektrometria

Irányított kutatómunka

Szilárd anyagok NMR spektroszkópiája

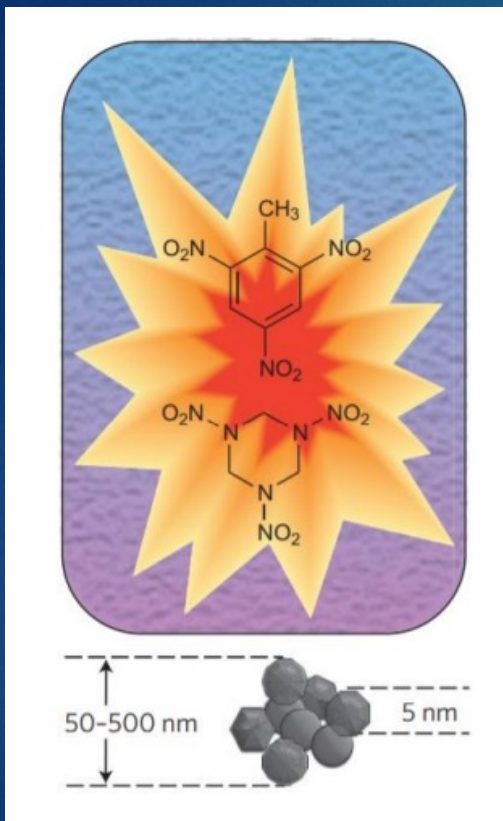
Elméleti Szerves Kémia II

Fizikai szerves kémia

Irányított kutatómunka

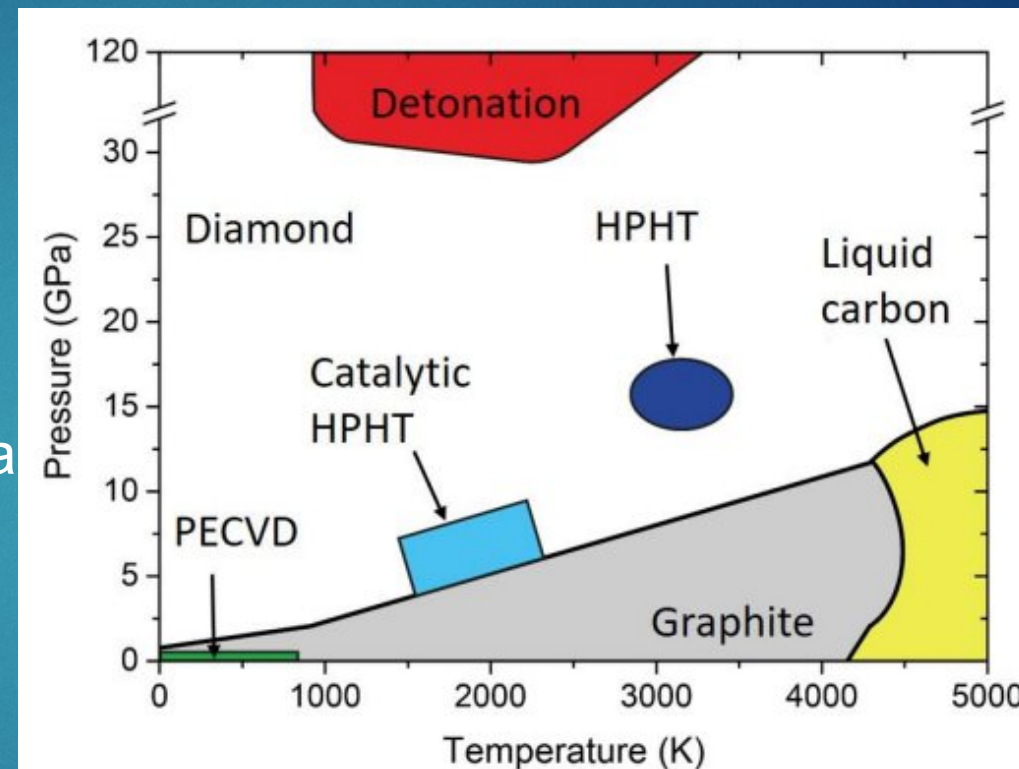
Beszámolónap

Irányított kutatómunka



- Száraz eljárás feltöltés gázzal pl. N₂, CO₂
- Nedves eljárás víz hozzáadásáva

amorf szén, fémszennyezés
a kamra falából



Tisztítás: tömény
HNO₃/H₂SO₄/HClO₄

Spin reflexometry and optical properties of nitrogen color centres in diamond nanoparticles

Nikoletta Jegenyés,¹ Vladimir Verkhovlyuk,¹ Szabolcs Czene,^{2,1}
Attila Csáki,¹ David Beke,^{1,3} Katalin Kamarás,^{1,4} and Adam Gali^{1,3}

¹*Wigner Research Centre for Physics, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary*

²*Doctoral School on Materials Sciences and Technologies,
Óbuda University, Bécsi út 96/b, H-1034 Budapest, Hungary*

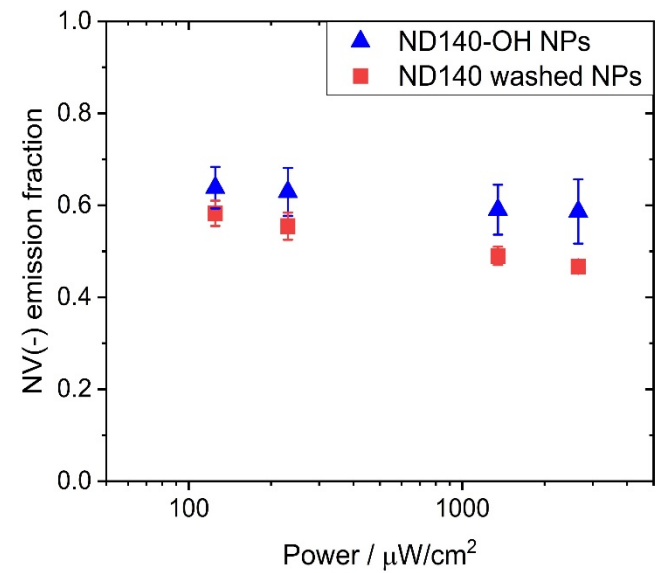
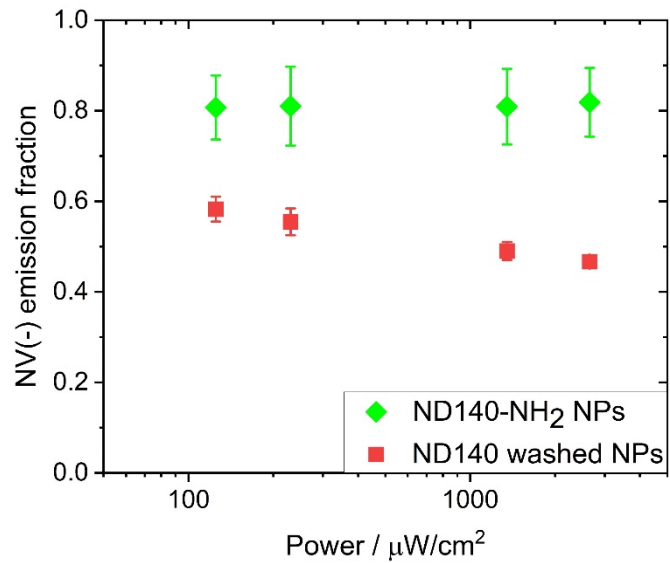
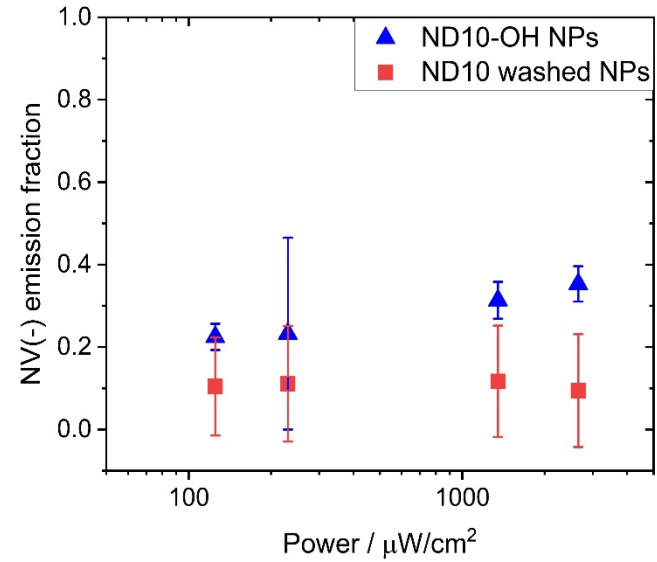
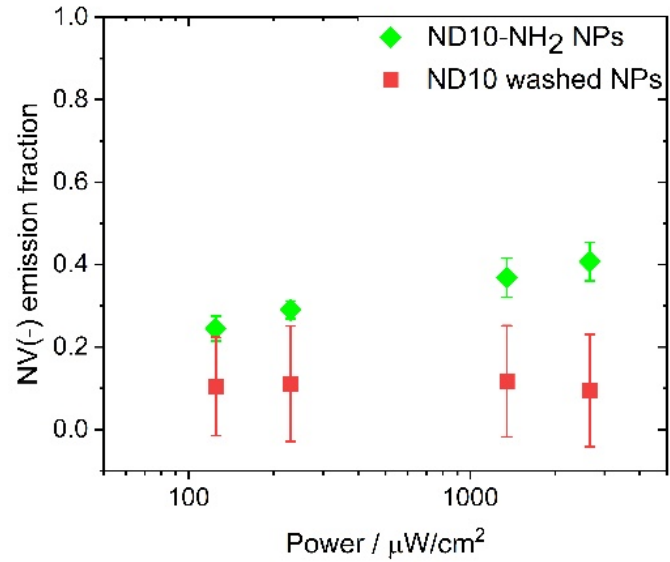
³*Department of Atomic Physics, Institute of Physics,
Budapest University of Technology and Economics,
Műegyetem rakpart 3., H-1111 Budapest, Hungary*

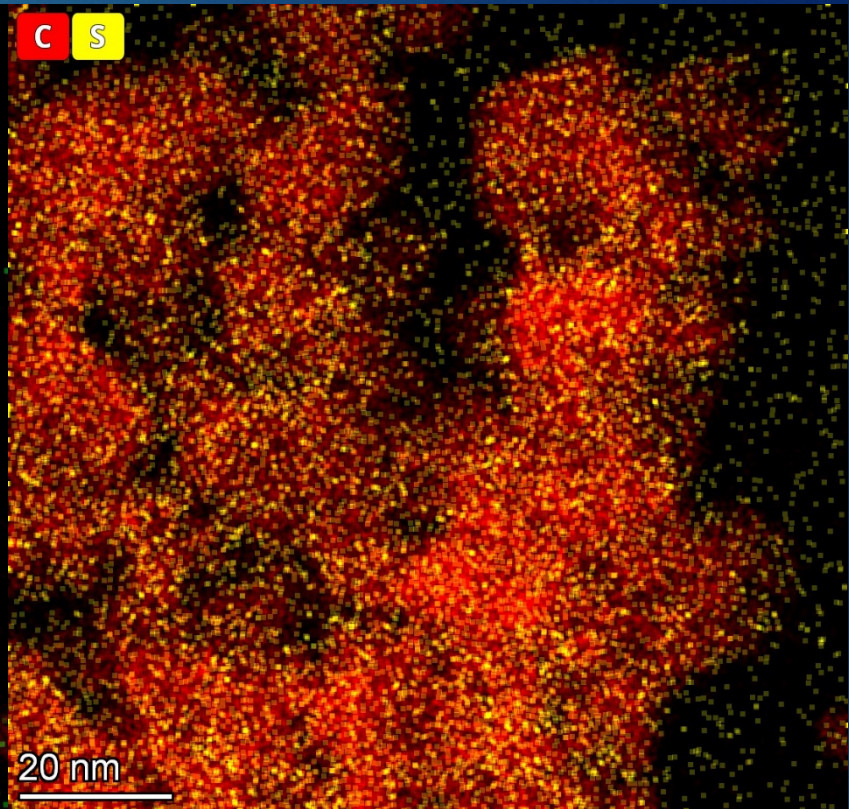
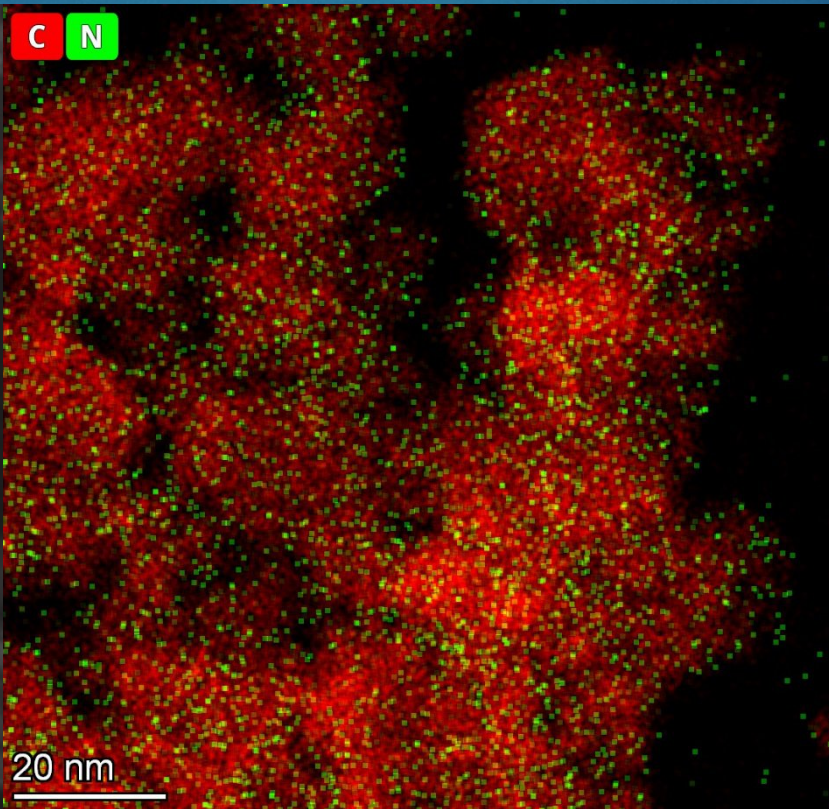
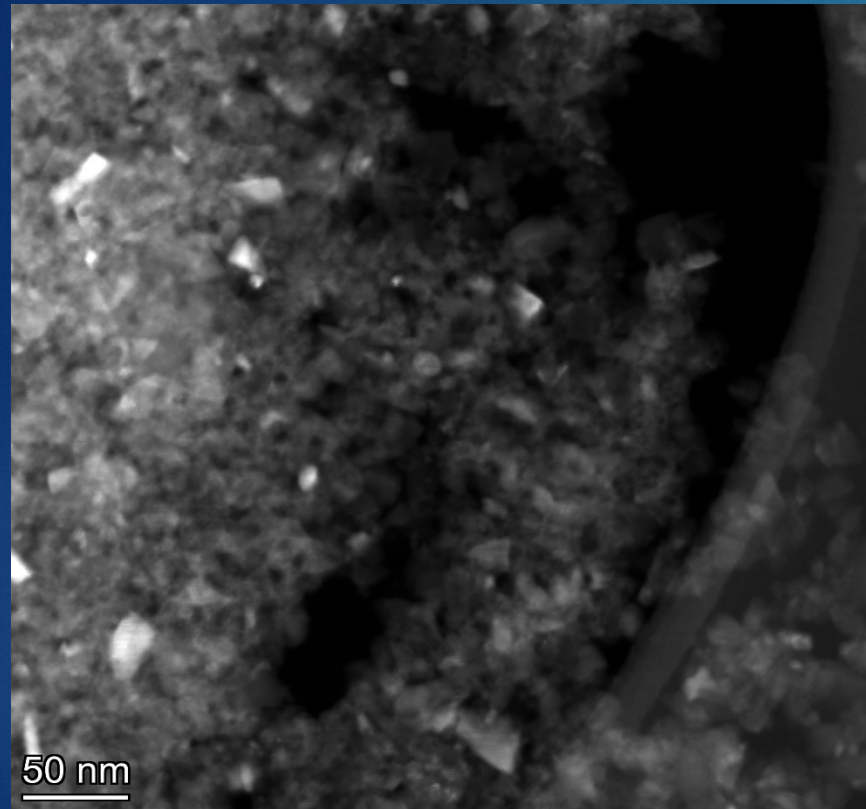
⁴*Institute of Technical Physics and Materials Science,
Centre for Energy Research, P.O. Box 49, H-1525 Budapest, Hungary*

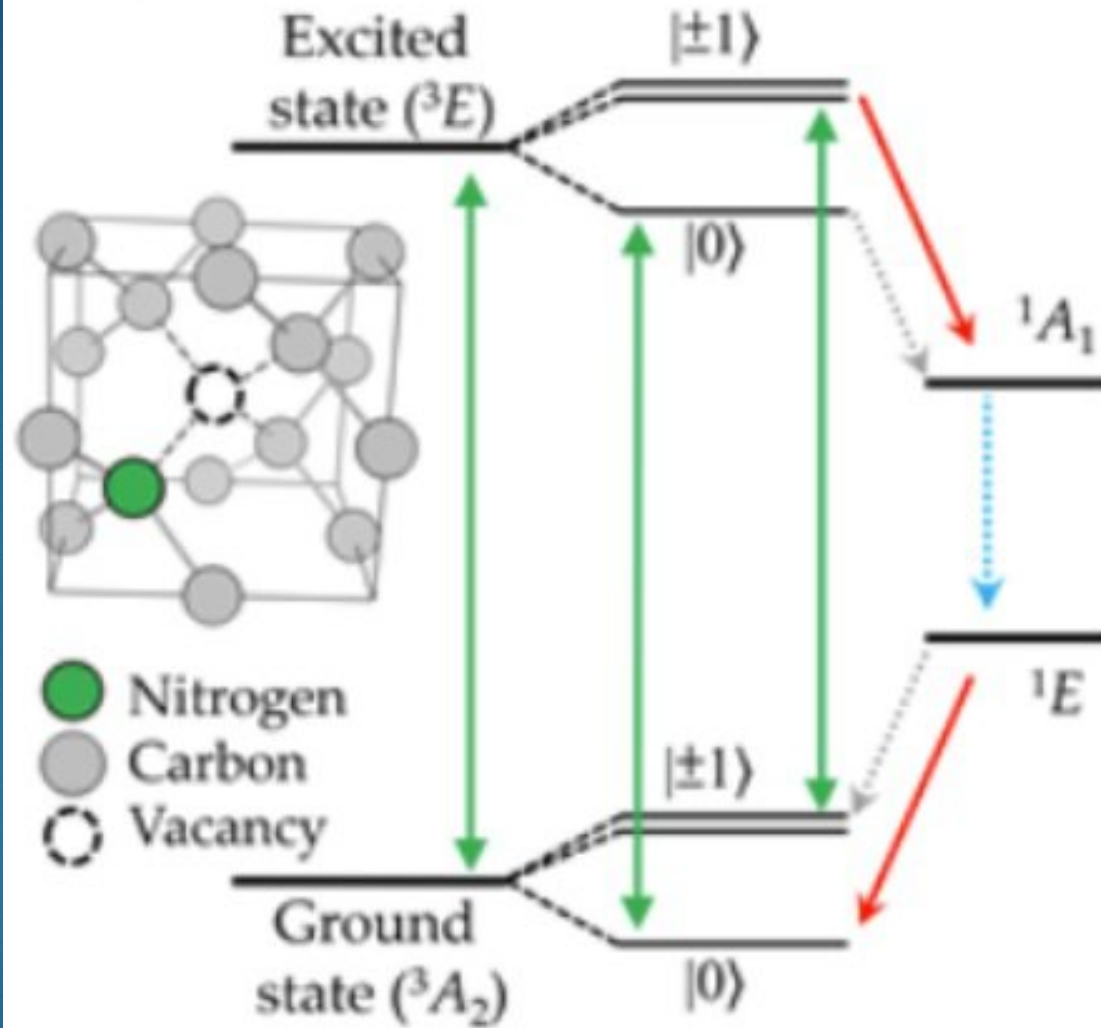
(Dated: November 23, 2023)

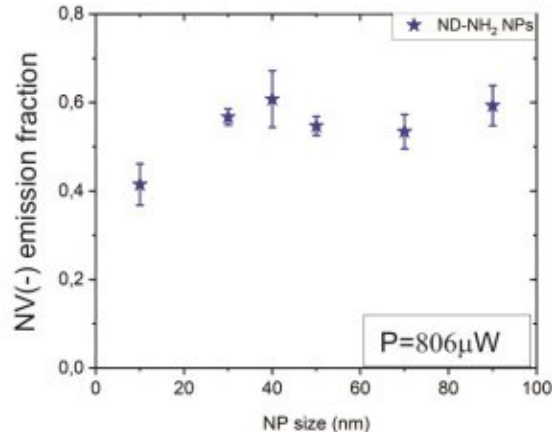
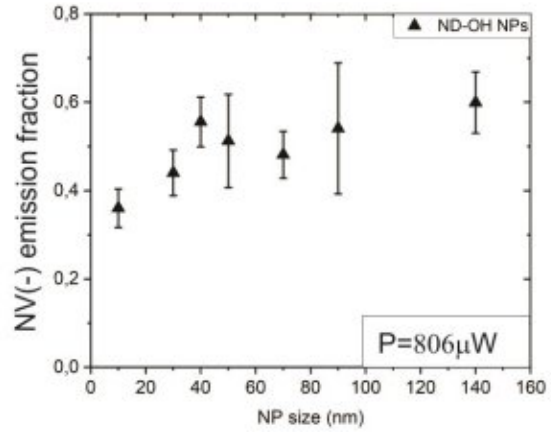
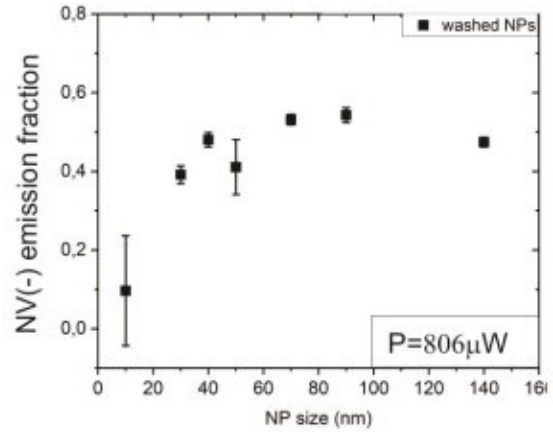
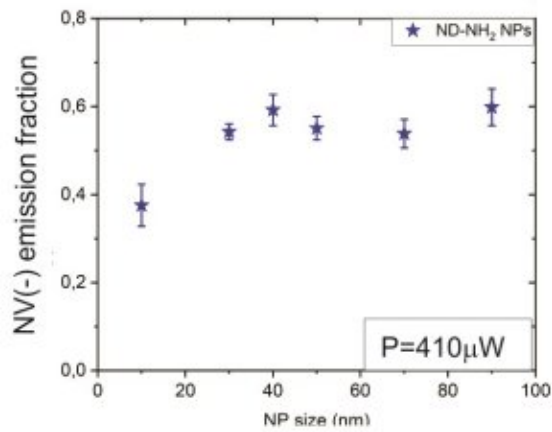
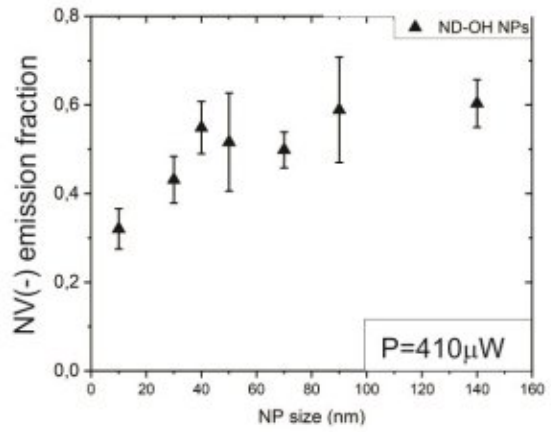
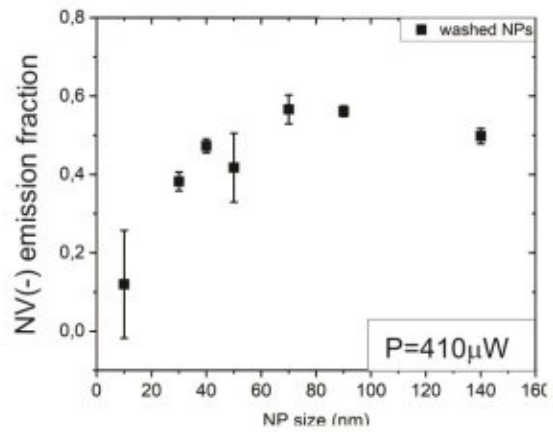
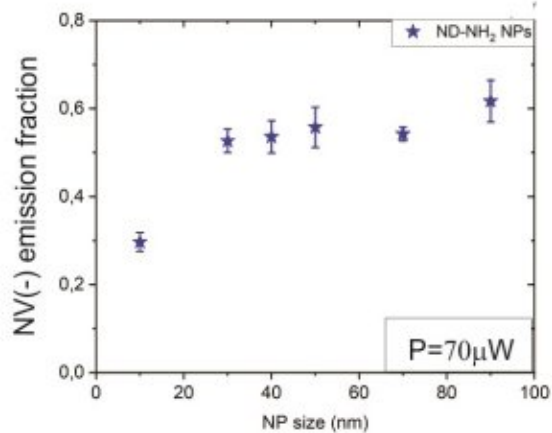
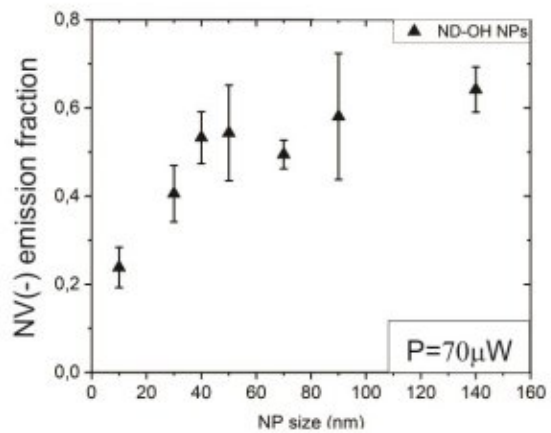
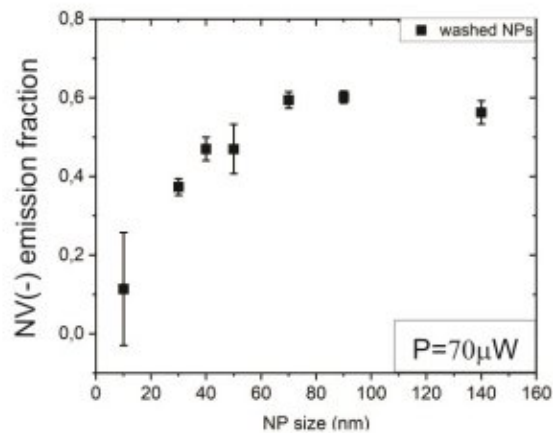
Understanding and controlling of fluorescent nanodiamonds (FND) with optically readout qubits are in the focus of research because they show a high potential for the detection of electric, magnetic fields, temperature and other physico-chemical quantities at the nanoscale, so they are much sought-after in chemistry and biology. Proper functionalization of FNDs is required to apply them as probes in the chemical and biological processes. However, changing the surface of FNDs could affect the properties of qubit sensors. In this work we thoroughly study the basic properties of FNDs with nitrogen-vacancy (NV) center quantum sensors as a function of size and surface termination. In particular, we use high-pressure, high-temperature (HPHT) nanodiamonds as starting material and their surface is then treated to produce $-\text{OH}$ and $-\text{NH}_2$ terminations which can be directly linked to bind proteins and other species to the FNDs. The charge state stability of the NV sensor, its average zero-field splitting parameters in the ground state and its longitudinal spin-relaxation time are monitored upon illumination of these FNDs. We provide a database of these key parameters that could be useful to select the proper FNDs for the target application. We find that stabilization of the NV(-) fraction was achieved by both terminations in the case of $-\text{OH}$ termination from nanoparticles (NPs) size of 50 nm and at $-\text{NH}_2$ from 30 nm independently from the applied excitation laser power. The T_1 longitudinal relaxation rate of the NPs was in the range of 10^4 - 10^5 1/s independently of the termination.

Keywords: diamond nanoparticle, fluorescent nanoparticle, defects in diamond, fluorescence lifetime, FTIR spectroscopy, $-\text{OH}$ termination, $-\text{NH}_2$ termination









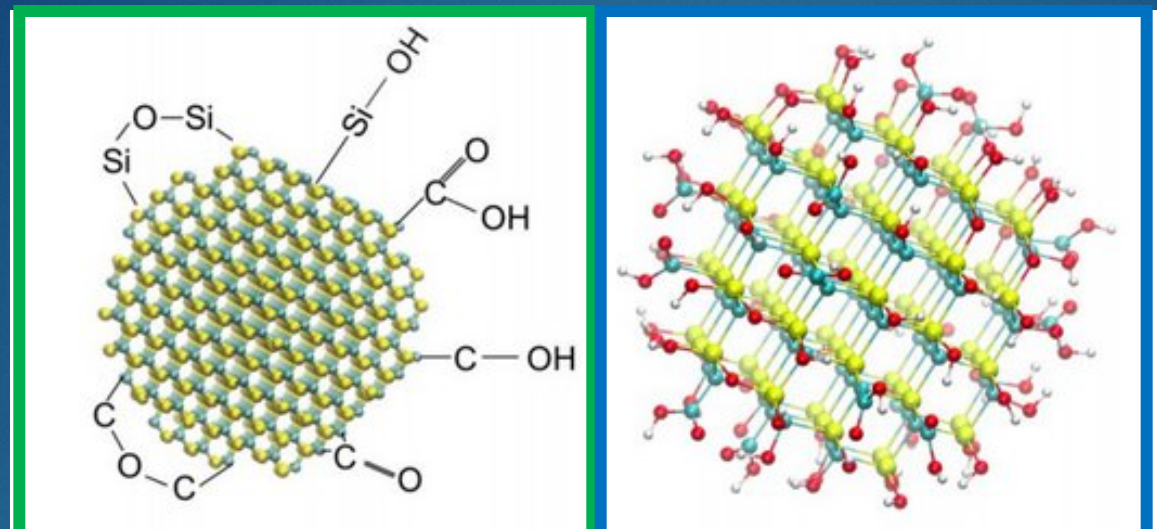
A SiC bemutatása és a nanorészecskék előállítása

A SiC figyelemreméltó tulajdonságai:

- nagy keménység, széles tiltottsávú indirekt félvezető
- nagyfokú inertség pl. tömény savakkal és lúgokkal szemben
- inertsége miatt alkalmas bioszenzor jelöltnek (*in vivo* alkalmazás)



▪ S. E. Sadow, "Silicon carbide biotechnology : a biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications."
Elsevier, 2012



☺ Bal: A kialakult funkciós csoportok a felületen

☺ Jobb: A funkcióscsoportok reprezentációja kalottamoddal (kék-C, sárga-Si, fehér-H Piros-O)

☺ funkcióscsoportok A felület módosítható.

☺ A Si-X csoport természete eltérhet a C-X csoporttól.

(pl. Si-NH₂ hasad erős sav hatására)

Motiváció:

- ☹️ A funkciós csoportok befolyásolják a NPs tulajdonságait (oldhatóság, kolloid stabilitás, optikai tulajdonságok).
- ☹️ A funkciós csoportok lehetőséget adnak a tulajdonságok változtatására a felület módosításán keresztül.

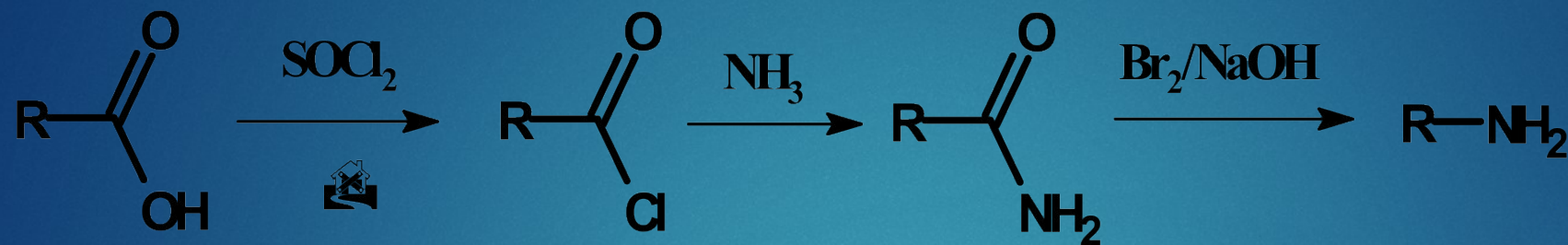
Cél:

- ☹️ Új funkcionalizálási eljárások kidolgozása és a régiek fejlesztése.
 - ☹️ Aminocsoport kialakítása közvetlen a felületen, lehetővé téve a N-terminálisú bioszenzorok fejlesztését.
 - ☹️ Az optikai tulajdonságok vizsgálata.

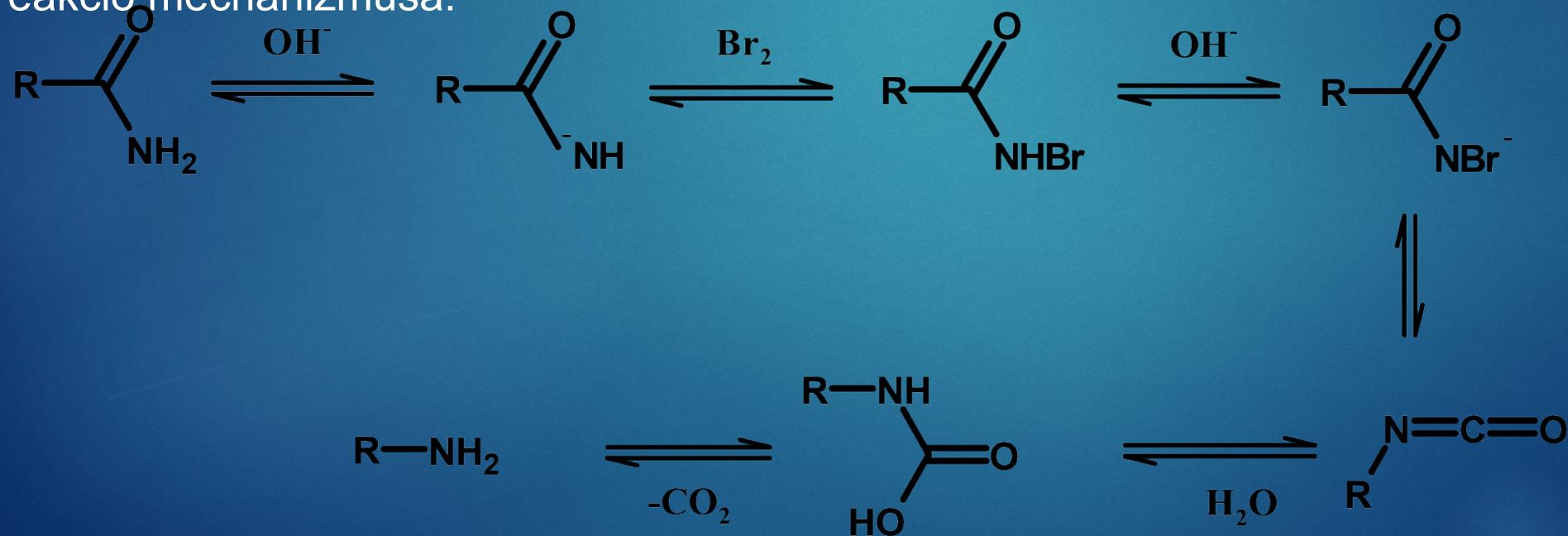
Az aminocsoport kialakítása Hofmann-degradációval

22

A reakcióegyenlet:

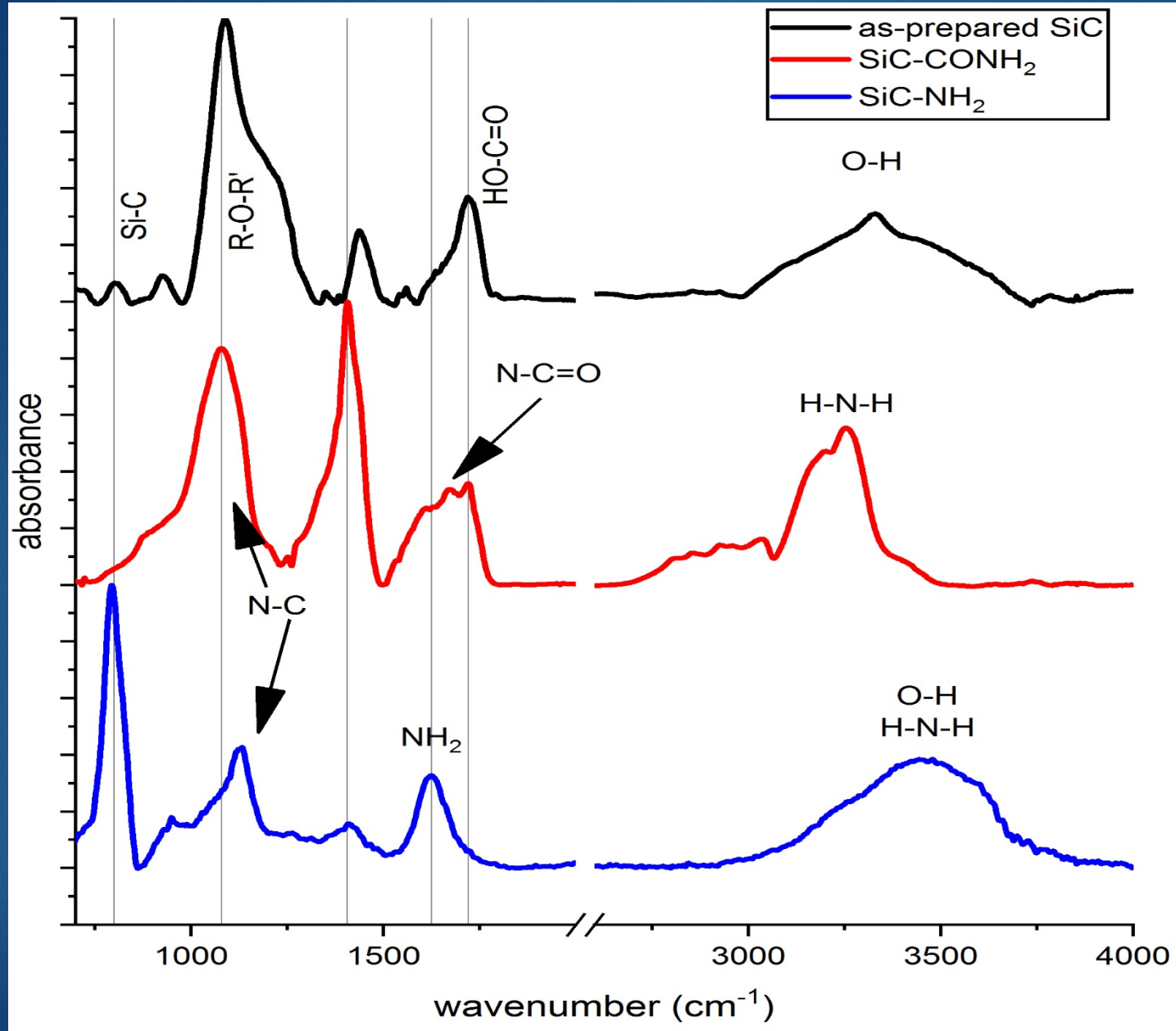


A reakció mechanizmusa:



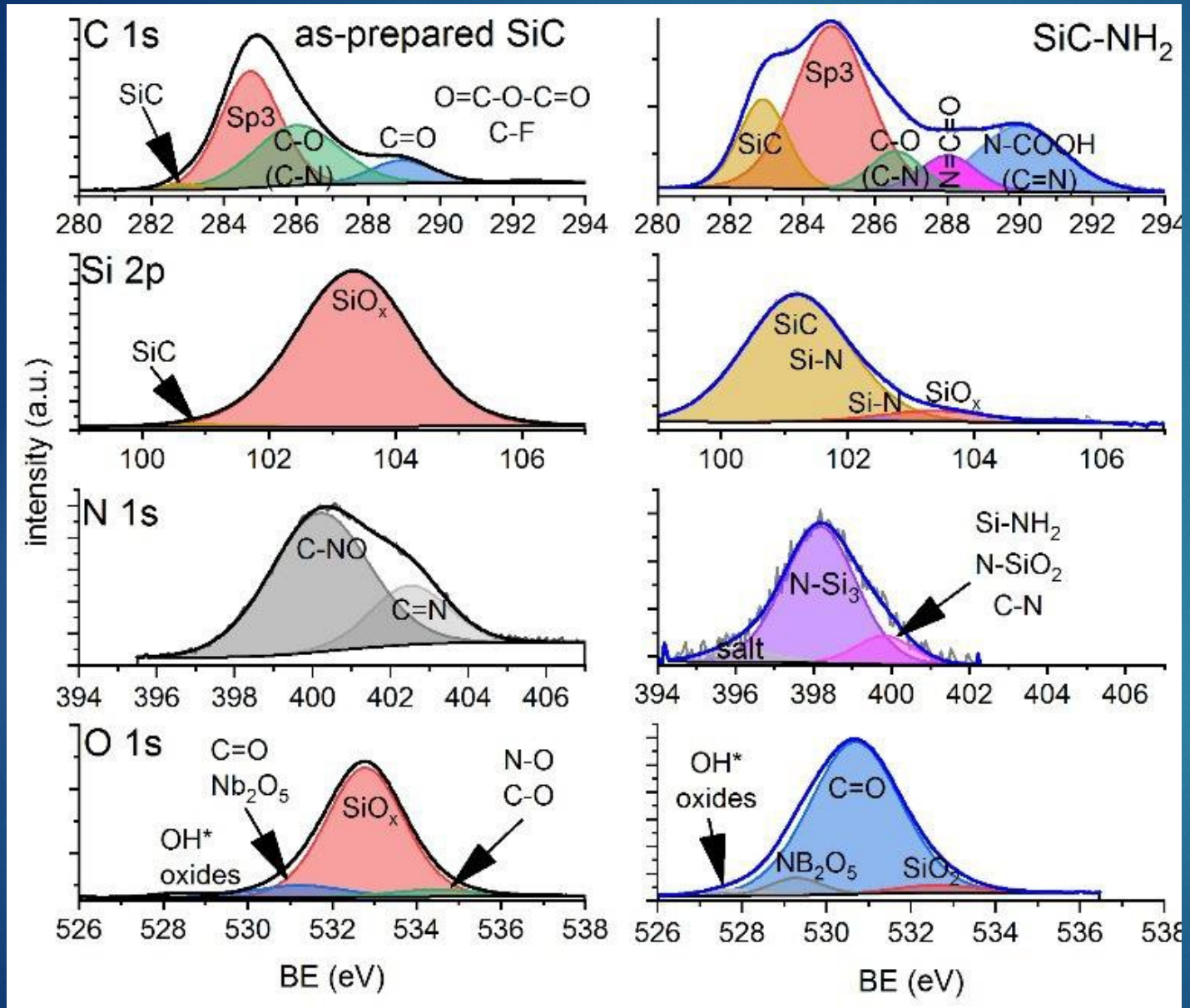
Szerkezetvizsgálat: infravörös spektroszkópia (IR)

23



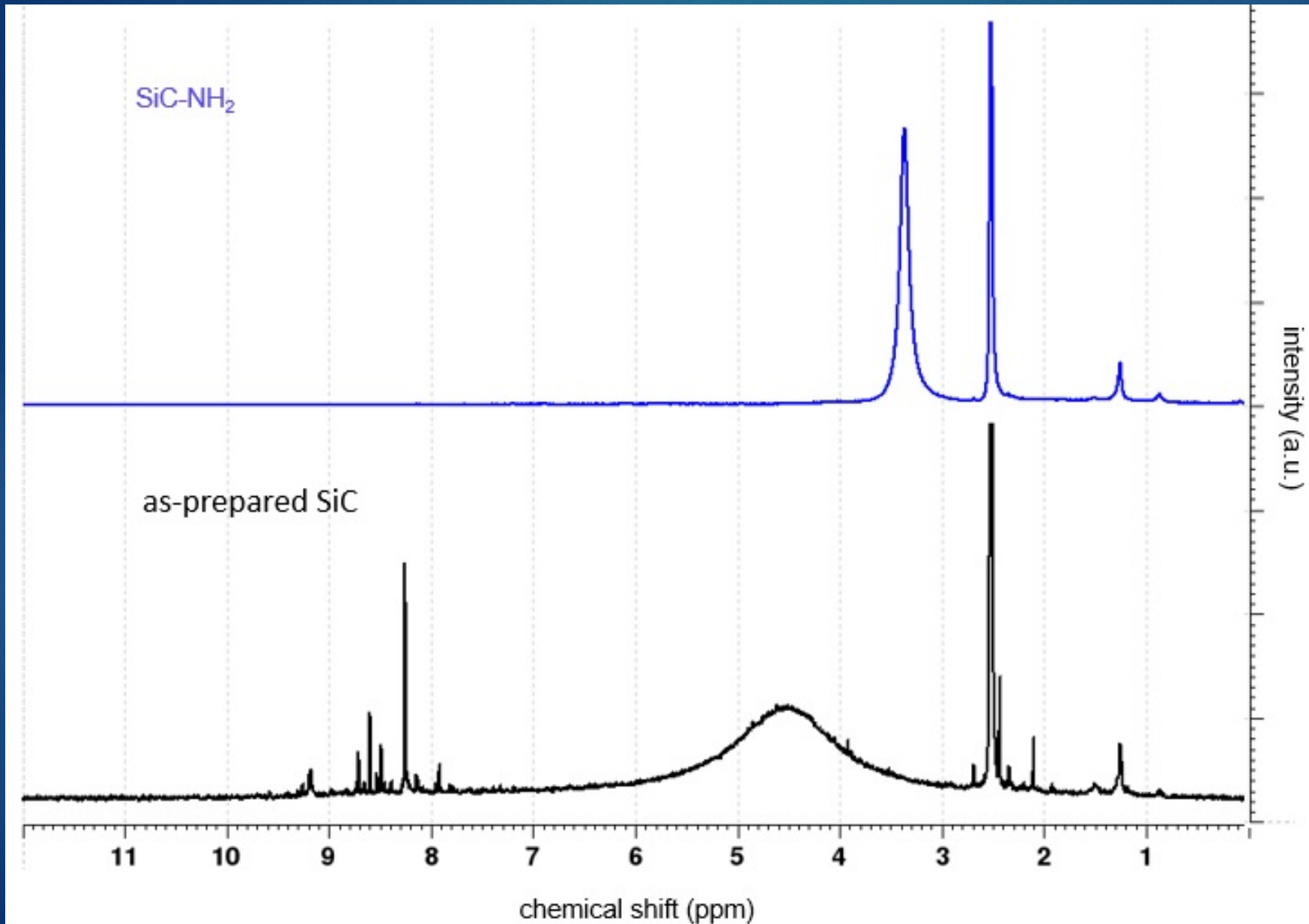
Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

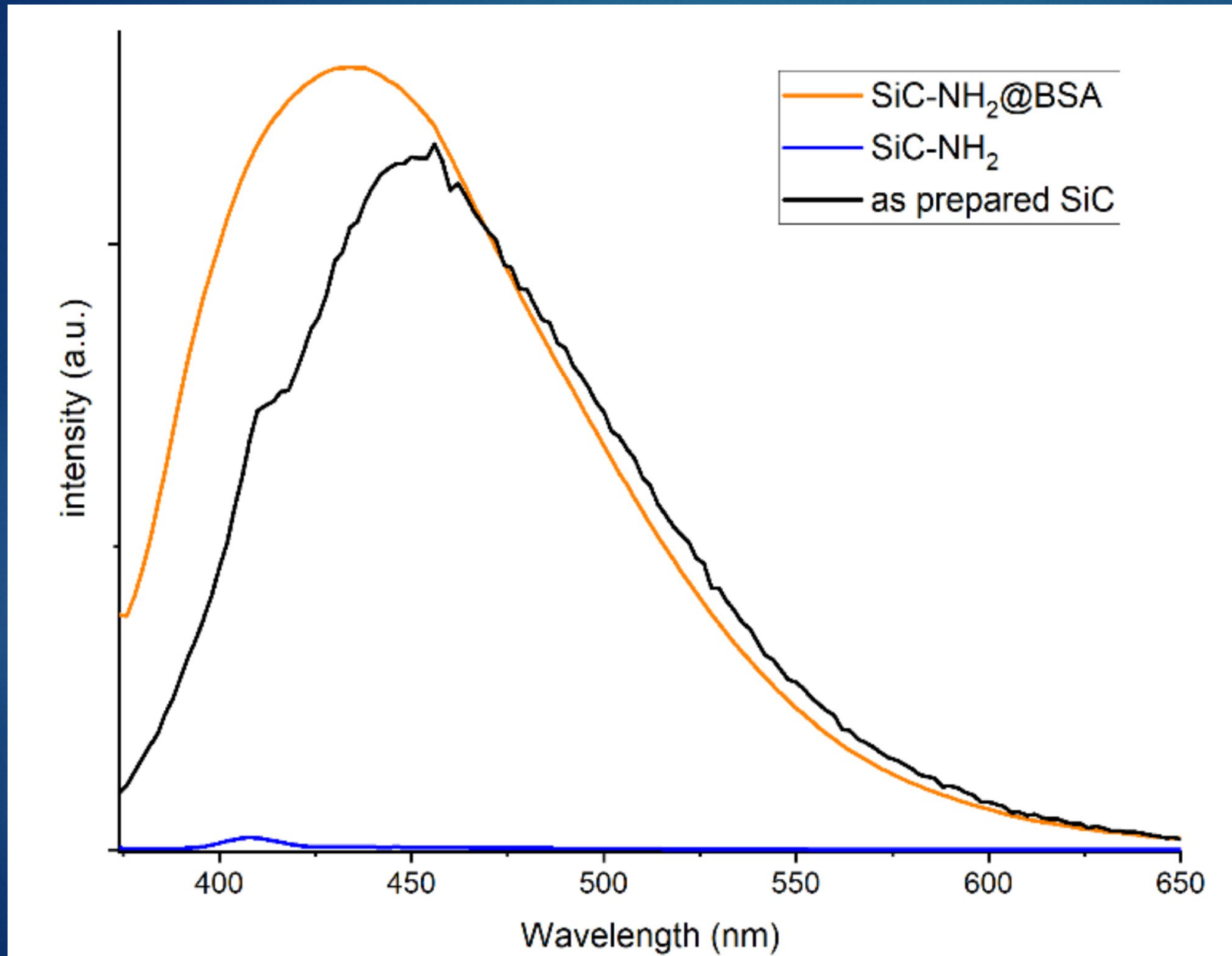
24



Szerkezetvizsgálat: NMR spektroszkópia (^1H -NMR)

25

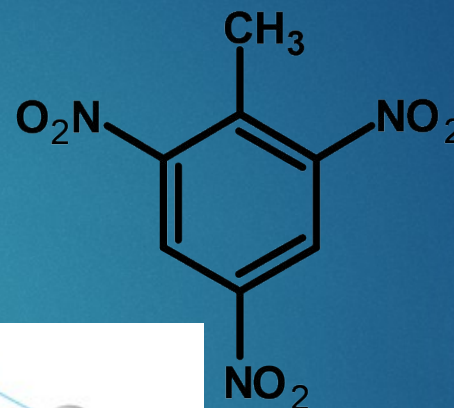
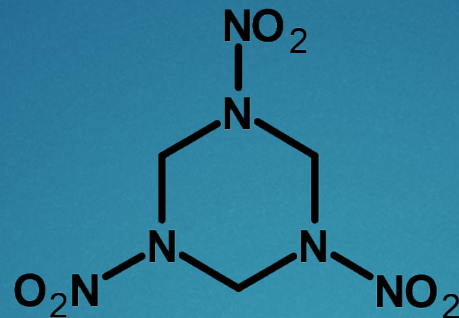
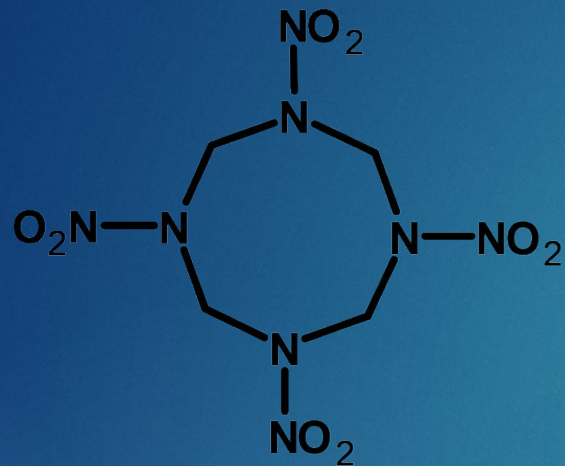




Gyémánt nanorészecskék bemutatása

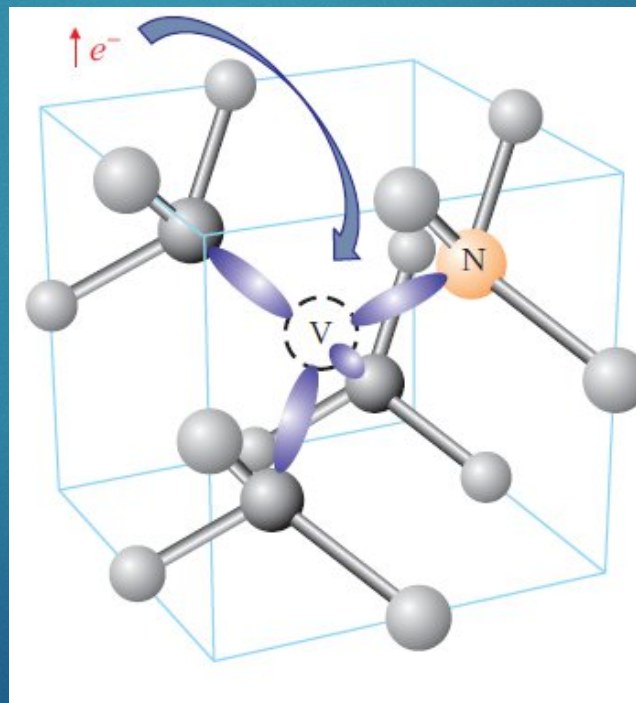
27

☹️ Nitrogén tartalmú szerves vegyületek robbantásával előállíthatók:



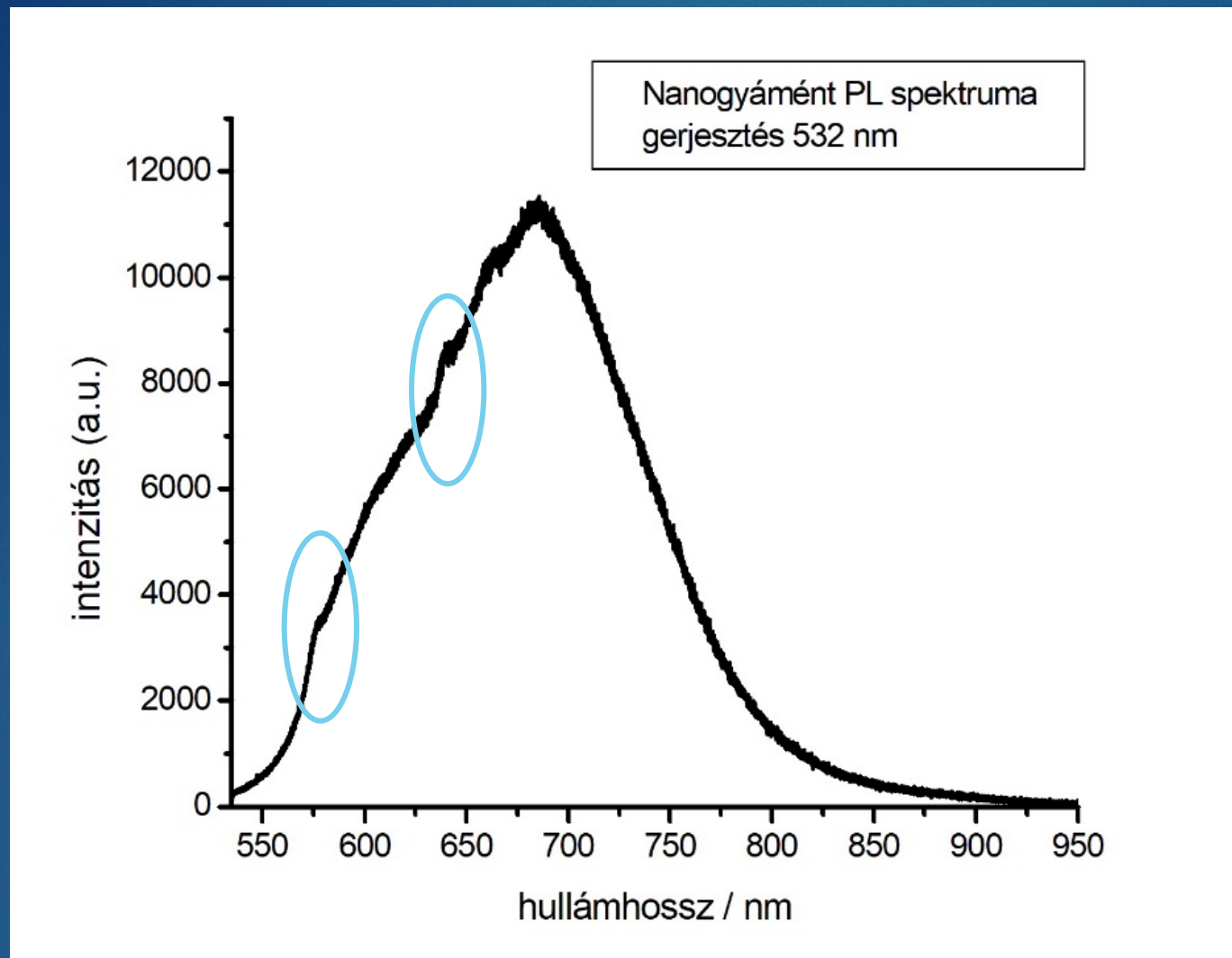
karboxilcsoportok a felületen

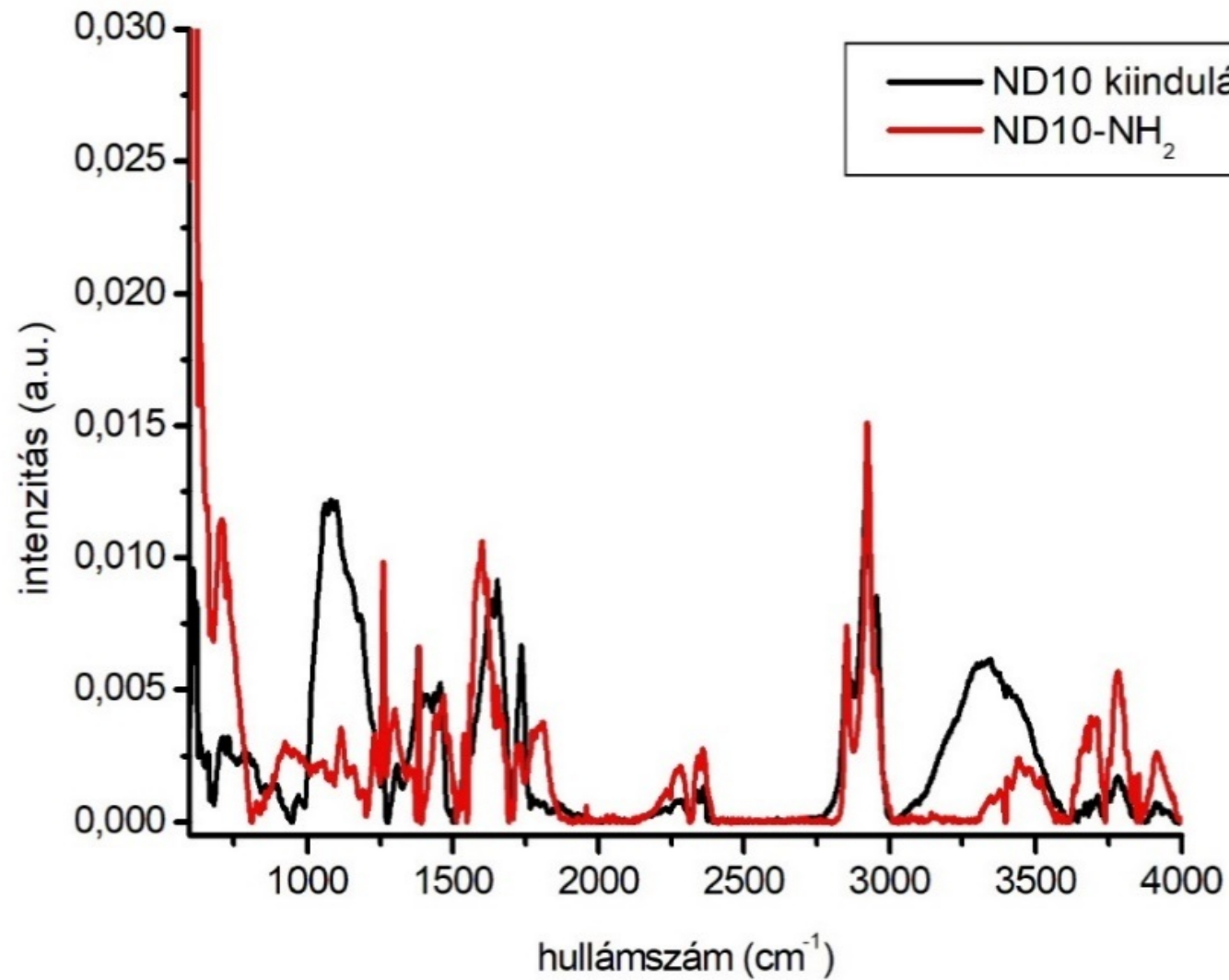
Felületmódosítás lehetősége a SiC-hoz hasonlóan



Nanogyémánt emissziós spektruma (PL)

28





- 📌 3C-SiC nanokristályokat előállítás 4 nm alatti tartományban.
- 📌 Amid intermedier izolálása IR spektroszkópiával.
- 📌 Hofmann-degradáció kivitelezése új módszerként nanokristályokon (gyémánt és SiC)
- 📌 Az NH_2 csoport kialakításának igazolása IR (gyémánt esetén), $^1\text{H-NMR}$ és XPS spektroszkópiával.
- 📌 A PL igazolja, hogy a BSA-SiC konjugátum, hogy a nano SiC jele visszatér a kapcsolás után.

Bioszenzorként
felhasználható!

Kitekintés:

- 📌 reakció kivitelezése nagyobb kristályokon (5-6 nm) felületmódosítás hatásának vizsgálata színcentrumokra
- 📌 kapcsolási reakciók kidolgozása biomolekulákkal, *in vitro kísérletek* kidolgozása
- 📌 fluorozási lépések kidolgozása nanogyémántokon

Dr. Gali Ádám

31

Dr. Beke Dávid

Dr. Jegenyés Nikolett

Dr. Rohonczy János

Dr. Krafcsik Olga

Balogh István

Viszoki Ádám