

Óbudai Egyetem

Doktori (PhD) értekezés  
tézisfüzete



**Komplex nanoszerkezetek tanulmányozása infravörös  
spektroszkópiával**

**Zsolt Szekrényes**

Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

**Témavezető: Prof. Katalin Kamarás**

Wigner Fizikai Kutatóközpont  
Magyar Tudományos Akadémia



Budapest, 2015



---

## A kutatás előzményei

A hidrogénkötések kialakulása és felbomlása olyan lényeges alapfolyamatok, amelyek az élet és a tudomány számos területén jelen vannak. Többek között a hidrogénkötések jelenléte felelős a DNS nukleinsav hélix szerkezetéért, a víz fázisdiagramjáért, de a fehérjék másodlagos és harmadlagos szerkezetéért is. Továbbá, figyelembe véve a hirogénkötések tulajdonságait a szupramolekuláris rendszerek kialakulásában (pl. önszerveződés, molekuláris felismerés), fontos szerepet töltenek be az alulról felfelé történő nanoszerkezetek előállításában [1–3]. Ebből kifolyólag elengedhetetlen azon mikroszkópikus mechanizmusok megértése, amelyek a hidrogénkötések létrejöttéhez és felbomlásához vezetnek. Mivel a hidrogénkötések segítségével létrejött szupramolekuláris rendszerek stabilitása nagyban függ a hőmérséklettől, ezen szerkezetek viselkedése nagyon dinamikus: a hidrogénkötések rövid időintervallum alatt képesek felbomlani és visszaalakulni [4]. Doktori munkám első felében olyan uracil és acetilamino-piridin alapú molekulákat tanulmányoztam, amelyek hidrogénkötések által szupramolekuláris rendszereket alkotnak.

Doktori munkám második része szilíciumkarbid kvantumpöttyök tanulmányozásáról szól. A tömbi szilíciumkarbid egy stabil, kémiailag inert, széles tiltott sávú félvezető amely kiváló tulajdonságokkal rendelkezik (pl. nagy hőállóság, kémiai ellenállóképesség, nagy keménységi fok) [5, 6]. Ugyanakkor a szilíciumkarbid biológiai alkalmazásokban is kiválóan bizonyult biokompatibilis tulajdonságai miatt [7, 8]. A nanotechnológia előretörésével a biológiai kutatásokban előtérbe került olyan kvantumpöttyök előállításának a szükségszerűsége, amelyek azon túl, hogy biokompatibilisek, egy sor további tulajdonsággal is rendelkeznek mint például: fotostabilak, nem toxikusak, méretük 5 nm alatti, meghatározott tartományban mutatnak fotolumineszcenciát, valamint nem villognak. Figyelembe véve a szilíciumkarbid kvantumpöttyök tulajdonságait, ez az anyag az egyik legjobb jelölt a biológiai alkalmazhatóság szempontjából [9]. Ugyancsak az alkalmazhatóság szempontjából fontos, hogy a szilíciumkarbid felületén olyan funkciós csoportok legyenek, amelyek lehetővé teszik a felület további funkcionálisítását. Munkám során ezen tulajdonságokat vizsgáltam felületérzékeny infravörös és fotolumineszcencia spektroszkópiával.

---

## Célkitűzések

A célkitűzések között elsőként szerepelt a partnereink által előállított molekulákból egy infravörös spektrumkönyvtárat készíteni. A következő lépésben uracil alapú molekulákat vizsgáltam különböző módszerekkel abból a célból, hogy feltérképezsem azokat a folyamatokat, amelyek hidrogénkötések felbomlásához vezetnek. Ezeket az eredményeket összevettem elméleti számolások eredményeivel is.

A szilíciumkarbid kvantumpöttyök egyik potenciális alkalmazási területe biológiai kutatásokban van. Kiváló bioinert és biokompatibilis tulajdonságaiak részletes magyarázatához a felületük pontos ismerete elengedhetetlen. Szilíciumkarbid kvantumpöttyök esetében a fő célkitűzésem a kvantumpöttyök felületének a tanulmányozása volt infravörös és fotolumineszcencia spektroszkópiával. A felületi infravörös spektroszkópia segítségével sikerült kimutatni karboxil- és karboxilátcsoportok jelenlétét a kvantumpöttyök felületén, amik lehetővé teszik további funkcionálisításukat a biológiai követelményeknek megfelelően.

## Vizsgálati módszerek

A doktori munkám során a fő vizsgálati módszer az infravörös spektroszkópia volt. A dolgozatomban első részében, annak függvényében, hogy egyedi molekulákat vagy azok aggregált állapotát mértem, különböző mérési módszereket alkalmaztam. Egyedi molekulák mérésekor a különböző molekulák között nincs semmilyen kölcsönhatás. Ezeket a méréseket mátrix izolációs infravörös spektroszkópiával valósítottam meg. Az aggregált állapotban a hidrogénkötések jelentik a fő kölcsönhatást a különböző molekulák között. Ebben az esetben a hagyományos kálium-bromidos pasztillás abszorpciós infravörös spektroszkópiát használtam. Hőmérsékletfüggő mérésekkel a hidrogénkötések stabilitását vizsgáltam.

A szilíciumkarbid felületének a tanulmányozásához felületérzékeny infravörös spektroszkópiát alkalmaztam (gyengített teljes reflexió). Itt is alkalmaztam a hagyományos abszorpciós módszert, amely során a felületen jelen lévő karboxil csoportok savanhidriddé váló átalakulását vizsgáltam magasabb hőmérsékleteken. Kiegészítő spektroszkópiai módszerként a fotolumineszcenciát alkalmaztam, amivel a szilíciumkarbid kvantumpöttyök lumineszkáló tulajdonságait mértem meg.

---

## Új tudományos eredmények

1. A nukleinsavak bázispárjainak egyszerű modellvegyületeiként különböző uracil és acetilamino-piridin alapú molekulákat tanulmányoztam infravörös spektroszkópiával. Kiindulva az alap molekuláris egységekből és tanulmányozva az ezekből hidrogénkötések segítségével létrejövő szupramolekuláris rendszereket, egy infravörös spektrumkönyvtárat készítettem [T1, T2, T3].
2. Uracil alapú molekulákat vizsgáltam mátrix izolációs és konvencionális transzmissziós infravörös spektroszkópiával. Kimutattam a hidrogénkötések jelenlétét az aggregált és az izolált molekulák spektrumainak az összevetésével. Az érintett rezgési sávok hőmérsékletfüggésével ki tudtam mutatni a hidrogénkötések gyengülését, valamint teljes felbomlását. A hőmérséklet növelésével először a dimer állapotok közötti nagy hőfluktuáció termikus egyensúlyt eredményez a különböző dimer konformerek között, majd magasabb hőmérsékleten a hidrogénkötések felbomlanak. Ezek az eredmények megegyeznek az elméleti modell eredményeivel [T2].
3. Uracil alapú lineáris molekulák rendszerét vizsgáltam infravörös spektroszkópiai eljárásokkal. Kimutattam egy hőmérsékletfüggő szerkezeti átalakulást, amely során a molekulák egy magasabb rendezettségű tetrameres szerkezetből egy lineáris láncba rendeződnek át. Három másodrendű kölcsönhatás felelős a molekulák között kialakuló rendezettségért: kettős hidrogénkötések, van der Waals és  $\pi - \pi$  kölcsönhatások határozzák meg a szerkezetet [T3].
4. Infravörös és fotolumineszcencia spektroszkópiai mérésekkel meghatároztam különböző oldatokban (víz, etanol, butanol) diszpergált szilíciumkarbid kvantumpöttyök tulajdonságait. A felület kémiai jellemzése (többek között karboxilcsoportok és karboxilátionok kimutatása) elengedhetetlen a felület további funkcionálásához [T4, T5].
5. Hőmérsékletfüggő infravörös mérésekkel kimutattam, hogy a felületen lévő szomszédos karboxilcsoportok vízkilépéssel átalakulnak savanhidriddé 370 K felett. Hőmérsékletfüggő fotolumineszcencia mérésekkel igazoltam, hogy a szilíciumkarbid kvantumpöttyök emissziója érzékenyen reagál a felület szerkezeti összetételére, valamint a felület-oldószer kölcsönhatásra is [T6].

---

## Az eredmények hasznosítási lehetősége

Annak ellenére, hogy több szupramolekuláris megközelítés is jelen van az irodalomban a különböző önszerveződő rendszerek előállítására, a legjobb tudásom szerint eddig nem valósult meg olyan alkalmazás, amely a mindennapi életben is használható eszközt eredményezett volna. Ugyanakkor a bővülő ismeretek a szupramolekuláris rendszerekről közelebb és közelebb vihetnek az ipari alkalmazásokhoz. A biológiai kutatásokban sikerrel használható kvantumpöttyök esetében is nagy kihívásoknak kell eleget tenni. Itt sincs pontos válasz arra, hogy milyen és melyik kvantumpötty az ideális jelölt. Több potenciális kvantumpötty is jelen van már az irodalomban mint lehetőség. Ilyenek például a nanogyémánt, szén nanoklaszterek, mag-héj típusú kvantumpöttyök valamint szilíciumkarbid kvantumpöttyök. Ezek közül melyik rendszer lesz az, amelyik termékben is használható lesz? Remélhetőleg a helyes válasz a szilíciumkarbid kvantumpöttyök.

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [T1] L. Piot, C. A. Palma, A. Llanes-Pallas, Zs. Szekrényes, K. Kamarás, M. Prato, D. Bonifazi and P. Samorì, Selective formation of bi-component arrays through H-bonding of multivalent molecular modules, *Adv. Funct. Mater.*, 19:1207, 2009 (cover page).
- [T2] Zs. Szekrényes, K. Kamarás, G. Tarczay, A. Llanes-Pallas, T. Marangoni, M. Prato, D. Bonifazi, J. Bjork, F. Hanke, M. Persson, Melting of Hydrogen Bonds in Uracil Derivatives Probed by Infrared Spectroscopy and ab Initio Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem. B*, 116:4626, 2012.
- [T3] Zs. Szekrényes, K. Kamarás, P. Nagy, G. Tarczay, A. Llanes-Pallas, L. Maggini, M. Prato, D. Bonifazi, Direction-dependent secondary bonds and their stepwise melting in a uracil-based molecular crystal studied by infrared spectroscopy and theoretical modeling, *under submission*.
- [T4] D. Beke, Zs. Szekrényes, I. Balogh, M. Veres, É. Fazakas, L. K. Varga, K. Kamarás, Zs. Czigány, and A. Gali, Characterization of luminescent silicon carbide nanocrystals prepared by reactive bonding and subsequent wet chemical etching, *App. Phys. Lett.* 99:213108, 2011.

- 
- [T5] D. Beke, Zs. Szekrényes, I. Balogh, Zs. Czigány, K. Kamarás, A. Gali, Preparation of small silicon carbide quantum dots by wet chemical etching, *J. Mater. Res.*, 28:44, 2013.
- [T6] Zs. Szekrényes, B. Somogyi, D. Beke, Gy. Károlyházy, I. Balogh, K. Kamarás, and A. Gali, Chemical transformation of carboxyl groups on the surface of silicon carbide quantum dots, *J. Phys. Chem. C*, 118:19995, 2014.

## További tudományos közlemények

- [F1] E. Horváth, M. Spina, Zs. Szekrényes, K. Kamarás, R. Gaal, D. Gachet, L. Forró, Nanowires of lead-methylamine iodide ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ) prepared by low temperature solution-mediated crystallization, *Nano Lett.*, 14:6761, 2014.
- [F2] H. M. Tóháti, Á. Pekker, B. Á. Pataki, Zs. Szekrényes, K. Kamarás: Bundle vs. network conductivity of carbon nanotubes separated by type, *Eur. Phys. J. B*, 87:126, 2014.
- [F3] B. Botka, M. E. Füstös, H. M. Tóháti, K. Németh, Gy. Klupp, Zs. Szekrényes, D. Kocsis, M. Utczás, E. Székely, T. Váczi, Gy. Tarczay, R. Hackl, T. W. Chamberlain, A. N. Khlobystov, K. Kamarás: Interactions and Chemical Transformations of Coronene Inside and Outside Carbon Nanotubes, *Small*, 10:1369, 2014.
- [F4] C. Frigeri, M. Serényi, A. Csik, Zs. Szekrényes, K. Kamarás, L. Nasi, N.Q. Khánh, Evolution of the structure and hydrogen bonding configuration in annealed hydrogenated a-Si/a-Ge multilayers and layers, *App. Surf. Sci.*, 269:12, 2013.
- [F5] M. Serényi, C. Frigeri, Zs. Szekrényes, K. Kamarás, L. Nasi, A. Csik, N. Q. Khánh, On the formation of blisters in annealed hydrogenated a-Si layers, *Nanoscale Res. Lett.*, 8:84, 2013.

- 
- [F6] D. Beke, Zs. Szekrényes, D. Pálfi, G. Róna, I. Balogh, P. A. Maák, G. Katona, Zs. Czigány, K. Kamarás, B. Rózsa, L. Buday, B. Vértessy and A. Gali, Silicon carbide quantum dots for bioimaging, *J. Mater. Res.*, 28:205, 2013.



# Irodalomjegyzék

- [1] A. Ciesielski, C.-A. Palma, M. Bonini, and P. Samorì. Towards Supramolecular Engineering of Functional Nanomaterials: Pre-Programming Multi-Component 2D Self-Assembly at Solid-Liquid Interfaces. *Adv. Mat.*, 22:3506, 2010.
- [2] A. Llanes-Pallas, M. Matena, T. Jung, M. Prato, M. Stöhr, and D. Bonifazi. Trimodular Engineering of Linear Supramolecular Miniatures on Ag(111) Surfaces Controlled by Complementary Triple Hydrogen Bonds. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47:7726, 2008.
- [3] M. Matena, A. Llanes-Pallas, M. Enache, T. Jung, J. Wouters, B. Champagne, M. Stöhr, and D. Bonifazi. Conformation-controlled networking of H-bonded assemblies on surfaces. *Chem. Comm.*, page 3525, 2009.
- [4] A. Embrechts. *Single Molecule Force Spectroscopy of self-complementary hydrogen-bonded supramolecular systems: dimers, polymers and solvent effects*. Unpublished Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2011.
- [5] P.M. Sarro. Silicon carbide as a new {MEMS} technology . *Sens. Actuators A: Phys.*, 82(1-3):210, 2000.
- [6] J.B. Casady and R.W. Johnson. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review . *Solid-State Electron.*, 39(10):1409, 1996.
- [7] Roya Maboudian, Carlo Carraro, Debbie G. Senesky, and Christopher S. Roper. Advances in Silicon Carbide Science and Technology at the Micro- and Nanoscales. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31(5):050805, 2013.

- 
- [8] J. Botsoa, V. Lysenko, A. Geloën, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot. Application of 3C-SiC Quantum Dots For Living Cell Imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 92(17):173902, 2008.
- [9] S.E. Saddow (Ed.). *Silicon Carbide Biotechnology, First Ed.* Elsevier, Waltham, MA 02451, USA, 2012.